



UNIVERZITET U NOVOM SADU
FAKULTET TEHNIČKIH NAUKA
DEPARTMAN ZA INŽENJERSTVO ZAŠTITE
ŽIVOTNE SREDINE I ZAŠTITE NA RADU



M.Sc. Sabolč Pap

Novi adsorpcioni medijumi za separaciju neorganskih polutanata otpadnih voda bazirani na termohemijskoj konverziji biomase

- doktorska disertacija -

Mentor:
dr Maja Turk Sekulić, vanr. prof.

Novi Sad, 2017.



КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

Редни број, РБР:	
Идентификациони број, ИБР:	
Тип документације, ТД:	Монографска публикација
Тип записа, ТЗ:	Текстуални штампани материјал
Врста рада, ВР:	Докторска дисертација
Аутор, АУ:	М.Сц. Саболч Пап
Ментор, МН:	др Маја Турк Секулић, ванр. проф.
Наслов рада, НР:	Нови адсорпциони медијуми за сепарацију неорганских полутаната отпадних вода базирани на термохемијској конверзији биомасе
Језик публикације, ЈП:	Српски
Језик извода, ЈИ:	Српски/енглески
Земља публикација, ЗП:	Република Србија
Уже географско подручје, УГП:	Аутономна Покрајина Војводина
Година, ГО:	2017
Издавач, ИЗ:	Ауторски репринт
Место и адреса, МА:	Нови Сад, Трг Доситеја Обрадовића 6
Физички опис рада, ФО: (поглавља/страна/ цитата/табела/слика/графика/прилога)	15/211/297/50/145/-/3
Научна област, НО:	Инжењерство заштите животне средине и заштите на раду
Научна дисциплина, НД:	Инжењерство заштите животне средине
Предметна одредница/Кључне речи, ПО:	Адсорпција, <i>low cost</i> активни угањ, катјони тешких метала, зелене технологије, отпадна вода
УДК	
Чува се, ЧУ:	У библиотеци Факултета техничких наука у Новом Саду
Важна напомена, ВН:	-
Извод, ИЗ:	<p>У оквиру докторске дисертације спроведен је избор, синтеза, карактеризација и оцена ефикасности сепарације алтернативних, <i>low-cost</i> адсорбената за уклањање неорганских двовалентних јона из модел и реалних водених раствора. Основни извор биомасе биле су лигноцелулозне сировине (коштице плода шљиве, кајсије, трешње и вишње). Синтеза активних угљева спроведена је термохемијском конверзијом уз коришћење фосфорне и сумпорне киселине. У оквиру карактеризације добијених активних угљева дефинисан је њихов хемијски састав и структура, специфична површина и порозност коришћењем различитих инструменталних техника као што су СЕМ/ЕДС и ФТИР. Испитан је утицај различитих процесних параметара на адсорпцију Pb^{2+}, Cd^{2+} и Ni^{2+} јона, у циљу утврђивања оптималних радних услова за постизање максималног адсорпционог капацитета. У оквиру истраживања, реализована је кинетичка, равнотежна и термодинамична студија адсорпције у шаржном режиму рада система. Експериментални подаци су корелисани са 4 равнотежна и 6 кинетичких теоријских модела у циљу дефинисања механизма адсорпције. Максималан адсорпциони капацитет добијен је при адсорпцији катјона Cd^{2+} на активном угљу пореклом од коштица вишње/трешње који износио 198,74 mg/g, док је на истом адсорбенту највећи адсорпциони капацитет Ni^{2+} и Pb^{2+} износио 76,27 mg/g и 171,39 mg/g, респективно. Применом термодинамичких модела дефинисана је природа процеса. У циљу вишеструке примене алтернативних активних угљева испитана је и могућност регенерације адсорбената. Урађена је анализа трошкова производње алтернативних активних угљева. У дисертацији су представљени прелиминарни резултати примене синтетисаних алтернативних угљева у домену сепарације органских микрополутаната и радионуклида, као основа будућих истраживања у овој области.</p>
Датум прихватања теме, ДП:	19.01.2015.
Датум одбране, ДО:	
Чланови комисије, КО:	Председник: др Мирјана Војиновић Милорадов, проф. емеритус
	Члан: др Милан Димкић, ред. проф.
	Члан: др Радмила Маринковић Недучин, проф. емеритус
	Члан: др Бранимир Јованчичевић, ред. проф.
	Члан: др Јелена Радонић, ванр. проф.
Члан, ментор:	др Маја Турк Секулић, ванр. проф.
	Потпис ментора



KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number, ANO :	
Identification number, INO :	
Document type, DT :	Monographic Publication
Type of record, TR :	Textual Printed Material
Contents code, CC :	Ph.D. Dissertation
Author, AU :	Sabolč Pap, M.Sc.
Mentor, MN :	Assoc. Prof. Maja Turk Sekulić, Ph.D.
Title, TI :	New adsorption mediums for the separation of inorganic pollutants of wastewaters based on thermochemical conversion of biomass
Language of text, LT :	Serbian
Language of abstract, LA :	Serbian/English
Country of publication, CP :	Republic of Serbia
Locality of publication, LP :	Autonomous Province of Vojvodina
Publication year, PY :	2017
Publisher, PB :	Author's reprint
Publication place, PP :	Novi Sad, Trg Dositeja Obradovica 6
Physical description, PD : (chapters/pages/ref./tables/pictures/graphs/appendixes)	15/211/297/50/145/-/3
Scientific field, SF :	Environmental Engineering and Occupational Safety and Health
Scientific discipline, SD :	Environmental Engineering
Subject/Key words, S/KW :	Adsorption, low-cost activated carbon, heavy metal ions, green technologies, wastewater
UC	
Holding data, HD :	The Library of the Faculty of Technical Science, Novi Sad
Note, N :	-
Abstract, AB :	Lignocellulosic materials, as a part of municipal organic waste, were used as precursors for the preparation of low-cost activated carbons. Locally available lignocellulosic waste biomass, after thermochemical conversion to alternative adsorbents, was used to reduce concentration levels of Pb ²⁺ , Cd ²⁺ and Ni ²⁺ in model solutions and real wastewater samples. Phosphoric and sulfuric acid were used for thermochemical activation. Characterization of the activated carbon was performed by elemental analysis, FTIR, SEM/EDS and BET instrumental methods. The influence of various parameters on the adsorption were examined in order to determine the best conditions for achieving maximum efficiency. For better insight into the process of ions adsorption on the surface of the adsorbents, four models of adsorption isotherms were applied to experimental data. Adsorption mechanism was determined by applying six kinetic models. The nature of the process was investigated by determining thermodynamic parameters. Using Langmuir's model, the best adsorption capacity was accomplished on CScPA for Pb ²⁺ , Cd ²⁺ and Ni ²⁺ ions, 171,39 mg/g, 198,74 mg/g and 76,27 mg/g, respectively. Regeneration of the saturated adsorbent was conducted with diluted H ₃ PO ₄ . Additionally, preliminary results indicated a strong affinity of the activated carbons for selected organic micropollutants and radionuclides. The analysis of production costs for the obtained activated carbons in real samples treatment, confirmed a possibility for a successful implementation of the prepared adsorption mediums in the field of wastewater treatment.
Accepted by the Scientific Board on, ASB :	2015.01.19.
Defended on, DE :	
Defended Board, DB :	President: Prof. Emer. Mirjana Vojinović Miloradov, Ph.D. Member: Prof. Milan Dimkić, Ph.D. Member: Prof. Emer. Radmila Marinković Nedučin, Ph.D. Member: Prof. Branimir Jovančičević, Ph.D. Member: Assoc. Prof. Jelena Radonić, Ph.D. Member, Mentor: Assoc. Prof. Maja Turk Sekulić, Ph.D.
	Mentor's sign

Za one koje volim, koje sam voleo i za one koje ću tek voleti

Zahvalnica

Doktorska disertacija je rezultat istraživanja sprovedenih u Laboratoriji za monitoring deponija, otpadnih voda i vazduha, Departmana za inženjerstvo zaštite životne sredine i zaštite na radu, Fakulteta tehničkih nauka, Univerziteta u Novom Sadu.

Karakterizacija sintetisanih adsorbenata je urađena na Departmanu za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Novom Sadu, u Univerzitetском Centru za Elektronsku Mikroskopiju (UCEM-NS), kao i na Katedri za organsku hemiju, Hemijskog fakulteta, Univerziteta u Beogradu. Ispitivanje adsorpcije radionuklida je sprovedeno na Institutu Jožef Stefan u Ljubljani, Slovenija (Istraživački odsek za fiziku niskih i srednjih energija), dok su adsorpcioni ekperimenti u protočnim sistemima sprovedeni u Laboratoriji za ispitivanje otpadnih voda, Severnog prečištača otpadnih voda u Budimpešti, Budimpeštanskog vodovoda i kanalizacije (FCSM).

Izuzetnu zahvalnost dugujem mentoru **prof. dr Maji Turk Sekulić**, koja je u najvećoj meri bila inspiracija za ovu doktorsku disertaciju, i bez čijeg vođstva, požrtvovanja, razumevanja, strpljenja i pomoći, realizacija ove doktorske disertacije ne bi bila moguća.

Zahvaljujem se članovima komisije, **prof. emeritus dr Mirjani Vojinović Miloradov**, **prof. dr Jeleni Radonić**, **prof. emeritus Radmili Marinković Nedučin**, **prof. dr Milanu Dimkiću**, i **prof. dr Branimiru Jovančičeviću**, koji su svojim korisnim sugestijama dali značajan doprinos konačnoj formi doktorske disertacije.

Posebno se zahvaljujem prijatelju **dr Draganu Adamoviću**, docentu, na savetima, podstreku i motivaciji tokom mojih studija.

Takođe zahvaljujem se i **svim kolegama sa Departmana** za zaštitu životne sredine i zaštite na radu koji su mi omogućili istraživanje i pomogli savetima.

Veliku zahvalnost dugujem **Veselinu Bežanoviću** i **Nikoli Boškoviću** na pomoći tokom realizacije eksperimentalnog dela disertacije i **Srdani Kolaković** za časove gramatike iz srpskog jezika tokom pisanja.

Zahvalnost dugujem i **mojim prijateljima**, koliko god da se viđamo, kolika god da nas razdaljina razdvaja, hvala vam na lepim trenucima provedenim zajedno a pre svega na pomoći kada mi je bila potrebna.

Na kraju, najveću zahvalnost dugujem **mojoj porodici**, naročito roditeljima, na podršci, veri i razumevanju.

Sažetak

U disertaciji su prikazani rezultati adsorpcije dvovalentnih kationa olova (Pb^{2+}), kadmijuma (Cd^{2+}) i nikla (Ni^{2+}) iz model i realnih vodenih rastvora korišćenjem alternativnih aktivnih ugljeva. Koštice ploda šljive, kajsije, višnje i trešnje su odabrane za termohemijsku konverziju u praškaste aktivne ugljeve. Termohemijska aktivacija je izvedena u prisustvu fosforne i sumporne kiseline.

U prvom delu eksperimentalnih istraživanja sintetisano je šest adsorbenta (SSU, KSU i VTSU sa sumpornom kiselinom; SFO, KFO i VTFO sa fosfornom kiselinom). Definisani su optimalni parametri procesa sinteze u cilju postizanja maksimalnih adsorpcionih karakteristika i racionalizacije procesa proizvodnje. Primenjene su standardne metode karakterizacije hemijskog sastava i strukture dobijenih aktivnih ugljeva. Sintetisani adsorbenti su okarakterisani, primenom većeg broja instrumentalnih tehnika: skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), elektronska disperzivna spektroskopija (EDS) i infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR). Na osnovu fizisorpcije azota je određena specifična površina i raspodela dimenzija pora aktivnih ugljeva. Određivanje koncentracije kationa odabranih teških metala u vodenom rastvoru izvršeno je primenom atomske apsorpcione spektroskopije (AAS). Preliminarni rezultati su pokazali da efikasnost uklanjanja jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} primenom SSU, KSU i VTSU (adsorbenti aktivirani sumpornom kiselinom) nije zadovoljavajuća sa inženjerskog aspekta. Iz navedenih razloga SSU, KSU i VTSU nisu dalje razmatrani u adsorpcionim eksperimentima.

Dobijeni adsorpcioni medijumi aktivirani fosfornom kiselinom (SFO, KFO i VTFO) primenjeni su za uklanjanje jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} iz vodenih rastvora, u šaržnom sistemu radi ispitivanja uticaja parametara procesa, kao što su: pH vrednost rastvora (od 2 do 9), doza adsorbenta (od 0,2 do 10 g/l), dimenzije čestica adsorbenta (od 0,16 do 2,0 mm), temperatura (od 22 do 42 °C), kontaktno vreme (od 0 do 60 min), početna koncentracija jona (od 5 do 500 mg/l) i međusobni uticaj jona. Definisani su optimalni parametri: pH=6,0; vreme kontakta od 30 minuta, odnos čvrsto/tečne faze 2 g/l, granulacija < 0,16 mm. Rezultati ravnotežne studije adsorpcije kationa metala ukazuju na dobro poklapanje sa Langmirovim i Frojdlivim modelom. Najveći adsorpcioni kapacitet od 198,740 mg/g dobijen je za adsorpciju Cd^{2+} na VTFO, dok je kapacitet adsorpcije Pb^{2+} i Ni^{2+} na istom adsorbentu iznosio 171,395 mg/g odnosno 76,270 mg/g, respektivno. Kinetička studija procesa pokazala je dobru korelaciju eksperimentalno dobijenih podataka sa modelom pseudo-drugog reda i Veber-Morisonov modelom međučestične difuzije. Na osnovu prikazanih rezultata se zaključuje da je adsorpcija metalnih jona na alternativnim adsorbentima limitirana složenom kombinacijom uticaja površinske hemisorpcije i difuzije adsorbata kroz granični sloj, unutar mezo i makropora. Uticaj temperature je mali, ali je generalni zaključak da sa porastom temperature raste adsorpcioni kapacitet aktivnih ugljeva za sve ispitivane metale. Vrednosti promene entalpije (ΔH) su pozitivne, što ukazuje na činjenicu da je adsorpcija Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na aktivnim ugljevima endotermni proces. Vrednost promene Gibsove energije (ΔG) opada sa temperaturom, pa je adsorpcija kationa metala favorizovana u uslovima povišene temperature. U nastavku je ispitan kompetitivni efekat jona metala na efikasnost adsorpcije u dvokomponentnim i trokomponentnim sistemima. Supresija adsorpcije drugim jonima metala najmanje je izražena kod olova, a najviše kod nikla, i adsorpcija jona na aktivnim ugljevima opada u sledećem nizu: $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$. Radi višestruke primene alternativnih aktivnih ugljeva ispitana je i mogućnost regeneracije materijala razblaženom fosfornom kiselinom nastalom tokom pranja aktivnog uglja nakon termohemijske aktivacije. U okviru disertacije je

sprovedena analiza troškova proizvodnja alternativnih aktivnih ugljeva. U disertaciji su predstavljeni preliminarni rezultati primene sintetisanih adsorbenata pri separaciji prioriternih, prioriternih hazardnih, emergentnih supstanci i radionuklida. Efikasnost adsorpcionog procesa testirana je i na realnim uzorcima otpadnih voda grafičke industrije, deponijske procedne vode i ocedne vode nastale tertmanom mulja generisanim iz tretmana komunalnih otpadnih voda.

Na osnovu rezultata predstavljenih u doktorskoj disertaciji može se zaključiti da postoji veliki potencijal za uklanjanje toksičnih i radioaktivnih metala i organskih mikropolutanata iz vodenih rastvora pomoću sintetisanih aktivnih ugljeva od lignoceluloznih materijala. Visoki adsorpcioni kapaciteti u odnosu na katjone metala i niska cena dobijanja ukazuju da SFO, KFO i VTFO mogu biti konkurentni na tržištu materijala za prečišćavanje otpadnih voda.

Ključne reči: Adsorpcija, *low cost* aktivni ugalj, teški metali, zelene tehnologije, otpadna voda

Naučna oblast: Tehničko-tehnološke nauke

Uža naučna oblast: Inženjerstvo zaštite životne sredine

UDK:

Abstract

The results of adsorption of lead, cadmium and nickel ions from synthetic and real water solutions by using engineered adsorbents are presented in this dissertation. Plum, apricot and cherry/sweet cherry kernels were thermochemically converted into powdered activated carbons, using phosphoric and sulfuric acid as activating agents

In the first part of the experimental studies six activated carbons were synthesized by thermochemical conversion of the starting biomass, the optimal parameters of the process of synthesis were defined in order to achieve maximal adsorption characteristics and rationalization of the process of the synthesis. Within the characterization of adsorption mediums, their chemical composition and structure, specific surface area and porosity were determined. In these investigations all applied activated carbons were characterized for the first time, with different instrumental techniques: Scanning electron microscopy (SEM), Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The analytical measurements of selected heavy metal ions concentration in aqueous solution were made using Atomic absorption spectroscopy (AAS). Preliminary results indicated that the removal efficiency of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} on the adsorbents SSU, KSU and VTSU (adsorbents activated with sulfuric acid) is not satisfactory from an engineering point of view. Furthermore, for the above reason PPhA, AsPhA and CScPA are not discussed in further adsorption experiments.

Low-cost activated carbons obtained in this process are used for Pb^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} removing from aqueous solution; influences of the process parameters, such as the pH (from 2 to 9), the adsorbent doses (from 0.2 to 10 g/L), the size of adsorbent particle (from 0,16 to 2,0 mm), the temperature (from 22 to 42 °C), the contact time (from 0 to 60 min) and initial concentration of the metal ions (from 5 to 500 mg/L) as well as the mutual influence of the examined ions were tested by experiments in the batch system. The optimum values for each parameter were established: pH=6.0, contact time 60 minutes; solid/liquid ratio 2 g/L; granulation <0.16 mm. The experimental results are fitted by using four equilibrium and six kinetic theoretical models and the thermodynamic characteristics of the process of the adsorption are also defined. Obtained results fit well with Langmuir and Freundlich isotherm models for all three metal ions. The maximum adsorption capacity of 198,740 mg/g was achieved for Cd^{2+} ions on VTFO, while the adsorption capacity for Pb^{2+} and Ni^{2+} ions onto VTFO was 171,395 mg/g and 76,270 mg/g, respectively. The adsorption of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} on SFO, KFO and VTFO is best described on the model of the pseudo-second order and intraparticle diffusion. Adsorption mechanism was found to be controlled by surface chemisorption, pore, film and particle diffusion, throughout the entire adsorption period. The temperature influence is not significant but it still shows that the efficiency of the adsorption increases with the increase of temperature. ΔH values are positive, so that the adsorption of metal ions on the adsorbents is an endothermic process. ΔG decreasing at higher temperatures, so that the adsorption of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} is favored at those conditions. In order to establish efficiency of low-cost activated carbons in complex systems similar to real effluents, mutual influence of metal ions was investigated in binary and ternary systems. The affinity of the target metals to the surface was in descending order: $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$. The multiple applications of these eco-friendly adsorbents was examined by regeneration investigation with diluted phosphoric acid produced as a waste stream during washing of the activated carbons after thermochemical activation. A detailed analysis of the production cost and the application of activated carbon, obtained in the analysis of real samples, showed the possibility of successful implementation of the media produced in

the field of separation technology for wastewater treatment. In addition, engineered adsorbent shows a great affinity towards priority, hazardous priority and emerging pollutants.

From the results presented in this doctoral thesis, we can conclude that a great potential for toxic metals and organic micropollutants removal from aqueous solutions exist. High adsorption capacity for pollutants and low-cost of SFO, KFO and VTFO preparation allows their successful implementation in the field of green separation technology for specific inorganic and organic residues in wastewater treatment.

Keywords: Adsorption, low-cost activated carbon, heavy metal, green technologies, wastewater

Scientific area: Technical-technological sciences

Scientific sub-area: Environmental Engineering

UDC number:

SADRŽAJ

1	UVOD.....	1
2	FIZIČKO-HEMIJSKE I BIOLOŠKE KARAKTERISTIKE OTPADNIH VODA.....	6
2.1	Mešovite otpadne vode.....	7
2.2	Procedne vode sa deponije.....	7
2.3	Otpadne vode grafičke industrije.....	9
3	OSOBINE ISPITIVANIH TEŠKIH METALA.....	10
3.1	Karakteristike kadmijuma.....	11
3.2	Karakteristike nikla.....	12
3.3	Karakteristike olova.....	13
3.4	Zakonska regulativa iz oblasti zaštite voda.....	14
4	TEHNOLOGIJE PREČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA SA JONIMA TEŠKIH METALA.....	16
4.1	Prečišćavanje otpadnih voda.....	16
4.2	Trenutno dostupne tehnologije za izdvajanje teških metala iz otpadnih voda.....	17
4.2.1	Hemijsko taloženje.....	18
4.2.2	Jonska izmena.....	18
4.2.3	Membranske filtracije.....	18
4.2.4	Flotacija.....	19
4.2.5	Elektrohemijska koagulacija/flokulacija.....	19
4.2.6	Sorpcioni procesi.....	19
4.2.7	Hibridni procesi.....	19
5	OSNOVNI KONCEPT I DEFINICIJE U PROCESU ADSORPCIJE.....	21
5.1	Adsorpcija kao površinski fenomen.....	21
5.2	Termodinamičke karakteristike fenomena.....	21
5.3	Osnovni elementi fenomena.....	23
5.4	Kinetika adsorpcije.....	24
5.4.1	Eksperimentalno određivanje kinetičkih krivi.....	26
5.4.2	Kinetički modeli adsorpcije.....	27
5.5	Adsorpciona ravnoteža.....	30
5.5.1	Ravnotežni modeli adsorpcije.....	31
5.6	Termodinamika adsorpcije.....	34
5.6.1	Vant-Hofova jednačina i Gibsova slobodna energija.....	34
5.6.2	Arenijusova energija aktivacije.....	35
5.7	Dinamika adsorpcionih procesa.....	35
5.8	Faktori koji utiču na efikasnost procesa adsorpcije.....	36
5.8.1	Karakteristike adsorbenta.....	36

5.8.2	Karakteristike adsorbata.....	36
5.8.3	Procesni parametri koji utiču na adsorpciju.....	37
6	ADSORBENTI U TRETMANU OTPADNIH VODA	38
6.1	Aktivni ugalj.....	38
6.1.1	Strukturne karakteristike aktivnog uglja	40
6.1.2	Hemija površine aktivnog uglja	42
6.1.3	Površinsko naelektrisanje aktivnog uglja.....	44
6.2	Alternativni <i>low-cost</i> adsorbenti	45
6.2.1	Prekursori za proizvodnju <i>low-cost</i> adsorbenata	45
6.2.2	Prekursori korišćeni u istraživanju.....	48
6.2.3	Termohemijska konverzija prekursora pri proizvodnji <i>low-cost</i> adsorbenata ...	49
6.2.4	Predtretman prekursora	51
6.2.5	Karbonizacija prekursora	51
6.2.6	Fizička aktivacija prekursora	52
6.2.7	Hemijska aktivacija prekursora.....	53
6.2.8	Vrste <i>low-cost</i> adsorbenata	55
6.2.9	Regeneracija, reaktivacija i odlaganje <i>low-cost</i> adsorbenata.....	57
7	FIZIČKO-HEMIJSKA KARAKTERIZACIJA <i>LOW-COST</i> ADSORBENATA	59
7.1	Atomska apsorpciona spektrofotometrija (AAS).....	59
7.2	Elementarna analiza	59
7.3	Termogravimetrijska karakterizacija.....	59
7.4	Gustina aktivnih ugljeva.....	60
7.5	Skenirajuća elektronska mikroskopija	60
7.6	Elektronska disperzna spektroskopija	60
7.7	Određivanje specifične površine, dimenzija, distribucije i zapremine pora metodom adsorpcije gasa	61
7.8	Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom.....	61
7.9	Druge tehnike karakterizacije aktivnih ugljeva.....	61
8	PROJEKTOVANJE PROCESA ADSORPCIJE ZA TRETMAN OTPADNIH VODA 63	
8.1	Reaktori u prečišćavanju otpadnih voda	63
9	MATERIJAL I METOD.....	66
9.1	Mehanička i termohemijska konverzija prekursora	67
9.1.1	Aktivacija koštica višnje/trešnje, šljive i kajsije sumpornom kiselinom	67
9.1.2	Aktivacija koštica višnje/trešnje, šljive i kajsije fosfornom kiselinom.....	67
9.2	Karakterizacija prekursora i aktivnih ugljeva	68
9.2.1	Elementarna analiza	68
9.2.2	Određivanje sadržaja lignina u košticama	68

9.2.3	Određivanje sadržaja celuloze u košticama	69
9.2.4	Određivanje sadržaja proteina u košticama	69
9.2.5	Određivanje prinosa	69
9.2.6	Određivanje sadržaja vlage	69
9.2.7	Određivanje sadržaja materijala mineralnog porekla (pepela)	70
9.2.8	Određivanje gustine adsorbenta	70
9.2.9	Određivanje potencijala nultog naelektrisanja (pH_{pzc}).....	70
9.2.10	Određivanje pH suspenzije (pH_{sus})	70
9.2.11	Katjonizmenjivački kapacitet.....	71
9.2.12	Površinske karakteristike adsorbenta	71
9.3	Određivanje procesnih parametara adsorpcije u šaržnom režimu rada sistema.....	73
9.3.1	Uticaj pH vrednosti na separaciju katjona metala.....	74
9.3.2	Uticaj količine aktivnih ugljeva na separaciju katjona metala.....	74
9.3.3	Uticaj veličine čestica aktivnih ugljeva na separaciju katjona metala.....	74
9.3.4	Uticaj temperature na separaciju katjona metala (termodinamička studija).....	74
9.3.5	Uticaj kontaktnog vremena na separaciju katjona metala (kinetička studija)....	74
9.3.6	Uticaj inicijalne koncentracije jona metala na efikasnost separacije (ravnotežna studija)	75
9.3.7	Distribucija greške primenjenih modela	75
9.3.8	Kompetitivni efekat katjona metala pri separaciji iz multikomponentnog sistema	76
9.3.9	Regeneracija i ponovna upotreba aktivnog uglja (desorpcioni eksperiment)	76
9.3.10	<i>Cost-Benefit</i> (analiza isplativosti) i <i>Cost-Effectiveness</i> (analiza efektivnosti) sintetisanih <i>low-cost</i> adsorbenata.....	77
10	REZULTATI I DISKUSIJA	78
10.1	Rezultati ispitivanja sastava i strukture sirovine	78
10.2	Rezultati karakterizacije i ispitivanja strukture aktivnih ugljeva	79
10.2.1	Elementarna analiza dobijenih aktivnih ugljeva	79
10.2.2	Prinos dobijenih aktivnih ugljeva	81
10.2.3	Sadržaj vlage u aktivnim ugljevima.....	82
10.2.4	Sadržaj pepela u aktivnim ugljevima	83
10.2.5	Nasipna gustina aktivnih ugljeva	83
10.2.6	Tačka nultog naelektrisanja aktivnih ugljeva	83
10.2.7	pH suspenzije	84
10.2.8	SEM analiza aktivnih ugljeva	84
10.2.9	Elektronska disperziona spektroskopija aktivnih ugljeva.....	92
10.2.10	Specifična površina i poroznost aktivnih ugljeva	95

10.2.11	Furijeova transformaciona infracrvena spektroskopija aktivnih ugljeva	97
10.3	Primena aktivnih ugljeva za uklanjanje katjona metala iz vode.....	102
10.3.1	Uticao pH vrednosti na uklanjanje Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} pomoću SFO, KFO i VTFO	102
10.3.2	Uticao količine aktivnih ugljeva na uklanjanje Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} pomoću SFO, KFO i VTFO	105
10.3.3	Uticao veličine čestica aktivnih ugljeva na uklanjanje katjona metala	106
10.3.4	Uticao temperature na uklanjanje katjona metala.....	107
10.3.5	Uticao kontaktnog vremena na uklanjanje Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} pomoću SFO, KFO i VTFO	108
10.3.6	Uticao početne koncentracije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na njihovo uklanjanje pomoću SFO, KFO i VTFO.....	110
10.3.7	Kinetički modeli adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na aktivnim ugljevima SFO, KFO i VTFO	112
10.3.8	Ravnotežni modeli adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na aktivnim ugljevima SFO, KFO i VTFO	123
10.3.9	Poređenje adsorpcionih karakteristika SFO, KFO i VTFO sa rezultatima sličnih istraživanja	129
10.3.10	Termodinamička studija adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na aktivnim ugljevima SFO, KFO i VTFO.....	131
10.3.11	Kompetitivni efekat katjona metala pri separaciji iz multikomponentnog sistema	134
10.3.12	Mehanizam adsorpcije.....	136
10.3.13	Studija desorpcije, ponovne upotrebe i odlaganja.....	138
10.4	<i>Cost-benefit</i> analiza dobijenih aktivnih ugljeva	140
10.5	Modeliranje i <i>scale up</i> procesa adsorpcije za tretman otpadnih voda u kontaktnim reaktorima	143
10.6	Preliminarni rezultati primene sintetisanih aktivnih ugljeva za separaciju prioriternih, prioriterno hazardnih i emergentnih supstanci i radionuklida.....	147
10.7	Efikasnost <i>low-cost</i> adsorbenata pri tretmanu realnih sistema.....	150
10.7.1	Prečišćavanje deponijske procedne vode.....	151
10.7.2	Prečišćavanje otpadne vode grafičke industrije.....	153
11	CASE STUDY STUDIJA SLUČAJA	155
12	ZAKLJUČCI.....	161
13	LITERATURNE REFERENCE	165
14	PRILOZI	184
15	BIOGRAFIJA SA BIBLIOGRAFIJOM.....	193

“The science of today is the technology of tomorrow.”

“Nauka današnjice je tehnologija budućnosti.”

“A ma tudomány a holnap technológiája.”

Edward Teller

1 UVOD

Industrijski razvoj savremenog društva olakšao je život ljudskoj populaciji, ali je istovremeno otvorio mnoge probleme u domenu narušavanja statusa životne sredine. Različite grane industrije razvijene su na principu ostvarivanja maksimalnog profita, bez ili uz minimalna ulaganja u zaštitu životne sredine. Proces sanacije trenutne situacije predviđa obradu velikih količina otpadnih tokova što iziskuje značajna materijalna sredstva. Dok zahtevi u pogledu kvaliteta otpadnih voda postaju sve rigorozniji, na području naše zemlje i čitavog regiona Zapadnog Balkana, postoji veliki nedostatak informacija o stepenu kontaminacije površinskih i podzemnih voda, usled nekontrolisanog i neracionalnog ispuštanja značajnih količina netretiranih industrijskih otpadnih efluenata. Evaluacijom tehničkih i ekonomskih mogućnosti pojedinačnih privrednih subjekata, u domenu implementacije savremenih tehnoloških postupaka obrade otpadnih voda, uočavaju se ozbiljni i sa aspekta održivog razvoja neprihvatljivi nedostaci.

Osnovne karakteristike industrijskih otpadnih voda, kao i procednih voda deponija, jesu fluktuacija protoka i heterogenost sastava. Upravo iz tog razloga, integralni pristup rešavanju problema redukcije stepena kontaminacije predstavlja vrlo složen i ekonomski zahtevan proces.

Najčešći antropogeni polutanti registrovani u životnom okruženju su jedinjenja organskog i neorganskog porekla kao što su: teški metali, nutrijenti (jedinjenja azota i fosfora), ugljovodonici (nafta i njeni derivati), tekstilne sintetske organske boje, pesticidi, surfaktanti, policiklični aromatični ugljovodonici, polihlorovani bifenili, radionuklidi, UV filteri, farmaceutici i drugi [1]. Detekcija, kvantifikacija i procena uticaja teških metala iz mešoviti, industrijskih i procednih voda deponija na životno okruženje u fokusu su naučno-stručne javnosti već dugi niz godina. Metali ne podležu biodegradaciji u prirodnim uslovima i imaju tendenciju da se akumuliraju u okolini. Pored bioakumulacije, karakterističan fenomen je i biomagnifikacija teških metala u živim organizmima [2]. Teški metali kao što su olovo, kadmijum, nikl, hrom i bakar spadaju u najčešće zagađujuće supstance industrijskih otpadnih voda u Republici Srbiji [3]. Prisustvo rezidua teških metala u životnoj sredini predstavlja veliki problem po javno zdravlje, zbog mogućnosti transporta kroz različite matrikse životne sredine i izraženih toksičnih efekata koji se ostvaruju pri niskim koncentracijama.

Savremena naučno-istraživačka zajednica intenzivno radi na razvoju i usavršavanju takozvanih zelenih tehnologija, baziranih na ekološki prihvatljivim standardima u svim segmentima procesa proizvodnje. Modifikuju se stari, projektuju, optimizuju i testiraju novi tehnološki postupci prečišćavanja otpadnih voda. U oblasti difuzionih separacionih tehnologija fokus se

stavlja na ekonomičan rad postrojenja za prečišćavanje otpadne vode, čemu dominantno doprinose alternativne, ekonomski isplative tehnike.

Konvencionalan i najčešće implementiran postupak za separaciju metala iz otpadnih voda je alkalno taloženje u vidu nerastvornih hidroksida [4–6]. Poslednjih decenija, testira se sve veći broj novih i unapređenih tehnologija među kojima su hemijsko taloženje [7], klasična i elektrohemijska koagulacija i flokulacija [8,9], flotacija [10], membranska filtracija [11–13], jonska izmena [14], adsorpcija na komercijalnom aktivnom uglju [15–17] i biosorpcija [18,19]. U praksi, većina tehnoloških operacija ima značajne nedostatke i limite, zahtevajući visoke investicione i operativne troškove, generišući velike količine sekundarnog otpada. Zbog relativno niske cene održavanja i jednostavnosti samog procesa, adsorpcija na aktivnom uglju predstavlja optimalno rešenje u procesu prečišćavanja otpadnih voda. Svojom visoko proznom i aktivnom površinom aktivni ugalj veoma efikasno uklanja širok spektar zagađujućih materija iz vodenih rastvora. Aktivni ugalj predstavlja mikrokristalni materijal koji se dobija iz prirodnih sirovina bogatih ugljenikom (ugalj, drvo, kokosova ljuska i druge). Visok stepen efikasnosti postiže se pri adsorpciji organskih i neorganskih jedinjenja, uklanjanju mikroorganizama i njihovih metabolita, redukciji tvrdoće, mutnoće, neprijatnog mirisa i ukusa vode. Poseban afinitet aktivni ugalj ima prema organskim jedinjenjima, pesticidima i bojama, katjonima teških metala. Pored odličnih adsorpcionih osobina koje pokazuju različite vrste komercijalnih aktivnih ugljeva, ograničavajući faktor njihove široke primene u tretmanima otpadnih voda predstavlja visoka tržišna vrednost.

Imajući u vidu odnos superiornosti i cene komercijalnih aktivnih ugljeva, u savremenoj naučno-istraživačkoj praksi akcenat se stavlja na dobijanje površinski aktivnih materijala iz novih, do sada neispitanih organskih sirovina. Alternativni adsorpcioni procesi i *low-cost* adsorbenti sve više se prepoznaju kao perspektivne tehnologije nove generacije i ulaze u fokus različitih pravaca projektovanja. Visoko se pozicioniraju usled jednostavne implementacije, visokog stepena efikasnosti i lake dostupnost separacionih medijuma širokog spektra. Operativni troškovi prečišćavanja otpadnih voda, značajno se mogu redukovati ukoliko je prekursor od koga se pravi adsorbent ekonomski isplativ. Godinama unazad se ispituju različiti prekursori za sintezu alternativnih i ekonomski isplativih adsorbenata. U literaturi su objavljene studije vezane za primenu različitih *low-cost* adsorbenta kao što su: pepeo cementnih peći [20], modifikovani pamuk [21], vlakna od jute [22], kesten [23], ostaci od kafe [24] i mnogi drugi.

Značajano mesto u proizvodnji ekonomski isplativih i visoko efikasnih aktivnih ugljeva zauzimaju lignocelulozne biomase aktivirane i funkcionalizovane, hemijskim, fizičko-hemijskim ili termohemijskim postupcima, što ima za cilj hemijske, strukturne i morfolške promene, odnosno poboljšanje adsorpcionih karakteristika materijala. U ovoj oblasti realizovan je veliki broj istraživanja u domenu separacije katjona teških metala [25–33].

Istraživanje u okviru doktorske disertacije sastoji se iz dva osnovna segmenta. Predmet prvog dela istraživanja jeste izbor, sinteza, karakterizacija i ocena efikasnosti separacije alternativnog adsorpcionog medijuma za uklanjanje katjona teških metala (olova, kadmijuma i nikla) iz odabranih otpadnih efluenata. Osnovni izvor biomase za proizvodnju adsorbenata bile su lignocelulozne sirovine (koštice ploda kajsije, šljive, trešnje i višnje), kao otpadni nusproizvodi industrije voća i komponente komunalnog otpada organskog porekla. Lignocelulozna biomasa se sastoji iz celuloze, hemiceluloze i lignina. Sinteza aktivnih ugljeva izvršena je termohemijskom konverzijom. Karakterizacija dobijenih aktivnih ugljeva urađena je savremenim instrumentalnim metodama analize: elementarna analiza, skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), energetska disperziona spektroskopija (EDS), infracrvena spektrometrija

sa Furijeovom transformacijom (FTIR), određivanje specifične površine metodom adsorpcije gasa (BET).

Drugi deo istraživanja u okviru teze fokusiran je na implementaciju dobijenih alternativnih adsorbenata u okviru tehničko-tehnološke linije za obradu otpadne vode konkretnog industrijskog postrojenja. Nakon procene primenljivosti razvijenog segmenta separacije, definisani su procesni parametri, optimalan režim rada i stepen separacije. Adsorpcija jona metala je ispitivana u šaržnom režimu rada, uz naknadno određivanje rezidualnih koncentracija u funkciji početnih koncentracija, vremena kontakta, temperature, mase i granulacije adsorbenta i početnih pH vrednosti rastvora. Poznavanje mehanizma adsorpcije je od vitalnog značaja i u tu svrhu primenjeni su Lagergrenov (*Lagergren*) model pseudo-prvog reda, Ho-Mekejov (*Ho-McKay*) model pseudo-drugog reda, Elovičev (*Elovich*) model, Veber-Morisonov (*Weber-Morisson*) model međučestične difuzije, Bojdov (*Boyd*) model i Furusava-Smitov (*Furusawa-Smith*) model. Pored kinetičkih ispitivani su i ravnotežni teorijski modeli: Langmirov (*Langmuir*), Frojndlihov (*Freundlich*), Temkinov (*Temkin*) i Dubinin-Raduškevičev (*Dubinin-Radushkevich*) model. Termodinamika procesa adsorpcije definisana je pomoću promene Gibsove slobodne energije (ΔG), entalpije (ΔH) i entropije (ΔS). Kompetitivni uticaj katjona metala analiziran je u multikomponentnim sistemima. Mogućnost i troškovi regeneracije i ponovne upotrebe zasićenih *low-cost* adsorbenata ispitana je kroz tri ciklusa sa razblaženom fosfornom kiselinom koja je nusprodukt procesa termohemijske aktivacije. Na taj način, postignut je zatvoren ciklus procesa proizvodnje. Analiza isplativosti (eng. *Cost-Benefit*) i analiza efektivnosti (eng. *Cost-Effectiveness*) sintetisanih *low-cost* adsorbenata ukazale su na značajan potencijal medijuma za primenu u komercijalnim oblastima tretmana otpadnih voda. Kako bi se pokazalo da se alternativna rešenja difuzionih operacija mogu uspešno primeniti kao efikasan segment u domenu prečišćavanja i recirkulacije različitih tipova otpadnih voda, urađena je procena efikasnosti separacije prioriternih, hazardno prioriternih i emergentnih polutanata proizvedenim *low-cost* adsorbenatima. Rezultati su pokazali visok adsorpcioni kapacitet sintetisanih medijuma pri separaciji organskih mikropolutanata.

Finalizacija istraživačkog postupka realizovana je kroz implementaciju alternativnog adsorbenta u ciklus: laboratorijsko - poluindustrijsko - konkretno industrijsko postrojenje (*scale up*). Granulisani aktivni ugalj od koštice šljive primenjen je za tretiranje ocednih voda koji nastaju tretmanom mulja generisanog na postrojenju za obradu komunalne otpadne vode javnog komunalnog preduzeća grada Budimpešte.

U završnoj diskusiji, rezultati dobijenih u okviru istraživanja upoređeni su sa velikim brojem sličnih studija u kojima su sintetizovani adsorbenti na bazi lignoceluloznih prekursora. Poseban akcenat stavljen je na strukturu, funkcionalnost i efikasnost pri adsorpciji katjona olova, kadmijuma i nikla iz vodenih rastvora, na osnovu čega se može izvršiti adekvatno poređenje metodologija, tehnika i dobijenih rezultata u sličnim istraživanjima iz ove oblasti.

Eksperimentalni deo doktorske disertacije urađen je u okviru sledećih laboratorija i instituta: Laboratorija za monitoring deponija, otpadnih voda i vazduha, Departmana za inženjerstvo zaštite životne sredine i zaštite na radu, Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu; Laboratorija za hemijska ispitivanja životne sredine i Laboratorija za elektronsku mikroskopiju na Prirodno-matematičkom fakultetu, Univerzitet u Novom Sadu; Laboratorija za tehnologiju, kvalitet i bezbednost hrane – FINSLab, Naučni institut za prehrambene tehnologije, Univerzitet u Novom Sadu; Laboratorija za zaštite životne sredine, FCSM Severni prečistač otpadne vode u Budimpešti i Tehnički fakultet u Budimpešti.

Istraživanja realizovana u okviru doktorske disertacije doprinose boljem razumevanju procesa adsorpcije teških metala na *low-cost* aktivnim ugljevima. Adsorpcija na alternativnim adsorbentima predstavlja projekciju budućih ekoloških, efikasnih i ekonomski opravdanih postupaka za prečišćavanje i recikliranje otpadnih voda. Alternativni medijumi mogu se, u šaržnom ili kontinualnom režimu rada, primeniti kao značajan segment zelenih tehnologija u domenu prečišćavanja i recirkulacije otpadnih voda. Iz navedenih razloga, istraživanje u oblasti pozicionira se kao izazovan segment fundamentalnih, primenjenih i razvojnih istraživanja.

Predmet rada doktorske disertacije obuhvata sledeće:

- Razvoj i optimizacija metodologije proizvodnje praškastih i granuliranih *low-cost* adsorbenata termohemijskom aktivacijom koštice šljive, kajsije i višnje/trešnje.
- Fizička i hemijska karakterizacija sintetisanih *low-cost* adsorbenata u cilju utvrđivanja osobina površine novih materijala, elementarnog i strukturnog sastava, vrste i udela funkcionalnih grupa na aktivnim centrima porozne površine.
- Ispitivanje i definisanje uticaja procesnih parametara na separaciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} jona iz akvatičnih sistema, pri šaržnom režimu rada, u funkciji temperature, granulacije aktivnog uglja, kontaktnog vremena, inicijalne koncentracije jona metala, doze adsorbenta i pH vrednosti rastvora.
- Kinetička, ravnotežna i termodinamička studija adsorpcionog procesa.
- Utvrđivanje stepena efikasnosti separacije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} katjona u šaržnim i kontinualnim poluindustrijskim sistemima sa nasutim slojem *low-cost* adsorbenata.
- Analiza uticaja kompetitivnog efekta na efikasnost adsorpcionog procesa u multikomponentnom model sistemu i realnom uzorku.
- Ispitivanje mogućnosti i troškova regeneracije i ponovne upotrebe zasićenih *low-cost* adsorbenata.
- *Cost-Benefit* (Analiza isplativosti) i *Cost-Effectiveness* (Analiza efektivnosti) sintetisanih *low-cost* adsorbenata.
- Procena efikasnosti separacije prioriternih, hazardno prioriternih i emergentnih polutanata primenom *low-cost* adsorbenata.
- Generisanje i proračun projektnih parametara kontaktnog reaktora i adsorbera.

Ciljevi doktorske disertacije su:

- Dobijanje alternativnih, ekonomski isplativih, hemijski modifikovanih aktivnih ugljeva unapređenih adsorpcionih karakteristika, termohemijskom konverzijom industrijske otpadne biomase na bazi koštice šljive, kajsije i višnje/trešnje.
- Fizičko-hemijska karakterizacija medijuma pre i nakon adsorpcije katjonskih formi.
- Definisanje optimalnih procesnih parametara pri efikasnoj separaciji Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} jona iz vodenih rastvora u šaržnim i kontinualnim sistemima.
- Definisanje mehanizma interakcije katjonskih polutanata sa alternativnim adsorpcionim medijumima.
- Dokazivanje ekonomske opravdanosti primene sintetisanih adsorbenata.
- Prikaz visokih adsorpcionih kapaciteta sintetisanog alternativnog aktivnog uglja pri separaciji organskih mikropolutanata iz vode i makromolekula iz ocednih voda sa primarnog tretmana mulja.
- Dokaz da se alternativna rešenja difuzionih operacija mogu, u šaržnom ili kontinualnom režimu rada, primeniti kao značajan segment zelenih tehnologija u domenu prečišćavanja i recirkulacije otpadnih voda.

Na osnovu definisanih predmeta i ciljeva disertacije, predviđeni su sledeći **program i metodologija istraživanja**:

- Priprema rezidua biomase u cilju uklanjanja nečistoća i grubih ostataka, mlevenje i frakcionisanje do odgovarajuće granulacije i termohemijsko aktiviranje materijala u cilju poboljšanja adsorpcionih karakteristika.
- Dvostepeni proces termohemijske aktivacije biomase: impregnacija materijala kiselinom i žarenje na 500 °C.
- Karakterizacija materijala: određivanje morfologije i sastava površine aktivnih ugljeva SEM mikroskopom i EDS analizom; detekcija funkcionalnih grupa FTIR spektroskopijom; utvrđivanje BET površine, zapremine mikro i mezopora; analiza elementarnog sastava; određivanje pH nultog naelektrisanja, sadržaja pepela i vlage.
- Implementacija sintetisanih alternativnih adsorpcionih medijuma u proces separacije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} jona iz vodenih rastvora u šaržnom i kontinualnom režimu rada: ispitivanje uticaja procesnih parametara na efikasnost adsorpcije (kontaktno vreme, inicijalna koncentracija jona metala, temperatura, doza adsorbenta, pH vrednost rastvora, granulacija adsorbenta, protok efluenta, visina nasutog sloja, međusobni uticaj ispitivanih jona i drugi).
- Fitovanje dobijenih eksperimentalnih rezultata odgovarajućim ravnotežnim, termodinamičkim, dinamičkim i kinetičkim teorijskim modelima.
- Ispitivanje desorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} jona i ekonomske opravdanosti implementacije alternativnih adsorbenata u tehnološki proces tretmana otpadne vode.
- Analiza adsorpcionog procesa na realnim uzorcima otpadnih voda grafičke industrije, deponijske procedne vode i ocedne vode nastale tretmanom mulja generisanim iz tretmana komunalnih otpadnih voda.
- Implementacija alternativnog adsorbenta u ciklusu: laboratorijsko –poluindustrijsko - konkretno industrijsko postrojenje (*scale up*).

2 FIZIČKO-HEMIJSKE I BIOLOŠKE KARAKTERISTIKE OTPADNIH VODA

Otpadne vode sadrže rastvorene i nerastvorene organske i neorganske materije prirodnog i antropogenog porekla [37]. U sastav efluenta ulazi manja ili veća količina različitih zagađujućih materija, menjajući fizičke, hemijske i biološke karakteristike [38].

Zagađivači voda su mnogobrojni i mogu se u osnovi klasifikovati na koncentrisane (tačkaste) i rasute (difuzne). U koncentrisane zagađivače spadaju: industrijski objekti, urbana naselja, energetske objekti, deponije smeća i drugi. Karakteristični difuzni zagađivači su: poljoprivreda, saobraćaj, divlje deponije, atmosferske padavine kontaminirane izduvnim gasovima i sagorevanjem različitih oblika fosilnih goriva i drugi [38].

Usled velike raznovrstnosti savremenih industrijskih procesa, u otpadnim vodama se pojavljuje širok spektar zagađujućih materija. Karakteristike i parametri koji opisuju kvalitet otpadnih voda mogu se klasifikovati na **fizičke, hemijske i biološke**. Otpadne vode se često ne mogu da se prečiste konvencionalnim tretmanima za prečišćavanje vode jer sadrže katjone metala, posebno toksičnih metala, i druga hemijska jedinjenja koja su biološki nerazgradiva i inhibitorno deluju na mikroorganizme koji su aktivni u procesu prirodnog prečišćavanja i procesima biološkog tretmana.

U najznačajnije **fizičke karakteristike** koje determinišu status otpadne vode spadaju ukupan sadržaj suve materije, mutnoća, boja, UV transmisija, miris, temperatura, gustina i konduktivnost [4].

Hemijske karakteristike otpadnih voda karakterišu parametri, koje se prvobitno mogu klasifikovati u neorganske i organske pokazitelje. U grupu neorganskih hemijskih karakteristika spadaju nutrijenti, pH vrednost, alkalitet, hloridi, sulfati, katjoni metala, specifične neorganske komponente i gasovi. Organske hemijske karakteristike otpadne vode definišu parametri kao što su biološka potrošnja kiseonika, hemijska potrošnja kiseonika, ukupan organski ugljenik i specifične organske materije [4].

Otpadne vode se **biološki karakterišu** sadržajem mikroorganizama (virusa, bakterija i protozoa), među kojima mogu biti prisutni i patogeni mikroorganizmi. U biološke karakteristike spada još i toksičnost otpadnih voda, koja može da bude akutna i hronična [4].

Poreklo otpadnih voda može biti raznoliko i klasifikuju se na: komunalne, industrijske, procedne i atmosferske otpadne vode. U slučaju nedostatka adekvatnog kanalizacionog sistema sve otpadne vode se sakupljaju zajedno i tako nastaju mešovite otpadne vode [34].

Atmosferske vode koje padaju i oceduju se kroz tela deponije čvrstog komunalnog otpada stvaraju tzv. deponijske procedne vode koje spadaju u otpadne vode najvećeg stepena zagađenja [35].

Otpadna voda predstavlja heterogeni višefazni multikomponentni sistem, gde istovremeno može da postoji više stotina različitih jedinjenja. U cilju ispitivanja uticaja karakteristika multikomponentnih sistema na efikasnost uklanjanja teških metala, u istraživanju je postupak separacije realizovan kako na model rastvorima, tako i na realnim uzorcima. Od realnih sistema, u istraživanju su analizirani efekti prečišćavanja mešovite komunalne otpadne vode, otpadne vode grafičke industrije i deponijske otpadne vode. Svi uzorci su uzeti nakon sekundarnog prečišćavanja.

2.1 Mešovite otpadne vode

U Srbiji se otpadne vode sakupljaju i odvođe do postrojenja za prečišćavanje zajedničkim kanalizacionim sistemom. Usled mešanja komunalnih sa industrijskim i atmosferskim otpadnim vodama, nastaju mešovite otpadne vode. Kod prečišćavanja mešovitih voda, biološko prečišćavanje je jedan od značajnijih segmenta ukoliko u otpadnom toku nisu prisutne toksične materije kao što su katjoni teških metala, cijanidi, organski mikropolutanti i druge grupe jedinjenja. U slučaju prisustva navedenih zagađujućih materija, dodatni tretman je neophodan pre biološkog postupka i u okviru tercijarnog tretmana [37]. Na Slici 2.1 je dat šematski prikaz prečišćavanja mešovitih otpadnih voda.

Tehnološka linija za tretman mešovite otpadne vode uključuje rešetke, taložnik i biološku obradu aktivnim muljem. Pored toga, neophodna je dezinfekcija za uklanjanje patogenih mikroorganizama, kao i linija za obradu mulja. Ako je zbog vodoprijemnika ili ponovne upotrebe prečišćene otpadne vode neophodno postići bolji kvalitet efluenta, izlazni tok podleže daljoj obradi.

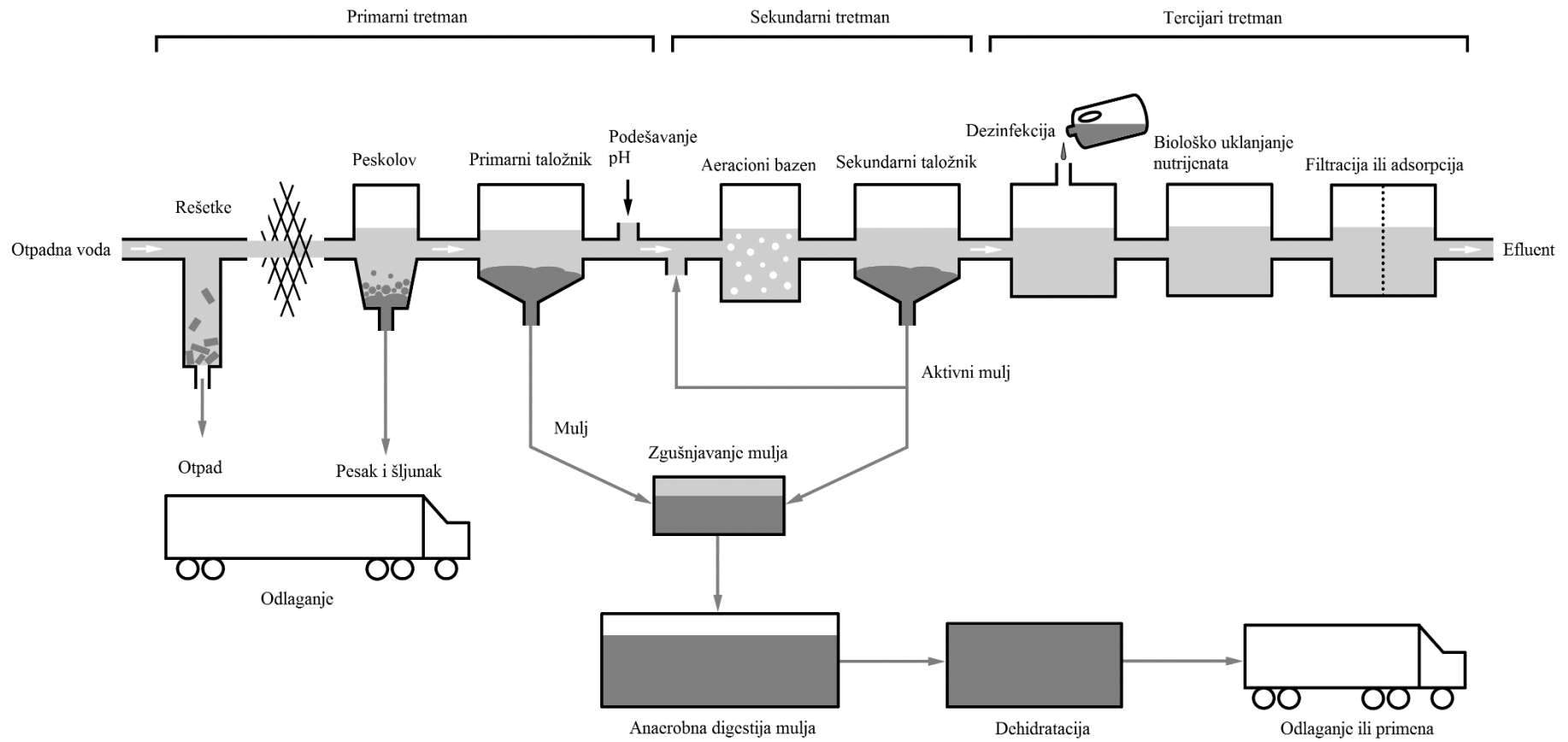
U Republici Srbiji maksimalno dozvoljene koncentracije teških metala u mešovitim otpadnim vodama su definisane „Uredbom o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje (\"Sl. glasnik RS\", br. 67/2011, 48/2012 i 1/2016) [38]. U mešovitim otpadnim vodama, koncentracija teških metala samo u akcidentnim situacijama dostiže kritične vrednosti. U tim slučajevima, primena adsorpcije na aktivnom uglju u okviru centralnog postrojenja za prečišćavanje može da bude potencijalno rešenje. Na postrojenju se praškasti aktivni ugalj dozira pre bioloških bazena, kako metali ne bi izazvali inhibiciju mikroorganizama u biološkim reaktorima.

2.2 Procedne vode sa deponije

Procednu vodu predstavlja voda koja je prošla kroz telo deponije nakon padavina i voda koja je nastala tokom razgradnje otpada u samom telu deponije, čiji je rezultat tečnost koja sadrži suspendovane i rastvorene komponente otpada i proizvode mikrobiološke degradacije otpada [39]. Količina procednih voda u toku godine značajno varira u zavisnosti od meteoroloških uslova, a samim tim i koncentracije zagađujućih materija. Sastav procednih voda zavisi i od heterogenosti i sastava otpada. Neorganske materije su uglavnom prisutne u vidu teških metala i u obliku manje ili više rastvornih soli. Organske materije su pretežno poreklom iz proizvoda koji se svakodnevno koriste u domaćinstvu kao što su prehrambeni proizvodi, sredstva za čišćenje, održavanje higijene, kozmetika, lekovi i drugi. Organski polutanti u telu deponije mogu voditi poreklo i od neadekvatno odloženog industrijskog ili medicinskog otpada. Patogeni mikroorganizmi u telo deponije uglavnom dospevaju iz hrane i fekalija [40]. Procedne vode se prikupljaju posebnim drenažnim sistemom. Kontrola i tretman procednih voda na neuređenim i nesanitarnim deponijama su gotovo nemogući.

Evropskom direktivom o deponijama otpada (Council Directive 1999/31/EC) se, između ostalog, nalaže da deponija mora biti smeštena i projektovana tako da sprečava kontaminaciju zemljišta, podzemnih i površinskih voda, kao i da osigurava efikasno sakupljanje i tretman procednih voda [41].

Pri izboru tehnološkog procesa uzima se u obzir efikasnost, ekonomičnost i fluktuacije kvaliteta i količine nastalog otpadnog toka, kao i kvalitet vode u recipijentu. Predloženi savremeni tretmani obuhvataju elektrokoagulaciju sa nanofiltracijom ili reverznom osmozom, aerobne lagune i mokra polja [39]. Jedan od mogućih načina za smanjenje zagađujućih materija u procednoj vodi je recirkulacija procednih voda unutar tela deponije [35,42].



Slika 2.1. Šematski prikaz procesa prečišćavanja mešovitih otpadnih voda [36]

Kao alternativa tehnološki sofisticiranij i ekonomski zahtevnoj metodi reversne osmoze, implementacija procesa adsorpcije na *low-cost* adsorbentima imala bi višestruko pozitivan efekat na smanjenje troškova tretmana procednih voda, kao i na ukupne investicione i operativne troškove rada deponije.

U Republici Srbiji maksimalno dozvoljene koncentracije polutanata u procednim vodama deponija definisane su „Uredbom o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje ("Sl. glasnik RS", br. 67/2011, 48/2012 i 1/2016) [38].

2.3 Otpadne vode grafičke industrije

Grafička industrija generiše otpadne vode različitim procesima, kao što su izrada štamparke forme, obrada slike, štampanje, završna grafička obrada, čišćenje grafičkih mašina i objekata. U otpadnim vodama grafičke industrije pojavljuju se različite vrste opasnih i štetnih materija. Tip i koncentracija opasnih i štetnih materija zavisi od baznih i sekundarnih sirovina koje se koriste u tehnološkom procesu proizvodnje, hemijskih reakcija, parametara procesa, stepena tehnološkog razvoja, uređaja i finalnih procesa [43].

Otpadne vode grafičke industrije sadrže organska i neorganska jedinjenja. Prisutna organska jedinjenja su najčešće benzen, sintetske organske boje, anilin, ciklična nitro jedinjenja, alkoholi, estri i soli organskih kiselina. Od neorganskih jedinjenja javljaju se natrijum-hlorid, soli sumporne i azotne kiselie, kao i katjoni teških metala [43]. Konvencionalni fizičko-hemijski i biološki postupci nisu uvek adekvatni za uklanjanje i dekolorizaciju gore navedenih polutanata. U praksi sve češće se koriste razne nekonvencijalne tehnologije kao što su adsorpcije na *low-cost* adsorbentima, napredni oksidacioni procesi, elektrokoagulacija sa flotacijom i drugo [44].

U Republici Srbiji maksimalne dozvoljene koncentracije polutanata u otpadnim vodama grafičke industrije definisane su „Uredbom o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje ("Sl. glasnik RS", br. 67/2011, 48/2012 i 1/2016) [38]. Katjoni teških metala su jedna od grupa neorganskih polutanata obuhvaćenih istom uredbom.

3 OSOBINE ISPITIVANIH TEŠKIH METALA

U poslednjih par decenije pojam "teški metali" ima široku upotrebu. Često se koristi kao zajedničko ime za metale povezane sa kontaminacijom biotskih i abiotskih matriksa u životnom okruženju. Međutim, u dostupnoj relevantnoj literaturi ne postoji jasna definicija ovog pojma od strane autorizovanih tela kao što je Međunarodna unija za čistu i primenjenu hemiju ili Svetska zdravstvena organizacija, što je dovelo do konfuzije u pogledu značenja tog pojma. Dugi niz godina ovaj pojam se koristi za različite grupe metala, često sličnih, ali ne u potpunosti identičnih, ili se klasifikuju na osnovu njihove gustine (pri čemu su predložene različite granične vrednosti gustine metala), atomske mase, atomskog broja i drugih hemijskih osobina i toksičnosti [45].

Metali mogu da se podele kao [46]:

- toksični (arsen, olovo, kadmijum, živa),
- potencijalno esencijalni (vanadijum, kobalt),
- esencijalni (gvožđe, bakar, cink, nikl, mangan, selen).

Esencijalni metali mogu, takođe, biti toksični kada se unose u organizam u prekomernim dozama [47]. Toksični metali su veoma štetni čak i u niskim koncentracijama kada se unose u organizam čoveka u dužem vremenskom periodu [48].

Visoke koncentracije katjona teških metala u urbanim sredinama su posledica širokog spektra ljudskih aktivnosti kao i prirodnih geohemijskih procesa [49]. U površinskim i podzemnim vodama često se mogu naći joni teških metala koji su antropogenog porekla. Izvori teških metala u životnoj sredini antropogenog porekla su:

- industrija - topionice, fabrički kompleksi, obojena metalurgija, olovni benzin, korišćenje metalne opreme tokom proizvodnog procesa, štamparije i druge [50],
- vlažna i suva atmosferska depozicija - zagađenje svih delova životne sredine (zemljišta, vode i vegetacije),
- poljoprivreda - primene pesticida, navodnjavanje vodom opterećene katjonima teških metala.

Čovek je svojom aktivnošću poremetio biogeohemijske cikluse većine metala, što je dovelo do toga da je odnos između antropogene i prirodne emisije za mnoge metale veći od 1 (bakar, živa, vanadijum, cink, nikl), oko 5 za kadmijum i čak preko 20 za olovo [51].

Putevi izloženosti humane populacije teškim metalima su [52]:

- inhalacija,
- preko digestivnog trakta,
- resorpcijom preko kože.

Posledice kontaminacije životne sredine teškim metalima su transport i unos putem otpadne vode. U poređenju sa drugim načinima izlaganja jonima teških metala, lanci ishrane se definišu kao glavni izvori izloženosti i kontaminacije ljudi toksičnim metalima [53]. Dospevanje otpadnih voda sa povišenim koncentracijama katjona teških metala u površinske vodne ekosisteme dovodi do mnogobrojnih negativnih fizičkih, hemijskih i bioloških promena. Dinamička interakcija između površina faza tečno/čvrsto određuje raspodelu i dalji transport katjona metala u heterogenom sistemu životne sredine između hidrosfere i biosfere.

Metali u vodi su prisutni u rastvornim jonskim jedinjenjima u obliku metalnih katjona koordinativno okruženi molekulima vode (hidratisani). U vodenim rastvorima joni su kompleksno koordinirani sa molekulama vode čije su koordinacioni brojevi 4, 6, 8, 12 do 256. Katjoni metala se zato prikazuju opštom formulom $Me_{(aq)}^{n+}$.

U industrijskim i komunalnim otpadnim vodama se najčešće mogu naći joni olova, kadmijuma, nikla, hroma, bakra, gvožđa, mangana, žive i cinka [54].

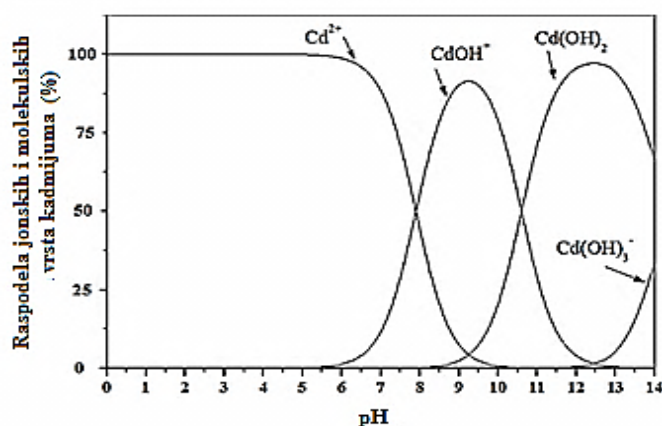
3.1 Karakteristike kadmijuma

Kadmijum se u prirodi javlja zajedno sa cinkom. Najpoznatiji mineral kadmijuma je kadmijum-sulfid [51]. Kao element otkriven je 1817. godine, ali praktična primena kadmijuma počinje tek polovinom 20. veka. Koristi se za različite tehničke namene u baterijama, kao pigment i stabilizator u bojama i plastičnim materijalima, za lemljenje, u električnim delovima, vojnoj industriji, za proizvodnju provodnika. Oko dve trećine ukupno proizvedenog kadmijuma koristi se prilikom legiranja čelika, gvožđa, bakra, bronzе i u proizvodnji drugih legura kao zaštita od korozije.

Kadmijum se nalazi na listi prioriternih hazardnih supstanci, koja je definisana 2008. godine Direktivom 2008/105/EC [55]. Ukupna globalna emisija kadmijuma se procenjuje na oko 7000 t godišnje. Upotreba kadmijuma u razvijenim zemljama počela je da opada zbog njegove toksičnosti.

Kadmijum se u akvatičnoj životnoj sredini nalazi u jonskom hidratisanom obliku, interaguje sa huminskim kiselinama dajući humatne komplekse. Veći deo jona kadmijuma u akvatičnom sistemu, unet otpadnim tokovima, se brzo sorbuje na suspendovanu čestičnu materiju, nakon čega se taloži ili ostaje u suspendovanoj fazi. Ovo rezultuje niskim koncentracijama rastvorenih oblika jedinjenja kadmijuma, čak i u rekama koje su recipijenti industrijskih otpadnih voda. Raspodela jonskih i molekulskih formi kadmijuma u vodenoj sredini u funkciji pH vrednosti sistema prikazana je na Slici 3.1.

Koncentracija kadmijuma u vodi kreće se od 0,01 $\mu\text{g/l}$ do 42 mg/l, sa vremenom zadržavanja od nekoliko godina (jezera) do nekoliko stotina godina (okeani).



Slika 3.1. Raspodela jonskih i molekulskih formi kadmijuma u vodenoj sredini u funkciji pH vrednosti rastvora [56]

S obzirom na to da kadmijum karakteriše relativno velika rastvorljivost i mobilnost u životnoj sredini, jonske forme kadmijuma se teško uklanjaju procesima remedijacije iz zemljišta i biotopa. Jonske forme kadmijuma karakteriše, pre svega, visok biokoncentracioni faktor usled spore eliminacije i intenzivne kumulacije u živim organizmima. Posedujući isti mehanizam transporta kao kalcijum i gvožđe, toksični kadmijum u velikom broju slučajeva istisne i substituiru kalcijum, zbog čega je pogrešno bio identifikovan kao esencijalni element [57]. U Tabeli 3.1 je prikazano poreklo kadmijuma u otpadnim vodama, zdravstveni efekti i moguće tehnologije za smanjenje koncentracionih nivoa kadmijuma.

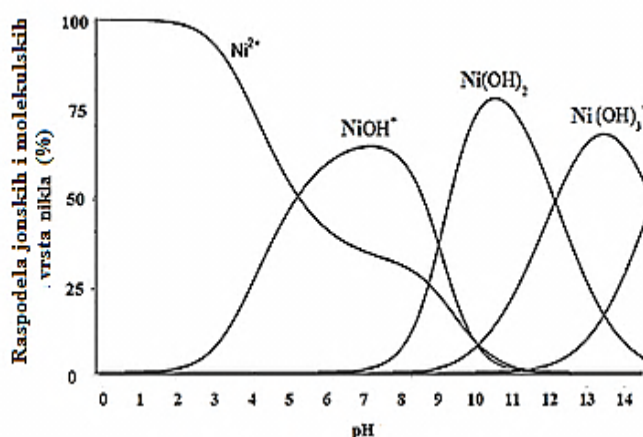
Tabela 3.1. Poreklo, uticaj na zdravlja i metode separacije kadmijuma [58]

Kadmijum - Cd ²⁺		
Poreklo	Uticaj na zdravlje	Tehnologije prečišćavanja
Industrija plastike i gvožđa	Oštećenje bubrega	Koagulacija
Proizvodnja baterija	Različiti oblici karcinoma	Jonska izmena i adsorpcija
Proizvodnja provodnika	Oštećenje kostiju	Taloženje
Vojna industrija	Bolest disajnih puteva	Membranska filtracija
Nuklearne elektrane	Dijareja	Omekšavanje vode

3.2 Karakteristike nikla

U Zemljinoj kori nikl se nalazi u obliku minerala koji sadrže i kobalt. Najpoznatiji minerali su nikl-sulfid (milerit), nikl magnezijum silikat (garnierit) i drugi. Elementarni nikl se nalazi i u nekim meteoritima. U kineskoj civilizaciji nikl je bio poznat od davnina, dok je u Evropi otkriven 1751. godine. Godišnje se u životnu sredinu emituje oko 150.000 t nikla iz prirodnih izvora kao što su vulkani ili prašina koja nastaje kao rezultat eolske erozije i 180.000 t poreklom od antropogenih aktivnosti, tokom sagorevanja fosilnih goriva i industrijske proizvodnje. Ni se koristi za prevlačenje drugih metala radi zaštite, jer je otporan na koroziju i ima srebrnkast sjaj. Nikl u prahu se koristi kao katalizator mnogih reakcija u prehrambljenoj industriji, na primer pri proizvodnji margarina tokom dehidrogenacije ulja. Akumulacija nikla u svim matriksima životne sredine je posledica kontaminacije industrijskim procesima (galvanizacija, proizvodnja akumulatora, fotograviranja i drugi aktivnosti), kao i komunalnim izvorima zagađenja (otpadne vode urbane sredine).

U životnoj sredini nikl se nalazi u dva različita oksidaciona stanja, najčešće u stabilnom Ni²⁺ jonskom obliku. Ni²⁺ formira stabilne helatne strukture kako katjonske, tako i anjonske, sa neorganskim ligandima i organskim specijama, vezujući se preko kiseonika, azota i sumpora. Raspodela jonskih i molekulskih vrsta nikla u vodenoj sredini u funkciji pH vrednosti rastvora prikazana je na Slici 3.2.



Slika 3.2. Raspodela jonskih i molekulskih formi nikla u vodenoj sredini u funkciji pH vrednosti rastvora [56]

Katjoni nikla se nalazi na listi prioriternih supstanci Okvirne Direktive o vodama EU. Katjon Ni²⁺ je visoko kancerogen i spada u prvu grupu kancerogenih materija prema Međunarodnoj agenciji za istraživanje raka (eng. International Agency for Research on Cancer). Čovek može biti izložen visokim koncentracijama jedinjenja nikla dermalnim putem, inhalacijom, putem

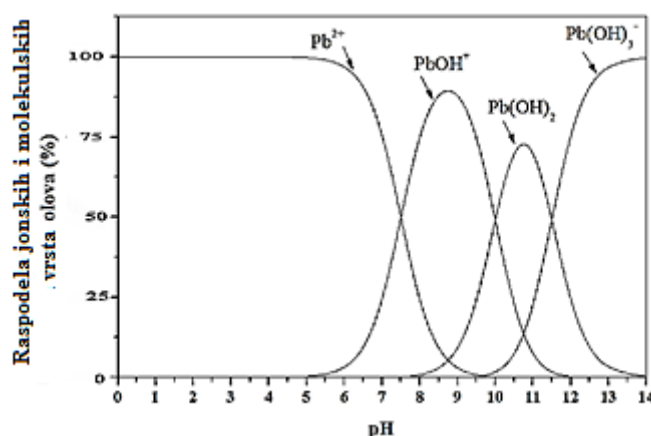
hrane i vode za piće, pri čemu dolazi do ispoljavanja efekata kao što su: dermatitis, astma i bronhitis, srčani problemi i pojava kancera [49]. U Tabeli 3.2. je prikazano poreklo nikla u otpadnim vodama, efekti na zdravlje i moguće tehnologije za redukciju koncentracionih nivoa.

Tabela 3.2. Poreklo, uticaj na zdravlje i metode prečišćavanja nikla [58]

Nikl - Ni ²⁺		
Poreklo	Uticaj na zdravlje	Tehnologije prečišćavanja
Rafinerije srebra	Suv kašalj	Koagulacija i flotacija
Proizvodnja baterija	Karcinom pluća	Jonska izmena i adsorpcija
Štamparije	Glavobolja	Taloženje
Livenje cinka	Iritacija disajnih puteva	Membranska filtracija
Proizvodnja legure	Alergijske reakcije	Elektroliza

3.3 Karakteristike olova

U prirodi se olovo najčešće javlja u vidu sulfida, kao ruda galenit (PbS), kao i u obliku drugih mešovitih brojnih ruda: karbonata (ceruzit), sulfata (anglezit), mešovitih oksida (krokoit i vulfenit). Olovo se koristilo još u antičko doba. Smatra se da je Hipokrat 370. godine pre nove ere otkrio da olovo negativno utiče na zdravlje čoveka. Izvori kontaminacije životnog okruženja olovom su produkti sagorevanja u metalurgiji i hemijskoj industriji, industrijske otpadne vode, deponije, saobraćaj i drugo [53]. Olovu su najviše eksponirani radnici u topionicama i livnicama, industriji boja, keramičkoj i industriji proizvodnje i obrade stakla, u industriji baterija i akumulatora, fabrikama oružja i municije. Svake godine industrija proizvede oko 2,5 miliona tona olova na svetskom nivou [59]. Kao rezultat hidrolize soli olova pri pH > 6 obrazuju se Pb(OH)⁺, a pri pH > 10 nerastvoran Pb(OH)₂ (Slika 3.3).



Slika 3.3. Raspodela jonskih i molekularnih formi olova u vodenoj sredini u funkciji pH vrednosti rastvora [56]

Specifičnost raspodele i migracije olova u prirodnim vodama uslovljena je intenzivnim taloženjem teško rastvornih soli olova i kompleksiranjem metalnih jona olova sa organskim i neorganskim ligandima [52]. Olovo je toksično za sve organizme. Oksidaciona stanja olova su +2 i +4. Organoolovna jedinjenja toksičnija su od neorganskih olovnih molekula.

Olovo je na listi prioritarnih supstanci koja je definisana Okvirnom Direktivom o vodama EU. Organska jedinjenja olova, tetrametil- i tetraetil-olovo, nalaze se i na listi emergentnih supstanci definisanim NORMAN listom [60]. Olovo predstavlja sistemski otrov. Kao posledice

trovanja olovom javljaju se mučnina, anoreksija, anemija, bubrežna disfunkcija, bol u mišićima i zglobovima i druge [61]. U Tabeli 3.3 je prikazano poreklo olova u otpadnim vodama, zdravstveni efekti i moguće tehnologije za smanjenje koncentracionih nivoa.

Tabela 3.3. Poreklo, uticaj na zdravlja i metode prečišćavanja olova [58]

Olovo		
Poreklo	Uticaj na zdravlje	Tehnologije prečišćavanja
Boje	Poremećaj nervnog sistema	Reverzna osmoza
Pesticidi	Mentalna retardacija	Jonska izmena i adsorpcija
Sagorevanje uglja	Glavobolja i nesanica	Solidifikacija
Duvanski dim	Halucinacije i vrtoglavica	Membranska filtracija
Rudnici	Maligne promene u digestivnom traktu, plućima i bubrezima	Hemijsko taloženje

3.4 Zakonska regulativa iz oblasti zaštite voda

U Republici Srbiji maksimalne dozvoljene koncentracije (MDK) katjona teških metala u otpadnim, površinskim i podzemnim vodama definisane su principima integrisane kontrole i sprečavanja zagađenja životne sredine, Zakonom o zaštiti životne sredine (2011), Zakonom o vodama (2010) i drugim pratećim zakonima [62]. Maksimalne dozvoljene koncentracije teških metala u prirodnim vodama su propisane Uredbom o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje (2012), Uredbom o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje (2016) i Pravilnikom o utvrđivanju vodnih tela površinskih i podzemnih voda (2010). Osim navedenih regulativa, doneta je i Uredba o graničnim vrednostima prioritetnih i prioritetnih hazardnih supstanci koje zagađuju površinske vode i rokovima za njihovo dostizanje (2014), ali su uredbom definisane maksimalne dozvoljene koncentracije samo za nikl, kadmijum, živu i olovo.

U Tabeli 3.4 date su vrednosti MDK i prosečne godišnje koncentracije (PGK) za određene teške metale u površinskim vodama [38,63].

Tabela 3.4. MDK jona teških metala u površinskim vodama i odgovarajuće klase voda [38,63]

Metal	MDK ($\mu\text{g/l}$) u klasi vode (Uredba 2016)					MDK ($\mu\text{g/l}$), (Uredba, 2014)	PGK ($\mu\text{g/l}$), (Uredba, 2014)
	I	II	III	IV	V		
ΣCr	25	50	100	250	>250		
Ni						34	4
Cu	5-112	5-112	500	1000	>1000		
Zn	30-500	300-2000					
As	5	10	50	100	>100		
Cd						$\leq 0,45$ (klasa 1)	$\leq 0,08$ (klasa 1)
						0,45 (klasa 2)	0,08 (klasa 2)
						0,6 (klasa 3)	0,09 (klasa 3)
						0,9 (klasa 4)	0,15 (klasa 4)
						1,5 (klasa 5)	0,25 (klasa 5)
Hg						0,07	0,05
Pb						14	1,2

Granične vrednosti emisije (GVE) zagađujućih materija u otpadnim vodama su definisane kao numeričke vrednosti Uredbom o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje (2016), a odnose se na tehnološke otpadne vode koje se ispuštaju u kanalizaciju i direktno u recipijent, prečišćene otpadne vode koje se ispuštaju iz sistema javne kanalizacije u recipijent, otpadne vode iz septičkih i sabirnih jama koje se ispuštaju u recipijent, procedne vode deponija i otpadne vode biološkog prečišćavanja otpada (Tabela 3.5). Prema ovoj uredbi, tehnološke otpadne vode su podeljene po sektorima, a GVE za teške metale određene su u otpadnim vodama svih sektora, osim prehrambene industrije [64].

Tabela 3.5. GVE u tehnološkim otpadnim vodama [38]

Metal (mg/l)	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Sn	Hg	Pb
Tehnološke otpadne vode koje se ispuštaju u kanalizaciju	1	1	1	2	2	0,2	-	0,1	2	0,05	0,2

Prema Izveštaju o stanju životne sredine u Republici Srbiji za 2014. godinu, aproksimacioni troškovi u oblasti životne sredine koji obuhvataju investicione, operativne i administrativne troškove procenjuju se na preko 10,5 milijardi evra u periodu od 20 godina uključujući investicije državnog, ali i privatnog sektora. Najveći deo ulaganja očekuje se u sektorima voda i otpada. Direktiva o deponijama i Direktiva o tretmanu komunalnih otpadnih voda su finansijski najzahtevnije i vrlo kompleksne i podrazumevaju troškove javnog sektora. Dostupni izvori finansiranja predviđeni su da budu 70% EU fondovi i 30% nacionalni izvori (IPA, donatorska pomoć, krediti, sredstva nacionalnog i lokalnog budžeta, direktne industrijske i komercijalne investicije) [65].

U Tabeli 3.6 date su vrednosti MDK za kadmijum, nikl i olovo u pijaćim vodama koje propisuju Evropska Unija (EU), Svetska zdravstvena organizacija (WHO) i Američka agencija za zaštitu životne sredine (US EPA).

Tabela 3.6. MDK teških metala prema EU, WHO i US EPA

Metal	Regulatorna tela		
	EU ¹	WHO	US EPA
Kadmijum	0,005 mg/l	0,003 mg/l	0,005 mg/l
Nikl	0,2 mg/l	1 mg/l	0,07 mg/l
Olovo	0,05 mg/l	0,01 mg/l	0,015 mg/l

¹EU –eng. *European Commission, drinking water directive - Direktiva Evropske komisije o pijaćoj vodici*

4 TEHNOLOGIJE PREČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA SA JONIMA TEŠKIH METALA

4.1 Prečišćavanje otpadnih voda

Razvoj novih i usavršavanje postojećih tehnologija za prečišćavanje otpadnih voda u uskoj je vezi sa industrijskim i tehnološkim razvojem. Dobar kvalitet vode i racionalizacija potrošnje vode u svim oblastima potrošnje imperativ su ovog veka. Iako je ekološki prioritet u sprečavanju zagađenja vode, velika odgovornost društva leži u razvoju i implementaciji efikasnih postupaka za prečišćavanje. Cilj svake tehnologije je uklanjanje štetnih i toksičnih komponenti. Sve je veći broj novo prepoznatih toksičnih supstanci čiju nisku koncentraciju treba smanjiti efikasnim, ali istovremeno zelenim i ekonomičnim postupcima. To se ostvaruje primenom jednog ili više postupaka čija priroda može da bude fizička, hemijska i biološka. Pojedini postupci se ne isključuju, već se međusobno dopunjuju, čineći kompleksan sistem za prečišćavanje otpadne vode. Prioritet uvek imaju postupci koji slede prirodu i prirodan način uklanjanja zagađujuće supstance [37,66,67].

U tretmanu otpadnih voda koriste se mehaničke, toplotne i difuzione tehnološke operacije, kao i niz hemijskih i bioloških procesa. U tehnološkim operacijama, zagađujuće materije se uklanjaju iz otpadnih voda tako što zadržavaju prvobitnu hemijsku strukturu, a eventualno se menja njihovo agregatno stanje. Tu spadaju sita i rešetke, taložnici, flotacioni uređaji, evaporatori, adsorpcione i apsorpcione tehnike. U hemijskim i biološkim procesima zagađujuće materije ne zadržavaju prvobitnu hemijsku strukturu i dolazi do fizičko-hemijskih i bioloških transformacija (najčešće razgradnja do mineralnog oblika ili prevođenje u lako izdvojiv gasovit ili taložni čvrst oblik) i do metaboličkih produkata mikroorganizama kod bioloških postupaka prečišćavanja [4].

Linije za prečišćavanje otpadnih voda podrazumevaju više različitih segmenta tretmana, u okviru kojih se projektuju različiti tehnološki postupci za separaciju definisane grupe zagađujućih materija. Postrojenje za prečišćavanje otpadnih voda u opštem slučaju sadrži sledeće segmente tretmana [4]:

Prethodna obrada vode podrazumeva uklanjanje grubog materijala, ujednačavanje protoka i koncentracije otpadnog toka. U navedenom segmentu obrade koriste se rešetke, sita, grubi filtri, egalizacioni bazeni, hvatači masti i peska.

Primarna obrada obuhvata hemijske procese i mehaničke operacije: neutralizaciju, koagulaciju i flokulaciju, oksidaciju, flotaciju, taloženje. Po pravilu se primenjuje postupak separacije suspendovanih čestica i podešavanja pH vrednosti vode. Ponekad se u proces uključuje i separacija metala i nutrijenata.

Sekundarna obrada obuhvata aerobne i anaerobne postupke za prečišćavanje biorazgradivih organskih materija u biološkim bazenima kombinovano sa uklanjanjem nutrijenata, koji su glavni uzročnici eutrofikacije.

Tercijarna obrada obuhvata ultrafiltraciju, reverznu osmozu, jonsku izmenu i adsorpciju, kojima se uklanjaju joni, neprijatan miris, neodgovarajuća boja vode i organske i neorganske materije koje nisu biorazgrađive.

Finalna, dodatna obrada vode, odnosno dezinfekcija, obuhvata: hlorisanje, ozonizaciju i UV zračenje kojima se smanjuje i sprečava razvoj patogene mikroflore.

Zakonskim regulativama države propisuju se obaveze i norme kvaliteta koje pojedinačni privredni subjekti i zajednice moraju da poštuju pre ispuštanja otpadnog toka u određeni

recipijent. Međutim, u Republici Srbiji se prerađuje samo 5 - 7% otpadnih voda. Više od 50% industrijskih postrojenja u Srbiji ne prečišćava otpadne vode, jer nema sisteme za prečišćavanje. Od svih gradova i opština u Republici Srbiji, samo 23 imaju postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda u funkciji, od kojih 3 imaju samo mehaničko prečišćavanje, dok je u 18 opština/gradova u toku rekonstrukcija ili izgradnja postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda. Samo 20% opština ima postrojenja za prečišćavanje komunalnih otpadnih voda. Veliki urbani centri u Srbiji kao što su Beograd, Novi Sad i Niš ih nemaju [65].

4.2 Trenutno dostupne tehnologije za izdvajanje teških metala iz otpadnih voda

Katjoni teških metala i drugi bionerazgradivi polutanti mešovutih industrijskih i komunalnih otpadnih voda predstavljaju problem konvencionalnim biološkim tretmanima, jer inhibiraju rast i delovanje mikroorganizama. Danas, postoji veliki broj tehnoloških operacija za uklanjanje katjona teških metala iz različitih otpadnih voda. Neke od njih su konvencionalne metode u kojima se joni metala uklanjaju zajedno sa drugim zagađujućim materijama, druge su u eksperimentalnoj fazi ili se još uvek ne koriste u punom obimu [68]. Do danas nije razvijena dovoljno efikasna i ekonomski isplativa metoda za redukciju teških metala iz vode kada su oni prisutni u niskim koncentracijama. U principu, svaka tehnika ima svoja ograničenja (Tabela 4.1). Upotreba jednog pojedinačnog procesa često ne može biti dovoljna da bi se postiglo potpuno uklanjanje teških metala. U tim slučajevima koriste se hibridne tehnologije (kombinacija dve ili više tehnologija). U slučajevima izuzetno visokih koncentracija metala potrebno je koristiti nekoliko metoda uklanjanja, a izbor metode prečišćavanja je, pored istraživačkih, predmet i ekonomskih analiza [23].

Trenutno dostupne tehnologije za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda su [69]:

- hemijsko taloženje [70,71],
- jonska izmena [72,73],
- membranska filtracija [74,75],
- flotacija [10,76],
- elektrohemijske metode [77,78],
- sorpcioni procesi.

Tabela 4.1. Prednosti i mane različitih metoda za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda [79]

Metoda	Prednost	Nedostatak
Hemijsko taloženje	Jednostavnost procesa Niski kapitalni troškovi	Velike količine mulja Veliki troškovi odlaganja mulja Veliki eksploatacioni troškovi
Jonska izmena	Selektivnost pH tolerancija Moguća regeneracija	Veliki investicioni troškovi Veliki eksploatacioni troškovi
Membranska filtracija	Bez produkcije čvrstog otpada Niska potrošnja hemikalija Selektivnost	Veliki investicioni troškovi Veliki eksploatacioni troškovi Ograničenje zbog protoka
Flotacija	Mogućnost uklanjanja sitnih čestica Selektivnost	Veliki investicioni troškovi Veliki eksploatacioni troškovi
Elektrohemijske metode	Selektivnost Niska potrošnja hemikalija	Veliki investicioni troškovi Potrebna je filtracija nastalih flokula

4.2.1 Hemijsko taloženje

Hemijska precipitacija ili taloženje se odnosi na proces doziranja jednog ili više hemijskih agenasa u vodu, tako da se rastvoreni joni metala transformišu (precipitiraju) u nerastvorna jedinjenja, najčešće u oblik hidroksida, ali ponekad u oblik slabo rastvornih soli - sulfida, sulfata ili karbonata. Najviše se koriste hemikalije: kreč, sulfidi, soli gvožđa i aluminijuma i organski polimeri kao što su akrilamid i epihlorhidrin. Pomoću ovih hemikalija stvaraju se flokule koje se izdvajaju taloženjem, filtracijom ili flotacijom. U poređenju sa drugim tehnologijama za preradu otpadnih voda, osnovna prednost precipitacije je relativno niska cena i mogućnost tretmana vode sa visokom koncentracijom teških metala. Nedostaci ovakvog načina tretiranja vode su velika potrošnja taložnih hemijskih reagenasa i stvaranje velike količine mulja koji sadrži toksične metale i zahteva bezbedno odlaganje na deponije ili spaljivanje u insineratorima. Taloženje se mora odvijati pri optimalnoj i specifičnoj pH vrednosti [7]. Moguća je i kombinacija sa drugim tehnološkim operacijama kao što su nanofiltracija ili jonska izmena [69].

4.2.2 Jonska izmena

Jonska izmena predstavlja proces razmene jednog ili više jona metala iz otpadne vode, jonima iz čvrste faze. Priroda otpadne vode ovom zamenom se ne menja, jer je balans pozitivnih i negativnih jona ostao nepromenjen. Kada se iskoristi kapacitet zamene jona, jonski izmenjivač se podvrgava drugoj tečnosti, u kojoj se realizuje regeneracija. Jonoizmenjivačke smole mogu biti sintetičke ili prirodne [14]. Katjoni teških metala imaju jak afinitet ka vezivanju za smolu. Nedostaci ovog procesa su visoka cena, potencijalna potreba izdvajanja određenih jona, koji ometaju jonsku izmenu, iz otpadne vode, ograničenja upotrebe smola na industrijskom nivou [69].

4.2.3 Membranske filtracije

Poslednjih decenija membranska filtracija privlači veliku pažnju kao metoda uklanjanja katjona teških metala iz otpadnih voda. Filtracija membranom se odnosi na fizičko odvajanje koloida i drugih rastvorenih materija iz vode prolaskom tečnosti kroz propustljive ili polupropustljive materijale. Čestice čije su dimenzije veće od veličine pora filtera zadržavaju se i skupljaju na površini ili ostaju zarobljene unutar membranskog materijala. Radi ubrzanja procesa upotrebljavaju se povišen pritisak ili vakuum. Zavisno od veličine čestica koje primenjenom membranom mogu biti zadržane, membranska filtracija se deli na mikrofiltraciju, ultrafiltraciju, nanofiltraciju i reverznu osmozu [69].

Mikrofiltracija se upotrebljava za uklanjanje suspendovanih čestica sa prečnikom većim od 0,1 μm . Za uklanjanje čestica manjih od 0,01 μm koristi se ultrafiltracija. Nanofiltracija je za uklanjanje čestica manjih od 1 nm, dok reverzna osmoza može zadržati čestice veličine 0,1 nm. Kako bi adekvatno funkcionisale, nanofiltracija i reverzna osmoza zahtevaju visoke pritiske (0,3- 7,0 MPa), što dovodi do značajnog utroška energije. Efekti uklanjanja ovim separacionim procesom su do 99 %. U poređenju sa ostalim tehnologijama, filtracije pod pritiskom su skupe tehnologije iz razloga potrošnje velike količine električne energije [11].

Elektrodijaliza je metoda koja se zasniva na izdvajanju teških metala iz vode uz pomoć polupropustljivih jonselektivnih membrana. Elektrodijaliza se obično primenjuje kao prva faza demineralizacije vode kojom se ona priprema za kasniju jonsku izmenu [12]. Migracija katjona i anjona prema odgovarajućim elektrodama odvija se kada se na elektrode dovede struja i zatvori električno kolo. Pored izuzetno velikih operativnih troškova, osnovni nedostatak ove

metode je začepljenje membrana usled stvaranja hidroksida metala, kao i stvaranje velike količine koncentrata.

4.2.4 Flotacija

Flotacija je složen fizičko-hemijski proces pri kojem se uklanjaju suspendovane, koloidne i delom rastvorene materije uz pomoć mehurića gasa [80]. Metoda je široko korišćena u tretmanu otpadnih voda i koristi se za uklanjanje teških metala iz otpadnih efluenata. Najčešće se primenjuje flotacija rastvorenim vazduhom i to flotacija surfaktantima na koje se vezuju joni metala i flotacija precipitata nakon taloženja [69]. Flotacija surfaktantima podrazumeva vezivanje jona metala na hidrofobnu površinu surfaktanta i njihovo uklanjanje mehurićima vazduha, dok se flotacija precipitata zasniva na stvaranju nerastvornog hidroksida ili soli metala.

4.2.5 Elektrohemijska koagulacija/flokulacija

Elektrohemijske metode prečišćavanja otpadnih voda se koriste za separaciju niskih koncentracija teških metala. Elektrokoagulacija podrazumeva stvaranje koagulanata "in situ" električnim rastvaranjem jona gvožđa ili aluminijuma sa aluminijumske ili gvozdene elektrode [69]. Primenom elektrohemijskog potencijala kod elektrohemijskog taloženja metala povećava se efikasnost separacije katjona u odnosu na konvencijalno hemijsko taloženje. Efikasnost uklanjanja ograničena je niskim pH vrednostima i prisustvom drugih jona u otpadnoj vodi. Dodavanje reagenasa sa ciljem otklanjanja prethodno navedenih problema dovodi do stvaranja toksičnog mulja, pa deponovanje rezidualnih struja procesa predstavlja poseban inženjerski i ekološki problem [8].

4.2.6 Sorpcioni procesi

Sorpcioni procesi se široko primenjuju za uklanjanje katjona teških metala iz podzemnih, površinskih i otpadnih voda. Apsorpcija je zadržavanje hemijskih vrsta u zapremini čvrstog materijala ili tečnosti [81]. U tehnologiji voda, adsorpcija se odnosi na uklanjanje zagađujućih materija vezivanjem za površinu čvrstih poroznih medijuma. Adsorpcija obično uključuje i jonsku izmenu. Primenjuju se različiti adsorbenti: zeoliti, aktivni ugalj, ugljeni nanocevi, glina i drugi. U novije vreme sve češće se za uklanjanje teških metala i organskih supstanci koriste biološki materijali - biosorbenti koji imaju izraženu sposobnost adsorpcije polutanata iz vode. Neki istraživači koriste opšti izraz sorpcija za metode gde se simultano odigrava adsorpcija, biosorpcija, jonska izmena i apsorpcija ili gde se one ne mogu jasno razlikovati.

4.2.7 Hibridni procesi

Adsorpcija se često koristi u kombinaciji sa drugim tehnološkim operacijama u tretmanu otpadnih voda. U hibridnim sistemima, adsorpcija podržava proces sa kojim je kombinovana i tako nastaju sinergetski efekti separacionih potencijala. U praksi se, u okviru hibridnih procesa za uklanjanje neorganskih i organskih mikropolutanata, često koriste praškasti aktivni ugljevi [81].

Već dugi niz godina, dodavanje praškastih aktivnih ugljeva u bazene sa aktivnim muljem dobro je poznata tehnologija. U ovim hibridnim procesima aktivni ugalj povećava efikasnost uklanjanja na taj način što adsorbuje supstance koje nisu biorazgradive ili inhibiraju biološke procese u reaktorima. Aktivni ugalj deluje kao pufer za jedinjenja koja mogu poremetiti proces biodegradacije organske materije usled toksičnosti ili visokih koncentracija. Pored toga, aktivni ugalj obezbeđuje mikroorganizmima veću površinu za vezivanje organskih specija. Velike

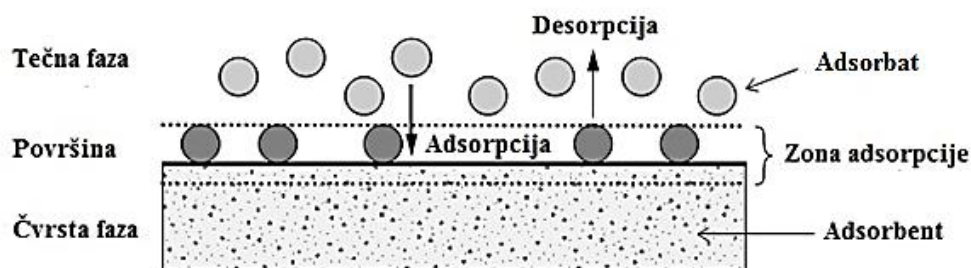
koncentracije biomase na poroznom medijumu poboljšavaju degradaciju adsorbovanih organskih jedinjenja. Biološkom razgradnjom adsorbovanih organskih supstanci, aktivni uglj se konstantno regeneriše tokom procesa, dok efekat naziva se i bioregeneracija adsorbenta. Opisan hibridni proces posebno je pogodan za tretman visoko kontaminiranih industrijskih otpadnih voda ili procednih voda sa deponije [81].

Kombinacija adsorpcije sa membranskim procesima predstavlja savremenu tendenciju u razvoju novih metoda za tretman otpadnih voda. Od posebnog značaja je primena praškastih aktivnih ugljeva u kombinaciji sa procesima ultra i nanofiltracije. Membrane za ultrafiltraciju mogu da uklone koloidne čestice i velike molekule iz otpadnih voda. Dodavanjem praškastog aktivnog uglja u membranski sistem dolazi do adsorpcije rastvorenih organskih supstanci male molekulske mase, koje bi prošle kroz pore membrana, čime se one zadržavaju u membrani zajedno sa aktivnom ugljem. Takođe je ispitivano dodavanje praškastih aktivnih ugljeva u sisteme sa nanofiltracijom, iako je nanofiltracija i sama sposobna da separiše rastvorene supstance, uključujući i molekule sa malom molekulskom masom [81].

5 OSNOVNI KONCEPT I DEFINICIJE U PROCESU ADSORPCIJE

5.1 Adsorpcija kao površinski fenomen

Adsorpcija je difuziona operacija kojom se iz fluida (tečnosti ili gasova) uklanja jedna ili više komponenti (*adsorbat*) pomoću čvrstih prozih materijala, koji se nazivaju *adsorbenti*. Proces se definiše kao površinski fenomen koncentrisanja hemijskih vrsta (atoma, molekula, jona) na međufaznoj graničnoj površini (Slika 5.1). Promenom uslova fluidne faze (koncentracije, pH vrednosti, temperature) adsorbovane specije mogu biti otpuštene i vraćene u masu fluida. Taj reverzibilni proces naziva se *desorpcija*. Opisani transporti mase široko se primenjuju u tretmanima otpadnih tokova. Takođe, često se sreću i kao prirodni procesi koji egzistiraju između različitih medijuma životne sredine. U tretmanima voda, adsorpcija se pokazala kao efikasan separacioni mehanizam za izdvajanje velikog broja rastvorenih supstanci. Molekuli ili joni, organskog ili neorganskog porekla, izdvajaju se iz vodenih rastvora sa velikom efikasnošću na visoko razvijenim poroznim površinama različitih čvrstih medijuma.



Slika 5.1. Osnovni pojmovi adsorpcije [81]

Površinu adsorbenta karakterišu aktivni, energijom bogati centri koji usled specifičnih energetskih ili strukturnih karakteristika interaguju sa česticama adsorbata. Aktivni centri imaju različite energije, te je površina energetski heterogena. Sile koje vezuju hemijske vrste na površini, poznate kao adsorpcione sile, pojačavaju se povećanjem slobodne površinske energije i najjače su kod jonskih struktura. Pogonska sila za odvijanje procesa adsorpcije je gradijent koncentracije adsorbata između dve faze, i pozitivan doprinos difuziji mase imaju i: (a) hidrofobni karakter adsorbata u odnosu na vodu (u slučaju tretmana voda) i (b) izraženi afinitet adsorbata prema čvrstom adsorbentu.

U tretmanima otpadnih voda adsorpcija se koristi za uklanjanje organskih i neorganskih rastvorenih materija. U organske materije ubrajaju se: jedinjenja koja daju vodi neprijatan miris i ukus (još uvek najveći broj primena adsorpcije u svetu je za ovu svrhu); sintetskih organskih jedinjenja; organske materije koje izazivaju obojenje vode (sintetske organske boje). Adsorpcijom se mogu ukloniti i pojedini neorganski polutanti, među kojima su perhlorat, cijanidi, fluoridi i pojedini katjoni teških metala (olovo, kadmijum, nikl, cink, bakar, arsen, kobalt itd.) [82].

5.2 Termodinamičke karakteristike fenomena

Termodinamiku svakog procesa u sistemu karakterišu fundamentalne funkcije stanja sistema: unutrašnja energija, U (J), Gibsova slobodna energija, G (kJ), entropija, S (kJ/K) i entalpija, H (kJ). U površinskim procesima, Gibsova slobodna energija nije isključivo funkcija temperature

(T), pritiska (p), i sastava sistema (broja molova, n_i), već zavisi i od površine, A . Zavisnost je definisana sledećom fundamentalnom jednačinom:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \sigma dA \quad (5.1)$$

gde je S entropija, V zapremina, μ hemijski potencijal i σ slobodna energija površine, koja predstavlja površinski napon.

$$\sigma = \left(\frac{\delta G}{\delta A}\right)_{T,p,n_i} \quad (5.2)$$

Kada se odvija adsorpcija, slobodna energija površine se redukuje sa početne vrednosti σ_{ws} (površinski napon na granici faza voda - čvrsto) na vrednost σ_{as} (površinski napon na granici faza rastvor adsorbata - čvrsto). Razlika između σ_{ws} i σ_{as} zavisi od količine adsorbovane supstance.

Adsorpcija je u većini slučajeva spontan proces, jer se na granici faza adsorbuju one komponente sistema čijim prisustvom se smanjuje specifična površinska energija sistema. Toplota adsorpcije definisana je promenom Gibsove slobodne energije i njenom korelacijom sa promenom entalpije i entropije procesa. Tokom svakog spontanog procesa, promena Gibsove slobodne energije ima negativnu vrednost. Uzimajući u obzir vezu između Gibsove slobodne energije, entalpije i entropije, uslovi za odvijanje spontane adsorpcije, definisani su sledećom relacijom:

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} < 0 \quad (5.3)$$

Promena entropije odražava promene u stepenu uređenosti posmatranog sistema. Tokom adsorpcije, čestice adsorbata gube translacione stepene slobode koje imaju u fluidnoj fazi. Na taj način, imobilizacija adsorbata smanjuje stepen neuređenosti u sistemu adsorbat/adsorbent i promena entropije je negativna ($\Delta S_{ads} < 0$). Izuzetak od opisanog pravila je moguć u slučaju da adsorbat disocira pri adsorpciji i/ili zadržava visoku pokretljivost na površini (slučaj kada se veći deo hemijskih specija desorbuje nego adsorbuje) [83]. S obzirom na to da je ΔS_{ads} negativna, iz jednačine (5.3) sledi da adsorpcija mora biti egzoterman proces ($\Delta H_{ads} < 0$). U zavisnosti od vrednosti entalpije, adsorpcija se može kategorizovati kao fizička adsorpcija (fizisorpcija) ili kao hemijska adsorpcija (hemisorpcija). Usled specifičnog afiniteta adsorbata prema adsorbentu, pored navedena dva tipa interakcije, u realnim sistemima sreću se i jonska izmena, kao i selektivno popunjavanje šupljina u kristalnoj rešetki.

Fizička adsorpcija se javlja kao rezultat delovanja Van der Valsovih sila (dipol-dipol interakcija, disperzionih i indukcionih sila), koje predstavljaju relativno slabe interakcije. Adsorbovana supstanca nije vezana za određeno mesto na površini adsorbenta, nego se po njoj može kretati translatorno. Van der Valsove sile su slabe sile dugog dometa, što omogućuje odvijanje višeslojne adsorpcije adsorbata na površini adsorbenta. Fizička adsorpcija uglavnom dominira na nižim temperaturama, opada sa porastom temperature i entalpija adsorpcije u slučaju fizisorpcije je najčešće niža od 40 kJ/mol. Jonska izmena predstavlja proces u kojem jedan jon biva zamenjen drugim jonom iste prirode. Proces može biti reverzibilan i ima zajedničke karakteristike sa fizisorpcijom, u slučaju da su privlačne sile između adsorbenta i adsorbata prilično slabe.

Hemijska adsorpcija bazirana je na hemijskoj reakciji između adsorbata i aktivnih centara na površini adsorbenta (u većini slučajeva kovalentnom vezom), usled čega je energija interakcije reda veličine entalpija reakcionih sistema (> 40 kJ/mol). Količina adsorbovane supstance zbog prirode ostvarenih veza, zavisi kako od prirode adsorbenta tako i od prirode adsorbata. Hemijski adsorbovane supstance ne mogu se kretati po adsorpcionoj površini i adsorpcija je

okarakterisana velikom energijom adsorpcije, jer adsorbat obrazuje monoslojne jake lokalne veze sa aktivnim centrima na adsorbentu. Brzina hemisorpcije se povećava sa povećanjem temperature, što je karakteristično za proces koji zahteva energiju aktivacije. Jonska izmena u nekim slučajevima više liči na hemisorpciju. Tada, adsorbent elektrostatički privlači adsorbat iz rastvora. U tretmanu vode dati proces može da se opiše kao izmena jona između vode i čvrste čestice jonskog izmenjivača [80]. Diferencijacija fenomena između fizičke i hemijske adsorpcije je dosta proizvoljna, a granice su fluidne (Tabela 5.1).

Tabela 5.1. Kriterijumi za razlikovanje fizičke i hemijske sorpcije [84]

Kriterijum	Fizička adsorpcija	Hemijska adsorpcija
Toplota adsorpcije	Niska, tipične vrednosti od 20 do 40 kJ/mol	Visoka; tipične vrednosti oko 200 kJ/mol (od 40 do 400 kJ/mol)
Temperatura	Značajna je samo na niskim temperaturama (nižim od temperature ključanja adsorbata)	Odigra se u širokom opsegu temperatura (i na temperaturama znatno većim od temperature ključanja adsorbata)
Debljina sloja	Moguće je formiranje monomolekulskog i višemolekulskog sloja	Dolazi do formiranja isključivo monomolekulskog sloja
Disocijacija adsorbovanih molekula	Nema disocijacije	Može doći do disocijacije
Brzina uspostavljanja ravnoteže i reverzibilnost	Reakcija je brza i povratna	Brzina je manja od fizičke i reakcija je nepovratna
Energija aktivacije	Mala energija aktivacije	Velika energija aktivacije, zavisi od stepena pokrivenosti
Veza	Van der Valsove sile	Hemijska veza
Učešće elektrona	Nema prenošenja elektrona, mada može doći do polarizacije adsorbata	Prenošenje elektrona dovodi do formiranja veza između adsorbata i površine

Da li će u određenom slučaju preovladati fizička ili hemijska adsorpcija zavisi od prirode adsorbata, prirode adsorbenta, pH vrednosti rastvora, temperature sistema i drugo. U slučaju da nije poznato koji se od ovih procesa odvija ili ako se oba odvijaju u značajnoj meri, koristi se termin adsorpcija.

5.3 Osnovni elementi fenomena

U skladu sa činjenicom da je adsorpcija površinski fenomen, u sistemu je potrebno nekim oblikom površinske koncentracije kvantifikovati adsorpciju adsorbata. S obzirom na to da se masa adsorbenta može egzaktnije determinisati od površine samog poroznog medijuma, u praksi se najčešće koristi veličina koju definiše masa adsorbovane komponente po jedinici mase adsorpcionog medijuma:

$$q = \frac{m_a}{m_A} \quad (5.4)$$

gde je m_a (mg) količina adsorbovane komponente (adsorbata), a m_A masa adsorbenta (g).

Za praktičnu primenu fenomena adsorpcije, izuzetno je važno proučiti i definisati zavisnost količine adsorbovane komponente od karakterističnih procesnih parametara i opisati teorijsku osnovu tih zavisnosti. Teorijske osnove praktično orijentisanog procesa adsorpcije sastoje se iz tri osnovna elementa:

- adsorpcione ravnoteže,
- kinetike adsorpcije,
- dinamike adsorpcije.

Adsorpciona ravnoteža opisuje zavisnost između koncentracije adsorbovanog adsorbata i temperature. Matematički, definiše se funkcionalna zavisnost:

$$q = f(C, T) \quad (5.5)$$

U cilju pojednostavljenja, ravnotežni odnosi se obično određuju na konstantnim temperaturama i predstavljaju se adsorpcionim izotermama:

$$q = f(C) \text{ pri } T = \text{const} \quad (5.6)$$

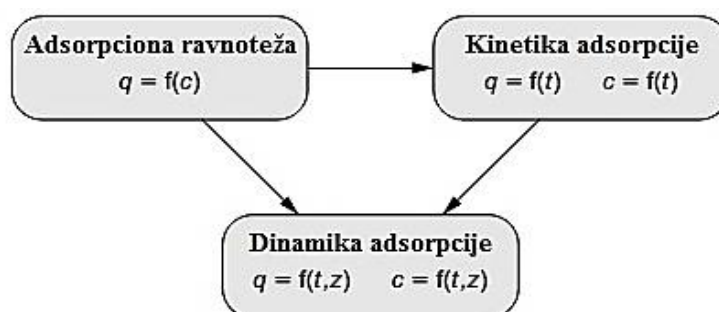
Adsorpciona kinetika definiše uticaj vremena na proces adsorpcije, što podrazumeva da sa povećanjem kontaktnog vremena raste i količina adsorbovanog adsorbata iz rastvora, smanjuje se koncentracija adsorbata u rastvoru. Matematički, date korelacije definišu se sledećim funkcionalnim zavisnostima:

$$q = f(t), \quad c = f(t) \quad (5.7)$$

U praksi se često pored protočnih kontaktnih reaktora sa praškastim adsorbentima koriste i kolone sa fiksnim slojem granuliranih adsorbenata (adsorberi). Praškasti adsorbenti ne mogu da se koriste u kolonskim sistemima, usled povećanja hidrauličkog otpora kolone sa smanjenjem prečnika punjenja. Adsorpcioni procesi u adsorberima su pored vremena zavisni i od prostora (z). Međuzavisnost vremena i prostora se opisuje dinamikom adsorpcije ili kolonskom dinamikom. Matematički se izražava sledećim funkcionalnim zavisnostima:

$$q = f(t, z) \text{ i } c = f(t, z) \quad (5.8)$$

Na Slici 5.2 prikazani su osnovni elementi praktično orijentisanog procesa adsorpcije i njihove međuzavisnosti. Adsorpciona ravnoteža je osnova svih modela adsorpcije. Određivanje osnovnih parametara adsorpcione ravnoteže je preduslov za primenu kinetičkih i dinamičkih modela. Za projektovanje adsorpcionih procesa u kontaktnim reaktorima potrebne su informacije o kinetici i ravnoteži procesa, a za projektovanje dinamike adsorpcije u adsorberima, pored informacija o ravnoteži i kinetici neophodni su i dinamički parametri procesa [81].



Slika 5.2. Osnovni elementi praktično orijentisanog procesa adsorpcije [81]

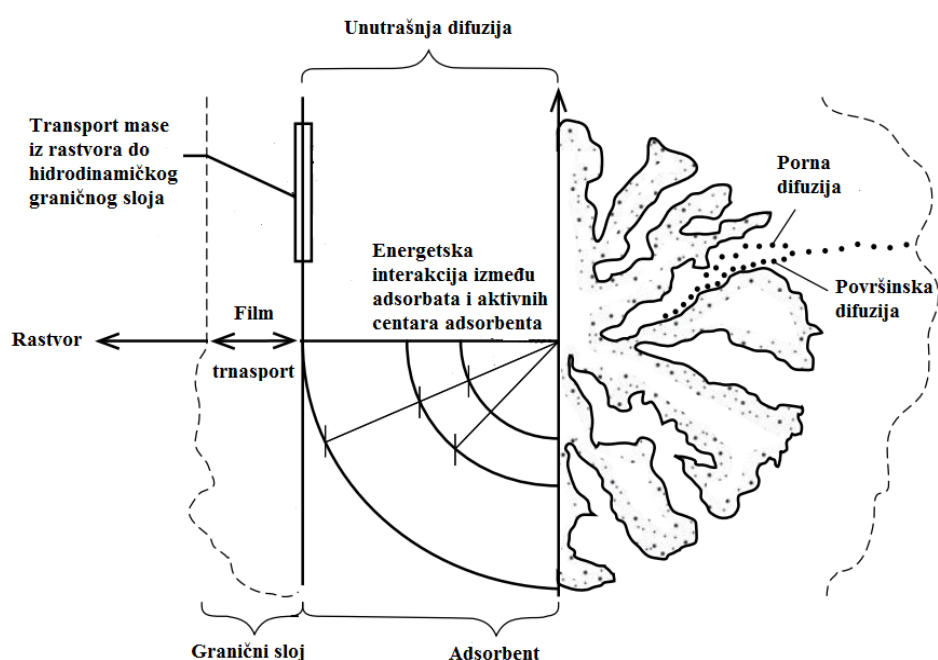
5.4 Kinetika adsorpcije

U realnim sistemima, adsorpciona ravnoteža se ne uspostavlja trenutno. To je posebno izraženo kod adsorbenata koji imaju visoko razvijenu poroznu površinu. Prenos mase iz rastvora do aktivnih centara čestica adsorbenta ograničavaju otpori transportu mase, koji determinišu vreme za koje će se ravnoteža uspostaviti. Vreme napredovanja procesa adsorpcije definiše kinetika adsorpcije. Ispitivanje kinetike adsorpcije neophodno je radi utvrđivanja mehanizma limitirajućeg stadijuma transporta mase (koji kontroliše brzinu procesa) i određivanja karakterističnih parametara transporta. Parametri transporta mase zajedno sa podacima o adsorpcionoj ravnoteži, neophodni su za utvrđivanje potrebnog kontaktnog vremena u različitim tipovima reaktora projektovanim za proces adsorpcije. Adsorpciona kinetika zavisi

od karakteristika adsorbenta, adsorbata i procesnih parametara (radnih uslova): temperature, pH sredine, hidrodinamičkih uslova.

Proces adsorpcije se odvija kroz četiri uzastopna stadijuma:

- Transport mase (adsorbata) iz rastvora do hidrodinamičkog graničnog sloja formiranog na površini adsorbenta (oko čestice adsorbenta).
- Transport mase (adsorbata) kroz hidrodinamički granični sloj do spoljašnje površine adsorbenta („difuzija kroz film“ ili „spoljašnja difuzija“).
- Transport mase (adsorbata) kroz unutrašnje kanale porozne čestice adsorbenta („intračestična difuzija“ ili „unutrašnja difuzija“). Sastoji se od „porne difuzije“ (difuzija kroz tečnost koja ispunjava poru) i/ili od „površinske difuzije“ (difuzija kroz adsorbovani fazu na unutrašnjoj površini pore).
- Energetska interakcija između adsorbata i aktivnih centara adsorbenta (Slika 5.3).



Slika 5.3. Mehanizmi adsorpcije [84]

Pretpostavlja se da se prvi i poslednji stadijum odvijaju brzo i da je brzina adsorpcije limitirana difuzijom mase kroz hidrodinamički granični sloj (film) i/ili difuzijom unutar kanala poroznih čestica adsorbenta. Pošto se ta dva procesa dešavaju u serijama, sporiji proces determiniše ukupnu brzinu adsorpcije. Iz tog razloga važno je utvrditi glavne faktore uticaja i okarakterisati njihov uticaj na brzinu difuzije.

Osnovna razlika između difuzije kroz film i intračestične difuzije jeste njihova zavisnost od hidrodinamičkih uslova u sistemu, odnosno brzine mešanja u šaržnom ili protoku u protočnom sistemu (reaktoru). Povećanje brzine mešanja ili protoka, smanjuje debljinu hidrodinamičkog graničnog sloja i povećava brzinu difuzije kroz film. Sa druge strane, intračestična difuzija je nezavisna od brzine mešanja ili protoka. Prečnik čestice utiče na difuziju kroz film kao i na intračestičnu difuziju, na taj način što menja veličinu dodirne površine i putanju same difuzije.

Transport mase kroz unutrašnje kanale porozne čestice adsorbenta paralelno se odvija „pornom“ i „površinskom“ difuzijom. Udeo jednog i drugog mehanizma vrlo je teško odrediti. Iz tog razloga, obično se jedan posmatra kao dominantan i uzima u obzir u kinetičkim

modelima. Kod većine adsorpcijskih procesa iz vodenih rastvora intračestična difuzija uspešno se aproksimira „površinskom“ difuzijom.

5.4.1 Eksperimentalno određivanje kinetičkih krivi

U cilju proučavanja kinetike adsorpcije, zapremina rastvora, V_L , se dovodi u kontakt sa masom adsorbenta, m_A , što utiče na promenu koncentracije adsorbata sa vremenom koja se meri. U većini slučajeva, rezidualna koncentracija se ne može meriti *in situ*. Zbog toga, uzorci se periodično uzimaju nakon unapred definisanom dinamikom. Ova metodologija može da prouzrokuje različite poremećaje u kinetičkom sistemu zbog redukovanja zapremine uzimanjem uzoraka u vremenskim intervalima. Da bi se prevazišao ovaj problem, znatno veća zapremina rastvora mora biti korišćena za eksperiment, da bi se gubitak zapremine i adsorbata moglo zanemariti [81].

Kao rezultat kinetičkog eksperimenta kriva će imati oblik:

$$c = f(t) \quad (5.9)$$

gde je c je koncentracija adsorbata, dok je t vreme kontakta.

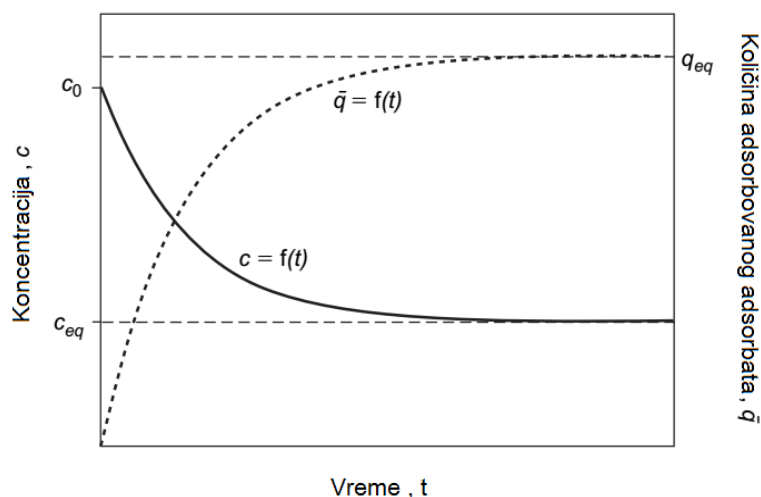
Tokom adsorpcije, koncentracija opada sa početne vrednosti, c_0 , do ravnotežne koncentracije, c_{eq} . Jednačina materijalnog bilansa u svakom trenutku eksperimenta ima oblik

$$\bar{q}(t) = \frac{V_L}{m_A} [c_0 - c(t)] \quad (5.10)$$

a kriva se može predstaviti i u sledećem obliku:

$$\bar{q} = f(t) \quad (5.11)$$

gde je \bar{q} je srednja koncentracija čvrste faze (količina adsorbovanog adsorbata). Tipične kinetičke krive prema jednačinama 2.9 i 2.11 su prikazane na Slici 5.4.



Slika 5.4. Tipične kinetičke krive [81]

Eksperimentalno određena kinetička kriva pruža informacije i podlogu za fitovanje rezultata različitim kinetičkim modelima, gde dobijeni koeficijenti transporta mase određuju mehanizam adsorpcije. Pre izbora određenog kinetičkog modela poželjno je postaviti transportnu hipotezu, odnosno treba formirati hipotezu o značaju različitih transportnih mehanizma u toku kinetičkog eksperimenta. Verifikacija transportne hipoteze realizuje se upoređivanjem računskih i eksperimentalnih kinetičkih kriva [81].

5.4.2 Kinetički modeli adsorpcije

Veliki broj kinetičkih modela se koristi za tumačenje procesa adsorpcije. Najčešći kinetički modeli koji se koriste za adsorpciju teških metala iz vodenih rastvora su Lagergrenov (*Lagergren*) model pseudo-prvog reda, Ho-Mekejev (*Ho-McKay*) model pseudo-drugog reda i Elovičev (*Elovich*) model, dok se za određivanje mehanizma adsorpcije najčešće koristi Veber-Morisonov (*Weber-Morisson*) model međučestične difuzije, Bojdov kinetički model (*Boyd*) i Furusava-Smitov (*Furusawa-Smith*) model difuzije (Tabela 5.2).

Tabela 5.2. Kinetički modeli adsorpcije korišćeni u disertaciji

Model	Jednačina	Linearni oblik	Parametri
Lagergrenov model pseudo-prvog reda	$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \cdot (q_e - q_t)$	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t$	K_1, q_e
Ho-Mekejev model pseudo-drugog reda	$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \cdot (q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \times q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	K_2, q_e
Elovičev model	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t)$	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$	α, β
Veber-Morisonov model međučestične difuzije	-	$q_t = K_i t^{1/2} + C$	K_i, C
Bojdov kinetički model	-	$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-B_t)$	B_t, D_i
Furusava-Smitov model	-	$\ln\left(\frac{C_t}{C_0} - \frac{1}{1+mK}\right) = \ln\left(\frac{mK}{1+mK}\right) - \left(\frac{1+mK}{mK}\right) \beta_L S_S t$	β_L, S_S

U literaturi se sreću i drugi kinetički modeli za analizu adsorpcije jona teških metala kao što su: model difuzije u rastvoru (*External Diffusion Model*), model spoljašne difuzije (*Film Diffusion Model*), model čestične difuzije (*Particle Diffusion Model*) i model parabolične difuzije (*Parabolic Diffusion Model*). Modeli su primenjivi samo u specifičnim uslovima adsorpcije i imaju značajna ograničenja [85].

Svi kinetički modeli, u odnosu na prirodu procesa adsorpcije, mogu da se podele u dve osnovne grupe. Lagergrenov model pseudo-prvog reda, Ho-Mekejev model pseudo-drugog reda i Elovičev model se nazivaju i reakcionim kinetičnim modelima, dok Veber-Morisonov model, Bojdov kinetički model i Furusava-Smitov model spadaju u grupu difuzionih kinetičkih modela [86].

5.4.2.1 Lagergrenov model pseudo-prvog reda

Lagergrenov model pseudo-prvog reda je najpoznatiji i najstariji model koji opisuje kinetiku adsorpcije na osnovu kapaciteta adsorpcije. U realnom sistemu uglavnom se koristi za opis adsorpcije malih koncentracija adsorbata. Lagergrenov model najbolje opisuje početnu fazu adsorpcije. Zasićenjem aktivnih centara na površini adsorbenta i promenom koncentracije jona u rastvoru ovaj model ne opisuje proces adsorpcije u zadovoljavajućoj meri [87].

Lagergrenov model pseudo-prvog reda je dat sledećom jednačinom [86]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (5.12)$$

integracijom i postavljanjem početnih uslova $q_t = 0$ za $t = 0$ i $q_t = q_t$ za $t = t$, jednačina 2.2. dobija oblik:

$$\log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} \cdot t \quad (5.13)$$

a nakon linearizacije:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (5.14)$$

gde je K_1 (1/min) konstanta brzine adsorpcije pseudo prvog reda. Prikazan model je primenljiv kada dijagram zavisnosti $\log(q_e - q_t)$ i t daju pravu liniju iz čijeg je nagiba i odsečka moguće odrediti K_1 i q_e , respektivno.

5.4.2.2 Ho-Mekejev model pseudo-drugog reda

Ho-Mekejev model je zasnovan na pretpostavci da adsorpcija prati hemisorpciju drugog reda [86,88]. Ho-Mekejev model se može prikazati sledećom jednačinom [89]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (5.15)$$

Integracijom i primenom graničnih uslova $q(t=0) = 0$ na jednačinu 5.15 dobija se:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 \cdot t \quad (5.16)$$

Što se može preurediti u linearni oblik

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5.17)$$

gde je K_2 (g/mg min) konstanta brzine adsorpcije pseudo drugog reda. Ovaj model je primenljiv kada dijagram zavisnosti t/q_t i t daju pravu liniju iz čijeg nagiba i odsečka je moguće odrediti q_e i K_2 , respektivno.

5.4.2.3 Elovičev model

Elovičev model se takođe koristi za opisivanje adsorpcione kinetike pod pretpostavkom da je površina adsorbenta energetski heterogena. Ovaj model se prvobitno koristio za opisivanje hemisorpcije gasova na čvrstim površinama, a danas se sve više primenjuje i za proces hemisorpcije tečnosti na čvrstim površinama [85].

Elovičeva jednačina se izražava kao [86]:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (5.18)$$

gde je α početni stepen hemisorpcije, (mg/g min), β desorpciona konstanta (ili stepen pokrivenosti) (g/mg). Kako bi se pojednostavila ova jednačina, pretpostavlja se da je $\alpha\beta t \gg t$ i kada se primene granični uslovi $q_t=0$ za $t=0$ i $q_t=q_t$ za $t=t$, jednačina 2.8. postaje:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (5.19)$$

Na osnovu nagiba i odsečka dijagrama zavisnosti q_t i $\ln(t)$ mogu se odrediti parametri β i α , respektivno.

5.4.2.4 Veber-Morisonov model međučestične difuzije

Model međučestične difuzije se koristi za određivanje mehanizma adsorpcije. Ovaj model se zasniva na činjenici da ukoliko je difuzija limitirajući stadijum procesa, onda kapacitet adsorpcije q_t zavisi od kvadratnog korena vremena t [90]. Veber-Morisonova jednačina je definisana sledećim izrazom [29]:

$$q_t = K_i t^{1/2} + C \quad (5.20)$$

gde je K_i brzina difuzije (mg/g min^{1/2}), a C (mg/g) odsečak prave na osnovu kojeg se može proceniti uticaj stadijuma procesa na brzinu adsorpcije. Što je veća vrednost odsečka to je jači uticaj stadijuma procesa na brzinu adsorpcije.

Ukoliko je zavisnosti q_t i $t^{1/2}$ linearna i prava prolazi kroz koordinatni početak, unutarčestična difuzija je limitirajući stadijum procesa adsorpcije. Ukoliko se dobije zavisnost u obliku izlomljene linije (sastavljene od dve ili više pravih linija), to ukazuje na multilinearu zavisnost i činjenicu da međučestična difuzija nije jedini limitirajući stadijum procesa, već da proces adsorpcije kontroliše više stadijuma [90]. Koji je od prisutnih mehanizama transporta dominantan i do koje mere utiče na ukupnu brzinu procesa adsorpcije preciznije se može utvrditi na osnovu eksperimentalnih podataka primenom drugih kinetičkih modela.

5.4.2.5 Bojdov kinetički model

Od četiri stadijuma adsorpcije, pretpostavlja se da je četvrti korak veoma brz i može se najčešće zanemariti. Za potrebe projektovanja kontaktnih reaktora i podešavanja radnih uslova (brzina mešanje), potrebno je jasno razlikovati difuziju kroz film i intračestičnu difuziju. U cilju utvrđivanja najsporijeg koraka u mehanizmu adsorpcije, primenjuje se Bojdov kinetički model, koji se može prikazati sledećom jednačinom [29]:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-B_t) \quad (5.21)$$

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (5.22)$$

gde q_e predstavlja količinu adsorbovanih jona metala u ravnoteži (mg/g), q_t količinu adsorbovanih jona metala u trenutku t (min), F udeo adsorbovanog adsorbata u trenutku t i B_t bezdimenziona veličina funkcionalno zavisna od F . Jednačine 5.23 logaritmovanjem dobija oblik:

$$B_t = -0.4977 - \ln(1 - F) \quad (5.23)$$

Međuzavisnost B_t i t koristite za analizu stepena linearnosti eksperimentalnih podataka. Ako se linearnom regresijom dobije prava linija koja prolazi kroz koordinatni početak, onda je intračestična difuzija limitirajući stadijum u procesu adsorpcije. Ako se regresijom ne dobije linearna zavisnost ili prava ne prolazi kroz koordinatni početak, najsporiji, limitirajući stadijum procesa adsorpcije je difuzija kroz film.

Izračunate vrednosti B_t koriste se i za određivanje koeficijenta efektivne difuzije, D_i (m²/s), primenom sledeće jednačine:

$$B_t = \frac{\pi^2 D_i}{r^2} \quad (5.24)$$

gde je D_i koeficijent efektivne difuzije adsorbata u sferi adsorpcije, a r (m) je poluprečnik čestice adsorbenta.

5.4.2.6 Furusava-Smitov model

Uticaj spoljašnje difuzije na adsorpciju teških metala iz vodenog rastvora analizira se korišćenjem Furusava-Smitovog modela. Koeficijent prenosa mase, β_L (m/s) teških metala iz zapremine rastvora do spoljašnje površine adsorbenta određuje se primenom sledeće jednačine [29]:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0} - \frac{1}{1+mK}\right) = \ln\left(\frac{mK}{1+mK}\right) - \left(\frac{1+mK}{mK}\right)\beta_L S_s t \quad (5.25)$$

gde je m masa adsorbenta po jedinici zapremine rastvora (g/l), K (l/g) konstanta dobijena množenjem K_L i b (Langmirove konstante), β_L koeficijent prenosa mase kroz granični sloj, a S_s spoljna specifična površina čestice adsorbenta po jedinici zapremine čestice (1/m). Vrednost S_s je definisana sledećom jednačinom:

$$S_s = \frac{6m}{d_p \delta_p (1 - \epsilon_p)} \quad (5.26)$$

gde su d_p , δ_p i ϵ_p prečnik, gustina i poroznost čestica adsorbenta, respektivno.

Na osnovu nagiba i odsečka funkcionalne zavisnosti $\ln\left(\frac{C_t}{C_0} - \frac{1}{1+mK}\right)$ od t može se odrediti parametar β_L .

5.5 Adsorpciona ravnoteža

Adsorpcija supstance iz fluida na površinu poroznog čvrstog medijuma je specifičan termodinamički proces, pri kojem se dostiže ravnoteža, uz definisanu distribuciju supstance. U stanju dinamičke ravnoteže, brzina adsorpcije i desorpcije su izjednačene i koncentracije adsorbata u fluidu i na površini adsorbenta ostaju konstantne u vremenu. U okvirima teorije adsorpcionih procesa, adsorpciona ravnoteža i njen matematički opis su od izuzetnog značaja. Podaci o adsorpcionoj ravnoteži predstavljaju osnovu za ocenu mehanizma procesa adsorpcije i dizajn kontaktnih reaktora i adsorbera. U konkretnom sistemu adsorbat/adsorbent, ravnotežni parametri procesa neophodni su za procenu potencijala adsorbcije određenog polutanta iz vode, za selekciju adekvatnog adsorbenta, kao i za projektovanje šaržnog, protočnog ili adsorbera sa nasutim slojem. Položaj ravnoteže u određenom sistemu direktno zavisi od interakcije između adsorbata i adsorbenta, ali je takođe uslovljena i osobinama rastvora, kao što su temperatura, pH vrednost i prisustvo kompetitivnih formi [91].

Svako stanje adsorpcione ravnoteže jedinstveno je definisano ravnotežnom koncentracijom adsorbata u rastvoru (C_e), adsorbovanom količinom adsorbata na adsorbentu u stanju ravnoteže, (q_e) i temperaturom (T).

$$q_e = f(C_e, T) \quad (5.27)$$

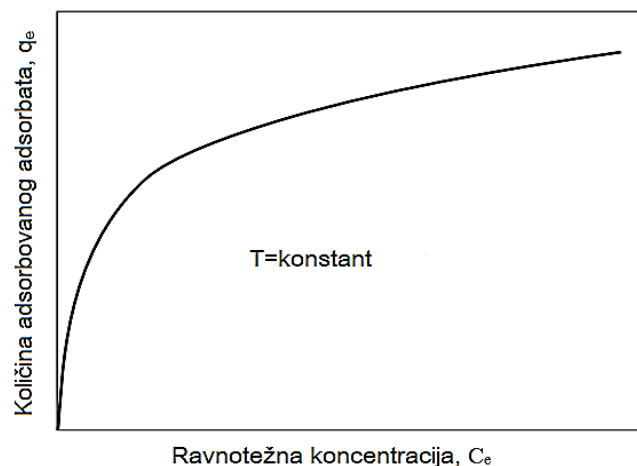
Uobičajena je praksa da se pri analizi adsorpcione ravnoteže, temperatura sistema održava konstantnom, i tada se ravnoteža opisuje adsorpcionim izotermama (Slika 5.5). Adsorpciona izoterma definiše distribuciju adsorbata pri ravnoteži, tj. zavisnost između količine adsorbovane supstance na adsorbentu, q_e (mg/g) i ravnotežne koncentracije u rastvoru, C_e (mg/l) koji je u kontaktu sa adsorbentom pri konstantnoj temperaturi:

$$q_e = f(C_e), T = \text{constant} \quad (5.28)$$

Količina adsorbovane supstance iz rastvora po jedinici mase adsorbenta, izračunava se po jednačini:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m_{ads}} \cdot V \quad (5.29)$$

gde je q_e ravnotežni adsorpcioni kapacitet supstance (mg/g), C_0 i C_e inicijalna i ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru, respektivno (mg/l), V - zapremina rastvora (ml) i m_{ads} - masa adsorbenta (g).



Slika 5.5. Adsorpciona izoterma

5.5.1 Ravnotežni modeli adsorpcije

Najpoznatije izoterme koje se koriste za opisivanje adsorpcionih sistema su Langmirova (*Langmuir*), Frojndlihovala (*Freundlich*), Temkinova (*Temkin*), Brunauer-Emmett-Telerovala (BET) i Dubinin-Raduškevičeva (*Dubinin-Radushkevich*) izoterma (Tabela 5.3). Prve tri su uveliko zastupljene u interpretaciji fizičke i hemijske adsorpcije, dok se BET i Dubinin-Raduškevičeva izoterma uglavnom koriste pri opisivanju adsorpcije gasova i para na poroznim ugljeničnim materijalima. Parametri dobijeni iz različitih modela adsorpcionih izoterma pružaju značajne informacije o adsorpcionim mehanizmima, svojstvima površine i afinitetima adsorbenta [81,91].

U literaturi su prisutni još neki ravnotežni modeli za opisivanje adsorpcije jona teških metala kao što su: Flori-Haginsov model (*Flory-Huggins*), Redlich-Petersonov model (*Redlich-Peterson*), Totov model (*Toth*) i Sipsov model (*Sips*). Navedeni modeli su primenjivi samo u specifičnim uslovima adsorpcije i imaju značajna ograničenja [91].

Tabela 5.3. Ravnotežni modeli adsorpcije

Model	Jednačina	Linearni oblik	Parametri
Langmirov model	$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{C_e}{q_{max}}$	K_L, q_{max}
Frojndlihov model	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$	$K_f, \frac{1}{n}$
Temkinov model	$q_e = B \ln(A_T C_e)$	$q_e = B \ln A_T + B \ln C_e$	A_T, B
Dubinin-Raduškevičov model	$q_e = q_{DR} \exp(-K_{DR} \epsilon^2)$	$\ln q_e = \ln q_{DR} - K_{DR} \epsilon^2$	q_{DR}, K_{DR}

5.5.1.1 Langmirova adsorpciona izoterma

Irvin Langmir je 1916. godine prvi postavio temelje analize ravnotežnih adsorpcionih procesa, tako da su kasnije na osnovu njegovih hipoteza i saznanja kreirane i mnoge druge teorije u oblasti sorpcionih fenomena. Langmirova adsorpciona izoterma je prvobitno izvedena za

opisivanje adsorpcije gasova na čvrstim površinama, a kasnije je našla veliku primenu i za adsorpciju iz tečnih rastvora na čvrstim adsorbentima. Langmirova izoterma, u većini slučajeva, dobro opisuje hemisorpciju [92]. Zasniva na sledećim pretpostavkama:

- Površina na kojoj dolazi do adsorpcije energetski je homogena, odnosno, promena slobodne Gibsove energije tokom adsorpcije na svakom aktivnom centru je jednaka.
- Nema lateralnih interakcija između adsorbovanih čestica, što znači da promena slobodne Gibsove energije tokom adsorpcije ne zavisi od stepena pokrivenosti.
- Pri visokim koncentracijama adsorbata u rastvoru dolazi do zasićenja površine, i adsorpcija se okončava formiranjem monosloja adsorbovanih čestica.
- Adsorpcija je reverzibilna, odnosno uspostavlja se ravnoteža između adsorbovanih čestica i čestica zaostalih u rastvoru [92].

Langmirov adsorpcioni model predstavljen je sledećom jednačinom [91]:

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5.30)$$

Linearizacijom izraza, dobija se oblik:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (5.31)$$

gde je: C_e (mg/l) ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru, q_e (mg/g) ravnotežni adsorpcioni kapacitet za dati adsorbat, K_L (l/mg) Langmirova ravnotežna konstanta, q_{max} (mg/g) teorijski monoslojni saturacioni kapacitet. Grafički prikaz C_e/q_e u funkciji C_e daje pravolinijsku zavisnost sa nagibom i presekom ordinate. Jednu od najznačajnijih karakteristika Langmirove adsorpcione izoterme predstavlja bezdimenziona konstanta nazvana separacioni faktor (R_L , u literaturi se još naziva i ravnotežni parametar) koji je definisan:

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (5.32)$$

Vrednost konstante R_L određuje oblik izoterme. Na osnovu njene vrednosti izoterma može biti nefavorizovana ($R_L > 1$), linearna ($R_L = 1$), favorizovana ($0 < R_L < 1$) ili ireverzibilna ($R_L = 0$).

Zbog veoma uprošćenog pristupa na kome se zasniva prikazan model, ne mogu se svi eksperimentalni rezultati modelovati na ovaj način. Odstupanja se javljaju kada čvrste površine sadrže strukturne nepravilnosti, pa takva mesta sadrže višak energije i na njima je olakšana adsorpcija. Takođe, u modelu je idealizovano da između adsorbovanih čestica nema nikakvih interakcija. Kada su interakcije između adsorbata znatne, Langmirova adsorpciona izoterma važi samo pri malim stepenima pokrivenosti, tj. kada su adsorbovane čestice dovoljno daleko jedna od druge da se njihove međusobne interakcije mogu zanemariti. Usled navedenih nedostataka, drugi adsorpcioni modeli težili su da otklone nedostatke u neslaganju očekivanih i dobijenih eksperimentalnih rezultata [92].

5.5.1.2 Frojndliхова adsorpciona izoterma

Frojndliхова adsorpciona izoterma primenjuje se za analizu adsorpcije na energetski heterogenim površinama sa interakcijom između adsorbovanih čestica; toplota adsorpcije zavisi od stepena pokrivenosti površine adsorbenta adsorbatom. Primena Frojndliховog modela ukazuje na činjenicu da se adsorpciona energija smanjuje popunjavanjem aktivnih centara adsorbenta [91].

Frojndliхова izoterma definisana je sledećom jednačinom [91]:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (5.33)$$

Linearni oblik jednačine 2.31 može da se predstavi na sledeći način:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5.34)$$

gde je: K_f (mg/g) Frojndlihova konstanta, a n (g/l) Frojndlihov koeficijent koji pokazuje koliko je adsorpcija favorizovana. Linearizovani grafički prikaz $\log q_e$ u funkciji $\log c_e$ daje vrednosti konstante K_f i koeficijenta $1/n$.

Koeficijent n je uvek veći od 1, pa se vrednost $1/n$, kreće u opsegu od 0 do 1. Kada je $1/n$ blizu 0 očekuje se da je površina adsorbenta heterogenija, dok u slučaju kada je $1/n = 1$ adsorpcija je linearna i adsorbent karakterišu adsorpcioni centri čija je energija jednaka. Situacija kada je $1/n < 1$ ukazuje na Langmirov adsorpcioni model, dok u slučaju kada je $1/n > 1$, može se zaključiti da se radi o kooperativnoj adsorpciji. Kada su vrednosti $1/n > 1$ i imaju visoke vrednosti adsorbent čine adsorpcioni centri sa visokom energijom i adsorpcija je veća pri nižim koncentracijama. Nedostatak Frojndlihovog adsorpcionog modela je što jednačina ne predviđa postojanje maksimuma. Sa druge strane, eksperimentalno je dokazano da adsorbovana količina adsorbata ne raste neograničeno sa porastom koncentracije adsorbata u rastvoru [91].

5.5.1.3 Temkinova adsorpciona izoterma

Temkin je 1941. godine zaključio da osnovni razlog za odstupanja eksperimentalno dobijenih rezultata od predviđanih kod Langmirovog modela leži u neopravdanoj pretpostavci da je ukupna površina na kojoj se odvija adsorpcija homogena sa energetskog stanovišta, odnosno da je energija kojom se svaka čestica adsorbuje na površini jednaka u svakoj tački površine [93].

Temkinova izoterma se zasniva na sledećim pretpostavkama:

- Toplota adsorpcije svih molekula na površini adsorbenta se linearno smanjuje sa povećanjem stepena pokrivenosti.
- Adsorpciju karakteriše uniformna raspodela energije vezivanja molekula na površini adsorbenta.

Temkinova adsorpciona izoterma je predstavljena sledećom jednačinom [91]:

$$q_e = B \ln(A_T C_e) \quad (5.35)$$

$$B = \frac{RT}{b} \quad (5.36)$$

gde je: R (J/mol K) univerzalna gasna konstanta, T (K) temperatura, a B i A_T konstante Temkinove jednačine. Linearizacijom prethodne jednačine, dobija se linearizovani oblik:

$$q_e = B \ln A_T + B \ln C_e \quad (5.37)$$

Konstanta A_T i B se mogu odrediti sa grafika koji prikazuje funkcionalnu zavisnost q_e od $\ln C_e$.

5.5.1.4 Dubinin-Raduškevičeva adsorpciona izoterma

Dubinin-Raduškevičev model je empirijskog tipa i najbolje opisuje adsorpciju u mikroporama adsorbenta. Ovom adsorpcionom izotermom mogu se predviđati mehanizam i priroda adsorpcionog procesa na poroznim materijalima [91]. Dubinin-Raduškevičeva izoterma data je jednačinom [91]:

$$q_e = q_{DR} \exp(-K_{DR} \varepsilon^2) \quad (5.38)$$

gde je: q_e (mg/g) adsorpcioni kapacitet, q_{DR} (mg/g) maksimalni adsorpcioni kapacitet, a K_{DR} (mol^2/J^2) koeficijent aktivnosti koji je u vezi sa srednjom slobodnom energijom adsorpcije E (J/mol) i ε Polanyiev potencijal (J/mol). Nakon linearizacije jednačine 5.38, Dubinin Raduškevičeva jednačina dobija sledeći oblik:

$$\ln q_e = \ln q_{DR} - K_{DR} \varepsilon^2 \quad (5.39)$$

pri čemu je:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (5.40)$$

gde je: ε je Polanjičev potencijal (J/mol), R - univerzalna gasna konstanta (8.314 J/mol K), T - apsolutna temperatura (K) i C_e - ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru (mg/l). Dijagram zavisnosti $\ln(q_e)$ sa ε^2 predstavlja pravu liniju, pa se iz nagiba određuje parameter K_{DR} , a iz odsečka q_{DR} .

Dubinjin-Raduškevičeva adsorpciona izoterma se obično upotrebljava za određivanje tipa adsorpcije (fizička ili hemijska) pomoću slobodne energije koja je definisana kao promena energije potrebne za oslobađanje i transport molekula s aktivnog centra, na kome se trenutno nalazi, na beskonačnu udaljenost u rastvoru. Količina slobodne energije može se izračunati prema jednačini:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2K_{DR}}} \quad (5.41)$$

Ukoliko je vrednost slobodne energije, E , manja od 8 kJ/mol tada se smatra da u sistemu prevladava fizička adsorpcija, dok se hemisorpcija odvija ukoliko se vrednosti slobodne energije kreću između 8 i 16 kJ/mol ili čak iznad ovih vrednosti. Za vrednosti veće od 16 kJ/mol adsorpcija se pretežno odvija na unutrašnjoj površini, difuzijom jona u pore adsorbenta [94].

5.6 Termodinamika adsorpcije

Osnovnu problematiku termodinamike predstavljaju ravnotežna stanja, i u tom domenu razvijeni su kriterijumi koji se odnose na uslove spontanog postizanja ravnotežnog stanja tokom procesa adsorpcije.

5.6.1 Vant-Hofova jednačina i Gibsova slobodna energija

Za određivanje spontanosti nekog tehničko-tehnološkog procesa, prirode reakcije i tipa adsorpcije moraju se poznavati osnovne termodinamičke veličine: promena Gibsove slobodne energije (ΔG), promena entalpije (ΔH) i promena entropije (ΔS) [95,96].

Promena standardne Gibsove slobodne energije (ΔG) je indikator spontanosti hemijske reakcije. Odnos između promene ove energije i temperature T , kao i Langmirove ravnotežne konstante K_L , dat je Vant-Hofovom jednačinom. Za proces adsorpcije u ravnoteži, relacija ima sledeći oblik:

$$\Delta G = \Delta G - RT \ln K_L \quad (5.42)$$

Ako, je u ravnotežnom stanju promena slobodne energije (ΔG) jednaka 0, jednačina 5.42 ima sledeći oblik:

$$\Delta G = -RT \ln b \quad (5.43)$$

gde je: ΔG promena Gibsove slobodne energije (J), R univerzalna gasna konstanta (8,314 J/mol K), T apsolutna temperatura (K), K_L je ravnotežna konstanta i izračunava se iz Langmirove adsorpcione izoterme na različitim temperaturama.

Kada su vrednosti ΔG negativne, adsorpcija je spontan proces. Vrednosti ΔG do -20 kJ/mol ukazuju na fizičku adsorpciju, dok ΔG manje od -40 kJ/mol na hemisorpciju. Za vrednosti između -20 i -40 kJ/mol na površini adsorbenta dolazi do odvijanja obe adsorpcije.

Konstanta ravnoteže može da se izrazi kao promena entalpije adsorpcije u funkciji temperature:

$$\ln K_L = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (5.44)$$

Promene standardne entalpije (ΔH) i entropije (ΔS) nekog procesa se takođe mogu odrediti primenom Vant Hofove jednačine:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5.45)$$

Kada su vrednosti $\Delta H < 0$, adsorpcioni proces je egzoterman prirodu i sa povećanjem temperature smanjuje se ravnotežna konstanta adsorpcije. Kada je $\Delta H > 0$, adsorpcioni proces je endoterman, što utiče na povećanje ravnotežne konstante sa povećanjem temperature [97].

Pozitivne vrednosti ΔS ukazuju na povećanje neuređenosti na granici faza između adsorbata i površine adsorbenta. Pozitivne vrednosti ΔS su moguće i ako adsorbat disocira pri adsorpciji i/ili ako zadržava visoku pokretljivost na površini.

Kao i kod prethodnih modela, vrednosti ΔH i ΔS za proces adsorpcije određuju se iz nagiba i odsečka zavisnosti $\ln K$ od $1/T$.

5.6.2 Arenijusova energija aktivacije

Arenijus je pretpostavio da u svakom hemijskom sistemu čestice moraju da poseduju minimum energije kako bi reagovali. Ta energija primarno potiče od kinetičke energije čestica koje se sudaraju. Da bi reagovale, čestice moraju imati ukupnu kinetičku energiju veću od nekog neophodnog minimuma. Taj minimum energije naziva se energija aktivacije. Zavisnost brzine hemisorpcije od temperature se u većini slučajeva može prikazati Arenijusovom jednačinom. Prema Arenijusovoj jednačini, konstanta k_2 iz kinetičkog modela pseudo-drugog reda, za adsorpciju jona teških metala izražena je kao funkcija temperature [98]:

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5.46)$$

gde je E_a Arenijusova energija aktivacije (kJ/mol), A Arenijusov faktor, R univerzalna gasna konstantna (8,314 J/mol K) i T temperatura rastvora (K). Kao i kod prethodnih modela, vrednost E_a za proces adsorpcije određuje se iz nagiba i odsečka zavisnosti $\ln k_2$ od $1/T$. Vrednosti energije aktivacije ukazuju na tip adsorpcije. Fizisorpcija obično ima energiju aktivacije u opsegu od 5-40 kJ/mol, dok veće vrednosti energije aktivacije (40-800 kJ/mol) sugerišu hemisorpciju [99].

5.7 Dinamika adsorpcionih procesa

Brzina adsorpcije na nasutom (fiksnoj) sloju adsorbenta može da se opiše na dva načina. Prvi koncept je zona prenosa mase u adsorpcionoj koloni u kome se otpor procesu adsorpcije izražava količinom neupotrebljenog sloja adsorbenta. Drugi način opisivanja kontinualnog procesa je preko koncepta krive proboja [81]. Vreme pojave proboja i oblik krive proboja su veoma važne karakteristike za određivanje operativnog toka i dinamičkog odziva kolone sa punjenjem kod procesa adsorpcije. Oblik krive (karakteristična S kriva), u principu, zavisi od kapaciteta kolone, imajući u vidu koncentraciju početnog rastvora i protok. Kriva prikazuje način adsorbovanja i obično se izražava u obliku normalizovane koncentracije, definisane kao odnos koncentracije adsorbata u efluentu i ulazne koncentracije (C/C_0) u funkciji vremena ili zapremine efluenta (V_{ef}) za definisanu visinu kolone [100].

Uspešno projektovanje adsorpcije u koloni zahteva predviđanje profila koncentracija – vreme ili krive proboja efluenta, pod određenim specifičnim operativnim uslovima [101]. Razvijanje modela kojim bi se precizno opisao proces u koloni je zahtevan zadatak. Dok se koncentracija adsorbata kreće kroz kolonu, proces se ne odigrava homogeno u celom profilu nasutog sloja. Fundamentalne jednačine transporta za modelovanje kolone su po prirodi diferencijalne i obično za rešavanje zahtevaju složene matematičke metode. Takvo numeričko rešenje obično nije teško, ali često ne fituje dobro eksperimentalne rezultate. Neka rešenja za veoma

ograničene slučajeve su publikovana, i generalno, kompletna analitička rešenja različitih modela baziraju se na diferencijalnim jednačinama. Iz tog razloga razvijeni su različiti jednostavniji matematički modeli za predikciju ponašanja sistema u koloni. Neki od takvih modela su Adams-Bohartov (*Adams–Bohart*), Tomasov (*Thomas*), Klarkov (*Clark*), Jun-Nelsonov (*Yoon, Nelson*) model.

5.8 Faktori koji utiču na efikasnost procesa adsorpcije

Pri studiju adsorpcije kao tehnološke operacije potrebno je odgovoriti na dva osnovna pitanja: koliko se adsorbata može ukloniti po jedinici težine adsorbenta za postojeće radne uslove, i koliko dugo traje proces adsorpcije te količine [80]. U toku projektovanja tehnološke operacije adsorpcije neophodno je odrediti sve faktore koji utiču na efikasnost uklanjanja ciljanih polutanata. Za praktično orijentisan proces to podrazumeva poznavanje osnovnih **karakteristika adsorbenta** (fizičke osobine, hemijske osobine, sposobnost regeneracije), **adsorbata** (molekulska masa i struktura, jonski radius, hidratizirani jonski radius, elektronegativnost, oksidaciono stanje, proizvod rastvorljivosti, polarnost) i **procesnih parametara same operacije** (osobine rastvora, brzina mešanja, vreme kontakta, masa adsorbenta) [80].

5.8.1 Karakteristike adsorbenta

Najvažnije **fizičke osobine adsorbenta** uključuju specifičnu površinu, dimenzije i raspored pora [102].

S obzirom na to da je adsorpcija površinski fenomen, *specifična površina* je ključni parametar adsorbenta. Komercijalni adsorbenti su izrazito porozni medijumi čija se specifična površina kreće u opsegu od 10^2 do 10^3 m²/g. Tako veliku specifičnu površinu obezbeđuje visoko razvijana poroznost sa velikom unutrašnjom površinom zidova pora. Nasuprot tome, tipična vrednost spoljašnje površine je ispod 1 m²/g, i iz tog razloga nema veliki značaj. Na primer, spoljašnja površina praškastih aktivnih ugljeva, čije čestice imaju gustinu od 0,6 g/cm³ i prečnik od 0,02 mm iznosi svega 0,25 m²/g.

Dimenzije i raspored pora su izrazito važan parameter za adsorpciju na poroznim adsorbentima. Naime, ukoliko su dimenzije većine pora manje od dimenzija samog molekula adsorbata, fizički nije moguće da se molekul veže u porama adsorbenta.

Hemijske osobine adsorbenta određuju funkcionalne grupe koje su prisutne na površini, uslovljavajući njenu polarnost i energetski potencijal [80]. Stoga je od presudnog značaja da adsorbent osim odgovarajućih preduslova teksture ispunjava i uslov hemijski reaktivne površine bogate funkcionalnim grupama [103].

Sposobnost regeneracije adsorbenta bitna je kako sa ekološkog tako i sa ekonomskog aspekta. Ako se adsorbentovani joni metala lako i efikasno uklanjaju sa iskorišćenog adsorbenta onda je adsorbent bezbedan za odlaganje i može se koristiti u novom ciklusu procesa adsorpcije.

5.8.2 Karakteristike adsorbata

Osobine adsorbata koje značajno utiču na adsorpciju su: rastvorljivost, struktura molekula, polarnost. Hidrofilne supstance manje su sklone adsorpciji na čvrstoj površini od hidrofobnih. Veličina molekula, dužina i razgranatost lanca značajno utiču na mogućnost kretanja kroz pore adsorbenta, a time i na efikasnost adsorpcije. Polarnost adsorbata na različite načine definiše adsorpciju, u zavisnosti od prirode funkcionalnih grupa u polarnom delu molekula. Prisustvo hidroksidne, sulfo i amino grupe smanjuje adsorpcioni kapacitet. Prisustvo nitro grupe povećava adsorpcioni kapacitet, dok karbonilna grupa i halogeni elementi mogu da utiču različito, što je

uslovljeno tipom jedinjenja koje grade [80]. Sa druge strane najznačajniji faktori koji utiču na adsorpciju jona metala su: elektronegativnost jona (sa porastom elektronegativnosti jača interakcija između jona i funkcionalnih grupa), naelektrisanje (sa porastom naelektrisanja raste i afinitet adsorbenta prema jonu), hidratisani jonski radijus (adsorpciji kapacitet raste sa smanjenjem hidratisanog jonskog radijusa), konstanta hidrolize (što je konstanta hidrolize veća adsorpcija je bolja), proizvod rastvorljivost (taloženje teško rastvornih jedinjenja sa drugim jonima koji su prisutni u vodi) [51].

5.8.3 Procesni parametri koji utiču na adsorpciju

Najvažnije **osobine rastvora** koje su bitne za adsorpciju su: pH vrednost, temperatura i početna koncentracija polutanta.

pH vrednost može različito da utiče uslovljeno prirodom i adsorbenta i adsorbata. pH vrednost može da ima veći uticaj u laboratorijskim testovima nego u industrijskom postrojenju, gde je količina rastvora veća [80]. Parametar utiče na površinsko naelektrisanje adsorbenta, stepen jonizacije adsorbata u rastvoru i disocijaciju funkcionalnih grupa na aktivnim mestima adsorbenta [104]. Važno je da adsorbenti imaju najveću efikasnost separacije u neutralnoj ili blizu neutralne sredine, s obzirom na to da podešavanje pH vrednosti u procesnim sistemima nije ekonomična opcija jer zahteva dodatnu potrošnju velikih količina kiselina i baza.

Temperatura ima višestruki uticaj. Povećanje temperature obično ubrzava proces adsorpcije intenzivirajući difuziju. Takođe, temperatura utiče i na rastvorljivost adsorbata u rastvoru, što je od značaja za prenos mase [80]. U nekim slučajevima dolazi do pada kapaciteta adsorpcije sa porastom temperature rastvora, što se javlja kao posledica veće rastvorljivost adsorbata i slabljenja interakcije između adsorbata i adsorbenta [105].

U većini slučajeva, pri niskim *koncentracijama pulutanata* adsorpcija je intenzivna i ravnoteža se brzo uspostavlja. Pri konstantnoj masi adsorbenta, kapacitet adsorpcije raste sa porastom početne koncentracije adsorbata, međutim, vremenom opada efikasnost separacije usled agregacije polutanata i zasićenja aktivnih mesta na površini adsorbenta. Pri malim koncentracijama adsorbata, efikasnost adsorpcije je manje zavisna od inicijalne koncentracije. Pri višim koncentracijama, broj slobodnih aktivnih mesta vremenom se brže smanjuje, pa kapacitet adsorpcije više zavisi od početne koncentracije [23].

Mešanje je važana parametar u procesu adsorpcije, jer utiče na raspodelu adsorbata u masi rastvarača kao i na formiranje graničnog sloja. Stepent agitacije utiče na procenat uklonjenog adsorbata, tako što redukuje otpornost graničnog sloja i povećava mobilnost sistema [106].

Adsorpcija je proces koji direktno zavisi od **kontaktnog vremena** adsorbenta i adsorbata, i za efikasnu primenu nekog medijuma neophodno je odrediti optimalno vreme trajanja procesa. To je od ključnog značaja pri projektovanju kontaktnog protočnog reaktora i kolona sa nasutim slojem, kako sa strane optimizacije procesa, tako i sa ekonomskog aspekta [106].

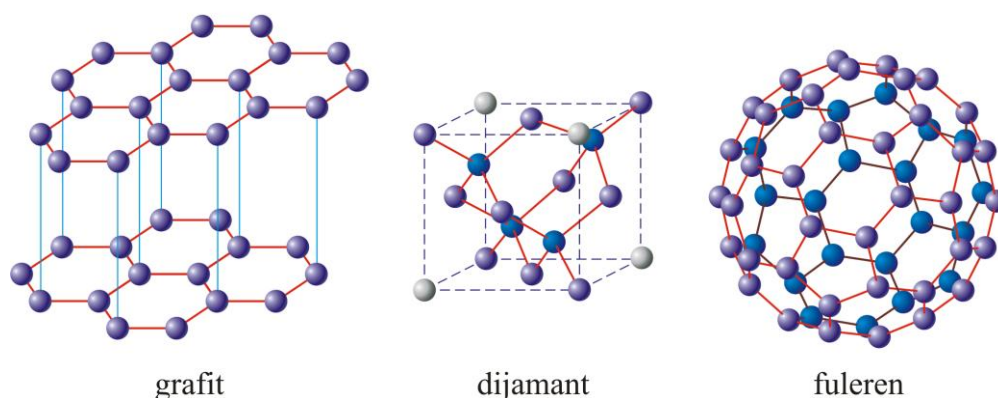
U većini slučajeva, kapacitet adsorpcije raste sa porastom **mase adsorbenta** jer se time povećava aktivna površina i broj aktivnih centara. Međutim, prekormerno doziranje adsorbenta može dovesti do preklapanja ili agregacije adsorpcionih mesta, i rezultirati smanjenjem ukupne aktivne površine i povećanjem trajanja difuzionog procesa. U tom slučaju smanjuje se kapacitet adsorpcionog procesa. Vreme potrebno za dostizanje ravnoteže smanjuje se sa porastom mase adsorbenta [107].

6 ADSORBENTI U TRETMANU OTPADNIH VODA

Adsorbenti koji se koriste u tretmanima voda mogu biti prirodnog porekla ili proizvedeni industrijskim i/ili aktivacionim procesom. U tipične prirodne adsorbente spadaju mineralne gline, prirodni zeoliti, različiti oksidi i biopolimeri. Industrijski proizvedeni adsorbenti mogu se klasifikovati u četiri osnovne kategorije: ugljenični, polimerni, oksidni i zeolitska molekulska sita. Aktivni ugljevi dobijeni od ugljeničnih materijala hemijskom ili gasnom aktivacijom predstavljaju najšire primenjivane adsorbente u tretmanima voda. Proizvode se u uslovima stroge kontrole kvaliteta, imaju skoro uniformne karakteristike po čitavoj zapremini i iz tog razloga ispoljavaju najveće adsorpcione kapacitete. Sa druge strane, najčešće su vrlo skupi, i u najvećoj meri neprihvatljivi za tretmane otpadnih tokova. Poslednjih decenija, fokus istraživanja i razvoja usmeren je ka sintezi alternativnih *low-cost* aktivnih ugljeva (LCAs) iz nusprodukata različitih tipova proizvodnje i otpada organskog porekla. Adsorpcioni kapaciteti su često znatno niži i karakteristike značajnije variraju. Usled niske cene, postoji značajan interes usmeren ka njihovoj proizvodnji, ali u većini slučajeva primena im je ograničena na vrlo specifične aplikacije i ne postoji dovoljno informacija o njihovoj generalnoj upotrebi niti finalnoj proceni. U tretmanu pijaćih voda, primena alternativnih adsorbenata je u velikoj meri ograničena, s obzirom na to da procesi moraju ispunjavati visoke standarde kvaliteta i biti sertifikovani. Iz tog razloga istraživanja u ovoj oblasti sve više dobijaju na značaju.

6.1 Aktivni ugalj

Aktivni ugalj predstavlja mikrokristalan materijal koji se dobija iz prirodnih sirovina bogatih ugljenikom, različitim procesima aktivacije. U prirodi, atomi ugljenika mogu imati različit prostorni raspored, to jest, ugljenik se pojavljuje u vidu tri alotropske modifikacije: grafit, dijamant i fuleren (Slika 6.1). Struktura fulerena otkrivena je 1996. godine i sadrži 60 atoma ugljenika.



Slika 6.1. Alotropske modifikacije ugljenika [108]

Adsorpcioni potencijali materijala bogatih ugljenikom poznati su milenijumima unazad, ali tek početkom XX veka njihove separacione performanse su unapređene različitim aktivacionim procesima. Prvi zapisi o primeni aktivnih ugljeva, kao adsorbenata, sreću se kod starih Sumera i Egipćana, koji su koristili prah sagorelog drveta pri proizvodnji bronze i u medicinske svrhe. Primenu aktivnog uglja za prečišćavanje pijaće vode, sa ciljem prevencije širenja zaraznih bolesti, prvi put je preporučio Hipokrat 420. godine pre nove ere [109]. Kolumbo je na svojim čuvenim putovanjima u „Novi Svet“ koristio delimično nagorele bačve, koje su pijaćoj vodi

održavale svežinu dug vremenski period. U Češkoj je 1914. godine, aktivacijom piljevine drveta pomoću cink hlorida, proizveden prvi komercijalni aktivni ugalj pod komercijalnim nazivom „Karborafin“, čija je upotreba naročito dobila na značaju tokom I svetskog rata, kada se koristio u zaštitnim maskama protiv bojnih otrova. Implementacija aktivnih ugljeva u oblasti zaštite životne sredine pojavljuje se tek poslednjih decenija, inicirana nedostatkom pijaće vode i čistog vazduha [109]. Tehnologije proizvodnje aktivnih ugljeva u celom svetu su veoma čuvana poslovna tajna. Uvid u tehnološke parametre proizvodnje bilo kog proizvođača veoma je teško ili nemoguće dobiti. Literaturne reference vezane za aktivne ugljeve uglavnom se baziraju na informacijama vezanim za mogućnost primene sintetisanog medijuma i proizvođača.

Najčešće korišćene sirovine za proizvodnju aktivnih ugljeva su drvo, drveni ugalj, treset, lignit i lignitni ugalj, antracit i koks, bitumenski ugalj, kao i različiti rezidualni materijali, kokosova ljuska, piljevina i otpaci plastike. Za organske sirovine kao što su drvo, piljevina, treset ili kokosova ljuska preliminarna karbonizacija je neophodan proces, kako bi se celulozna struktura transformisala u ugljenični materijal. Selulozne strukture sadrže veliki broj kiseoničnih i vodoničnih funkcionalnih grupa, koje se mogu ukloniti različitim dehidratacionim agensima. Dehidratacija se najčešće izvodi na povišenoj temperaturi pod pirolitičkim uslovima, i na taj način se razara celulozna struktura a zaostaje ugljenični skelet. Opisan postupak naziva se hemijska aktivacija prekursora, i podrazumeva kombinaciju karbonizacije i aktivacionog procesa. Tipična dehidrataciona sredstva su cink hlorid i fosforna kiselina. Nakon hlađenja produkta, aktivacioni agens se ekstrahuje. Ekstrakcija često nije potpuna, rezidue aktivacionog agensa mogu zaostati u aktivnom uglju i isprati se tokom upotrebe. Taj momenat je posebno kritičan, za primenu aktivnog uglja u tretmanu pijaće vode. Osim toga, primena hemikalija tokom hemijske aktivacije zahteva skupo recikliranje. Iz svih navedenih razloga, često se za proizvodnju aktivnih ugljeva koristi i alternativni postupak koji se naziva mehanička, termička ili gasna aktivacija. Gasna aktivacija primenjuje se na ugljenikom bogate materijale, kao što su ugalj ili koks, koji primarno u svojoj strukturi imaju razvijenu određenu poroznost. Pri aktivaciji, ugljenični materijal se dovodi u kontakt sa strujom aktivacionog gasa (para, ugljen-dioksid, vazduh) koja se nalazi na povišenoj temperaturi (800-1000°C). Tokom aktivacije, aktivacioni gas reaguje sa čvrstim ugljenikom i formira gasovite produkte. Na taj način, zatvorene pore u sirovom materijalu se otvaraju, a male povećavaju. Tokom reakcije, dolazi do gubitka mase čvrstog medijuma. Pošto su razvijanje poroznosti i veličina specifične površine u pozitivnoj korelaciji sa sagorevanjem, potrebno je odrediti optimalan nivo aktivacije koji zavisi od materijala i često je u opsegu od 40 do 50% sagorevanja. Veći stepen sagorevanja dovodi do redukcije ukupne specifične površine, pošto se ne otvaraju nove pore, a deo postojećih zidova pora sagori. Produkti gasne aktivacije najčešće su u granulisanoj obliku. Različita distribucija granula može se dobiti mlevenjem ili prosejavanjem. Proces gasne aktivacije može se takođe primeniti i kao nastavak aktivacije hemijski aktiviranih aktivnih ugljeva.

Kao najcenjeniji i najčešće korišćeni adsorbent za prečišćavanje otpadnih i pijaćih voda, aktivni ugljevi se proizvodi u dve osnovne forme, kao granulirani aktivni ugljevi (GAC), sa veličinom granula u rasponu od 0,5 do 4 mm i kao praškasti (PAC), sa veličinom čestica < 40 μm. Tip aktivnog uglja koji će se primeniti u konkretnom slučaju zavisi od tipa reaktora: PAC se koriste u *slurry* reaktorima, a GAC u reaktorima sa nasutim slojem.

Aktivni ugljevi imaju širok raspon specifične površine koja se kreće od nekoliko stotina m²/g do više od hiljadu m²/g, zavisno od sirovine i aktivacionog procesa kojim su dobijeni. Sadrže razvijenu unutrašnju mikro- i mezoporoznu strukturu, kao i veliki broj različitih funkcionalnih grupa na površini [109].

Aktivni ugalj predstavlja adsorpcioni medijum koji svojom hemijski aktivnom i visoko poroznom površinom na vrlo efikasan i ekonomski isplativ način separiše iz vodenih rastvora širok spektar zagađujućih materija. Raznovrsne organske supstance aktivni ugljevi adsorbuju slabim intermolekulskim interakcijama (dipolnim privlačnim Van der Valsovim silama), naročito disperzionim silama. Privlačenja mogu biti nadjačana π - π interakcijama u slučaju aromatičnih adsorbata ili elektrostatičkim interakcijama između površinskih oksidnih grupa i jonskih specija. Visok stepen efikasnosti postiže se pri adsorpciji organskih i neorganskih jedinjenja, uklanjanju mikroorganizama i njihovih metabolita, redukciji tvrdoće, mutnoće, neprijatnog mirisa i ukusa vode. Poseban afinitet aktivni ugalj ima prema organskim mikropolutantima, pesticidima i bojama, katjonima teških metala, te su to primarni kontaminanti koji se uspešno uklanjaju različitim tipovima aktivnih ugljeva.

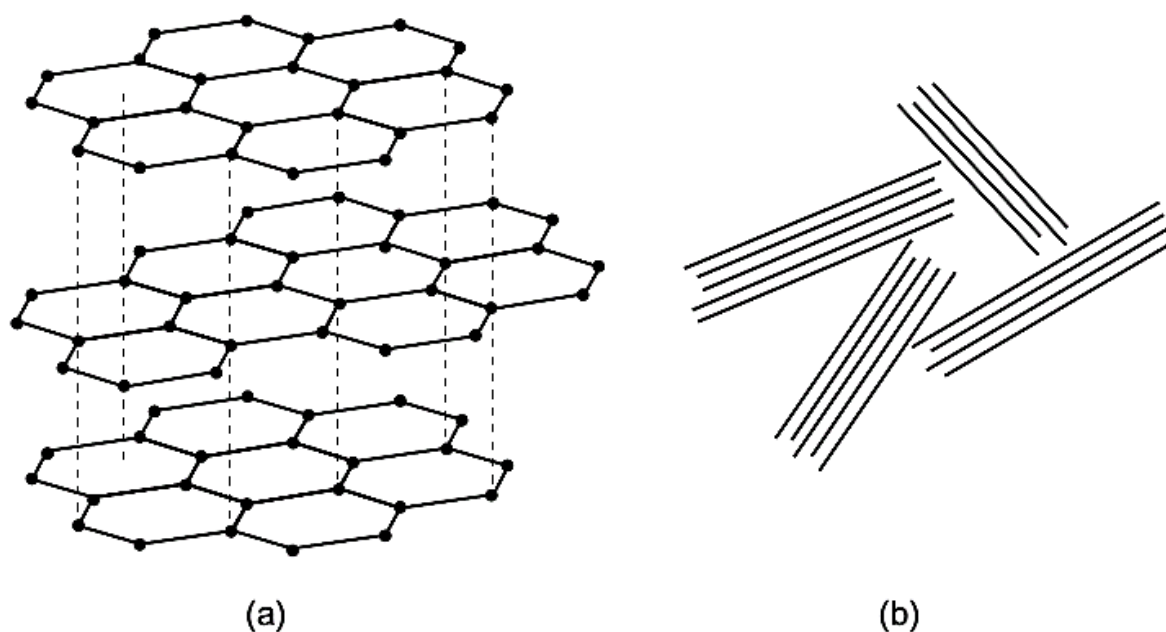
Osnovne karakteristike procesa adsorpcije na aktivnim ugljevima su:

- Efikasnost adsorpcije raste sa povećanjem specifične površine aktivnog uglja (sa povećanjem zapremine mikro i mezopora).
- Efikasnost adsorpcije raste sa povećanjem dimenzija hemijske specije adsorbata (molekula, atoma ili jona) sve dok veličina adsorbata ne blokira ulaze u pore na površini adsorbenta.
- U slučaju fizičke adsorpcije, efikasnost adsorpcije se smanjuje sa porastom temperature (egzoterman proces).
- Aromatična jedinjenja bolje se adsorbuju od alifatičnih, približno iste molekulske mase.
- Organski joni (fenoksidni anjon ili protonizovani amini) ne adsorbuju se istom jačinom kao odgovarajuće neutralne specije, zbog zavisnosti adsorpcije od pH vrednosti.
- U multikomponentnim sistemima, odigrava se tzv. kompetitivna adsorpcija, što rezultira smanjenjem efikasnosti adsorpcije pojedinih komponenata u odnosu na jednodokomponentne rastvore.
- Neorganski joni (npr. katjoni teških metala) mogu biti adsorbovani na površini adsorbenta interakcijom sa funkcionalnim grupama, ali u mnogo manjoj meri nego organske materije koje su adsorbovane disperzionim silama i hidrofobnim interakcijama [81].

Iskorišćeni aktivni ugalj obično se regeneriše nekim termičkim procesom. U većini slučajeva, aktivni ugalj se i reaktivira, analogno aktivacionom procesu. Reaktivacioni procesi rezultiraju gubitkom mase, usled sagorevanja. PAC se ne mogu reaktivirati, i iz tog razloga se koriste u jednostepenim procesima, gde se nakon upotrebe spaljuju ili odlažu.

6.1.1 Strukturne karakteristike aktivnog uglja

Mikrokristalna struktura aktivnih ugljeva nastaje tokom procesa karbonizacije. Elementarna analiza pokazuje da se, zavisno od prekursora, aktivni ugljevi sastoje od 50 - 90 % ugljenika, 0,5 - 5 % vodonika, 0,5 - 5 % azota, 0 - 1 % sumpora i 7 - 35 % kiseonika [110]. Osnovni kostur medijuma čine kristali sa izraženom distribucijom grafitne strukture (Slika 6.2), odnosno, slojevi kondenzovanih heksagonalnih ugljenikovih prstenova - grafenski slojevi, slični kao u strukturi grafita [111]. U grafitu, atomi ugljenika su raspoređeni u slojevima i međusobno povezani kovalentnim vezama (sp^2 hibridizacija). U strukturi grafita prisutni su delokalizovani π - elektroni, sposobni da interaguju sa aromatičnim strukturama u molekulima adsorbata. Grafitni kristaliti u aktivnom uglju nasumično su orijentisani i povezani unakrsnim vezama ugljenika (carbon cross-links). Na taj način, mikropore se formiraju u kristalnim šupljinama i specifičnog su nepravilnog oblika. Često imaju i oblik uskih proreza.

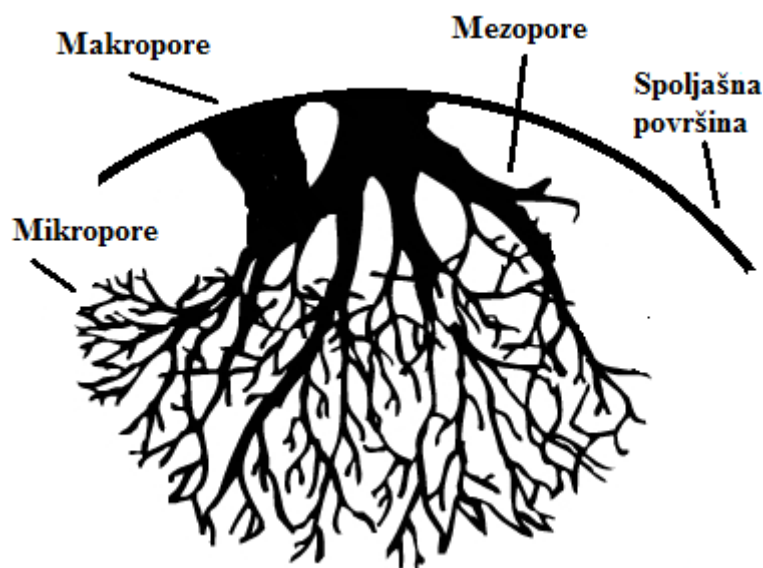


Slika 6.2. Strukturni elementi aktivnih ugljeva: (a) grafitna struktura, (b) kristali sa izraženom distribucijom grafitne strukture [81]

Tokom proizvodnje aktivnog uglja, procesom karbonizacije, na rubnim delovima grafenskih slojeva nastaju slobodni radikali i nesporeni elektroni koji trenutno reaguju sa kiseonikom, vodonikom, sumporom i azotom, formirajući karakteristične organske funkcionalne grupe. Na taj način nastaju alifatsko-aromske strukture koje u kombinaciji sa mikrokristalima stvaraju izuzetno heterogenu strukturu aktivnog uglja. Unutar mikrokristalne strukture prisutne su šupljine uslovljene nečistoćama u sirovini, kao i tehnologijom proizvodnje, dok veličina mikrokristala zavisi najviše od temperature karbonizacije [111].

Porozna struktura je osnovno fizičko svojstvo koje karakteriše aktivni ugalj. Aktivni ugalj sačinjen je od pora različitih dimenzija, koje su prema IUPAC-u (eng. International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) klasifikovane u tri glavne grupe: mikropore, mezopore i makropore (Slika 6.3). Navedena klasifikacija zasniva se na širini pora, koja predstavlja prečnik cilindrične pore, ili razmaku između nepravilnih pora [112].

Mikropore imaju efektivni prečnik manji od 2 nm. Adsorpcija u mikroporama se ostvaruje kroz čitavu zapreminu bez kapilarne kondenzacije. Usled preklapanja adsorpcionih sila suprotnih zidova mikropora, energija adsorpcije u mikroporama mnogo je veća od energije adsorpcije u mezoporama ili na neporoznoj površini. Mikropore mogu da zauzimaju nekad i oko 95 % specifične aktivne površine aktivnog uglja, sa zapreminom pora od 0,15 do 0,70 cm³/g [109].



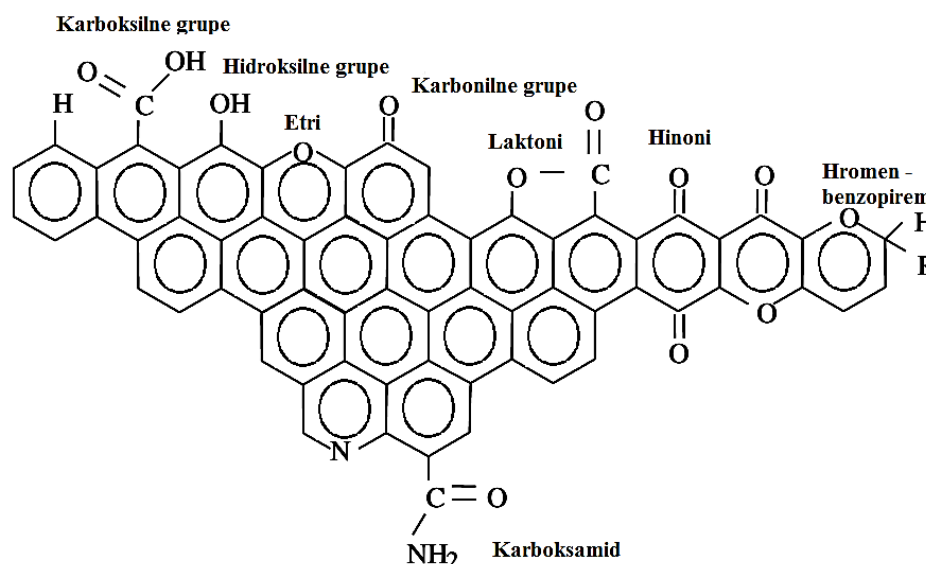
Slika 6.3. Unutrašnja struktura aktivnog uglja [113]

Mezopore, koje se nazivaju i prelazne pore, imaju efektivni prečnik od 2 do 50 nm, dok im se zapremine kreće u rasponu od 0,1 do 0,2 cm³/g. Površina mezopora u aktivnom uglju ne prelazi 5 % ukupne aktivne površine. Primenom specifičnih postupaka, moguće je sintetizovati aktivni uglj sa većom mezoporoznošću, pri čemu se tada postiže zapremina pora od 0,20 do 0,65 cm³/g i specifična površina čak do 200 m²/g. Za mezopore je karakteristična kapilarna kondenzacija i stvaranje meniskusa tečnog adsorbata. Osim toga, njihov doprinos adsorpciji je značajan, budući da služe kao transportni put adsorbata prema mikroporama [109].

Makropore u aktivnom uglju nisu od posebnog značaja za proces adsorpcije. Njihov doprinos adsorpciji je izrazito mali, i služe uglavnom kao transportni put prema mezo i mikroporama. Najveća specifična površina makropora u aktivnom uglju je 0,5 m²/g, zapremina pora od 0,2 do 0,4 cm³/g, dok je efektivni prečnik veći od 50 nm, često čak i u rasponu od 500 do 2000 nm [113].

6.1.2 Hemija površine aktivnog uglja

Struktura i oblik pora, odnosno veličina specifične površine, dominantni su parametri u slučaju fizičke adsorpcije nepolarnih organskih molekula. Pri adsorpciji neorganskih i polarnih organskih molekula, pored strukture pora od izuzetnog značaja je i hemijska priroda površine aktivnog uglja. Zbog delimično uređene aromatične strukture, defekti u strukturi predstavljaju aktivne centre površine materijala na kojima atomi ugljenika stupaju u reakciju sa različitim atomima prisutnim u okolini, najčešće sa kiseonikom i vodonikom. Takođe, u okolini su često prisutni i heteroatomi, P, Cl, N i S. Heteroatomi mogu da potiču od polaznog materijala i da su deo hemijske strukture usled neidealne karbonizacije, ili da se hemijski vežu za površinu tokom aktivacije ili prethodnog tretmana materijala [111]. Na taj način, površina aktivnog uglja postaje mesto reaktivnosti heteroatoma (kiseonika, azota, vodonika, sumpora, fosfora i drugih) i ugljenikovih atoma iz ivičnih aromatičnih prstenova, formirajući različite funkcionalne grupe (Slika 6.4 i 6.5).



Slika 6.4. Funkcionalne grupe na površini komercijalnog aktivnog uglja [111]

Na površini aktivnog uglja, najbrojnije i najznačajnije su tzv. oksidne grupe koje utiču kako na adsorpcijske karakteristike, tako i na sposobnost vlaženja, katalitička i električna svojstva. Priroda i količina grupa zavisi od prirode uglja, površine i načina formiranja (temperatura aktivacije, aktivacioni agens), ali se one mogu formirati i naknadnim tretiranjem materijala, najčešće različitim oksidacionim agensima kao što su kiseonik, vazduh, kiseline, vodonik peroksid i dr. Vezani kiseonik se sa površine aktivnog uglja može ukloniti samo kao oksid (CO , CO_2) i to na visokim temperaturama u vakuumu ili u inertoj atmosferi [111].

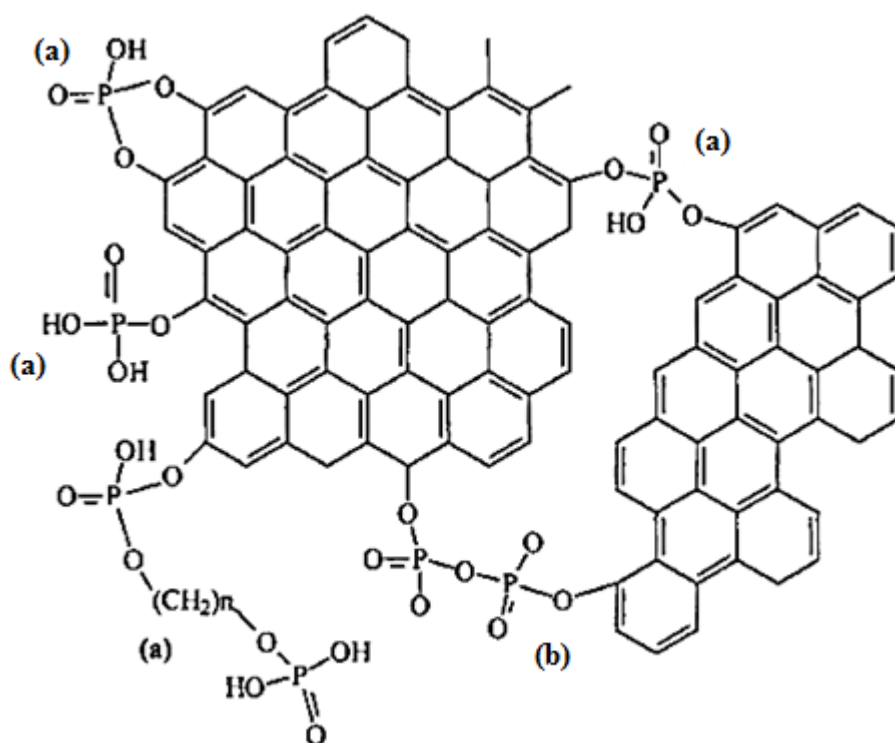
Na površini aktivnog uglja javljaju se tri različite vrste kiseoničnih funkcionalnih grupa: kisele, bazne i neutralne. Pretpostavka je da funkcionalne grupe koje potiču iz karboksilne kiseline, anhidrida karboksilne kiseline, laktone i fenola daju kiseli karakter površini aktivnog uglja [113]. Kiseonične funkcionalne grupe baznog karaktera manje su karakteristične, i nastaju kada se površina aktivnog uglja oslobodi funkcionalnih grupa sa kiseonikom termičkim tretiranjem (oko $1000\text{ }^\circ\text{C}$) u inertoj atmosferi, ohladi na sobnu temperaturu i dovede u kontakt sa gasovitim kiseonikom. Smatra se da bazni karakter površini aktivnog uglja daju ketonske i piroonske funkcionalne grupe [114]. Neutralne kiseonične funkcionalne grupe nastaju ireverzibilnom hemisorpcijom kiseonika na nezasićenim mestima površine aktivnog uglja. Mnogo su stabilnije od kiselih funkcionalnih grupa sa kiseonikom, budući da se veze raskidaju tek pri temperaturama od 500 do $600\text{ }^\circ\text{C}$, a potpuno se uklanjaju pri $950\text{ }^\circ\text{C}$ [113].

Na površini aktivnog uglja, funkcionalne grupe koje sadrže azot dominantno potiču iz sirovine, dok je vezivanje azota iz vazduha minimalno. Udeo prisustva azotnih funkcionalnih grupa može se povećati tretiranjem sirovine jedinjenjima bogatim azotom, najčešće amonijakom, ureom, melaminom, ili sintezom uglja iz sirovina koja ima visok sadržaj azota [111].

Funkcionalne grupe sa vodonikom prisutne su na površini aktivnog uglja kao deo karboksilnih ili laktonskih funkcionalnih grupa i u obliku molekula hemisorbirane vode. Hemijska veza uglja i vodonika je jaka i termički se raskida na temperaturama višim od $1200\text{ }^\circ\text{C}$ [111].

Sumpor je prisutan u strukturi aktivnog uglja u elementarnom obliku, ili u obliku neorganskih i organskih jedinjenja. Kompleksi ugljenika i sumpora vrlo su stabilni i ne uklanjaju se ni na temperaturama višim od $1100\text{ }^\circ\text{C}$, osim ako se ne deluje redukujućom atmosferom vodonika. Funkcionalne grupe sa sumporom pospešuju adsorpciju metala kao što su kadmijum, živa i olovo [111].

Fosfor je u strukturi aktivnog uglja prisutan u slobodnom obliku (alotropna modifikacija crvenog fosfora), i/ili kao hemijski vezan sa ugljenikom (direktno ili preko kiseonika). U strukturu se uvodi putem hemijske aktivacije sa jedinjenjima koji sadrže fosfor gde se transformiše u određenu funkcionalnu grupu. Karakteristične funkcionalne grupe sa fosforom su fosfogljenični estri i pirofosforna jedinjenja [111]. Fosforne funkcionalne grupe na površini adsorbenta su jako poželjne za adsorpciju teških metala. Naime, jedna fosforna funkcionalna grupa lako može da adsorbuje metalni jon iz vodenih rastvora, i navedene grupe lako oslobađaju vodonikove jone u kiseloj pH sredini, i tako se joni metala efikasno adsorbuju u širokom opsegu pH vrednosti.



Slika 6.5. Fosforne funkcionalne grupe na površini aktivnih ugljeva: (a) fosfogljenični estri (b) pirofosforna jedinjenja [111]

6.1.3 Površinsko naelektrisanje aktivnog uglja

Pri kontaktu adsorbenta sa tečnom fazom, usled disocijacije funkcionalnih grupa i adsorpciji molekula ili jona iz rastvora, površina adsorbenta postaje hidratizana i naelektrisana. Naelektrisanje na površini kompezuje se adsorpcijom suprotno naelektrisanih jona iz rastvora, i na međufaznoj površini čvrsto-tečno formira se dvostruki električni sloj. Karakteristike sloja definišu se određivanjem površinskog naelektrisanja i potencijala površine. Površinsko naelektrisanje površine, σ_o , može biti pozitivno, nulto i negativno. Pozitivno naelektrisanje predstavlja višak H^+ jona, a negativno naelektrisanje višak OH^- jona. Tačka nultog naelektrisanja, PZC (eng. point of zero charge, PZC), predstavlja pH vrednost rastvora pri kojoj je površinsko naelektrisanje jednako nuli. PZC se obično određuje metodom masene titracije [115].

6.2 Alternativni *low-cost* adsorbenti

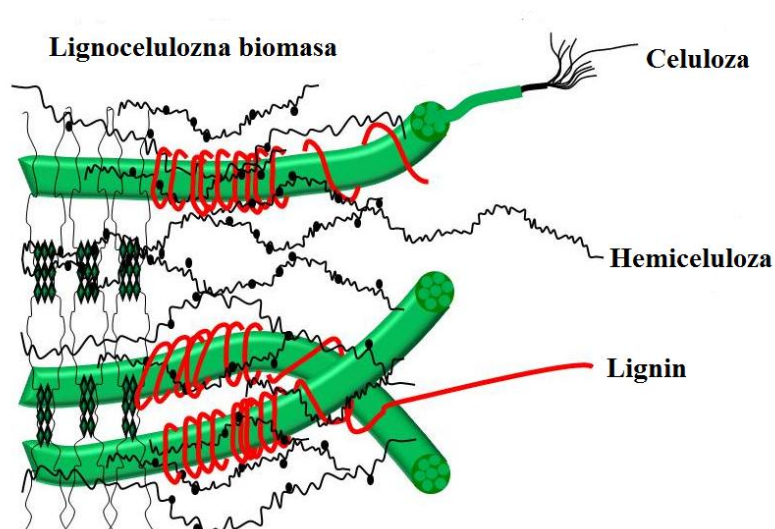
6.2.1 Prekursori za proizvodnju *low-cost* adsorbenata

Imajući u vidu odnos superiornosti i cene komercijalnih aktivnih ugljeva, u savremenoj naučno-istraživačkoj praksi akcentat se stavlja na dobijanje površinski aktivnih materijala iz novih, do sada neispitivanih organskih prekursora. Ideja o konverziji ekonomski isplativih i dostupnih otpadnih sirovina u medijume koji se efikasno koriste za separaciju određenih molekulskih i jonskih formi iz otpadnih voda, u okviru tehničko-tehnološkog postupka prečišćavanja, zahteva složen proces izbora, mehaničke obrade, termohemijske aktivacije i karakterizacije polazne sirovine.

Širok spektar lignocelulozne otpadne sirovine moguće je uspešno koristiti u procesu aktivacije, kao na primer: ljuske kokosa, badema, kestena, lešnika, kikirikija, oraha, pistaća, šišarke bora, trsku, koštice od masline, šljive, kajsije, breskve, višnje/trešnje, stabljike pamuka i dr.

S obzirom na to da gotovo svi biološki medijumi imaju određen afinitet prema katjonima metala, ali i različitim organskim polutantima, vrste biomase koje potencijalno mogu da se koriste za adsorpciju su veoma brojne. Biološki materijali ili mikroorganizmi (bakterije, gljive i alge) koje se koriste kao sorbenti u izvornom obliku, bez ili sa neznatnom modifikacijom (npr. ksantovanje), nazivaju se biosorbenti, a sam proces biosorpcija. U literaturi su prisutne mnoge studije fokusirane na primenu različitih biosorbenata (bez karbonizacije) u oblasti separacije teških metala iz akvatičnih sistema: limunova trava [116], pirinač [117], gljive [97,118,119], kora grejpfruta [96,120], alge [105,121,122], piljevina od drva [123,124], kukuruzna svila [125], kore od manga [126], morski sunderi [127], šumski otpad [23], crveni mulj [128], ljuska od jajeta [129], ljuska indijskog oraha [61] i drugo.

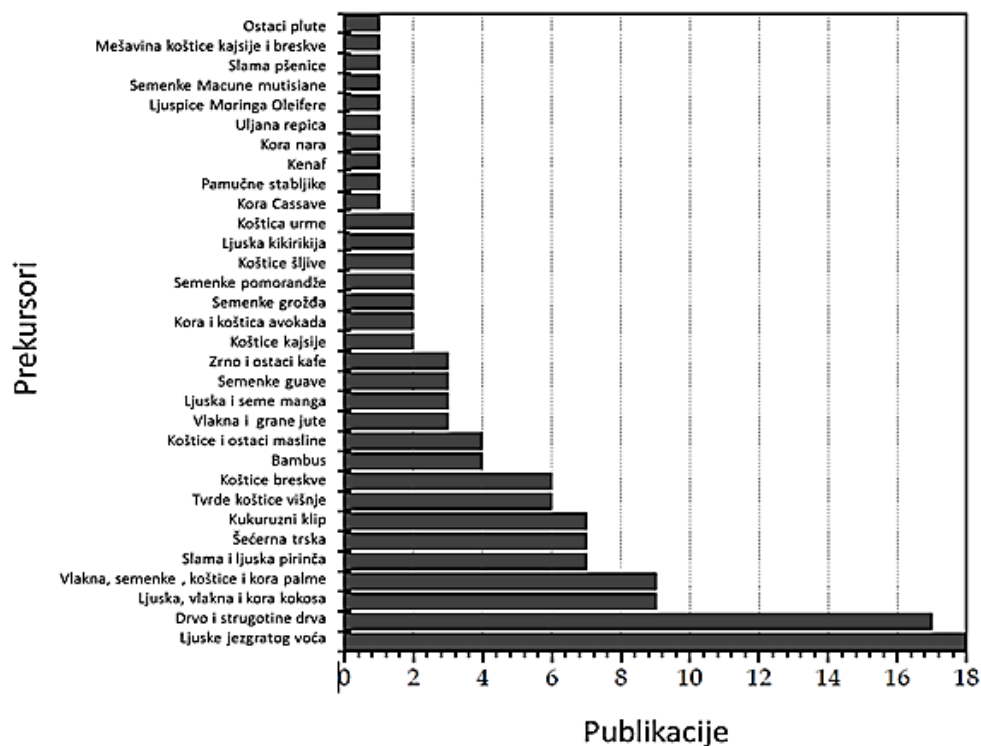
Otpadna lignocelulozna biomasa klasifikuje se u nekoliko grupa: poljoprivredne rezidue, industrijski nusproizvodi, šumski ostaci i čvrst komunalni otpad. Činjenica da velika količina lignoceluloznog otpadnog materijala potiče iz poljoprivredne proizvodnje ili industrije, otvara se mogućnost proizvodnje alternativnih adsorbenata u velikim količinama. Lignocelulozni materijali se sastoje od celuloze (40 - 50%), hemiceluloze (25 - 35%) i lignina (15 - 20%) (Slika 6.6). Zanimljivo im je sadržaj proteina. Kompleksna struktura lignocelulozne biomase predstavlja osnovu potencijala primene navedenih sirovina za sintezu efikasnih adsorpcionih medijuma. Do sada je istraženo više modula primene lignoceluloze biomase u tretmanu otpadnih voda. Prva mogućnost jeste korišćenje sirovih materijala bez ikakvih dodatnih tretmana. Iako ovo rešenje u najvećoj meri redukuje investicione, operativne i ukupne troškove na nekom postrojenju, značajan problem se javlja zbog niskih adsorpcionih kapaciteta. Pored toga, registruje se i povećan sadržaj organskih materijala u efluentu nakon tretmana, što implicira sekundarno zagađenje. Druga mogućnost jeste predtretman lignoceluloznog materijala nekim hemijskim jedinjenjem, kao što je CaO, CaCl₂, limunska kiselina, sirćetna kiselina, formaldehid, neorganske kiseline i baze, EDTA i drugim jedinjenjima. Datim postupcima se menja sastav površine materijala, tip i raspodela funkcionalnih grupa, što doprinosi porastu adsorpcionog kapaciteta, ali i dalje postoji problem sekundarnog zagađenja efluenta. Treća mogućnost jeste primena različitih metoda aktivacije i karbonizacija lignoceluloznih medijuma do konačnog proizvoda (aktivnog uglja). Na taj način dobijaju se aktivni ugljevi velike poroznosti i visokog adsorpcionog kapaciteta.



Slika 6.6. Šematski prikaz strukture lignocelulozne biomase [130]

S obzirom na to da osobine sintetisanog aktivnog uglja u veliko meri zavise od vrste prekursora, izbor odgovarajuće sirovine bazira se na sledećim kriterijumima [131]:

- potrebno je da se iz date sirovine može dobiti aktivni ugalj velike gustine, tvrdoće i visokog adsorpcionog kapaciteta,
- da sirovina ima nizak sadržaj neorganske materije. Soli alkalnih metala, kvarc, prašina i silikati prisutni u prekursoru smanjuju adsorpcioni kapacitet dobijenog aktivnog uglja,
- potrebno je da sirovina bude ekonomski isplativa i lokalno lako dostupna,
- prinos finalnog proizvoda treba da bude zadovoljavajući. Kao dobar prinos smatra se prinos od preko 50%. Kada se drvo koristi kao polazna sirovina prinos može biti i svega 5-10%.

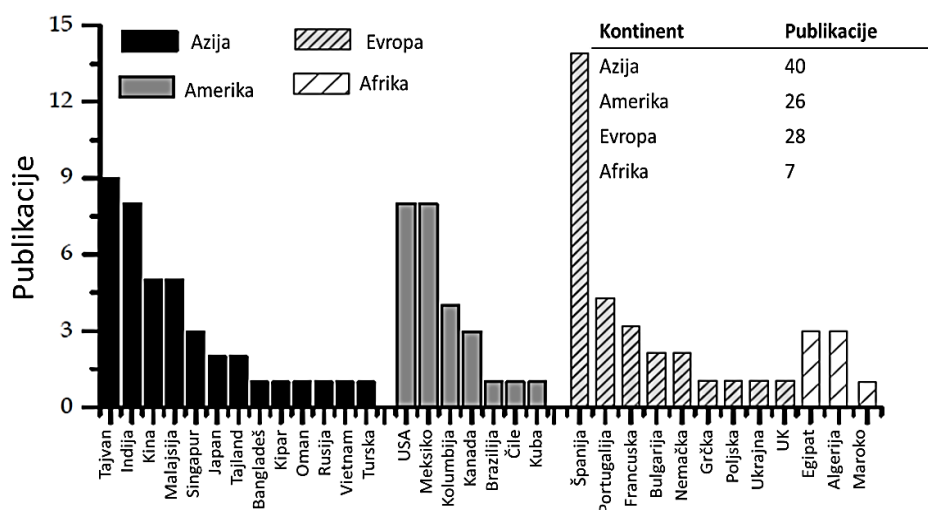


Slika 6.7. Lignocelulozne sirovine korišćene u proizvodnji aktivnog uglja [132]

Na Slici 6.7 prikazan je spektar različitih lignoceluloznih materijala koji su do sada, u većoj ili manjoj meri uspešno, bili korišćeni za proizvodnju aktivnog uglja. Na osnovu prikaza, zaključuje se da je najveće interesovanje bilo usmereno ka različitim vrstama drveća, ljuskama i košticama jezgrastog voća.

Na Slici 6.8 prikazana je struktura svetskih naučno-istraživačkih publikacija u oblasti alternativnih adsorbenata, iz koje se može izvesti zaključak o tendencijama različitih zemalja ka alternativnim procesima proizvodnje aktivnih ugljeva. Azija je kontinent sa najvećim brojem istraživanja u oblasti *low-cost* aktivnih ugljeva, zatim sledi Evropa, i na kraju Amerika. Na azijskom kontinentu, sa izuzetkom Japana, sve države koje su učestvovala u istraživanjima pripadaju zemljama sa niskim i nižim srednjim dohotkom. Isti zaključak može se izvesti i za američki kontinent, sa izuzetkom SAD i Kanade. Evropa, izuzev Španije, ima nisku participaciju u oblastima ovim istraživanja.

Prikazani rezultati su sasvim očekivani i opravdani, s obzirom na to da su zemlje u razvoju suočene sa velikim problemom netretiranih ili delimično tretiranih komunalnih i industrijskih otpadnih voda koje se direktno ispuštaju u površinske vodotokove. Poseban problem postoji u siromašnim regionima, gde poljoprivreda predstavlja značajnu privrednu delatnost, i gde se obradivo zemljište često navodnjava iz obližnjih reka ili kanala koji su kontaminirani polutantima poreklom iz neprečišćenih otpadnih tokova. Primena alternativnih, ekonomski isplativih tehnologija za separaciju najznačajnijih polutanata iz grupe prioritarnih, hazardno prioritarnih i emergentnih jedinjenja iz vode koja se koristi u irigacionim sistemima, obezbedila bi višestruke benefite iz domena ekonomije i zaštite životne sredine: (i) smanjenu potrošnju vode iz vodovodnih sistema, (ii) poboljšanje kvaliteta i prinosa poljoprivrednih proizvoda, (iii) zaštitu zdravlja stanovništva, (iv) minimizaciju troškova irigacionih sistema, (v) zaštitu poljoprivrednog zemljišta od kontaminacije i sa druge strane obogaćenje zemljišta nutrijentima.



Slika 6.8. Svetska distribucija publikacija iz ove oblasti nauke [132]

Iako se adsorpcioni procesi sa *low-cost* aktivnim ugljevima u oblasti zelenih tehnologija konstantno razvijaju i unapređuju, najveći broj istraživanja još uvek je pozicioniran na laboratorijskom nivou, bez implementacije u realnom sistemu. Transfer znanja i iskustva sa laboratorijskog nivoa do primene u industriji teče veoma sporo. Jedan od važnih zadataka istraživanja u okviru doktorske disertacije fokusiran je na implementaciju dobijenih alternativnih adsorbenasa u okviru tehničko-tehnološke linije za obradu otpadne vode odabranog industrijskog postrojenja.

6.2.2 Prekursori korišćeni u istraživanju

U okviru istraživanja prikazanog u tezi, prekursori za proizvodnju alternativnih adsorbenasa bile su lignocelulozne koštice ploda kajsije, šljive, trešnje i višnje, kao otpadni nusproizvodi industrije voća i elementi komunalnog otpada organskog porekla.

Šljiva pripada grupi koštunjavih voćaka iz porodice ruža (*lat. Rosaceae*). U Srbiji se najčešće pod šljivom podrazumevaju sorte domaće šljive (*lat. Prunus domestica L.*), koje su mnogobrojne. Na osnovu velikog broja različitih istraživanja i statističkih proračuna, smatra se da je šljiva glavna voćna vrsta u Srbiji. Plod joj je koštunjav, različite krupnoće (7 do 67 g) i oblika (jajast, loptast, kruškast) sa bočnom brazdom. Masa koštice iznosi 20% ukupne mase ploda (Slika 6.9). Širom Evrope, od ploda šljive proizvodi se alkoholni napitak šljivovica, koji se na našim prostorima smatra srpskim nacionalnim pićem. Statistika FAO (eng. Food and Agriculture Organization of the United Nations) pokazuje da je prosečna produkcija šljive u Srbiji za period 2000. - 2009. god., 600 000 tona godišnje. Godišnja proizvodnja ploda šljive tokom 2009. i 2011. godine u Srbiji bila je 662 631 tona i 581 874 tona, respektivno [133].



Slika 6.9. Šljiva (*lat. Prunus domestica L.*)

Kajsija (*lat. Prunus armeniaca*), je kontinentalna koštuničava voćka koja zajedno sa šljivom, bademima, breskvama, višnjama i trešnjama pripada rodu *Prunus* porodice *Rosaceae*. Plod je koštunica, prečnika 1,5—2,5 cm, žute do narandžaste boje, ponekad i crvene na strani izloženoj suncu. Jedno seme se nalazi unutar tvrde koštice. Plod je veoma krupan, izduženo jajast sa dubokom uzdužnom brazdom, mase od 100 -140 g. Masa koštice iznosi 20% od ukupne težine ploda (Slika 6.10). Smatra se da kajsija potiče iz regiona srednje Azije i severoistočne Kine. Prema statističkim podacima iz 2005. godine, najviše kajsija se proizvodi u Turskoj 390 000 tona godišnje, Iranu 285 000 t i Italiji 232 000 t. U Srbiji trenutno postoji 1,7 miliona sadnica kajsije, a godišnja proizvodnja je oko 40 000 tona [133].



Slika 6.10. Kajsija (*lat. Prunus armeniaca*)

Trešnja (*lat. Cerasia*) je drvenasta biljka iz podporodice *Prunoideae*, čiji se istoimeni plodovi koriste u ljudskoj ishrani kao voće. Plod je tipična loptasta koštunica tamnocrvene, ružičaste ili žute boje, prečnika oko 1 cm (kod kulturnih sorti je veći) i mase od oko 7,5 g. U slatkom, mesnatom plodu okruglasto-srčastog oblika nalazi se koštica koja čini oko 18 % od ukupne mase voćke (Slika 6.11). Trešnja je široko rasprostranjena u srednjem i zapadnom delu Evrope, na Balkanu, Apeninskom i severnom delu Pirinejskog poluostrva. Od ukupno ostvarene

proizvodnje trešnje u svetu u 2008. godini (1 569 674 000 t) najveći udeo imale su: Turska 22 % (338 361 000 t), SAD 14 %, (225 073 000 t), Iran 13 % (198 768 000 t), Italija 9 % (134 407 000 t), i dr. Učešće ostalih pojedinačnih zemalja je ispod 5 %, a ukupno iznosi oko 42 % (673 065 t). Srbija se nalazi na šesnaestom mestu, i čini svega 2% od ukupne svetske proizvodnje trešnje, u proseku oko 40 000 t [134].

Višnja (lat. *Prunus cerasus*) je vrsta drvenastih skrivenosemenica. Pripada porodici *Rosaceae*, rodu *Prunus* (kao i badem, breskva, šljiva, kajsija), a podrodu *Cerasus* (Slika 6.11). Višnja je po značaju u Srbiji treća voćna vrsta, posle šljive i jabuke. Najveći voćnjaci višnje u svetu nalaze se u Evropi (80%) gde je u 2008. godini proizvedeno preko 65 % ukupne svetske proizvodnje (1 215 748 000 t). Najveći proizvođači višnje u svetu su Poljska sa učešćem od oko 16 % (201 681 000 t), nakon čega sledi Turska sa 15 % (185 435 t), Ruska Federacija sa 13 % (157 000 000 t), Ukrajina sa 11 % (129 200 000 t), Iran sa 9 % (106 461%) i SAD sa 8 % (97 250 t). Srbija ima skoro devet miliona stabala višnje, sa potencijalom da se godišnje proizvede i do 100 000 tona ovog voća [134].



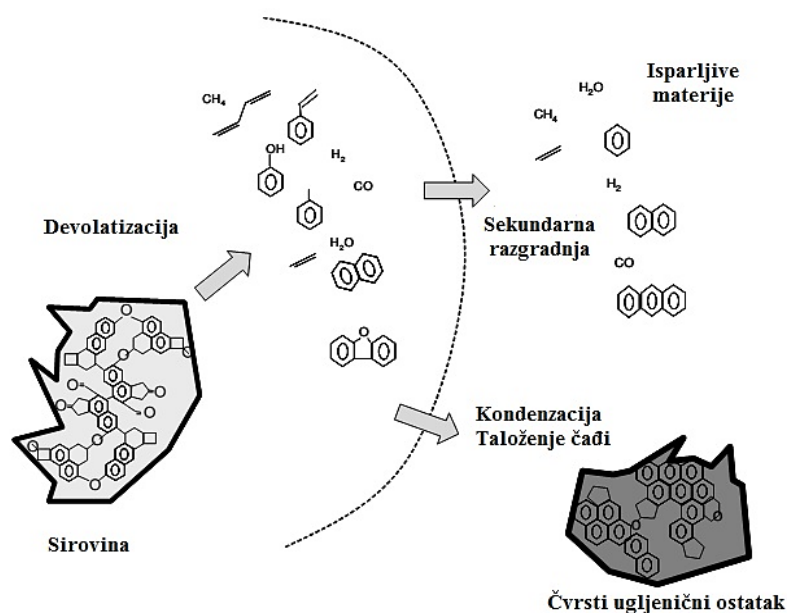
Slika 6.11. Višnja i trešnja (lat. *Prunus cerasus* i *Cerasia*)

6.2.3 Termohemijska konverzija prekursora pri proizvodnji *low-cost* adsorbenata

Proizvodnja alternativnih *low-cost* adsorbenata od različitih lignoceluloznih prekursora sastoji se iz tri osnovna koraka: predtretmana, karbonizacije i aktivacije sirovine ili biomase. Predtretmani su najčešće fizički (npr. mehaničko usitnjavanje), dok aktivacija može biti fizička (ekspanzija u tečnom amonijaku, aktivacija sirovine vodenom parom ili CO₂), hemijska (oksidacija ozonom, hidroliza kiselinama, alkalna hidroliza) i biološka (pomoću mikroorganizama). Karbonizacija se izvodi u pećima za žarenje, sa različitim temperaturnim gradijentima i u različitim temperaturnim opsezima. Često se aktivacija i karbonizacija u toku hemijske aktivacije izvode u jednom koraku, termalnom dekompozicijom sirovine impregnirane hemijskim agensom (Slika 6.12).

Pri proizvodnji alternativnih adsorbenata, u najvećem broju slučajeva primenjuje se hemijska aktivacija koja u poređenju sa fizičkim procesima aktiviranja ima niz prednosti, od kojih se posebno izdvajaju:

- niže temperature aktivacije, u rasponu od 400°C do 700°C, za razliku od temperaturnih opsega fizičke aktivacije koji se kreću između 700°C i 1100°C ili više,
- kraće vreme aktivacije,
- jedan zajednički aktivacioni korak (karbonizacija i aktivacija se rade istovremeno),
- veći prinos,
- veća aktivna površina.



Slika 6.12. Šematski prikaz karbonizacije sirovine [111]

Najznačajniji procesni parametri pri proizvodnji alternativnih adsorbenata od različitih lignoceluloznih prekursora su: vrsta aktivacionog agensa, maseni odnos prekursora i aktivacionog agensa, brzina zagrevanja, krajnja temperatura i vreme karbonizacije, brzina protoka inertnog gasa (ako se koristi) i efekat ispiranja finalnog proizvoda nakon aktivacije [135].

Hemijskih aktivacioni agensi koji se koriste za oksidaciju i dehidrataciju prekursora su: H_3PO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , NaOH , KOH , i ZnCl_2 [135]. Najčešće korišćen hemijski agens za aktivaciju alternativnih aktivnih ugljeva je H_3PO_4 . Ranija, široka upotreba ZnCl_2 značajno je redukovana usled negativnih efekata na životnu sredinu, koji nastaju odlaganjem cinka nakon aktivacije. U slučaju fizičke aktivacije, za delimičnu oksidaciju često se koristiti vodena para ili ugljen dioksid, umesto kiseonika, zbog snažne reaktivnosti.

Maseni odnos prekursora i aktivacionog agensa izuzetno je važan parametar čitavog procesa. U cilju razvijanja dobre porozne strukture adsorbenta, potrebno je postići potpuno zasićenje lignoceluloznih prekursora sa minimalnim utroškom aktivacionog agensa. Takav pristup omogućuje mali utrošak hemikalija i njihovu lakšu eliminaciju, tokom ispiranja finalnog proizvoda. Dokazano je da na povećanje poroznosti alternativnog aktivnog uglja veći uticaj ima povećanje odnosa impregnacije od porasta temperature tokom karbonizacije [135]. Sa povećanjem masenog odnosa impregnacije prinos proizvodnog procesa opada. Ako u sistemu ima viška impregnacionog sredstva doći će do dodatne gasifikacije i gubitke mase polazne sirovine. Ovo ukazuje da impregnacioni odnos menja kinetiku reakcije između ugljenika i fosforne kiseline [136].

Brzina zagrevanja prekursora direktno utiče na formu strukture koja nastaje. Za proizvodnju alternativnih aktivnih ugljeva preporučuju se peći za žarenje koje mogu da obezbede malu brzinu zagrevanja ($10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). Takav režim omogućuje potpuno sagorevanje prekursora i favorizuje formiranje mikro- i mezopora. Tokom karbonizacije sa brzim režimom zagrevanja formiraju se medijumi sa velikim udelom makropora [135].

Tokom konverzije prekursora, **temperatura i vreme karbonizacije** imaju najveći uticaj na kvalitet dobijenog alternativnog aktivnog uglja. Kako bi se organska jedinjenja lignoceluloznih prekursora potpuno transformisala u grafensku strukturu, temperatura karbonizacije mora biti najmanje $400\text{ }^\circ\text{C}$. Viša temperatura karbonizacije omogućuje veći stepen razvoja specifične

površine i poroznosti. Fizička aktivacija zahteva veću temperaturu karbonizacije od hemijske. Vreme trajanja karbonizacije neophodno je dobro optimizovati, kako bi se dobila maksimalno razvijena poroznost uz minimalan gubitak materijala, usled prekomernog sagorevanja. Dokazano je da prinos adsorpcionog medijuma opada sa porastom temperature i vremenom trajanja aktivacije [111]. U literaturno objavljenim podacima, vreme karbonizacije se kreće od 1 h do 14 h [132]. Najniže literaturno objavljene temperature aktivacije, na kojima su dobijeni alternativni adsorpcioni medijumi sa dobro razvijenom aktivnom površinom i optimalnim prinosom kretale su se u opsegu od 500 do 600 °C [137].

Tokom konverzije lignoceluloznih prekursora, prisustvo aktivacionog hemijskog agensa generiše aktivni ugalj sa uređenijom strukturom. Nakon aktivacije i karbonizacije neophodno je eliminisati aktivacioni agens, a dodatni **efekat ispiranja** rezultira boljim razvijanjem poroznosti [136].

6.2.4 Predtretman prekursora

Lignoceluloznu sirovinu je potrebno pripremiti pre procesa impregnacije i žarenja. Prvi korak pripreme obuhvata ispiranje prekursora vodom u cilju uklanjanja mineralnih nečistoća i smanjenja udela neorganske materije koja bi zaostala u medijumu posle aktivacije. Nakon ispiranja, sledi sušenje i mlevenje medijuma do određene granulacije. Samlevena sirovina se dalje prosejava kroz sita određenih dimenzija, kako bi se dobile definisane frakcije, čiji prečnici čestica zavise od vrste adsorbenta koji se planira kao finalni proizvod (praškasti ili granulirani aktivni ugalj). Prekursor koja sadrži značajan udeo lako isparljive materije se pulverizuje, briketira i ponovo melje do čestica određenih dimenzija, kako bi se mreža mezo i makropora bolje razvila još u prvoj fazi.

6.2.5 Karbonizacija prekursora

Proces karbonizacije sastoji se od termalne dekompozicije sirovog materijala, eliminacije neugljeničnih hemijskih formi i formiranja čvrstog ugljeničnog skeleta rudimentarne porozne strukture, koju čine veoma male i zatvorene pore. Sa druge strane, svrha karbonizacije je i povećanje prečnika sitnih pora, kao i stvaranje novih, što je najčešće potpomognuto fizičkom ili hemijskom aktivacijom. Karbonizacija se može realizovati u cevnim pećima, reaktorima, a u novije vreme primenjuju se i stakleni reaktori postavljeni u modifikovane mikrotalasne peći [111]. Kada se karbonizacija odvija u atmosferi inertnog gasa, proces se naziva piroliza. Pirolizom lignoceluloznih materijala nastaju tri frakcije: čvrsta (čađ, čvrst ugljenični skelet, pepeo), tečna (tj. uljna faza, katran) i gasovita. Relativni udeli frakcija i njihov sastav, funkcija su parametara procesa: temperature, protoka inertnog gasa (najčešće azota) i brzine zagrevanja. Sporim zagrevanjem dobijaju se veliki prinosi rezidua ugljenika, dok se brz pirolitički postupak preporučuje za dobijanje velikog udela tečne (uljne) faze [111]. Literaturni podaci pokazuju da žarenje na nižim temperaturama, sa sporijim režimom zagrevanja i dužim vremenom zadržavanja na definisanoj temperaturi pruža optimalnije uslove za dobijanje ugljeničnog ostatka koji će aktivacijom koja sledi dati aktivni ugalj zadovoljavajuće poroznosti, gustine i tvrdoće [111].

Tokom pirolize lignoceluloznih prekursora, rudimentarna poroznost dobija se na frakciji čađi, kao posledica izdvajanja većine neugljeničnih komponenti, vodonika, kiseonika i azota, u formi gasova ili katrana, nakon čega zaostaje krut ugljenični skelet sačinjen od aromatične strukture. Procenat sadržaja ugljenika i aromatičnosti u zaostalom ugljeničnom skeletu mnogo je veći u odnosu na polazni prekursor. Skelet se sastoji se iz dezorijentisanih grafitnih kristalnih klastera, pri čemu se prostor između njih definiše kao oblast vakancija koji i čini osnovu mikroporoznosti. Date šupljine nisu dostupne česticama adsorbata jer su mezo- i mikropore

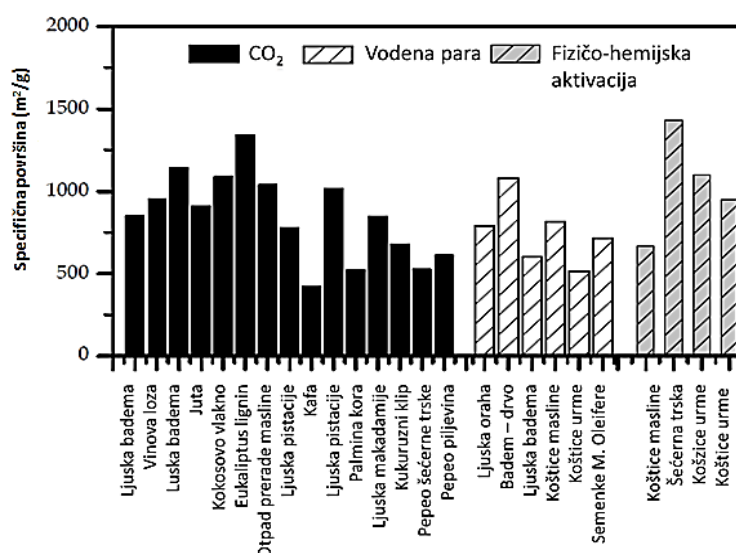
blokirane reziduama čađi koji naročito lako nastaje na višim temperaturama karbonizacije i pri brzim režimima zagrevanja [111,138].

Nakon karbonizacije prekursora sledi aktivacija, koja dodatno prečišćava i uređuje strukturu ugljeničnog skeleta. Pore koje u ovoj fazi nastaju u grafenskoj strukturi i intersticijalne pukotine između mikrokristala formiraju u aktivnom uglju visoko razvijenu poroznu strukturu velike specifične površine.

6.2.6 Fizička aktivacija prekursora

Tokom fizičkog (termalnog) aktivacionog procesa, lignocelulozni prekursor, karbonizovan u inertoj atmosferi, podvrgava se delimičnoj i kontrolisanoj gasifikaciji (oksidaciji) na povišenoj temperaturi pomoću: vodene pare, ugljen dioksida, kiseonika ili vazduha. Gasifikacijom se uklanjaju rezidue nepoželjnih i nepravilno smeštenih materija zaostalih u makroporama ugljeničnog skeleta. Na taj način, pore se otvaraju i formira se razvijena mikroporozna struktura [111]. Istovremeno, najčešće vodena para i CO₂, reaguju sa elementarnim ugljenkom i formiraju gasovite produkte: CO, CO₂, H₂ i CH₄, koji napuštaju medijum. Na Slici 6.13 dat je pregled različitih lignoceluloznih prekursora tretiranih fizičkim aktivacionim procesom, i njihove specifične površine.

Najveća reaktivnost i najbolje performanse aktivnih ugljeva postižu se primenom kiseonika, a najslabije primenom CO₂. Vodena para i CO₂ su najčešće korišćeni aktivacioni agensi u industrijskoj proizvodnji aktivnih ugljeva. Aktivni ugljevi tretirani vodenom parom kao aktivirajućim agensom često imaju specifičnu površinu preko 1000 m²/g [111]. Primenom CO₂ u ugljeničnom skeletu se razvijaju uske mikropore, dok vodena para proširuje inicijalnu mikroporoznu strukturu. Pri većem stepenu sagorevanja, vodena para generiše aktivne ugljeve sa većom zapreminom mezo- i makropora od CO₂. Konsekventno, primenom CO₂ dobijaju se aktivni ugljevi sa većom zapreminom mikropora i užom raspodelom veličina mikroporozne strukture [111].



Slika 6.13. Fizičke metode aktivacije različitih lignoceluloznih materijala i njihove specifične površine [132]

Pri fizičkoj aktivaciji kiseonikom, reakcija sa ugljenikom iz skeleta je egzotermna i formiraju se CO i CO₂, tako da odnos CO/CO₂ raste sa porastom temperature. U inicijalnoj fazi aktivacije, na temperaturama od 200 do 300°C, kiseonik se hemisorbuje. Nakon toga, atmosfera kiseonika se zamenjuje inernom atmosferom, uz povećanje temperature, i hemisorbovan kiseonik sagoreva formirajući pri tome karakteristične kiseonične funkcionalne grupe. Aktivni uglj se

zatim hladi u inertnoj atmosferi do sobne temperature. Pored toga što su osobine ovako dobijenog aktivnog uglja izuzetno efikasne, industrijska primena ovog načina aktivacije je prilično skupa, pa se stoga retko koristi [111].

Postoje i tretmani koji kombinuju fizičku sa hemijskom aktivacijom (poznati kao fizičko-hemijska aktivacija). Fizičko-hemijska aktivacija se zasniva na promeni atmosfere u toku gasifikacije na višim temperaturama, tj. na hemijskoj aktivaciji u prisustvu gasifikacionog agensa. Tretmanom se dobijaju proizvodi teksturalnih i hemijskih karakteristika znatno različitih od onih koje nastaju primenom jednog ili drugog tretmana pojedinačno [132].

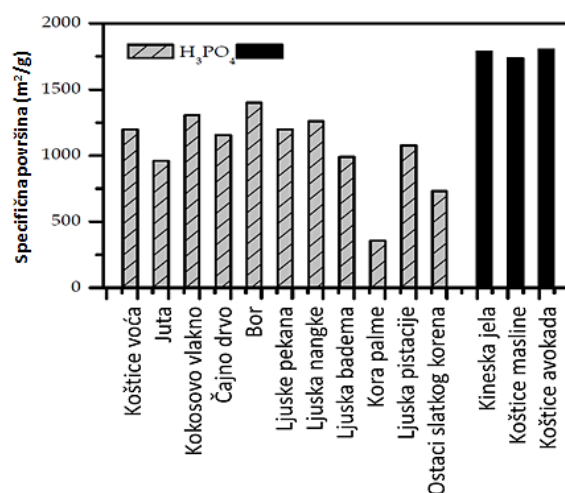
6.2.7 Hemijska aktivacija prekursora

Hemijska aktivacija prekursora podrazumeva karbonizaciju prethodno impregnirane ili fizički izmešane sirovine sa odgovarajućim aktivacionim hemijskom agensom. Aktivacija se odvija na temperaturama od 400 do 800°C u kontrolisanoj inertnoj atmosferi ili u vazduhu. Hemijska aktivacija je jednofazni proces. Za razliku od fizičke aktivacije koja zahteva dve različite pećnice, hemijska aktivacija se izvodi simultano, u jednom koraku i u jednoj pećnici. Kao aktivacioni agensi najčešće se koriste fosforna, sumporna ili azotna kiselina, cink-hlorid, natrijum i kalijum hidroksid. Primarna uloga hemijskog agensa jeste olakšavanje pirolitičke razgradnje, dehidracijom medijuma, čime se redukuje nastajanje katrana i drugih neželjenih proizvoda karbonizacije. Distribucija veličina pora i specifična površina dobijenog aktivnog uglja determinisani su masenim odnosom impregnacionog sredstva i prekursora. Vreme aktivacije, temperatura karbonizacije i brzina zagrevanja, takođe su ključne varijable pri sintezi aktivnih ugljeva specifičnih karakteristika.

Najpogodnije sredstvo za aktivaciju sirovina koji imaju visok sadržaj isparljivih materija i kiseonika, kao što su lignocelulozni prekursori, jeste cink hlorid. Do sedamdesetih godina XX veka ovo je bio najčešće korišćen vid hemijske aktivacije. Danas, upotreba cink hlorida u savremenim tretmanima prekursora znatno je redukovana usled male efikasnosti regeneracije, zaostajanja rezidualnog cinka u dobijenom aktivnom uglju i problema sa korozijom [135].

Poslednjih 20 godina hemijska aktivacija lignoceluloznih prekursora fosfatnom kiselinom vrlo često se primenjuje, s obzirom na to da proces karakteriše niska potrošnja energije, efikasna mogućnost regeneracije i ponovne upotrebe impregnacionog sredstva, kao i visok prinos proizvoda [139]. Aktivni ugalj dobijen aktivacijom u prisustvu fosforne kiseline, sa prinosom većim od 50%, može imati specifičnu površinu preko 1500 m²/g, manju gustinu i razvijeniju mezoporoznost u odnosu na aktivne ugljeve dobijene aktivacijom drugim agensima (Slika 6.14). Prekursori čija aktivacija fosforom kiselinom daje najbolje rezultate treba da poseduju visok sadržaj lako isparljivih materija (npr. ljuska lešnika, koštice masline, voća, avokado i dr.) [132]. Aktivacija započinje impregnacijom polazne sirovine fosforom kiselinom, sledi žarenje na temperaturi od 100 do 200°C u trajanju od jednog časa, nakon čega se žarenje nastavlja u temperaturnom opsegu od 400 do 700°C.

Tokom žarenja, kiselina razara lignin i celulozu hidrolizirajući pri tome glikozidne veze uz oslobađanje ugljen dioksida, ugljen monoksida i metana, čime se redukuje masa i zapremina čestica. Na višim temperaturama opada brzina konverzije mase i dolazi do razvijanja pora.

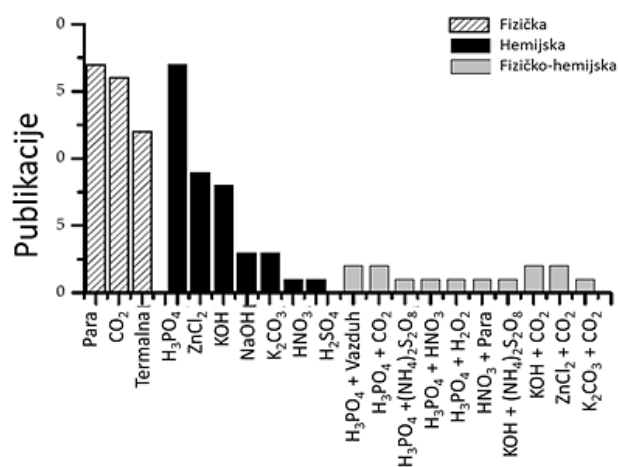


Slika 6.14. Aktivacija različitih lignoceluloznih prekursora fosforom kiselinom i njihove specifične površine [132]

Čestice se prvo smanjuju, a na temperaturi od 200°C započinje intenzivno širenje mikropora koje, na temperaturama većim od 450°C, prerastaju u mezopore. Nakon 450°C započinje proces smanjivanja mikro- i mezopora, što se dešava simultano sa redukcijom mase čestica. Nakon aktivacije sledi hlađenje aktivnog uglja, pranje u cilju uklanjanja zaostale kiseline a potom sušenje. Maseni odnosi fosforne kiseline i sirovine koja se aktivira variraju u literaturi. Qin i saradnici su u više ciklusa optimizovali proces aktivacije rezidua poljoprivredne proizvodnje fosforom kiselinom, i najbolji rezultati postignuti su pri impregnacionom odnos 2:1, i temperaturi aktivacije od 400 °C postignutoj nakon dva časa [140]. Yorgun i Yildiz su aktivacijom fosforom kiselinom drvenastih materijala dobili specifičnu površinu aktivnih ugljeva čak preko 200 m²/g [137].

Upotrebom različitih alkalijskih (KOH, NaOH) i karbonata (K₂CO₃, Na₂CO₃), kao aktivacionog agensa, moguće je dobiti aktivni uglj izuzetno visoke specifične površine (>1000 m²/g). Hemijska aktivacija hidrokisidima podrazumeva redukciju hidrokisida i oksidaciju prekursora do razvijanja definisanog stepena poroznosti. Proces se realizuje mešanjem hidrokisida u čvrstom stanju ili u obliku koncentrisanog rastvora sa sirovinom, nakon čega sledi termička obrada u inertnoj struji azota [132].

Na Slici 6.15 je prikazana zastupljenost publikovanih rezultata u odnosu na metodu aktivacije prekursora.



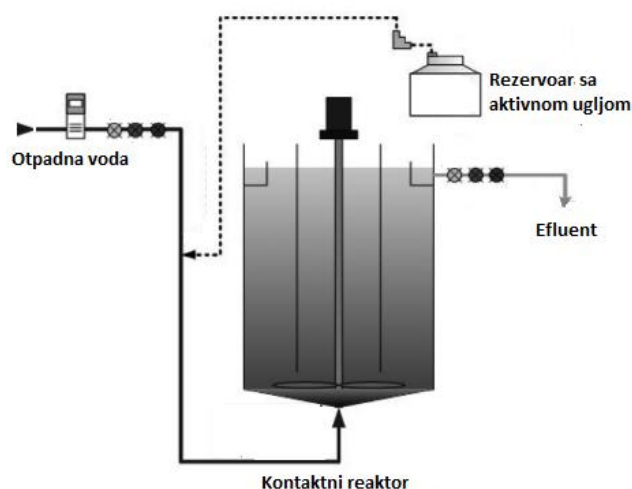
Slika 6.15. Publikovani rezultati različitih vrsta aktivacije i hemijskih agenasa u pripremi aktivnih ugljeva od lignoceluloznih materijala [132]

6.2.8 Vrste *low-cost* adsorbenata

Alternativni aktivni ugljevi, analogno komercijalnim, mogu se podeliti prema više kriterijuma. Jedan od kriterijuma je temperatura žarenja. Ukoliko su aktivirani na nižim temperaturama (200 - 600 °C) spadaju u L-tip aktivnih ugljeva, imaju razvijenu kiselu površinsku strukturu i snižavaju pH vrednost neutralnih ili baznih rastvora. Dobro adsorbuju baze iz rastvora, hidrofilni su i imaju negativan zeta potencijal. Alternativni aktivni ugljevi koji su aktivirani na višim temperaturama (800 - 1000 °C) spadaju u H-tip aktivnih ugljeva, imaju razvijenu baznu površinsku strukturu i podižu pH vrednost neutralnih ili kiselih rastvora. Uglavnom dobro adsorbuju kiseline iz rastvora i imaju pozitivan zeta potencijal. Komercijalni aktivni ugljevi koji se najčešće koriste u rutinskim tretmanima industrijskih i komunalnih otpadnih voda proizvode se na temperaturama od 500 do 900 °C i imaju amfoterni karakter [141].

Prema granulaciji alternativni aktivni ugljevi dele se na praškaste aktivne ugljeve (PAU) sa veličinom čestica < 40 μm, i granulirane aktivne ugljeve (GAU), sa veličinom čestica u opsegu od 0,5 do 4 mm. Podela prema veličini čestica fundamentalno se zasniva na različitoj tehnologiji procesne primene adsorpcionih medijuma: PAU se koriste u šaržnim i protočnim kontaktnim reaktorima, GAU u reaktorima sa nasutim (fiksni) slojem. Oba tehnološka rešenja imaju svoje prednosti, kao i nedostatke [81].

Praškastni aktivni ugljevi se veoma lako doziraju (najčešće u obliku suspenzije) i iz tog razloga su pogodni za temporarnu primenu. Usled prisustva čestica malih dimenzija, difuzija fluida od transportnih do mikropora je intenzivna i adsorpcija veoma brza. Supstitucionni procesi usled kompetitivnih efekata slabije su izraženi nego kod adsorpcije u fiksnom sloju. Iz tog razloga, porast koncentracije preko inicijalne se ne uočava. Nedostaci primene PAU u protočnim reaktorima su iznošenje čestica iz reaktora (zaostajanje u izlaznoj struji), što zahteva dodatni separacioni korak procesa, zaostajanje rezidualnih (ravnotežnih) koncentracija, i nemogućnost ekonomski isplative regeneracije PAU. PAU je potrebno spaliti ili adekvatno odložiti nakon upotrebe. PAU se primenjuju u tretmanima industrijskih i komunalnih otpadnih voda, u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji, za uklanjanje žive i dioksina u dimnjacima, u slučaju pojave produkata metabolizma algi u površinskoj vodi tokom letnjih meseci, i pri pojavi incidentnog (havarijskog) zagađenja vode. Nakon procesa PAU se izdvajaju filtracijom ili taloženjem (Slika 6.16) [111].



Slika 6.16. Kontaktni reaktor sa praškastim aktivnim ugljem

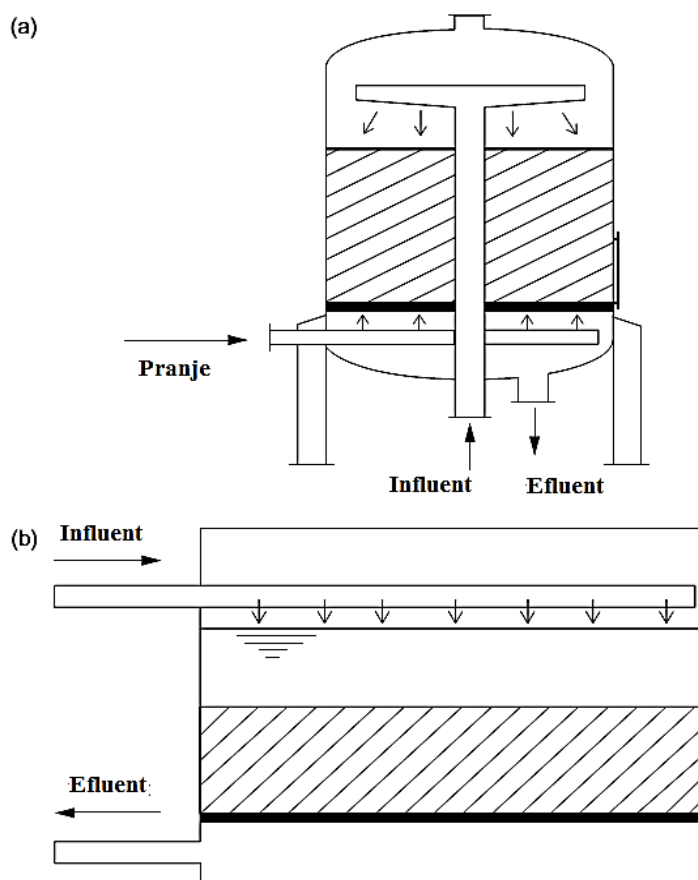
Osnovne prednosti upotrebe PAU, u odnosu na GAU, su niži investicioni troškovi i mogućnost pravovremene promene doziranja, zavisno od kvaliteta vode. U procesima se često može iskoristiti već postojeća oprema: taložnik, filter; odnosno, prečišćavanje vode adsorpcijom na

aktivnom uglju može se implementirati u postojeće procese tretmana vode, na primer u proces bistrenja vode koagulacijom i flokulacijom, taloženjem i/ili filtracijom. Iskorišćeni aktivni ugalj se izdvaja na postojećem taložniku i/ili filteru, a postojeću opremu potrebno je dopuniti samo rezervoarom za pripremu i doziranje aktivnog uglja. Sa druge strane, kod upotrebe PAU javlja se problem nemogućnosti potpune separacije uglja iz vode i dinamično zbrinjavanje iskorišćenog medijuma [81,82].

Granulisani aktivni ugalj može biti sa neoblikovanim (lomljenim) i oblikovanim granulama. Specifične oblikovane granule mogu se dobiti procesuiranjem (pelatizacijom ili ekstruzijom) praškastog aktivnog uglja sa određenim vezivnim sredstvima, najčešće katranom [109]. Lomljeni aktivni ugalj sačinjen je od nepravilnih čestica, čija se granulacija određuje jednostavnim metodama prosejavanja.

Reaktori sa nasutim slojem granulisano uglja obezbeđuju vrlo niske izlazne koncentracije (nula u idealnom slučaju), sve do tačke proboja. Iznošenje čestica iz sistema nije potrebno uzimati u obzir. GAU je moguće regenerisati, po potrebi reaktivirati, i ponovo koristiti. Sporija adsorpciona kinetika, koja daje ravne krive proboja, kao i moguća koncentraciona prekoračenja, usled supstitucionih procesa izazvanih kompetitivnim efektima, osnovni su nedostaci primene GAU u reaktorima sa fiksnim slojem.

Mnoge vrste komercijalnih GAU koriste se u određenim segmentima tretmana voda. Neefikasni su za tretman vode sa visokim sadržajem primarne kontaminacije, jer brzo dolazi do saturacije. Tipična rešenja adsorbera sa nasutim slojem granulisano uglja, u tretmanu vode, predstavljena su na Slici 6.17.



Slika 6.17. Adsorberi sa granulisanim aktivnim ugljem (a) zatvoreni tip pod pritiskom, (b) gravitacioni [81]

6.2.9 Regeneracija, reaktivacija i odlaganje *low-cost* adsorbenata

Operativni ciklus adsorpcije ograničen je kapacitetom adsorbenta. Kada se iscrpi kapacitet adsorbenta, medijum se uklanja iz reaktora i zamenjuje novim ili regenerisanim adsorpcionim medijumom. S obzirom na to da su komercijalni adsorbenti, u tehnološkom smislu, veoma sofisticirani i skupi medijumi, kapaciteti i troškovi njihove regeneracije od izuzetnog su značaja pri proceni ekonomske efikasnosti čitavog procesa adsorpcije. Istaknuti aspekti često se pozicioniraju ispred cene samog adsorbenta i brzine kojom dostiže zasićenje. Osim toga, kada se adsorbent koristi za separaciju “vrednih” adsorbata iz vode, regenerabilnost mu je ključna karakteristika [81].

Low-cost adsorbenti obično su neregenerativni. Umesto regeneracije, upotrebljeni medijumi se odlažu na deponije, ili tretiraju insineracijom. Sinteza *low-cost* adsorbenata sa značajnim regenerativnim potencijalima vrlo je retka i samim tim od izuzetnog značaja. Isti slučaj je i sa praškastim aktivnim ugljevima. Osnovni razlog upotrebe PAU u jednostepenim adsorberima jeste njihova niska cena proizvodnje (u odnosu na GAU), komplikovana separacija PAU i asociranih suspendovanih čestica, i male dimenzije čestica koje komplikuju rukovanje tokom regeneracij [81].

Tokom regeneracije, adsorbat se desorbuje sa površine adsorbenta i transportuje u okolnu fazu. Pošto je desorpcija reverzna adsorpciji, svi procesni uslovi koji doprinose smanjenju adsorpcije povećavaju količinu adsorbata koji može da se desorbuje. U zavisnosti od faze u koju će se desorbovana supstanca locirati, mogu se razlikovati desorpcija u gasnu i desorpcija u tečnu fazu. Termalna desorpcija i desorpcija vodenom parom su procesi gde se desorbovana supstanca transportuje u gasovitu fazu, a kada se desorpcija realizuje putem ekstrakcije rastvaračem ili variranjem pH vrednosti, adsorbovane specije transportuju se u tečnu fazu. Desorpcija u gasovitu fazu pogodna je za lakoisparljive adsorbate. **Termalna desorpcija** izvodi se zagrevanjem adsorbenta na temperaturama iznad 400 °C. Izdvajaju se isparljive komponente i isparava zaostala voda. **Desorpcija pregrejanom vodenom parom** primenjuje se za desorpciju organskih komponenti, halogenih ugljovodonika i dr., i usled niza operativnih ograničenja nema široku primenu u regeneraciji adsorbenata korišćenih u tretmanima voda. Adsorbati iz adsorbenata mogu biti desorbovani u tečnu fazu, ukoliko je adsorpcija iz te tečnosti slabija od adsorpcije iz primarnog vodenog rastvora. Desorpciona tečna faza može biti rastvarač u kome adsorbat ima veću rastvorljivost od rastvorljivosti u vodi (**ekstrakciona desorpcija**) ili vodeni rastvor u kome su parametri značajni za mehanizam adsorpcije znatno izmenjeni (koncentracija, temperature, pH vrednost) u odnosu na rastvor iz koga adsorbat primarno potiče. Od datih parametara, najveći praktičan značaj ima **promena pH vrednosti**, koja determiniše jačinu adsorpcije slabih kiselina, baza i drugih adsorbata na aktivnim ugljevima. U principu, ekstrakcija se ne mora realizovati isključivo sa konvencionalnim rastvaračima, mogu se koristiti i superkritični fluidi, naročito superkritičan CO₂. Ukoliko je desorbovana komponenta “vredna”, sledi još jedan fazni separacioni proces, kojim se željena komponenta izdvaja iz tečnosti ili gasa kojim je desorbovana. Regeneraciju adsorbenta zasićenog organskim materijama moguće je izvesti biodegradacijom. Proces se naziva **bioregeneracija**. Bioregeneracija se može izvoditi i tokom operativnog ciklusa adsorbera, paralelno sa adsorpcijom. U tom slučaju, mikroorganizmi prisutni u vodi koja se tretira imobilisu se i formiraju biofilm na površini adsorbenta. Na taj način, adsorber delimično igra ulogu bioreaktora gde imobilisani mikroorganizmi degradiraju organske supstance i na taj način produžavaju životni ciklus adsorbera. Konačno, adsorbenti imaju ograničenu moć regeneracije te u jednom trenutku zahtevaju odlaganje na deponije ili insineraciju. Pre odlaganja na deponiju, neophodno je ispitati toksične karakteristike adsorbenta [81].

Obnavljanje adsorpcijskih kapaciteta aktivnih ugljeva, naročito GAC, izvodi se reaktivacijom. Reaktivacija podrazumeva specifičan termički tretman iskorišćenih adsorbata. Adsorbovane supstance ne uklanjaju se samo termalnom desorpcijom već i termalnom destrukcijom, nako čega sledi sagorevanje ugljeničnih rezidua. Tokom reaktivacije, adsorpcijski medijum u određenoj meri učestvuje u reakcijama sagorevanja, čime gubi na masi i menja poroznu strukturu. Operativni uslovi tokom reaktivacije slični su kao pri gasnoj aktivaciji tokom proizvodnje aktivnih ugljeva.

Selekcija adekvatnog regenerativnog i reaktivacionog procesa zavisi od brojnih faktora, uključujući [81]:

- tip adsorbenta,
- karakteristika tretirane vode, naročito broj i priroda akumuliranih adsorbata,
- dodatni ciljevi tretmana, pored obnavljanja adsorpcijskih kapaciteta adsorbata (npr. povraćaj "vrednih" komponenti),
- ekonomska efikasnost.

7 FIZIČKO-HEMIJSKA KARAKTERIZACIJA LOW-COST ADSORBENATA

U cilju utvrđivanja osobina koje diktiraju reaktivnost, ponašanje i adsorpcione kapacitete, a time i oblast primene, neophodno je izvršiti fizičko-hemijsku karakterizaciju kako sintetisanih *low-cost* adsorbenata, tako i njihovih lignoceluloznih prekursora.

7.1 Atomska apsorpciona spektrofotometrija (AAS)

Atomi u energetske osnovnom stanju mogu da prime određen iznos energije i da pri tom pređu u određeno energetske više, ekscitovano stanje. Količina energije koja može da izazove prelaz atoma u ekscitovano stanje zavisi od elektronske strukture atoma u osnovnom stanju, odnosno od vrste elementa. Ako se kroz paru atoma u osnovnom stanju nekog elementa propuštaju elektromagnetni zraci, koji imaju upravo onoliku energiju koja je potrebna za izazivanje ekscitacije atoma (elektromagnetni zraci rezonantne talasne dužine), doći će do apsorpcije ovih zraka. U ekscitovanom stanju atomi ostaju oko 10^{-8} sekundi, nakon čega se ponovo vraćaju u osnovno stanje, oslobađajući se viška energije delimično kao toplotne energije, a delimično u vidu elektromagnetnog zračenja u okolni prostor. Veličina apsorpcije, tj. smanjenje intenziteta propuštene svetlosti rezonantne talasne dužine, zavisice od broja atoma u osnovnom stanju – “atomske pari” – što je i osnova za primenu atomske apsorpcije u analitičke svrhe [142].

Zavisno od atomizacije atomski apsorpcioni spektrofotometri se mogu podeliti na dve velike grupe:

- aparati sa atomizacijom pomoću plamena (FAAS),
- aparati sa bezplamenim atomizerima.

Rezidualne koncentracije teških metala u model rastvorima i realnim uzorcima određeni su merenjem na Thermo Scientific S Series spektrofotometru sa plamenom tehnikom (S Series) sagorevanjem smeše vazduha i acetilena. Svaka metoda je standardizovana u skladu sa EPA metodama i validovana.

7.2 Elementarna analiza

Elementarnom analizom različitih materijala dobijaju se kvalitativni i kvantitativni podaci o elementarnom sastavu. Određuje se prisustvo pojedinih hemijskih elemenata i njihov maseni udeo u uzorku. Metoda ne daje informacije o funkcionalnim grupama, ali pruža uvid u sadržaj heteroatoma i poroznost materijala (preko sadržaja kiseonika). Postoje dve vrste elementarne analize: organska i neorganska elementarna analiza. Organska analiza se radi sagorevanjem uzoraka i određivanjem sadržaja ugljenika, vodonika, azota, sumpora, i iz razlike, kiseonika. Neorganska analiza daje informacije o prisutnim neorganskim materijama u uzorku (npr. sadržaj pepela u ugljeničnom medijumu) i može da se izvede različitim tehnikama kao što su elektronska ili masena spektroskopija [132].

7.3 Termogravimetrijska karakterizacija

Gravimetrijska analiza ugljeničnih materijala je jedna od termalnih tehnika analize. Zasniva se na merenjima promene različitih fizičkih veličina (u slučaju ugljeničnih materijala masa) sa promenom temperature, tokom termalnog tretmana. Termogravimetrijska analiza daje informacije vezane za procenu sadržaja vlage, pepela, organske materije i vezanog ugljenika.

Postoje i standardne metode za ove parametre (npr. ASTM, DIN i UNE), ali se analize obično rade u automatizovanim termogravimetrijskim sistemima.

Sadržaj pepela i vlage su strukturne karakteristike ugljeničnih materijala koje ukazuju na modul konverzije korišćenog prekursora, kao i na afinitet površine prema vlazi iz okolne sredine. Aktivni ugljevi sa povećanim sadržajem vlage u većini slučajeva imaju manji adsorpcioni kapacitet (afinitet) za većinu polutanata. Isto važi i za sadržaj neorganske frakcije. Udeo pepela u strukturi aktivnih ugljeva varira od 1 do 12%. Pepee povećava hidrofилnost aktivnog uglja što je određen benefit kada se u praškastoj formi koristi u tretmanu vode [111].

7.4 Gustina aktivnih ugljeva

Određivanje gustine aktivnih ugljeva je metoda kojom se dobija slika o strukturi ispitivanih uzoraka. Gustina aktivnog uglja je veličina koja govori o poroznosti medijuma, a time i o mogućnostima za odgovarajuću primenu. Postoji nekoliko vrsta gustina koje su vezane za karakterizaciju aktivnih ugljeva:

- nasipna,
- živina ili čestična gustina,
- helijumska ili prava gustina.

Nasipna gustina predstavlja odnos na vagi izmerene mase materijala i njegove grubo određene zapremine u graduisanom sudu (najčešće menzuri).

Čestična gustina se određuje piknometrom i odnosi se na gustinu same čvrste faze pri čemu se vazduh prisutan između čestica na ovaj način eliminiše. Kao fluid u piknometru često se koristi živa, koja istiskuje vazduh iz međučestičnog prostora, ali zbog svog velikog površinskog napona ne ulazi u pore adsorbenta.

Za određivanje prave gustine koristi se gasoviti helijum. Mali molekuli helijuma, mogu da ulaze u pore (samo u one pore čiji je prečnik veći ili isti sa prečnikom molekula helijuma). Prava gustina daje informacije o strukturi ugljeničnih materijala [132].

Sve ove veličine se kao standardene stavke deklariraju pri prodaji komercijalnih aktivnih ugljeva.

7.5 Skenirajuća elektronska mikroskopija

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) je metoda koja pruža značajne prednosti u odnosu na konvencionalne tehnike i karakteriše je relativno laka priprema uzorka, kao i mogućnost neposrednog posmatranja strukture uzorka u tri dimenzije. SEM omogućava detaljnu analizu i "mapiranje" površine aktivnih ugljeva. Pored navedenih prednosti ima i nekoliko ograničenja, kao što su najmanja veličina čestice koja se može detektovati i nemogućnost detekcije tragova elemenata u medijumu. Savremeni elektronski mikroskopi dostižu uvećanje od oko 500 000 puta [132].

7.6 Elektronska disperzna spektroskopija

Elektronska disperzna spektroskopija (EDS) se često koristi za određivanje elemenata sa atomskim brojem većim od 8 koji su prisutni u aktivnom uglju. Kod ove tehnike karakterizacije, hemijski elementi prisutni na površini uzorka se eksituju X-zracima nakon čega svaki element emituje karakteristično fluorescentno zračenje [132]. U praksi vezanoj za ugljenične materijale, EDS se uglavnom koristi za određivanje neorganskih konstituenata koji potiču od samog prekursora korišćenog za sintezu aktivnog uglja, od aktivacionog agensa ili

depozita nastalih na površini različitim fizičko-hemijskim procesima. EDS tehnika, osim relativnog elementarnog sastava daje podatke i o poziciji elemenata na površini [111].

7.7 Određivanje specifične površine, dimenzija, distribucije i zapremine pora metodom adsorpcije gasa

Specifična površina aktivnih ugljeva određuje se na osnovu kapaciteta adsorpcije gasova (uglavnom azota). Razvojem teorije multi-molekularne adsorpcije, metoda Brunauer, Emet i Teler (*Brunauer, Emmett i Teller*) prihvaćena je kao standardna i pouzdana metoda za praktično određivanje specifične površine poroznih materijala.

U okviru disertacije, određivanje specifičnih površina uzoraka izvršeno je Brunauer, Emet i Teler metodom, zapremine i površine mezopora određene su Baret-Džojner-Halenda (*Barrett-Joyner-Halenda*) metodom, veličine mikropora dobijene Horvat-Kavazo (*Horvath-Kawazoe*) metodom, dok su zapremine mikropora dobijene upotrebom Dubinin–Raduškevičeve (DB) jednačine.

Postoji mnogo teorijskih modela koji se primenjuju za adsorpcione izoterme gasova na aktivnim ugljevima i koji omogućavaju dobijanje fizičke karakterizacije površina. Neki od najčešće korišćenih modela predstavljeni su u Tabeli 7.1.

Tabela 7.1. Modeli karakterizacije površine aktivnih ugljeva

Model	Parametar koji se određuje	Reference
Baret-Džojner-Halenda model	Zapremina i površina mezopora	[143]
Dubinin–Raduškevičev model	Zapremina mikropore	[144]
Horvat-Kavazo model	Veličina mikropore	[145]
Funkcionalna teorija gustine	Raspodela pora	[146]
Brunauer, Emet i Teler model	Specifična površina	[147]
Langmirov model	Specifična površina	[148]

7.8 Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom

Infracrvena (IR) spektroskopija je najčešće korišćena instrumentalna metoda za analizu funkcionalnih grupa prisutnih na površini aktivnih ugljeva. IR spektroskopija se koristi za analizu promena na površini hemijske strukture materijala nakon oksidacije, alkalne reakcije površine, karbonizacije i/ili fizičko-hemijske aktivacije ugljeničnih materijala. Osnovni nedostaci metode pri analizi aktivnih ugljeva su široki pikovi (šum na spektrima) i vidljivost ugljenika na spektrima. Furijeova analiza (eng. Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) obezbeđuje smanjenje šuma, upotrebu viših energija i bolju rezoluciju spektara. FTIR spektrometri su zamenili disperzione instrumente u većini aplikacija, usled superiorne brzine i osetljivosti, kao i mogućnosti da simultano registruju i softverski obrađuju čitav spektar.

7.9 Druge tehnike karakterizacije aktivnih ugljeva

Postoji još nekoliko tehnika koje se koriste u oblasti karakterizacije aktivnih ugljeva i interakcije adsorbent/adsorbat:

- Rendgenska difrakciona analiza (XRD) koja se koristi za određivanje i praćenje faznog sastava uzoraka.
- Grupa tehnika kojima se mere fizičke osobine ugljeničnih materijala kao funkcija temperature, dok je materijal izložen kontrolisanom temperaturnom programu. Ova

tehnika nije dovoljna za kompletnu karakterizaciju kompleksne prirode površine ugljениčnih materijala.

- Kod metode temperaturno programirane desorpcije (TPD), programiranim zagrevanjem uzoraka u struji gasa, ciljano se desorbuju funkcionalne grupe prisutne na površini aktivnih ugljeva, s obzirom na to da grupe imaju različitu termičku stabilnost. Desorbovani gasoviti produkti se analiziraju uobičajenim tehnikama kao što su masena i IR spektrometrija, gasna hromatografija i gravimetrija [132].

8 PROJEKTOVANJE PROCESA ADSORPCIJE ZA TRETMAN OTPADNIH VODA

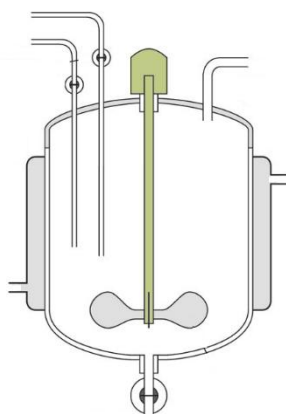
8.1 Reaktori u prečišćavanju otpadnih voda

U tretmanu otpadnih voda koriste se različite mehaničke, toplotne i difuzione tehnološke operacije, kao i mehanički, hemijski i biološki procesi. U tehnološkim operacijama prisutno zagađenje se uklanja iz vode zadržavajući prvobitni hemijski sastav, uz eventualnu promenu agregatnog stanja. U operacije spadaju sve vrste separacionih procesa (rešetke i sita, taložnici, flotacioni uređaji, uparivači i drugi). U tehnološkim procesima prisutno zagađenje trpi hemijsku promenu i to: hemijskim ili fizičko-hemijskim transformacijama u postupcima za prečišćavanje (najčešće razgradnja do mineralnog oblika ili prevođenje u lako izdvojiv gasovit ili taložni čvrst oblik) i mikrobnim metabolizmom kod biohemijskih postupaka prečišćavanja. Određene operacije i procesi se odigravaju u rezervoarima i sudovima, odnosno reaktorima [4].

Svaki tretman otpadnog toka projektovan je da, kroz seriju operacija i procesa, na ekonomičan način proizvede željeni efluent iz različitih polaznih otpadnih materijalnih tokova. Projektovanje reaktora nije rutinski posao. Za jednu operaciju ili proces mogu se predložiti mnoge alternative. U iznalaženju optimuma nije bitna samo minimizacija cene koštanja reaktora. Po jednom projektnom rešenju reaktor može imati nisku cenu koštanja, ali materijalne struje koje ga napuštaju mogu biti takve da njihova obrada zahteva mnogo veće troškove nego u drugim projektnim rešenjima [297].

Osnovni tipovi reaktora koje se koriste u tehnologiji prečišćavanja otpadnih voda su prikazani na Slikama 8.1 – 8.5. Reaktori u ovoj oblasti mogu se podeliti na: šaržne reaktore (ŠR) (eng. batch reactor), protočne reaktore sa idealnim mešanjem (PRIM) (eng. continuous-flow stirred tank reactor ili slurry reactor), protočne cevne reaktore (PCR) (eng. plug flow reactor) i na reaktore sa nasutim slojem (adsorberi) [4]. Protočni reaktori sa idealnim mešanjem često se povezuju u seriju (kaskadu).

Šaržni reaktor je jednostavan, zahteva malo pomoćne opreme, te je zato idealan za proučavanje reakcionih sistema u malim eksperimentalnim razmerama. U industriji se koristi za preradu relativno malih količina otpadnih tokova (Slika 8.1). Unutar reaktora ostvaruje se dobro mešanje pa je u bilo kom trenutku sastav isti po celoj zapremini reaktora. Reč je o nestacionarnim uslovima rada u kojima se sastav (koncentracija) menja sa vremenom. Najvažnije dve karakteristike šaržnih reaktora su: homogenost i nestacionarnost.



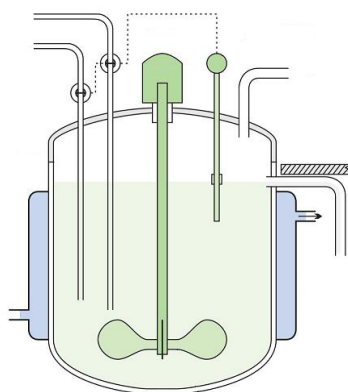
Slika 8.1. Šaržni reaktor

U stacionarnim **protočnim cevnim reaktorima** sastav sistema u bilo kojoj tački se ne menja sa vremenom (Slika 8.2). Pri proticanju se formira ravan profil strujanja (klipno proticanje) gde ni jedan elemenat sistema ne pretiče druge elemente, i ne meša se sa elementima ispred ili iza sebe (može doći samo do radijalnog mešanja, bez mešanja ili difuzije duž ose). Iz tog razloga se nazivaju i reaktori sa klipnim proticanjem, reaktori sa čepnim proticanjem ili protočni reaktori bez mešanja. Idealni su za industrijske procese i operacije u kojima reaguju velike količine materije i u kojima je brzina reagovanja velika. Potrebna je znatna pomoćna oprema, ali se zato ostvaruje mogućnost kontrole nad kvalitetom proizvoda. Cevni reaktori ne moraju biti samo prave cevi. Oni mogu biti izvedeni i u obliku zmiije ili u vidu manjih kolona napunjenih adsorbentima. U oblasti tretmana otpadnih voda retko se koristi ovaj tip reaktora [297].



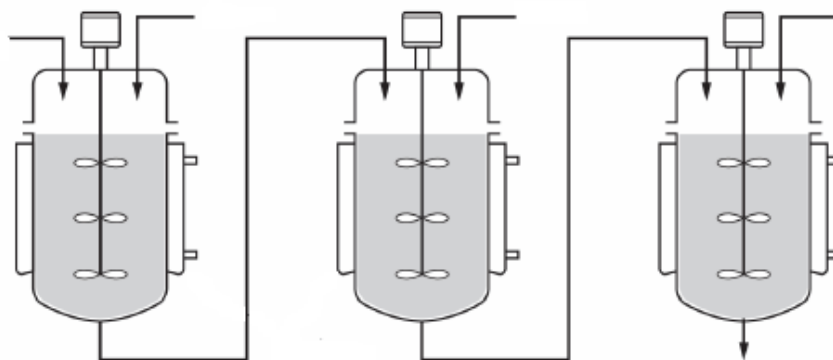
Slika 8.2. Protočni cevni reaktor

Kod **protočnog reaktora sa idealnim mešanjem** sadržaj sistema je podvrgnut efikasnom mešanju i ravnomerno raspoređen po celoj zapremini (Slika 8.3). Proticanje kod ovog tipa reaktora naziva se proticanje sa idealnim mešanjem. Kada se ovaj tip reaktora primenjuje u tretmanima otpadnih voda, reakcije se odigravaju čim se voda uvede u reaktor, koncentracija polutanata naglo opada, i nakon toga ostaje konstantna. To je i najvažnija osobina ovog reaktora. Nagli pad koncentracije uzrokovan je intenzivnim mešanjem usled čega se na samom početku odvija brza reakcija. Količina materije na ulazu i izlazu je ista. Mogu biti kružnog ili kvadratnog poprečnog preseka, i često se koriste u oblasti adsorpcije sa praškastim aktivnim ugljevima.



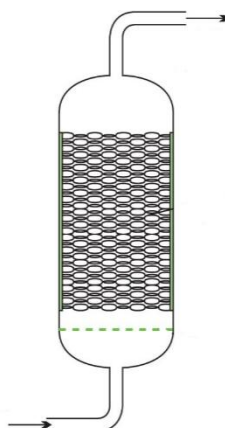
Slika 8.3. Protočni reaktor sa idealnim mešanjem

Kaskadni sistem protočnih reaktora sa idealnim mešanjem može da bude sačinjen od n redno vezanih reaktora (Slika 8.4). Unutar svakog od reaktora koncentracija se menja, a do promene sastava dolazi i pri prelasku vode iz jednog reaktora u drugi, tj. dolazi do stepenastog pada koncentracije. Usled stepenastog pada koncentracije, što je veći broj reaktora povezanih u seriju, sistem reaktora sa idealnim mešanjem je sve bliži sistemu sa cevnom strujanjem. Kaskadni sistemi se koriste u oblasti adsorpcije sa praškastim aktivnim ugljevima.



Slika 8.4. Protočni reaktori sa idealnim mešanjem povezani u seriju

Reaktori sa nasutim slojem sadrže sloj punjenja koje može biti od različitih materijala, kao što su pesak, šljunak, granulirani aktivni ugalj, keramika ili plastika novijih generacija (Slika 8.5). U odnosu na smer strujanja radnih fluida reaktori mogu biti sa protokom na dole (gravitacioni) ili sa suprotnim protokom usmerenim od dna ka vrhu (protok pod pritiskom). Ovaj tip reaktora pogodan je za homogene i heterogene reakcione sisteme. U oblasti procesa adsorpcije ovi reaktori se nazivaju adsorberi.



Slika 8.5. Reaktor sa nasutim slojem

Prilikom izbora i projektovanja reaktora za tretman otpadnih voda postoje osnovna pitanja na koja se moraju naći odgovori:

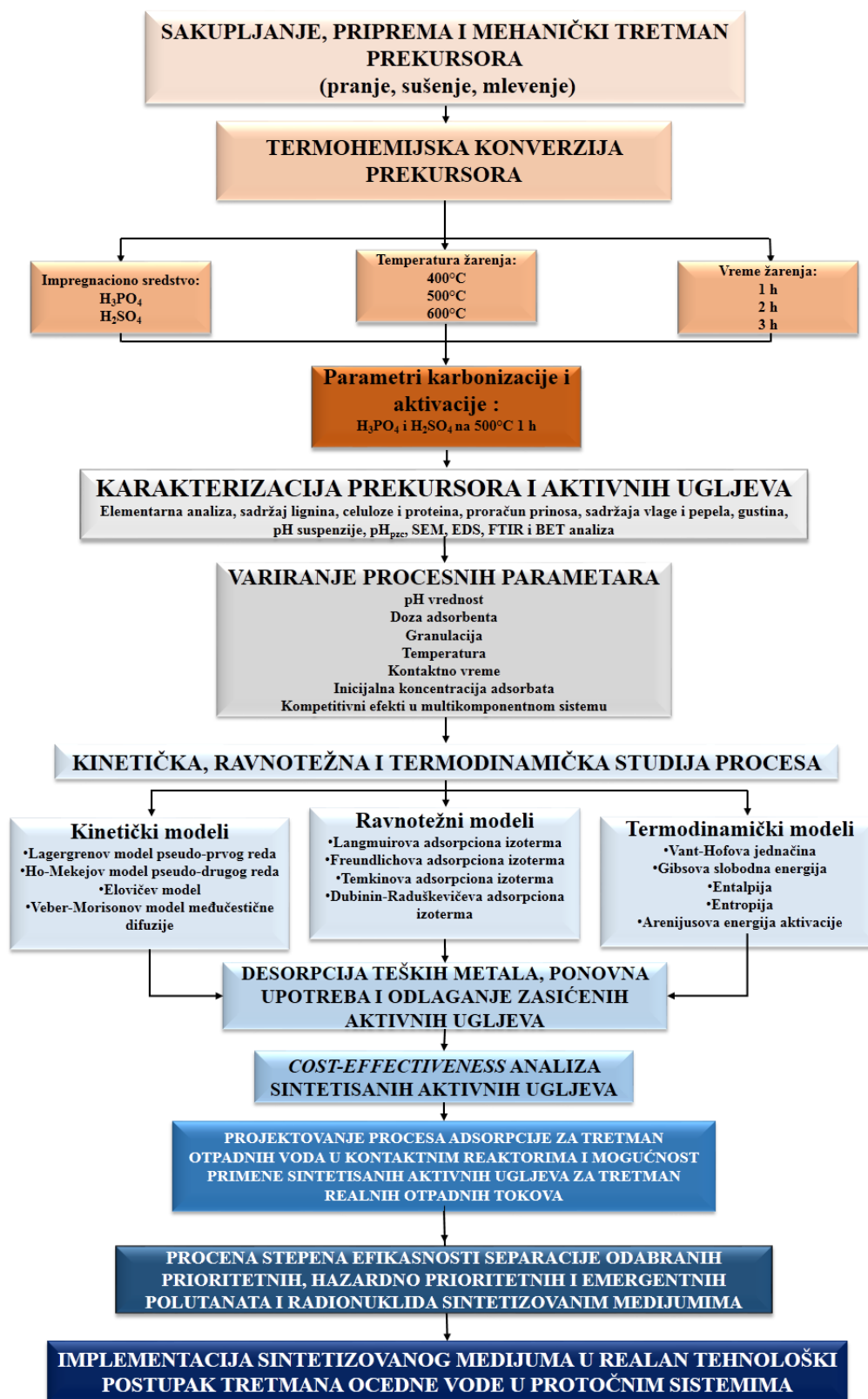
- Koje je poreklo otpadne vode koja se tretira?
- Koja je priroda reakcije koja će se odigravati u reaktoru?
- Kakva je kinetika reakcije u reaktoru?
- Koji uslovi moraju biti obezbeđeni za odigravanje procesa?
- Koji su lokalni uslovi radne sredine?
- Koliki su investicioni i operativni troškovi rada reaktora?

Tokom projektovanja procesa adsorpcije svi navedeni faktori moraju biti pojedinačno razmatrani i analizirani, što podrazumeva preliminarna eksperimentalna istraživanja na laboratorijskom ili poluindustrijskom nivou (pilot testiranja), kao i probne testove u realnim uslovima na postrojenju za prečišćavanje otpadne vode (ako postoji proces sa adsorpcijom u okviru prečišćavača).

Prvi i najvažniji faktor koji se uzima u obzir pri izboru reaktora jeste veličina čestica adsorbenta. Za PAU se koriste protočni reaktori sa idealnim mešanjem, dok za GAU reaktori sa nasutim slojem (adsorberi). Sa kinetičkog aspekta, PAU imaju prednost usled velike efikasnosti procesa i brzog dostizanja ravnoteže. Sa druge strane, PAU ne mogu da se koriste u kolonama sa punjenjem jer se usled veličine čestica javlja značajan hidraulički otpor i brzo dolazi do poremećaja protoka na postrojenju [82].

9 MATERIJAL I METOD

Na Slici 9.1 je prikazan struktura eksperimentalnog rada.



Slika 9.1. Šematski prikaz eksperimentalnog rada

9.1 Mehanička i termohemijska konverzija prekursora

U istraživanju realizovanom u okviru doktorske disertacije, kao osnovni izvor biomase za proizvodnju alternativnih aktivnih ugljeva korišćene su lignocelulozne sirovine: koštice višnje/trešnje (*Prunus cerasus/Prunus avium*), šljive (*Prunus domestica*) i kajsije (*Prunus armeniaca*), otpadne rezidue industrije voća i elementi organskog komunalnog otpada.

Koštice višnje/trešnje, šljive i kajsije prikupljene su u privatnom voćnjaku u blizini Novog Bečaja, gde su uzgajane u prirodnim uslovima. Novi Bečej je gradsko naselje AP Vojvodine (Srednjobanatski okrug, R. Srbija), u čijoj okolini se nalazi velika površina ekstenzivnih zasada različitih voćnih kultura.

9.1.1 Aktivacija koštica višnje/trešnje, šljive i kajsije sumpornom kiselinom

U prvom koraku predtretmana sirovine, šarže od po 100 g koštica šljive, kajsije, višnje/trešnje (maseni odnos koštice višnje i trešnje: 1:1) usitnjene su u električnom mlinu, isprane hladnom vodom (300 ml) sa ciljem uklanjanja prašine i grubih onečišćenja sa površine i sušene 2 h na temperaturi od 105 °C (*Memmert UNB500*). Suv medijum prosejan je kroz sito sa prečnikom otvora od 2,0 mm (10 mesh). 40 g svake prosejane frakcije impregnirano je sa 50% sumpornom kiselinom (*J.T. Baker*) (maseni odnos: 2,66:1) sa ciljem aktivacije. Na taj način, za impregnaciju svakog grama prekursora utrošeno je 2 ml razblažene kiseline. Posle 24h aktivacije, suspenzije su filtrirane od zaostale kiseline i sušene 2 h na temperaturi od 22±2 °C (Prilog III). Nakon sušenja uzorci su prenešeni u keramičke lončice za žarenje (Prilog III). Žarenje je realizovano sledećim režimom: zagrevanje brzinom od 10 °C 1/min do temperature od 180 °C i izotermiski uslovi u trajanju od 45 min; zagrevanje brzinom od 10 °C 1/min od 400 do 500 °C i izotermiski uslovi u trajanju od 60 min. Tokom žarenja, u atmosferu peći nije uveden azot, niti bilo koji drugi inertan gas, što znatno redukuje investicione i eksploatacione troškove proizvodnog procesa adsorbenta. Po isteku vremena aktivacije, žareni materijal je ohlađen u eksikatoru do sobne temperature. U cilju neutralizacije i uklanjanja zaostalih rastvorenih materija, ohlađeni karbonizovani uzorci su u keramičnom avanu usitnjeni na manje frakcije (Prilog III), prenešeni u staklene laboratorijske čaše od 1000 ml, suspendovani u 250 ml destilovane vode i 30 min mešani na laboratorijskom šejkeru (*Heidolph Unimax 1010*). Suspenzije su prenešene na Bihnerov levak i ispirane, prvo sa vrelom (1000 ml), a nakon toga sa hladnom destilovanom vodom sve dok pH vrednost filtrata nije dostigla vrednost iznad 4. Isprani ostatak je sušen u sušnici 3 h na temperaturi od 110 °C, nakon čega je još jednom isitnjen u keramičnom avanu. Dobijeni aktivni ugljevi su, u plastičnim bočicama od 100 ml, skladišteni u eksikatoru kako bi se zaštitili od vlage do nastavka ekperimenta.

U cilju sistematičnijeg pristupa prezentaciji i diskusiji rezultata, umesto punih naziva dobijenih alternativnih aktivnih ugljeva u nastavku će se koristiti sledeće skraćenice:

SSU – Šljiva sumporna kiselina

KSU – Kajsija sumporna kiselina

VTSU – Višnja/trešnja sumporna kiselina

9.1.2 Aktivacija koštica višnje/trešnje, šljive i kajsije fosfornom kiselinom

U prvom koraku predtretmana sirovine, šarže od po 100 g koštica šljive, kajsije, višnje/trešnje (maseni odnos koštice višnje i trešnje: 1:1) usitnjene su u električnom mlinu, isprane hladnom vodom (300 ml) sa ciljem uklanjanja prašine i grubih onečišćenja sa površine i sušene 2 h na temperaturi od 105 °C. Suv medijum prosejan je kroz sito sa prečnikom otvora od 2,0 mm (10 mesh). 40 g svake prosejane frakcije impregnirano je sa 50% fosfornom kiselinom (*J.T. Baker*)

(maseni odnos: 2,66:1) sa ciljem aktivacije. Na taj način, za impregnaciju svakog grama prekursora utrošeno je 2 ml razblažene kiseline. Posle 24h aktivacije, suspenzije su filtrirane od zaostale kiseline i sušene 2 h na temperaturi od 22 ± 2 °C (Prilog III). Nakon sušenja uzorci su prenešeni u keramičke lončiće za žarenje (Prilog III). Žarenje je realizovano sledećim režimom: zagrevanje brzinom od 10 °C 1/min do temperature od 180 °C i izotermiski uslovi u trajanju od 45 min; zagrevanje brzinom od 10 °C 1/min od 400 do 500 °C i izotermiski uslovi u trajanju od 60 min. Tokom žarenja, u atmosferu peći nije uveden azot, niti bilo koji drugi inertan gas, što znatno redukuje investicione i eksploatacione troškove proizvodnog procesa adsorbenta. Po isteku vremena aktivacije, žareni materijal je ohlađen u eksikatoru do sobne temperature. U cilju neutralizacije i uklanjanja zaostalih rastvorenih materija, ohlađeni karbonizovani uzorci su u keramičnom avanu usitnjeni na manje frakcije (Prilog III), prenešeni u staklene laboratorijske čaše od 1000 ml, suspendovani u 250 ml destilovane vode i 30 min mešani na laboratorijskom šejkeru. Suspenzije su prenešene na Bihnerov levak i ispirane, prvo sa vrelom (1000 ml), a nakon toga sa hladnom destilovanom vodom sve dok pH vrednost filtrata nije dostigla vrednost iznad 4. Isprani ostatak je sušen u sušnici 3 h na temperaturi od 110 °C, nakon čega je još jednom isitnjen u keramičnom avanu. Dobijeni aktivni ugljevi su, u plastičnim bočicama od 100 ml, skladišteni u eksikatoru kako bi se zaštitili od vlage do nastavka ekperimenta.

U cilju sistematičnijeg pristupa prezentaciji i diskusiji rezultata, umesto punih naziva dobijenih alternativnih aktivnih ugljeva u nastavku će se koristiti sledeće skraćenice:

SFO – Šljiva fosforna kiselina

KFO - Kajsija fosforna kiselina

VTFO – Višnja/trešnja fosforna kiselina

9.2 Karakterizacija prekursora i aktivnih ugljeva

9.2.1 Elementarna analiza

Elementarni sastav koštica šljive, kajsije i višnje/trešnje, kao i dobijenih aktivnih ugljeva, određen je sa ciljem utvrđivanja osnove hemijske građe medijuma. Elementarna analiza je urađena na Hemijskom fakultetu u Beogradu, korišćenjem uređaja Vario EL III C, H, N, S / O Elemental Analyzer (Elementar, Nemačka). Prema metodi, precizno odmerena masa uzorka ($\pm 0,01$ mg) spaljuje se na visokoj temperaturi od 1200 °C u struji kiseonika, pri čemu se kompletan ugljenik konvertuje u ugljen-dioksid, vodonik u vodenu paru, sumpor u sumpor-dioksid, a organski azot se redukuje do gasovitog azota. Metoda je limitirana time što se sadržaj kiseonika dobija tako što se zbir udela ostalih elemenata sabere i oduzme od 100 % [111]. Rezultati dobijeni u okviru istraživanja, predstavljeni su i prokomentarisani u Poglavljima 10.1 i 10.2.1.

9.2.2 Određivanje sadržaja lignina u košticama

Metoda se zasniva na uklanjanju ekstrahujućih materija (oligosaharida, tanina, proteina i drugih) rastvornih u vodi. Odmeren 1,0 g uzorka je tretiran sa 15 ml 72% H_2SO_4 i ostavljen na sobnoj temperaturi 120 minuta. Nakon toga uzorku je dodato 560 ml destilovane vode i suspenzija je kuvana u vremenskom periodu od 4 sata, potom je uzorak ostavljen da se ohladi. Uzorak je filtriran i ispran sa vrućom destilovanom vodom do neutralizacije, nakon čega je osušen u sušnici na 105 °C, a sadržaj lignina je određen gravimetrijski [149].

9.2.3 Određivanje sadržaja celuloze u košticama

Sadržaj celuloze u otpadnoj biomasi je određen Kušner-Hoferovom metodom. Metoda se zasniva na uklanjanju lignina iz biomase, tretiranjem smešom azotne kiseline i etanola, nakon čega u uzorku zaostaje celuloza čija se masa meri. U kiseloj sredini lignin podleže reakciji nitrovanja (vezivanje NO₃ grupa za aromatična jezgra) i procesu depolimerizovanja, čime se prevodi u oblik koji je rastvoran u etanolu i uklanja iz reakcione smeše [149].

Određivanje sadržaja celuloze u košticama šljive, kajsije i višnje/trešnje realizovano je na Naučnom institutu za prehrambene tehnologije u Novom Sadu, Univerziteta u Novom Sadu.

9.2.4 Određivanje sadržaja proteina u košticama

Za određivanje sadržaja proteina u košticama korišćena je metoda po Kjeldalu (Kjeldahl). Metoda podrazumeva indirektno određivanje sadržaja proteina preko sadržaja organskog azota. Sadržaj azota u proteinima iznosi u proseku 16 %. Pri kvantifikaciji proteina preko organskog azota javlja se manja ili veća greška merenja, u zavisnosti od sadržaja drugih organskih jedinjenja koja u sebi imaju azot (aminokiseline, glutamin, asparagin i alkaloidi). Metoda je bazirana na mineralizaciji biomase jakim mineralnim kiselinama i prevođenju azota u amonijumsulfat. Dodavanjem jake baze, iz nagrađenog amonijum-sulfata oslobađa se amonijak koji se određuje acido-baznom titracijom.

Određivanje sadržaja proteina u košticama šljive, kajsije i višnje/trešnje realizovano je na Naučnom institutu za prehrambene tehnologije u Novom Sadu, Univerziteta u Novom Sadu.

9.2.5 Određivanje prinosa

Prinos dobijenih alternativnih adsorbenata izračunat je iz odnosa mase finalnog proizvoda (m_{ad}) i mase koštice, odnosno sirovine (m_{ks}) (jed. 9.1). Rezultati dobijeni u okviru istraživanja predstavljani su i prokomentarisani u Poglavlju 10.2.2.

$$prinos, \% = \frac{m_{ad}}{m_{ks}} \times 100 \quad (9.1)$$

9.2.6 Određivanje sadržaja vlage

Sadržaj vode (vlage) u prekursorima i aktivnim ugljevima znatno varira i kreće se u širokim opsezima, u zavisnosti od vrste polazne sirovine i tipa aktivacije. Određivanje sadržaja vlage pri sintezi aktivnih ugljeva predstavlja jednu od osnovnih analiza i ima višestruki značaj. Za komercijalne aktivne ugljeve i druge adsorbente, zvanično su propisane granice sadržaja vlage kojih se proizvođači moraju pridržavati. Određivanje sadržaja vlage aktivnih ugljeva urađeno je u skladu sa američkim standardnim testom ASTM D 2867-04. Metoda se zasniva na termogravimetrijskom kvantitativnom određivanju količine vlage koja se u gasovitom stanju izdvaja iz uzorka.

Prema metodi, prazan vegeglas osušen do konstantne mase (m_1) meri se na analitičkoj vagi, nakon čega se u njega doda masa od 1 g adsorbenta i ponovo vrši merenje mase vegeglasa sa uzorkom (m_2). Tačnost merenja bila je 0,1 mg. Visina sloja adsorbenta u vegeglasu ne treba da prelazi 1 cm. Vegeglas se sa poklopcem, na temperaturi od 105 °C, zagreva u sušnici 3 h. Po isteku 3 h, vegeglas se hladi u eksikatoru do sobne temperature i meri (m_3). Procentualni udeo vlage u uzorku određuje se prema jednačini (9.2):

$$sadržaj vlage, \% = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (9.2)$$

9.2.7 Određivanje sadržaja materijala mineralnog porekla (pepela)

Mineralne materije su široko rasprostranjene u prirodi. Mineralne materije biljnog porekla (mikro i makro elementi) najčešće se nalaze u obliku soli neorganskih i organskih kiselina ili kao komponente složenih organskih jedinjenja (fosfoproteini, fosfolipidi, metaloenzimi).

Prirodu i količinu različitih mineralnih sastojaka koji se nalaze u adsorbentima je teško odrediti. Zbog toga se određuje ukupan ostatak, odnosno pepeo koji se dobija nakon žarenja uzorka. Pepeo sadrži uglavnom kalijum, natrijum, kalcijum, magnezijum (u obliku odgovarajućih katjona), fosfor, sumpor, hlor (u obliku sulfata, fosfata i hlorida) i silicijum kao silicijum dioksid. U manjim količinama ili u tragovima prisutni su i drugi elementi: Fe, Sb, Cu, Mn, Co, Ni, Ag, Se, Al i dr. Određivanje sadržaja pepela urađeno je prema američkom standardnom testu ASTM D 2866-94. U hladan keramički lončić (m_1), prethodno ožaren u pećnici (650 °C, atmosfera vazduha, 60 min), odmerava se 1 g uzorka adsorbenta osušenog do konstantne mase na temperaturi od 150 °C u trajanju od 3 h (m_2). Uzorak se žari na temperaturi od 650 °C do konstante mase izžarenog ostatka. Nakon toga, lončić se hladi u eksikatoru do sobne temperature (m_3). Udeo pepela se izračunava pomoću jednačine:

$$\text{sadržaj vlage, \%} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (9.3)$$

9.2.8 Određivanje gustine adsorbenta

Za određivanje gustine adsorbenta primenjena je standardna laboratorijska tehnika sa staklenim menzurama zapremine 10 cm³. Kao analitički fluid korišćena je destilovana voda. Tehnika se bazira na merenja mase prazne menzure (m_0) i mase menzure sa dodatkom određenom zapreminom adsorbenta (m_1). Masa dodatog adsorbenta (m_s) se izračunava kao $m_1 - m_0$. Zapremina dodatog adsorbenta (V_b) se očitava sa menzure. Nakon očitavanja V_b , gustina ispitivanog uzorka se izračunava jednostavnim deljenjem mase adsorbenta, m_s , sa izmerenom zapreminom uzorka, V_b .

Gustina ispitivanog adsorbenta (ρ_b) izračunata je po jednačini 9.4:

$$\rho_b, \text{kg m}^{-3} = \frac{m_1 - m_0}{V_b} \quad (9.4)$$

9.2.9 Određivanje potencijala nultog naelektrisanja (pH_{pzc})

U zatvorenim PVC bočicama, masa od 0,1 g uzorka adsorbenta mešana je sa serijom rastvora KNO₃ koncentracije 0,1 mol/l i zapremine 30 ml, različitih početnih pH vrednosti (pH_i). Serija rastvora napravljena je u opsegu pH od 2 do 10, podešavanjem razblaženim rastvorima HCl i NaOH koncentracija 0,01 mol/l. Nakon 24 h povremenog mešanja suspenzije su profiltrirane i izmerena je promena pH vrednosti za svaku probu (pH_f). Na osnovu izmerenih vrednosti, pH vrednost koja se nije promenila tokom 24 h (pH_f = pH_i) smatra se pH_{pzc} [136]. Za merenje pH vrednosti korišćen je pH metar WTW SenTix® 41 (WTW, Nemačka).

9.2.10 Određivanje pH suspenzije (pH_{sus})

Vrednost pH suspenzije aktivnih ugljeva (pH_{sus}) u vodi je pokazatelj ukupne dominacije kiselih odnosno, baznih funkcionalnih grupa na površini čvrste faze. Za određivanje pH_{sus}, 0,2 g adsorbenta suspendovano je u 30 ml destilovane vode i povremeno mešano u zatvorenoj PVC bočici tokom 72 h. Nakon 72 h, izmerena pH vrednost je definisana kontaktnom pH, odnosno

pH vrednošću suspenzije, pH_{sus} . Postupak određivanja pH_{sus} rađen je prema metodi ASTM D 6851-02. Korišćen je pH metar WTW SenTix® 41 (WTW, Nemačka).

9.2.11 Katjonizmenjivački kapacitet

Katjonizmenjivački kapacitet predstavlja potencijal nekog medijuma da adsorbuje katjone iz vodenog rastvora. U literaturi se najčešće izražava kao broj mmol izmenjivih katjona po gramu uzorka (mmol/g). Katjonizmenjivački kapacitet aktivnih ugljeva određen je metodom ekstrakcije u destilovanoj vodi. Masa adsorbenta od 0,5 g dodata je u 100 ml destilovane vode i na magnetnoj mešalici mešana 60 min konstantnom brzinom od 140 1/min. Nakon mešanja, suspenzija je profiltrirana i količina izmenjivih katjona (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+}) otpuštenih sa površine aktivnog uglja određena je primenom atomske apsorpcione spektroskopije (AAS) na uređaju Thermo Scientific S Series. Istovremeno, merena je pH vrednost rastvora pre i posle kontakta sa adsorbentom, na osnovu čega je izračunata promena koncentracije H^+ jona u rastvoru.

9.2.12 Površinske karakteristike adsorbenta

Za ispitivanje površinskih karakteristika adsorbenta primenjene su sledeće metode:

- skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM),
- energetska disperziona spektroskopija (EDS),
- određivanje specifične površine i poroznosti (BET),
- Fourijeova transformaciona infracrvena spektroskopija (FTIR).

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

U cilju ispitivanja morfoloških karakteristika i mikrostrukture adsorbenta, porozna površina je snimljena elektronskim mikroskopom. Primenom skenirajućeg elektronskog mikroskopa dobijaju se mikrofotografije površine uzorka. Metoda se zasniva na primeni snopa elektrona visoke energije koji intereaguju sa površinom uzorka dajući signal. Usled vrlo uskog elektronskog snopa, SEM mikrofotografije imaju vrlo veliku dubinu u polju i daju karakterističan trodimenzionalni prikaz, koristan za razumevanje strukture površine. Na skenirajućem elektronskom mikroskopu je moguć širok opseg uvećanja, tačnije, od 10 pa čak i do 500 000 puta. Rezolucija posmatrane površine je reda veličine 1 nm.

SEM mikroskopija koristi fokusiran elektronski snop elektrona usmerenih visokim naponom (50 do 300 kV) ka filmu merenog uzorka. Usled visokog napona, elektroni se ubrzavaju i ponašaju kao zračenje definisane talasne dužine koje sa površine čvrstog uzorka generiše različite signale. Signali, dobijeni u interakciji elektrona sa uzorkom, pružaju informacije o morfologiji i teksturi uzorka, kao i o hemijskom sastavu. Pomoću dobijenih informacija može se ustanoviti identitet prisutnih faza, njihova orijentacija, nehomogenost i defekti strukture materijala [132].

Ispitivani adsorbenti su snimani na rezolucijama od 500, 2000, 5000, 7500 i 10000 puta. Uvećanja su navedena i na samim snimcima. SEM metodom ispitane su i promene u strukturi adsorbenta nakon adsorpcije. Nakon filtriranja suspenzije, iskorišćeni adsorbenti su prenešeni sa filter papira na sahatno staklo i sušeni pre snimanja 2 h na 105°C .

Mikroskopsko ispitivanje površine adsorbenta od različitih koštica voća je izvršeno skenirajućim elektronskim mikroskopom JSM 6460LV (JEOL, Japan) u Univerzitetkom Centru za Elektronsku Mikroskopiju (UCEM-NS), Univerziteta u Novom Sadu.

Energetska disperziona spektroskopija (EDS)

Energetska disperziona spektroskopska metoda se koristi za ispitivanje kvalitativnog i semikvantitativnog elementarnog sastava površine aktivnih ugljeva. Metoda se zasniva na emitovanju karakterističnih X-zraka pod uticajem snopa elektrona elektronskog mikroskopa, koji se registruju specijalnim detektorom. U detektoru se nalazi kristal koji apsorbuje energiju X-zraka, generišući elektrone koji stvaraju električni impuls. Dobijeni signal je proporcionalan energiji karakterističnih X-zraka određenog elementa. EDS sistem je najčešće povezan sa SEM mikroskopom, tako da se analize vrše simultano.

Ispitivanje površine adsorbenata od različitih koštica voća EDX spektroskopijom realizovano je skenirajućim mikroskopom JEOL JSM 6460 LV sa EDS uređajem Oxford INCA, rezolucije 3-4 nanometra, uvećanja u rasponu 8-300000 puta, SEI, BEI topo, (JEOL, Japan) u Univerzitetkom Centru za Elektronsku Mikroskopiju, Univerziteta u Novom Sadu.

Određivanje specifične površine i poroznosti (BET)

Određivanje specifične površine i dimenzija pora praškastih i poroznih medijuma bazira se na adsorpciji gasa po njihovoj površini. Postupak se izvodi u specijalnim instrumentima za merenje poroznosti, gde se osušeni uzorak poznate mase dovodi u kontakt sa gasom na različitim pritiscima i pritom se određuje korelacija između vrednosti pritiska i zapremina adsorbovanog gasa. Kao gas, najčešće se koristi azot, što ima permanentni kvadripolni moment odgovoran za dobro definisani monosloj na većini praškastih površina. Za kvantitativnu interpretaciju specifične površine materijala i raspodela pora, primenjuju se brojni teorijski modeli definisani različitim funkcionalnim zavisnostima [132].

U doktorskoj disertaciji, za određivanje specifične površine i poroznosti adsorbenta primenjena je BET metoda koja predstavlja najpoznatiji i najčešće korišćen model za interpretaciju monoslojne adsorpcije gasa pri određivanju površine adsorbenata i mnogih poroznih materijala.

Ispitivanja specifične površine i raspodele pora adsorbenata urađene su na instrumentu Autosorb iQ instrument (Quantachrome, USA) u Laboratoriji za hemijska ispitivanja životne sredine, Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Novom Sadu.

Fourijeova transformaciona infracrvena spektroskopija (FTIR)

Princip na kojem se bazira Fourijeova transformaciona infracrvena spektroskopija (FTIR) je merenje apsorpcije, odnosno transmisije infracrvenog zračenja kroz uzorak, na osnovu čega se posredno određuje struktura molekula. Infracrveno zračenje pobuđuje molekule svojim internim vibracijama. Apsorbovanjem infracrvenog zračenja, molekulske vibracije se pobuđuju i molekuli počinju jače vibrirati. Iz tog razloga, infracrvena spektroskopija se naziva i vibracijska spektroskopija. Svaki molekul ima karakteristične vibracije koje zavise od jačine veza i mase delova molekula koji vibriraju. Data činjenica pruža infracrvenoj spektroskopiji velike analitičke mogućnosti, omogućujući detekciju funkcionalnih grupa koje se nalaze u molekulu. Kako svaki molekul ima specifičan infracrveni spektar, infracrvena spektroskopija se koristi pri identifikaciji materije. Karakteristični pikovi su definisani u Tabeli 9.1.

Tokom istraživanja, FTIR spektroskopija je primenjena u cilju identifikovanja funkcionalnih grupa na površini sintetizovanih adsorbenata. Infracrvena oblast elektromagnetnog spektra u kojoj se primenjuje ova tehnika obuhvata talasne dužine zračenja između 2,5 i 400 μm , odnosno talasne brojeve između 4000 i 400 $1/\text{cm}$.

Snimanja su urađena na instrumentu FTIR/NIR spectrophotometer Nexus 670 (Thermo Nicolet, SAD) u Laboratoriji za hemijska ispitivanja životne sredine na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Novom Sadu.

Tabela 9.1. Karakteristični pikovi u FTIR spektru

Funkcionalna grupa	Područje (1/cm)	
Etri	1310-1000	2850-2800
Ciklični etri	840-800	1025-1141
Alkoholi (Ar-OH i R-OH)	1260-970	1450-1200
Amini	1650-1400	3000-2000
Aldehidi		1765-1645
Ketoni		1775-1650
Estri	1330-1050	1790-1650
Aromatična jedinjenja	900-650	1625-1570
Hinoni		1680-1550
Karboksilne kiseline	1610-1550	1800-1650
Laktoni	1300-1100	1840-1730
Anhidridi	1050-900	1870-1725
Alifatične grupe	1395-1365	1470-1430

9.3 Određivanje procesnih parametara adsorpcije u šaržnom režimu rada sistema

Za ispitivanje procesnih parametara sistema, pripremljeni su osnovni vodeni rastvori metala koncentracije 1000 mg/l, od kojih su, po potrebi, pripremljeni radni rastvori odgovarajućih koncentracija. Osnovni rastvori su čuvani u frižideru na temperaturi od 4 °C, dok su radni rastvori pripremani neposredno pre samih eksperimenata. Osnovni rastvori pripremani su rastvaranjem soli odgovarajućeg metala: standardni rastvor olova od olovo-nitrata ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), standardni rastvor kadmijuma od kadmijum-sulfata ($3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) i standardni rastvor nikla od nikl nitrata ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Soli metala proizvedene su strane Merck (Nemačka). Svi osnovni i radni rastvori pripremani su sa destilovanom vodom.

Separacija Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} jona alternativnim adsorbentima dobijenim od koštice šljive, kajsije i trešnje/višnje ispitivana je u šaržnom režimu rada sistema. Okosnica eksperimentalnih uslova dizajnirana je na osnovu preliminarnih ispitivanja i literaturnih podataka. Tipičan eksperiment podrazumevao je tretman 50 ml radnog rastvora ispitivanog katjona metala, koncentracije 100 mg/l sa 0,1 g (koncentracija adsorbenta 2,0 g/l) prethodno pripremljenog adsorbenta, granulacije < 160 μm , u Erlenmajerovom sudu od 100 ml sa širokom grlom.

Tokom tretmana, sistem je neprekidno mešan laboratorijskom mešalicom Heidolph Unimax 1010 i održavan na konstantnoj temperaturi. Inicijalna pH vrednost sistema podešavana je na odgovarajuću vrednost dodavanjem rastvora HCl ili NH_4OH , koncentracija 0,1 i 1,0 mol/l, respektivno. U eksperimentima je korišćen pH metar sa staklenom elektrodom WTW SenTix® 41. U definisanim vremenskim intervalima su uzimani uzorci suspenzije i čestice adsorbenta su trenutno uklanjane filtracijom kroz filter papir Macherey-Nagel MN640n. Analize na rezidualne koncentracije katjona metala realizovane su primenom plamenog atomskog apsorpcionog spektrofotometra FAAS (Thermo Scientific S Series). Tokom čitavog tretmana, praćena je promena pH vrednosti sistema. Kontrolni eksperimenti su izvedeni u identičnim uslovima bez adsorbenta, kako bi se proverilo da li postoji gubitak katjona metala usled adsorpcije na zidovima Erlenmajerovih sudova i drugom priboru. Statistička analiza, proračun i obrada podataka urađeni su primenom softvera OriginPro 8.6 i Microsoft Exel 2013.

Adsorpcioni kapaciteti alternativnih adsorbenata izračunati su iz razlike inicijalne i rezidualne koncentracije jona metala u momentu uzorkovanja, prema jednačini:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (9.5)$$

gde je q_e adsorpcioni kapacitet jona metala (mg/g), C_0 i C_e inicijalna i rezidualna koncentracija jona metala (mg/l), respektivno, V zapremina rastvora jona metala (l) i m masa adsorbenta (g).

Efikasnost separacije metalnih katjona izračunata je na osnovu jednačine:

$$R_e(\%) = \frac{(C_0 - C_e) \times 100}{C_0} \quad (9.6)$$

Stepen separacije kreće se u opsegu od 0 do 100%.

9.3.1 Uticaj pH vrednosti na separaciju katjona metala

Uticaj pH vrednosti na separaciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} jona sintetizovanim adsorbentima ispitan je pri sledećim pH vrednostima suspenzije: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 i 9. pH vrednosti su podešavane pomoću rastvora HCl ili NH_4OH , koncentracija 0,1 i 1,0 mol/l, respektivno. Početna koncentracija Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} jona bila je 100 mg/l, brzina mešanja 140 l/min i temperatura $22,0 \pm 2$ °C. Doza adsorbenta iznosila je 2,0 g/l. Rezidualne koncentracije su kvantifikovane posle 30 min, pomoću atomskog apsorpcionog spektrofotometra sa plamenom tehnikom.

9.3.2 Uticaj količine aktivnih ugljeva na separaciju katjona metala

Uticaj količine adsorbenta (koncentracija adsorbenta) na separaciju katjona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} ispitan je pri sledećim dozama adsorbenta: 0,01, 0,02, 0,05, 0,08, 0,10, 0,15, 0,20, 0,30, 0,40 i 0,50 g (koncentracije od: 0,2, 0,4, 1,0, 1,6, 2,0, 3,0, 4,0, 6,0, 8,0 i 10 g/l). Inicijalna koncentracija katjona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} bila je konstantna tokom eksperimenta i iznosila je 100 mg/l, pH vrednost je podešena na 6, brzina mešanja na 140 l/min i temperatura na $22,0 \pm 2$ °C.

9.3.3 Uticaj veličine čestica aktivnih ugljeva na separaciju katjona metala

Sintetisani alternativni adsorbenti frakcionisani su odgovarajućim sitima, pri čemu je dobijen sledeći granulometrijski sastav čestica: < 0,16; 0,16-0,8; 0,8-1,5; 1,5-2; > 2 mm. Efikasnost uklanjanja katjona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} ispitana je za svaku frakciju. Tokom eksperimenta, inicijalna koncentracija metala iznosila je 100 mg/l, pH vrednost 6, brzina mešanja 140 l/min i temperatura $22,0 \pm 2$ °C. Doza adsorbenta bila je 2,0 g/l.

9.3.4 Uticaj temperature na separaciju katjona metala (termodinamička studija)

Adsorpcija je ispitana u sušnici, pri izotermnim uslovima i temperaturama od: 22, 32 i 42°C. Uticaj temperature na stepen efikasnost separacije ispitivan je pri inicijalnim koncentracijama jona metala od: 2, 10, 20, 50, 100, 200, 300 i 500 mg/l, inicijalnoj pH vrednosti 6, vremenu kontakta 30 min, brzini mešanja 140 l/min i temperaturi $22,0 \pm 2$ °C. Doza adsorbenta iznosila je 2,0 g/l.

9.3.5 Uticaj kontaktnog vremena na separaciju katjona metala (kinetička studija)

U cilju utvrđivanja kinetičkih parametara adsorpcije na sintetizovanim medijumima ispitan je uticaj kontaktnog vremena na uklanjanje Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} jona iz model rastvora. Eksperimenti su rađeni pri inicijalnoj koncentraciji Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} katjona od 100 mg/l i pH vrednosti

rastvora 6. Temperatura izvođenja eksperimenata bila je $22,0 \pm 2$ °C, brzina mešanja 140 l/min i doza adsorbenta 2,0 g/l. Uzorci u kojima su kvantifikovane rezidualne koncentracije katjona metala nakon adsorpcije uzimani su u vremenskim intervalima od 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 i 60 min. U definisanom trenutku vremena, uzorkovana zapremina suspenzije profiltrirana je kroz filter papir Macherey-Nagel MN640n, a filtrat kolektovan u zatvorene normalne sudove i zakišljen sa par kapi azotne kiseline.

Kvantifikovane rezidualne koncentracije, postignuti adsorpcioni kapaciteti (izračunati prema jednačini 9.5), kao i drugi parametri koji figurišu u pojedinim kinetičkim modelima, predstavljeni su u Poglavlju 10.3.7.

Za kinetičku studiju primenjeni su sledeći kinetički modeli: Lagergrenovog model pseudo-prvog reda, Ho-Mekejov model pseudo-drugog reda, Elovičev model, Veber-Morisonov model međučestične difuzije unutar, Bojđov model i Furusava-Smitov model. Sve tačke na konstruisanim graficima su linearno fitovane, s obzirom na to da se svaki od korišćenih modela može predstaviti u linearizovanom obliku ($y = A + Bx$). Određene su vrednosti nagiba krivih i odsečaka na ordinati, odnosno vrednosti A i B u linearnoj jednačini. Na osnovu datih parametara izračunate su odgovarajuće konstante primenjenih modela. Primenom regresione analize izračunati su koeficijenti korelacije (R^2), na osnovu kojih je procenjeno koji od kinetičkih modela najbolje opisuje tip adsorpcije u sistemu. Na osnovu analize linearne regresije posredno su dobijene informacije o kvantitativnoj distribuciji adsorbata, tipu adsorpcionih sistema i utvrđeni su stepeni korelacije između teorijskih modela i realnog sistema.

9.3.6 Uticaj inicijalne koncentracije jona metala na efikasnost separacije (ravnotežna studija)

Uticaj početne koncentracije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} jona na efikasnost adsorpcije ispitan je pri sledećim inicijalnim koncentracijama katjona: 5, 10, 20, 50, 100, 200, 300 i 500 mg/l u periodu od 60 min, pri pH vrednosti 6, temperaturi od $22,0 \pm 2$ °C, brzini mešanja od 140 l/min i dozi adsorbenta od 2 g/l.

Procedura kvantifikacije rezidualnih koncentracija ispitivanih katjona teških metala nakon adsorpcije realizovana je prema istoj proceduri kao i u okviru kinetičke studije. Na osnovu kvantifikovanih rezidualnih ravnotežnih koncentracija katjona metala izračunate su vrednosti sledećih veličina: q_e (mg/g), R (%), $\log c_e$ (mg/l), $\ln c_e$ (mg/l), i $\log q_e$ (mg/l). Dobijeni rezultati predstavljeni su u Poglavlju 10.3.8. U istom poglavlju prikazani su i dobijene adsorpcione izoterme, konstruisane na osnovu četiri teorijska modela: Langmirova, Frojndlihovala, Temkinova i Dubinin-Raduškevičeva izoterma. Na osnovu koeficijenata korelacije (R^2) procenjeno je koji od ravnotežnih modela najbolje opisuje tip adsorpcije u sistemu.

9.3.7 Distribucija greške primenjenih modela

Kako bi se utvrdilo kojim kinetičkim ili ravnotežnim modelom se najbolje mogu opisati rezultati dobijeni adsorpcijom, pored vrednosti koeficijenta korelacije (R^2), izračunate su i greške. Tokom prethodnih decenija, linearna regresija bila je jedan od najpogodnijih alata kojim se analizirala korelacija rezultata pri kvantifikovanju distribucije adsorbata, matematičkoj analizi adsorpcionih sistema i proveru teorijskih pretpostavki nekog izotermnog ili kinetičnog modela [150]. Međutim, nelinearno modelovanje, ima nekoliko prednosti u odnosu na linearne modele, između kojih se ističe minimizacija greške raspodele eksperimentalnih podataka ravnotežnih i kinetičkih modela primenom njenih kriterijuma konvergencije [151,152]. Postoji veliki broj performansi statističkih pokazatelja modela, od

kojih su najznačajnije: prosečna relativna standardna greška (ARS); zbir kvadrata grešaka (ERRSQ/SSE); koren srednje kvadratne greške (RMSE), Marquardtova procentna standardna devijacija (MPSD); funkcija hibridne frakcione greške (HYBRID); prosečna relativna greška (ARE); normalizovana standardna devijacija (NSD); standardna devijacija relativnih grešaka (SRE) i nelinearni hi-kvadrat test (χ^2) [150].

Evaluacija svih kinetičkih, ravnotežnih i termodinamičkih modela, kao i njihova komparacija, u okviru disertacije je izvršena na osnovu sledećih kvantitativnih pokazatelja: korena srednje kvadratne greške - RMSE (eng. Root-Mean Square Error) i zbira kvadrata grešaka – ERRSQ (eng. Sum of the Squares of Errors).

Koren srednje kvadratne greške koristi se za kvantifikaciju odstupanja eksperimentalno dobijenih podataka od vrednosti prediktovanih modelom:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N-2} \sum_{i=1}^N (q_e^{meas} - q_e^{cal})^2} \quad (9.7)$$

gde je q_e^{meas} količina adsorbovanog katjona dobijena eksperimentalnim putem, q_e^{cal} količina adsorbovanog katjona prediktovana odgovarajućim modelom, i broj parametara u regresionom modelu i N broj eksperimentalnih podataka.

Zbir kvadrata grešaka izračunava se primenom sledećeg izraza:

$$ERRSQ = \sum_{i=1}^N (q_e^{cal} - q_e^{meas})^2 \quad (9.8)$$

gde je q_e^{meas} količina adsorbovanog adsorbata dobijena eksperimentalnim putem, q_e^{cal} količina adsorbovanog adsorbata prediktovana odgovarajućim modelom, i broj parametara u regresionom modelu i N broj eksperimentalnih podataka.

RMSE i ERRSQ se izražavaju u jedinicama promenljive što olakšava interpretaciju dobijenih rezultata, odnosno karakteristika modela. Što je njihova vrednost manja, to je preciznost modela za konretan slučaj veća [151].

9.3.8 Kompetitivni efekat katjona metala pri separaciji iz multikomponentnog sistema

Međusobni uticaj analiziranih katjona metala na efikasnost separacije pojedinačnih jona prilikom adsorpcije na alternativnom medijumu analiziran je u dvokomponentnim i trokomponentnim rastvorima metala. Ispitivani su sledeći sistemi: Pb^{2+} i Cd^{2+} , Pb^{2+} i Ni^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} (koncentracija svakog metala je bila 100 mg/l; ukupna koncentracija smeše rastvora dva metala: 200 mg/l), kao i trokomponentni rastvor: Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} (koncentracija svakog metala je bila 100 mg/l; ukupna koncentracija smeše rastvora tri metala: 300 mg/l).

Analizirane su zapremine rastvora od 100 cm³, dok su svi ostali parametri bili identični sa prethodnim eksperimentima. Po završetku tretmana, uzorci aktivnog uglja separisani su iz vodene faze, osušeni u sušnici na 55±0.5°C i sačuvani za dalju analizu sadržaja metala SEM/EDS metodom.

9.3.9 Regeneracija i ponovna upotreba aktivnog uglja (desorpcioni eksperiment)

Mogućnost ponovnog korišćenja aktivnih ugljeva u direktnoj je korelaciji sa adsorpcionim potencijalom materijala [153]. Eksperimenti ispitivanja regeneracije i ponovne upotrebe adsorbenata realizovani su na sledeći način: iskorišćeni adsorpcioni medijum odvojen je od

vodne faze (profiltriran) i ispran sa 50 ml destilovane vode; u cilju regeneracije, medijum je 30 min tretiran sa 100 ml rastvora H_3PO_4 (desorpcioni agens). Tokom desorpcije korišćen rastvor H_3PO_4 nastao tokom prvog pranja aktivnog uglja nakon termohemijske konverzije. Proces desorpcije realizovan je uz konstantno mešanje na mehaničkoj mešalici, sa brojem obrtaja od 140 1/min i na temperaturi od $22 \pm 2^\circ C$. Alikvot je ostavljen za kvantifikaciju desorbovanih katjona metala. Nakon desorpcije metala aktivni ugalj je opran destilovanom vodom do blago kisele reakcije i osušen na $105^\circ C$ do konstantne mase. Ovako dobijeni adsorbent vraćen je u proces adsorpcije pod istim eksperimentalnim uslovima kao i u prvom ciklusu. Adsorpcija i desorpcija su ponavljane kroz 3 identična ciklusa, kako bi se odredio potencijal ponovnog korišćenja adsorbenta.

Efikasnost desorpcije katjona metala izračunat je na osnovu sledeće jednačine:

$$d_E = \frac{q_d}{q_a} \times 100 \quad (9.9)$$

gde je d_E efikasnost desorpcije (%), q_d kapacitet desorpcije (mg/g) i q_a kapacitet adsorpcije aktivnog uglja (mg/g).

9.3.10 *Cost-Benefit* (analiza isplativosti) i *Cost-Effectiveness* (analiza efektivnosti) sintetisanih *low-cost* adsorbenata

Jedan od najvažnijih parametara pri projektovanju procesa adsorpcije jeste cena adsorbenta koji će se koristiti kao čvrsti separacioni medijum u šaržnim, protočnim ili reaktorima sa nasutim slojem. Kako cene komercijalnih, tako i cene alternativnih adsorbenata znatno variraju i dominantno zavise od procesa proizvodnje i vrste sirovine. Cenu sirovine diktira tržište i ona u velikoj meri zavisi od lokalne dostupnosti prekursora. Trenutne tržišne cene komercijalnih aktivnih ugljeva kreću se od 700 do 6000 USD po toni uglja, u zavisnosti od kvaliteta i performansi poroznog medijuma. U Srbiji se godišnje proizvodi više stotina hiljada tona šljive, kajsije, višnje i trešnje, a koštice ovih voćki u većini slučajeva završe na deponijama širom zemlje. Iz tog razloga, cena posmatranih sirovina može se smatrati minornom i izostaviti se iz kompletne kalkulacije proračuna troškova proizvodnje alternativnog aktivnog uglja. Proizvodni troškovi koji se moraju uzeti u obzir su aktivacioni agensi i druge hemikalije koje se koriste u procesu sinteze i regeneracije, kao i potrošnja energije. Sa druge strane, unapređene adsorpcione karakteristike koje se razvijaju na medijumu i efikasnost separacije koja se postiže lako opravdavaju nastale troškove i pozicioniraju *low-cost* adsorbent kao ozbiljnu tehnološku konkurenciju komercijalnim aktivnim ugljevima.

Uprkos tome što je broj naučnih studija koje se bave proizvodnjom, karakterizacijom i primenom alternativnih adsorbenata u tretmanu otpadnih voda u stalnom porastu, *low-cost* adsorbenti još uvek nisu našli svoju primenu u praksi, niti su komercijalno dostupni. Jedan od osnovnih ciljeva doktorske disertacije jeste da se na osnovu *Cost-Benefit* (analiza isplativosti) i *Cost-Effectiveness* (analiza efektivnosti) analiza sintetisanih *low-cost* adsorbenata skrene pažnja na efikasnu i ekonomski isplativu mogućnost primene razvijenog segmenta zelenih tehnologija u domenu prečišćavanja i recirkulacije otpadnih voda.

10 REZULTATI I DISKUSIJA

10.1 Rezultati ispitivanja sastava i strukture sirovine

Na osnovu predstavljenih fizičko-hemijskih metoda koje su detaljno objašnjene u Poglavlju 9.2 doktorske disertacije, dobijene su osnovne karakteristike koštica voća. Rezultati su predstavljeni u Tabeli 10.1.

Tabela 10.1. Strukturni i granulometrijski sastav koštica voća

Parametar	Koštice šljive	Koštice kajsije	Koštice višnje/trešnje
Elementarna analiza (%)	C	46,58	49,28
	O**	46,47	41,86
	S*	-	-
	N	0,30	1,47
	H	6,65	7,39
Celuloza (%)	22,93	21,71	23,35
Lignin (%)	25,41	26,45	28,36
Proteini (%)	3,03	2,59	6,27
Pepeo (%)	0,8	0,6	1,1
Vlaga (%)	2,3	2,4	3,4
Nasipna gustina (kg/m ³)	550	534	589

*Ispod limita kvantifikacije

**100%-(%C+%S+%N+%H)

Vrednosti dobijene elementarnom analizom pokazuju da se sve tri lignocelulozne otpadne biomase sastoje od ugljenika, kiseonika i vodonika (Tabela 10.1.). Najveći udeo ugljenika, što je sa gledišta proizvodnje aktivnih ugljeva najvažniji parametar, imaju koštice višnje/trešnje sa 49,28%. Udeo azota je zanemarljiv (< 2%) što je i karakteristična osobina lignoceluloznih materijala, dok je udeo sumpora manji od limita kvantifikacije uređaja Vario Elemental Analyzer (Nemačka). Odsustvo sumpora u sastavu sirovine se može pripisati niskom sadržaju proteina [149]. Sadržaj kiseonika je dobijen oduzimanjem udela svih ostalih elemenata od 100%. Može se zaključiti da je udeo ugljenika i kiseonika u sastavu svih uzoraka bioprekursora dominantan, što je u skladu sa rezultatima drugih studija [154–156]. Metodom kojom je rađena kvalitativna i kvantitativna analiza elementarnog sastava svih koštica nije moguće odrediti udeo mineralnih materija, mada se zbog niskog sadržaja pepela u sirovinama može smatrati da je greška zanemarljiva [157].

Analiza strukturnih komponenti sirovine za proizvodnju aktivnih ugljeva pokazuje da se koštice ispitivanog voća pretežno sastoje od celuloze i lignina (Tabela 10.1). Ovo su tipični strukturni sastojci lignoceluloznih biomasa i kore velikog broja drugih plodova [158]. Maseni udeo celuloze i lignina varira u zavisnosti od vrste biomase. Najveći udeo celuloze i lignina detektovan je u uzorcima koštica višnje/trešnje sa 23,35% i 28,36%, respektivno. Sadržaj lignina neznato je veći od sadržaja celuloze u svim ispitivanim prekursorima. Ostali konstituenti biomase su proteini, minerali u neznatnim količinama i voda. Celuloza je najrasprostranjeniji ugljeni hidrat u otpadnim biomasama. Ne rastvara se u vodi, niti u razblaženim kiselinama i bazama. Celuloza je od velikog značaja jer daje mehaničku čvrstoću, čini materijal hemijski i mehanički stabilnim i otpornim tokom procesa termohemijske aktivacije. Pored celuloze, lignin, svojom trodimenzionalnom strukturom, daje sirovini veliku

tvrdou i mehaničku otpornost, što je od presudnog značaja za proizvodnju aktivnih ugljeva [149]. Pored navedenog, lignocelulozna struktura značajno utiče na poroznu strukturu krajnjeg proizvoda. U ranijim studijama je potvrđeno da glavni udeo aktivnog uglja potiče od lignina, a celuloza je delom isparljiva frakcija biomase [131]. U toku termohemijske aktivacije lignoceluloznih materijala razlaganje lignina počinje na nižim temperaturama (160-180°C). Razlaganje celuloze odvija se u temperaturnom opsegu od 200 do 400°C. Na ovim temperaturama dolazi do raspadanja lignocelulozne biomase u najvećoj meri. Sadržaj lignina utiče i na prinos aktivnog uglja tokom termohemijske aktivacije [159].

Sadržaj pepela (mineralnih materija) u košticama je prilično mali (Tabela 10.1) i kreće se od 0,6 do 1,1%, što se smatra dobrom karakteristikom za potencijalne sirovine aktivnih ugljeva. Sadržaj pepela potiče od alkalnih i zemnoalkalnih metala koje biljke akumuliraju tokom rasta [157]. Visok sadržaj pepela u polaznom materijalu je nepoželjan jer smanjuje mehaničku čvrstoću, prinos i adsorpcioni kapacitet novih aktivnih ugljeva [160].

Sadržaj vlage se može smatrati malim i kreće se od 2,3% do 3,4%. Najveći udeo vlage imaju koštice višnje/trešnje (Tabeli 10.1). Nizak sadržaj vlage u košticama potvrđuju rezultati koje su dobili Aygün i saradnici analizirajući slične materijale kao što su koštice kajsije, ljske oraha, badema i lešnika, gde je sadržaj vlage u nekim uzorcima bio čak tri puta veći [161]. Koštice očigledno ne zadržavaju veliku količinu vode u svojoj strukturi. Ova karakteristika svih prekursora je od presudnog značaja za jednostavno rukovanje na poluindustrijskom i industrijskom nivou u slučaju komercijalne proizvodnje aktivnih ugljeva.

Nasipna gustina koštica šljive iznosi 550 kg/m³, kajsije 534 kg/m³, dok je za koštice višnje/trešnje 598 kg/m³. Nasipna gustina u manjoj meri daje informacije o unutrašnjoj strukturi materijala, dok u većoj meri govori o načinu na koji su čestice raspoređene u prostoru. Nasipna gustina prekursora, pored navedenih, veoma je važna karakteristika kada se aktivni ugalj, koji se pravi od njih, primenjuje u dinamičnim uslovima, odnosno u kolonama sa nasutim slojem. Naime, poželjno je da aktivni ugalj ima što veću nasipnu gustinu prilikom primene u kolonama, a nasipna gustina prekursora od kojeg se pravi adsorbent je u direktnoj vezi sa gustinom finalnog proizvoda [162].

Na osnovu detaljnih analiza lignoceluloznih otpadnih materijala i upoređivanja rezultata sličnih studija može se zaključiti da koštice šljive, kajsije i višnje/trešnje mogu da posluže kao prekursori za sintetisanje alternativnih aktivnih ugljeva visokih performansi.

U sledećem poglavlju su prikazane osnovne karakteristike novosintetisanih aktivnih ugljeva. Pored tumačenja, određena je i korelacija dobijenih rezultata između dobijenih aktivnih ugljeva i polazne sirovine.

10.2 Rezultati karakterizacije i ispitivanja strukture aktivnih ugljeva

Detaljna fizičko-hemijska karakterizacija alternativnih aktivnih ugljeva je od presudnog značaja ako se uzme u obzir da se pomoću ovih podataka može izvršiti klasifikacija novog proizvoda pre plasiranja na tržište komercijalnih aktivnih ugljeva. Pored toga, bez karakterizacije nije moguće izvršiti upoređivanje sa sličnim materijalima. Rezultati karakterizacije novosintetisanih aktivnih ugljeva su detaljno analizirani u narednim poglavljama disertacije.

10.2.1 Elementarna analiza dobijenih aktivnih ugljeva

Elementarnom analizom je određen sadržaj osnovnih elemenata odnosno udeo ugljenika, vodonika, sumpora, azota i kiseonika u aktivnim ugljevima. S obzirom na to da primenjen instrument za elementarnu analizu nije u mogućnosti da detektuje kiseonik, kao i u slučaju

polaznih materijala, udeo kiseonika je izračunat oduzimanjem od zbira udela ostalih elemenata. Rezultati u Tabeli 10.2 pokazuju da se dobijeni aktivni ugljevi sastoje pretežno od ugljenika, kiseonika i vodonika. Važno je istaći da je udeo ugljenika dominantan u svim uzorcima aktivnih ugljeva, nezavisno od upotrebljenog impregnacionog sredstva (sumporna ili fosforna kiselina).

Tabela 10.2. Elementarni sastav dobijenih aktivnih ugljeva

Parametri	SSU	KSU	VTSU	SFO	KFO	VTFO	
Elementarna analiza (%)	C	70,56	72,36	74,98	66,02	67,93	60,38
	O**	24,38	21,34	18,82	31,79	29,89	36,42
	S*	1,87	3,24	1,72	-	-	-
	N	0,39	0,34	1,43	0,25	0,28	1,07
	H	2,80	2,72	3,02	1,94	1,90	2,13

*Ispod limita kvantifikacije

** $100\% - (\%C + \%S + \%N + \%H)$

Aktivni ugljevi impregnisani sa sumpornom kiselinom imaju nešto veći sadržaj ugljenika (od 70,56% do 74,98%) i manji sadržaj kiseonika (od 18,82% do 24,38%) u odnosu na aktivne ugljeve aktivirane fosfornom kiselinom gde se udeo ugljenika kreće od 60,38% do 67,93%, dok je sadržaj kiseonika između 29,89% - 36,42%. Upoređujući dobijene adsorbente i polazne sirovine može se uočiti da VTSU i KFO (aktivni ugljevi od koštice kajsije i višnje/trešnje) imaju najveći udeo ugljenika, dok je udeo kiseonika najmanji, što je u vezi sa sadržajem ovih elemenata u polaznim sirovinama. Na osnovu analize elementarnog sastava prikazanog u Tabeli 10.1 može se zaključiti da najmanji udeo ugljenika imaju koštice kajsije. Izraženiji gubitak ugljenika tokom termohemijske aktivacije može se objasniti visokim sadržajem lignina u košticama kajsije i višnje/trešnje, imajući u vidu da tokom termohemijske aktivacije i karbonizacije dolazi do delimičnog razlaganja estarskih veza u sastavu lignina [163]. Najveći udeo ugljenika od svih ispitivanih adsorbentata ima VTSU sa 74,98%, a najveći udeo kiseonika ima adsorbent VTFO sa 36,42%. Teorijske vrednosti sadržaja kiseonika u aktivnom uglju se kreću od 6 do 7% [111]. Može se zaključiti da je udeo kiseonika u svim aktivnim ugljevima znatno veći od navedene teorijske vrednosti, što je direktna posledica uslova aktivacije lignoceluloznih biomasa. Naime, termohemijska aktivacija nije izvedena u inertnoj atmosferi (u prisustvu azota ili drugog inertnog gasa), nego u prisustvu vazduha u kom je udeo kiseonika oko 21%. Inertna atmosfera u toku aktivacije je izbegnuta zbog redukcije troškova proizvodnje aktivnih ugljeva. Aktivacija u inertnoj atmosferi dodatno povećava cenu proizvodnje ne samo zbog upotrebe azota, nego i zbog dodatne kompleksnosti sistema za aktivaciju prekursora. Često je slučaj, u naučnoj literaturi, da alternativni aktivni ugljevi imaju znatno veći sadržaj kiseonika od komercijalne vrednosti. Tako na primer, Yorgun i Yildiz su za aktivne ugljeve dobijene iz drvenih materijala aktivacijom sa fosfornom kiselinom registrovali sadržaj kiseonika od oko 26 % [137]. Slične rezultate su dobili Zhang i saradnici za aktivne ugljeve iz otpadaka krompira aktivirane sa cink hloridom [164]. Udeo azota i vodonika u uzorcima je veoma nizak i većinom potiče iz azotovih i vodoničnih funkcionalnih grupa što je i prikazano u poglavlju sa rezultatima FTIR spektroskopije. S obzirom na to da elementarna analiza određuje sastav elemenata i njihove masene udele u uzorku, nizak maseni udeo vodonika u aktivnim ugljevima je posledica male molarne mase vodonika. Dobijeni udeli sumpora u uzorcima SSU, KSU i VTSU su u skladu sa očekivanim zbog upotreba sumporne kiseline kao sredstva za impregnaciju. SFO, KFO i VTFO nemaju sumpor u svom sadržaju, kao ni prekursori (Tabela 10.1).

10.2.2 Prinos dobijenih aktivnih ugljeva

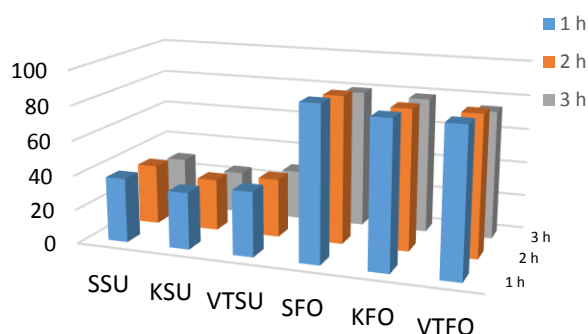
Rezultati prinosa termohemijske aktivacije različitih prekursora sa različitim impregnacionim sredstvima, variranjem osnovnih operacionih uslova kao što su temperatura i vreme žarenja, prikazani su u Tabeli 10.3. i na Slikama 10.1, 10.2 i 10.3.

Tabela 10.3. Prinos termohemijske aktivacije prekursora

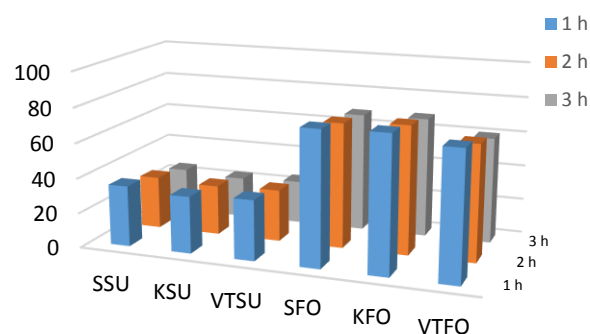
Parametri	SSU	KSU	VTSU	SFO	KFO	VTFO
400°C						
Prinos posle 1h (%)	37,4	32,9	37,3	89,1	84,2	84,0
Prinos posle 2h (%)	35,1	30,1	34,1	85,6	81,2	81,4
Prinos posle 3h (%)	29,5	24,6	28,9	80,1	78,9	74,5
500°C						
Prinos posle 1h (%)	34,8	32,5	34,4	76,5	75,3	72,8
Prinos posle 2h (%)	30,1	28,5	29,6	71,4	73,2	66,2
Prinos posle 3h (%)	25,4	23,4	24,8	68,2	68,7	60,4
600°C						
Prinos posle 1h (%)	28,7	29,5	30,5	72,1	70,8	68,6
Prinos posle 2h (%)	24,8	23,8	25,4	65,7	64,8	60,7
Prinos posle 3h (%)	20,1	18,3	21,5	55,2	53,4	50,7

Rezultati eksperimenata pokazuju da u slučaju termohemijske aktivacije u prisustvu sumporne kiseline aktivni ugalj od koštica šljive, SSU, ima najveći prinos u odnosu na ostale prekursora na temperaturama od 400 i 500°C. Slična tendencija se može primetiti tokom eksperimenta gde se ispitivao uticaj trajanja termohemijske aktivacije. Nakon porasta temperature aktivacije na 600°C dolazi do izraženijeg pada prinosa kod aktivnog uglja SSU. Na uslovima od 600°C najveći prinos je zabeležen za aktivni ugalj VTSU. Eksperimentalni podaci, u prisustvu fosforne kiseline kao aktivacionog agensa, pokazuju slične tendencije na ispitivanim uslovima termohemijske aktivacije, odnosno najveći prinos aktivnih ugljeva od koštica šljive (Slika 10.1, 10.2 i 10.3). Visok prinos je u direktnoj vezi sa sadržajem lignina i ugljenika u sirovinama. Najveći udeo lignina i ugljenika je u košticama višnje/trešnje i šljive, zbog čega na višim temperaturama žarenja dolaze do izražaja strukturne karakteristike materijala. Sa druge strane, veliki udeo ugljenika u nekom materijalu znači da je sadržaj organski vezanih elemenata, koji isparavaju tokom žarenja, manji [165].

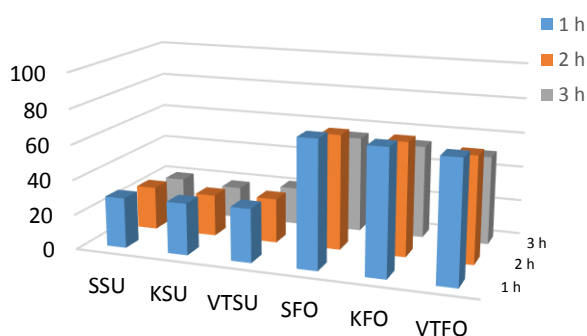
Aktivni ugljevi kod kojih je kao impregnacioni agens korišćena fosforna kiselina su dobijeni u znatno višem prinosu u odnosu na drugo impregnaciono sredstvo, iako su uslovi pripreme i operacioni parametri bili identični. Ovo se može dovesti u vezu sa jačinom kiseline koja se koristi tokom impregnacije. Naime, sumporna kiselina je jaka dvoprotonska kiselina koja u većoj meri narušava strukturu biomase, zbog čega tokom žarenja dolazi do većeg gubitka mase. Pored toga, temperatura žarenja i vreme žarenja imaju veliki uticaj na sam prinos [166]. Iz eksperimentalnih podataka može se zaključiti da se sa povećanjem temperature i vremena karbonizacije smanjuje prinos kod svakog prekursora. Prinos je bio jedan od primarnih faktora prilikom selekcije aktivnih ugljeva za buduće eksperimente. Nakon detaljne analize i određivanja korelacije dobijenih rezultata sa literaturnim podacima izabrani su sledeći optimalni uslovi termohemijske aktivacije za dalju analizu: impregnacija fosfornom i sumpornom kiselinom, aktivacija na 180 °C i karbonizacija na 500 °C u trajanju od 1 h. Prinosi dobijeni na ovim eksperimentalnim uslovima posebno su naznačeni (boldovani) u Tabeli 10.3.



Slika 10.1. Prinosi aktivnih ugljeva na 400°C



Slika 10.2. Prinosi aktivnih ugljeva na 500°C



Slika 10.3. Prinosi aktivnih ugljeva na 600°C

10.2.3 Sadržaj vlage u aktivnim ugljevima

Na osnovu prikazanih rezultata u Tabeli 10.4 jasno se uočava nizak sadržaj vlage u slučaju svih aktivnih ugljeva. Ipak postoji mala razlika između dobijenih alternativnih adsorbenata. Aktivni ugljevi kod kojih je korišćena sumporna kiselina tokom aktivacije imaju manji sadržaj vlage (od 1,02% do 1,24%) u odnosu na adsorbente impregnisane fosforom kiselinom (od 2,95 % do 5,89 %). Na sadržaj vlage u najvećoj meri je uticala jača dehidrataciona moć sumporne kiseline.

Tabela 10.4. Osnovne karakteristike aktivnih ugljeva

Parametri	SSU	KSU	VTSU	SFO	KFO	VTFO
Sadržaj vlage (%)	1,02	1,57	1,24	2,92	5,89	3,39
Sadržaj pepela (%)	0,81	1,12	1,34	4,43	4,46	4,26
Nasipna gustina (kg/m ³)	540	560	567	601	585	583
pH _{pzc} (-)	5,02	4,56	4,23	4,12	3,98	3,14
pH _{sus} (-)	4,78	4,63	4,05	3,68	3,45	2,17

U cilju poboljšanja adsorpcionih karakteristika treba težiti ka smanjenju sadržaja vlage u aktivnim ugljevima. Ako je vlaga u većoj meri adsorbovana u strukturi uglja, dolazi do blokiranja pora materijala, čineći ih nedostupnim za adsorbate iz vodenih rastvora. Posledica datog efekta se ogleda u smanjenju adsorpcionog kapaciteta prema polutantima koji se iz rastvora adsorbuju u poroznoj strukturi aktivnog uglja. Neki autori su utvrdili da je u poređenju sa sušenim uzorkom aktivnog uglja, sadržaj vlage od svega 5% odgovoran za smanjenje površinske reaktivnosti od čak 25% [167]. Uma i saradnici su od kokosovog vlakna, pomoću cink hlorida, sintetisali aktivni ugalj sa sadržajem vlage od 7,30% što je znatno više u poređenju

sa aktivnim ugljevima dobijenim aktivacijom sa sumpornom i fosfornom kiselinom u disertaciji [168].

10.2.4 Sadržaj pepela u aktivnim ugljevima

Na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je da aktivni ugljevi impregnirani sumpornom kiselinom imaju znatno manji sadržaj pepela u odnosu na SFO, KFO i VTFO (Tabela 10.4). SSU, KSU i VTSU imaju sadržaj pepela od 0,81% do 1,34%, dok adsorbenti SFO, KFO i VTFO od 4,26% do 4,46%. Uočena tendencija se može objasniti činjenicom da je fosforna kiselina slabija od sumporne kiseline [169]. Sadržaj pepela u uzorcima aktivnih ugljeva je važan parametar koji je u vezi sa njihovom strukturom i reaktivnošću. Naime, sa povećanjem sadržaja pepela povećava se sadržaj mineralnih materija, a samim tim se adsorpcione karakteristike redukuju. Pepeo u aktivnom uglju smanjuje mehaničku čvrstoću materijala, i udeo organskih materija što je neophodno za adsorpciju jonskih vrsta iz vodenih rastvora [158]. Literaturni podaci potvrđuju da je sadržaj pepela u svim analiziranim uzorcima sličan kao kod drugih sličnih alternativnih aktivnih ugljeva. Tako, na primer, Mahammadi i saradnici su za aktivni ugalj dobijen od ploda pazdrena ili pasjakovine (*Rhamnus cathartica*) odredili sadržaj pepela od 1,60% [170]. Gomez-Tamayo i saradnici su od ploda crnika, pomoću fosforne kiseline u različitim koncentracijama, sintetisali aktivne ugljeve u kojima se sadržaj pepela kretao od 0,90% do 5,48% [169]. Sa druge strane, Karagoz i saradnici su za više vrsta aktivnih ugljeva (od različitih lignoceluloznih prekursora) kvantifikovali sadržaj pepela u opsegu od 13% do 19%, što se smatra vrlo nepovoljnim sa aspekta primene u adsorpcionim procesima [171].

10.2.5 Nasipna gustina aktivnih ugljeva

U većini slučajeva, aktivni ugljevi imaju nasipnu gustinu između 300 i 700 kg/m³ [113]. Aktivni ugljevi sintetisani pomoću fosforne kiseline imaju nešto veću nasipnu gustinu u odnosu na ostale adsorbente i kreću se od 583 kg/m³ do 601 kg/m³. Nasipne gustine SSU, KSU i VTSU kreću se od 540 do 567 kg/m³. Vrednosti nasipne gustine svih adsorbenata sintetisanih u istraživanju su u opsezima karakterističnim za aktivne ugljeve. Gercel i saradnici su za aktivni ugalj dobijen iz planinske hrapavice, karbonizacijom sa sumpornom kiselinom koncentracije 50%, dobili nasipnu gustinu od 553 kg/m³, što je veoma slično vrednostima koje su određene za SSU, KSU i VTSU [172]. Gomez-Tamayo i saradnici su za aktivni ugalj dobijen iz ploda crnika, aktivacijom fosfornom kiselinom, odredili vrednost nasipne gustine od 670 kg/m³ [169], što je malo veće od nasipne gustine SFO, KFO i VTFO.

10.2.6 Tačka nultog naelektrisanja aktivnih ugljeva

Tačka nultog naelektrisanja, pH_{pzc} , predstavlja onu pH vrednost suspenzije aktivnog uglja na kojoj površina adsorbenta nije naelektrisana [173]. Kada su vrednosti pH iznad vrednosti pH_{pzc} , smatra se da je površina aktivnog uglja negativno naelektrisana i da ima veći afinitet prema pozitivno naelektrisanim jonima. Kada je pH vrednost ispod pH_{pzc} , onda je površina aktivnog uglja pozitivno naelektrisana i najbolje može reagovati sa negativno naelektrisanim jonima iz vodenih rastvora [174,175]. Da bi se ispitalo kako termohemijska konverzija otpadne biomase utiče na naelektrisanje površine samog materijala, određene su tačke nultog naelektrisanja svih aktivnih ugljeva i dobijeni rezultati su prikazani u Tabeli 10.4.

Rezultati u Tabeli 10.4 pokazuju da su vrednosti pH_{pzc} relativno niske. U Poglavlju 10.3.1 svi aktivni ugljevi pokazuju adsorpcioni kapacitet prema katjonima metala i na nižim pH vrednostima od pH_{pzc} . pH_{pzc} aktivnih ugljeva SSU, KSU i VTSU iznose 5,02, 4,56 i 4,23, redom, pa se očekuje da će površina aktivnih ugljeva ispod ovih vrednosti imati veći afinitet

prema negativnim jonima, dok će iznad definisanih vrednosti biti negativno naelektrisana i imaće afinitet prema pozitivno naelektrisanim jonima. pH_{pzc} aktivnih ugljeva aktiviranih fosfornom kiselinom imaju manje vrednosti i kreću se od 3,14 do 4,12.

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da će sintetizovani aktivni ugljevi u neutralnoj sredini, koja je najčešći slučaj u praksi prečišćavanja otpadnih voda bez dodatnog podešavanja pH vrednosti, imati afinitet prema katjonima teških metala i adsorbovati ih na svojim površinama. Kako bi se izbeglo formiranje hidroksida i taloženje teških metala, sva ispitivanja separacije katjona teških metala su realizovana na pH vrednosti 6,0. Pri pH vrednosti 6,0, površina adsorbenata je negativno naelektrisana, pa je izbegnuto delovanje odbojnih elektrostatičkih sila koje bi postojale pri vrednostima manjim od pH_{pzc} .

10.2.7 pH suspenzije

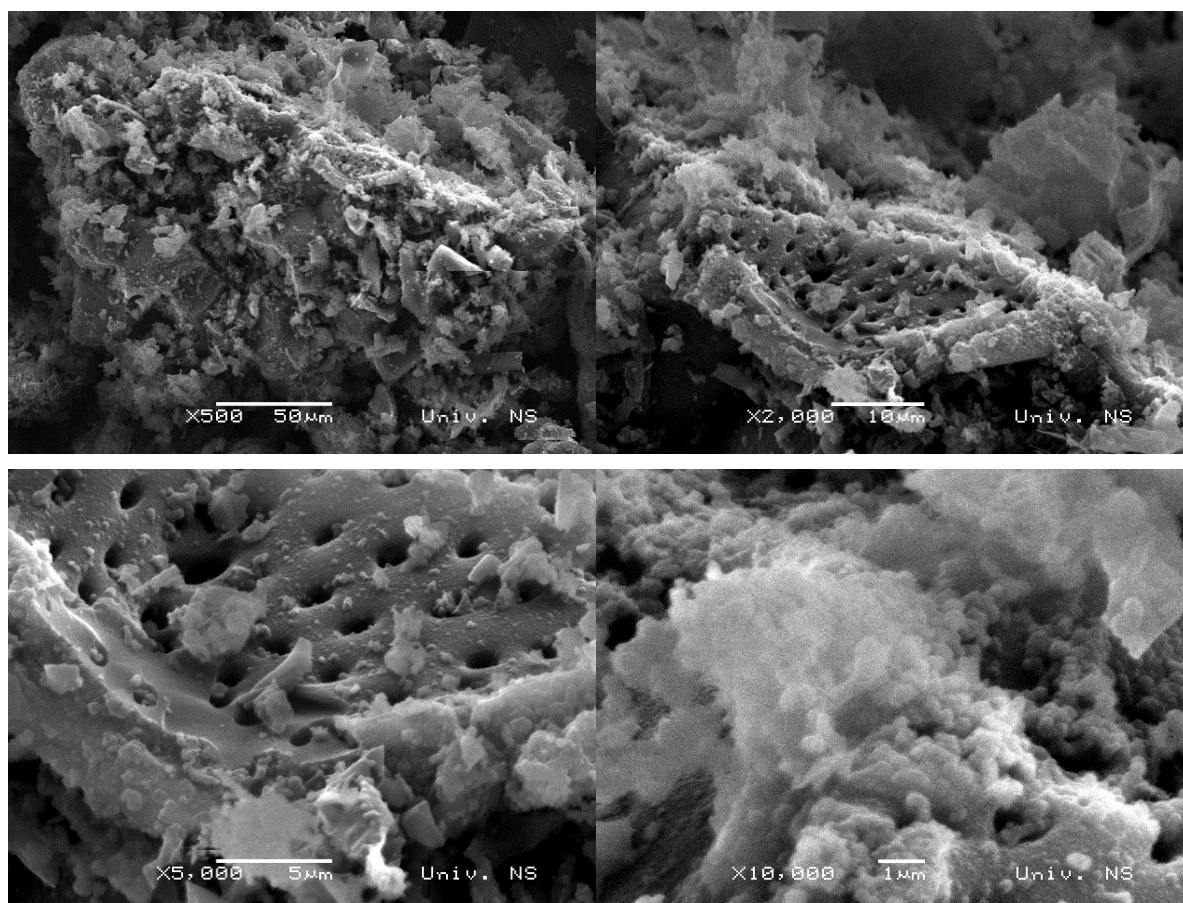
pH suspenzije (pH_{sus}) je neophodno odrediti za svaki aktivni uglj. Kada se u destilovanu vodu, koja ima neutralnu pH vrednost, dodaje određena količina aktivnog uglja, dolazi do promene pH vrednosti sredine usled uticaja kisele prirode aktivnog uglja [33]. Kao što se na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 10.4 može videti, svaki aktivni uglj, nezavisno od impregnacionog sredstva, smanjuje pH vrednosti destilovane vode. Ova osobina ih svrstava u *L*-tip aktivnih ugljeva, koji su hidrofilni i snižavaju pH vrednost neutralnih rastvora [141]. Kiselinskoj prirodi sintetisanih aktivnih ugljeva u najvećoj meri doprinose razblažene kiseline koje su upotrebljene u toku termohemijske aktivacije.

10.2.8 SEM analiza aktivnih ugljeva

SEM analiza svih aktivnih ugljeva izvršena je radi ispitivanja morfoloških karakteristika površine. Sa različitim uvećanjima, SEM mikrofografije su prikazane za svaki uzorak pre i posle adsorpcije metalnih jona (SSU, KSU, VTSU, SFO, KSO i VTFO). Na osnovu urađenih SEM analiza na kojima je vizuelno sagledana struktura i karakter površine ispitivanih adsorbenata, uočene su razlike u strukturi različitih prekursora pre, kao i nakon adsorpcije određenih katjona metala. Pored navedenih, mogu se primetiti i razlike u strukturi aktivnih ugljeva nakon upotreba različitih impregnacionih sredstava. Rezultati različitih studija pokazuju da lignocelulozni materijali biološkog porekla u prirodnom obliku poseduju višeslojnu strukturu međusobno povezanih sistema kanala i pora, što im omogućava relativno veliku površinu po jedinici mase, odnosno zapremine nakon termohemijske aktivacije [176].

SEM analiza aktivnog uglja SSU

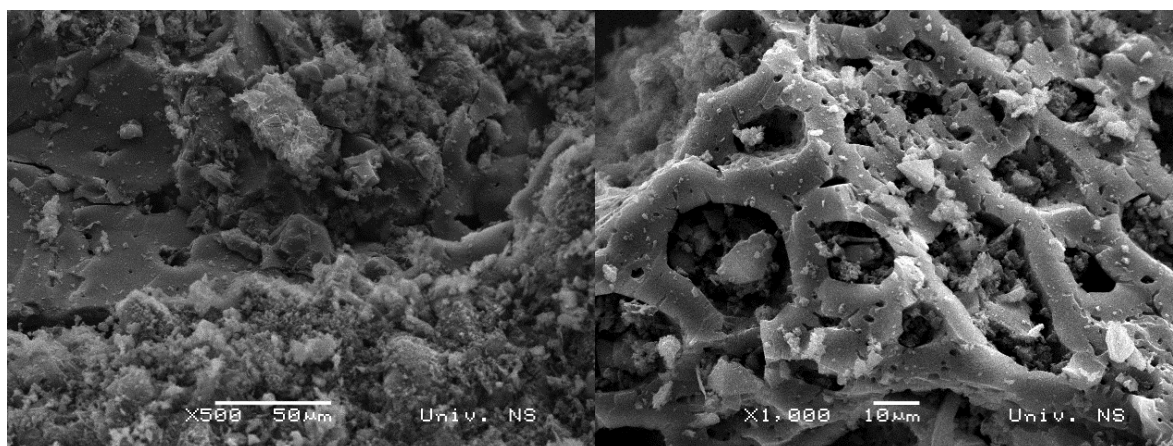
Na Slici 10.4. se može videti da površina SSU nije glatka, već vrlo nepravilna, reljefna i porozna, sa brojnim šupljinama i kanalima koji potiču od građe i strukture koštice šljive. Pore i šupljine na površini imaju haotičnu, nepravilnu strukturu i orijentaciju. Nepravilna i razvijena površina aktivnog uglja je važan preduslov za veliki afinitet prema neorganskim i organskim polutantima iz vodenih rastvora. Na SEM mikrofografima sa rezolucijom od 10000 puta mogu se razaznati pore haotičnog oblika i primetno manjih dimenzija, koje su rezultat delovanja sumporne kiseline. U kasnijim studijama, adsorpcioni eksperimenti i ispitivanje specifične površine i poroznosti su pokazale da uzorak SSU ima mali adsorpcioni kapacitet za metalne katjone, kao i slabo razvijenu specifičnu površinu sa niskim udelom pora.

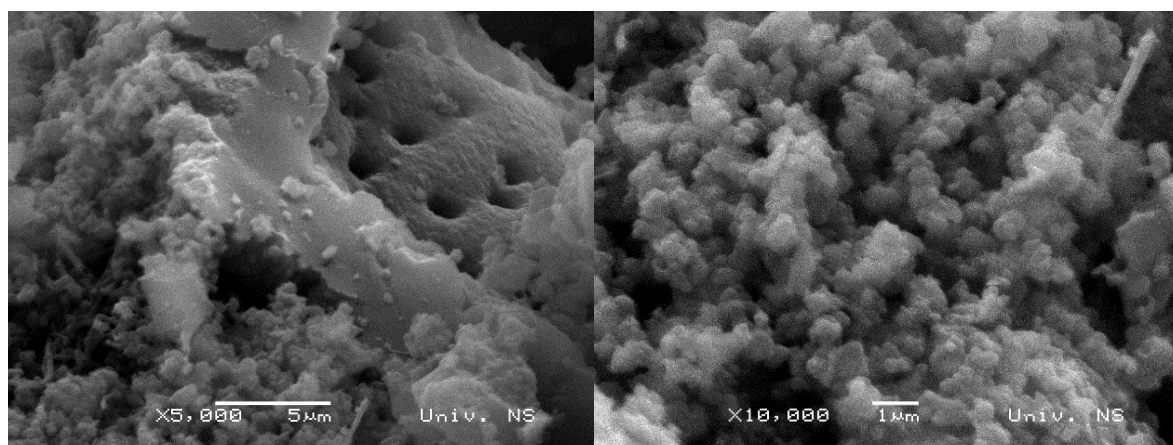


Slika 10.4. SEM mikrografije površine SSU sa uvećanjem 500, 2000, 5000 i 10000 puta

SEM analiza aktivnog uglja KSU

SEM mikrografije na Slici 10.5 pokazuju da aktivni uglj od koštice kajsije, aktiviran sa sumpornom kiselinom (KSU), ima nepravilnu površinu sa šupljinama i makroporama. Lako se mogu uočiti makropore i kanali većih dimenzija na slikama sa uvećanjima do 1000 puta. Sa povećanjem rezolucije SEM mikrografije jasnije se uočava nehomogena i reljefna površina adsorbenta. Zbog odsustva mezo- i mikropora, aktivni uglj ima relativno malu specifičnu površinu, što su pokazali i rezultati dobijeni BET metodom. Iako prisustvo makropora i većih šupljina olakšava kretanje tečne faze sa polutantima i unutrašnju difuziju kroz strukturu adsorbenata, afinitet ovog aktivnog uglja prema ispitivanim teškim metalima je veoma mali.

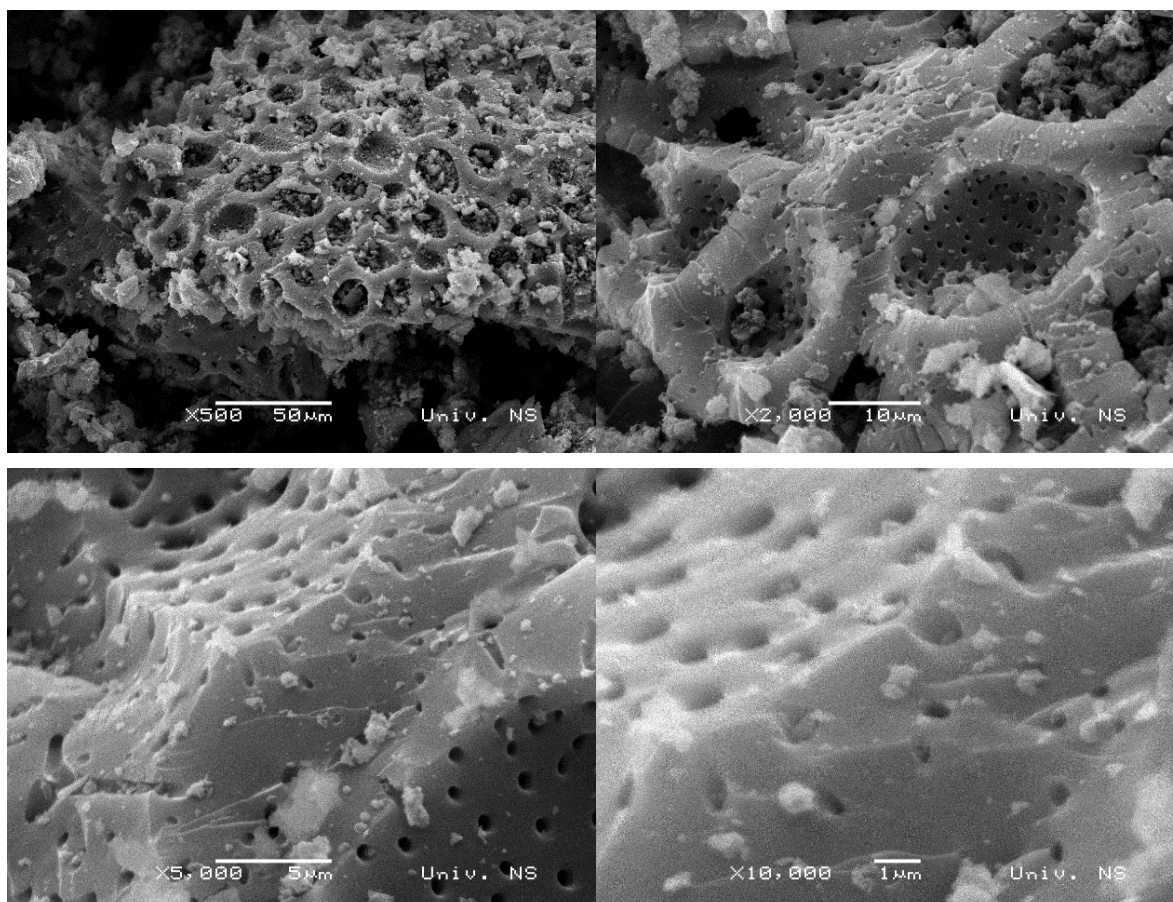




Slika 10.5. SEM mikrografije površine KSU sa uvećanjem 500, 1000, 5000 i 10000 puta

SEM analiza aktivnog uglja VTSU

Na Slici 10.6 može se uočiti da VTSU ima porozniju, razvijeniju strukturu od SSU i KSU, ali su uglavnom prisutne makropore i površinski kanali uz mali udeo mezo- i mikropora. Već je napomenuto da prisustvo makropora i šupljina omogućava difuziju vodene faze u unutrašnjost aktivnog uglja, ali to nije dovoljno za efikasnu adsorpciju mikropolutanata neorganskog i organskog porekla. Adsorpcioni ekperimenti i ispitivanje specifične površine i poroznosti pokazali su da ovaj materijal ima manji afinitet prema teškim metalima od ostalih adsorbenata aktiviranih sumpornom kiselinom.

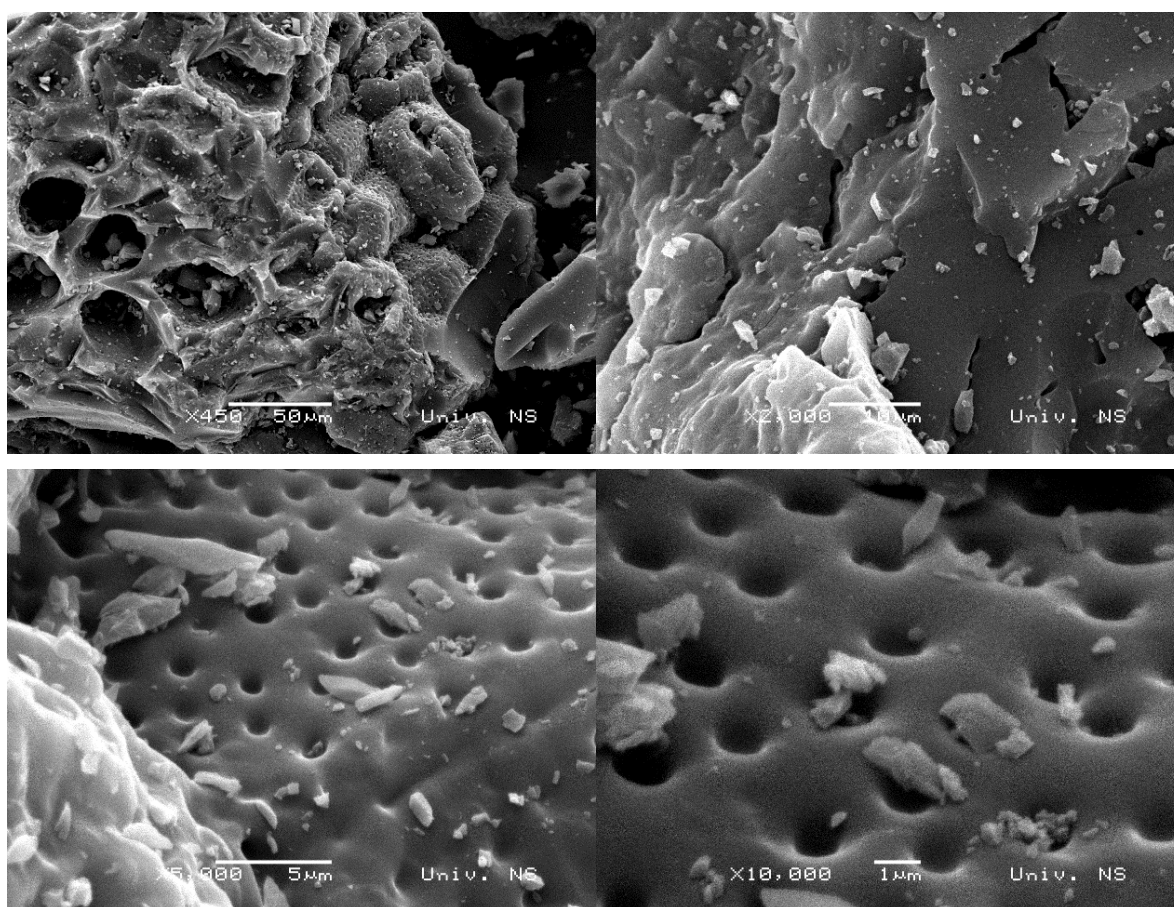


Slika 10.6. SEM mikrografije površine VTSU sa uvećanjem 500, 2000, 5000 i 10000 puta

Generalno se može zaključiti da sumporna kiselina povoljno utiče na razvijanje makroporoznosti i kanala na površini aktivnih ugljeva, ali se mezo- i mikropore ne razvijaju u dovoljnoj meri. Pretpostavlja se da sumporna kiselina agresivnije narušava sastav prekursora, koji na ovaj način gubi svoju autentičnu ugljeničnu strukturu. Razvijen ugljenični skelet je opšti preduslov za razvoj mezo i mikroporoznosti unutar materijala. Adsorpcioni eksperimenti su pokazali da hemisorpcija ima veliki udeo u adsorpciji Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} jona. S obzirom na to da aktivni ugljevi aktivirani sumpornom kiselinom imaju hemijski nedovoljno aktivnu površinu (detaljna diskusija u Poglavlju 10.2.10), adsorpcioni kapaciteti SSU, KSU i VTSU za separaciju pomenutih jona su mali.

SEM analiza aktivnog uglja SFO

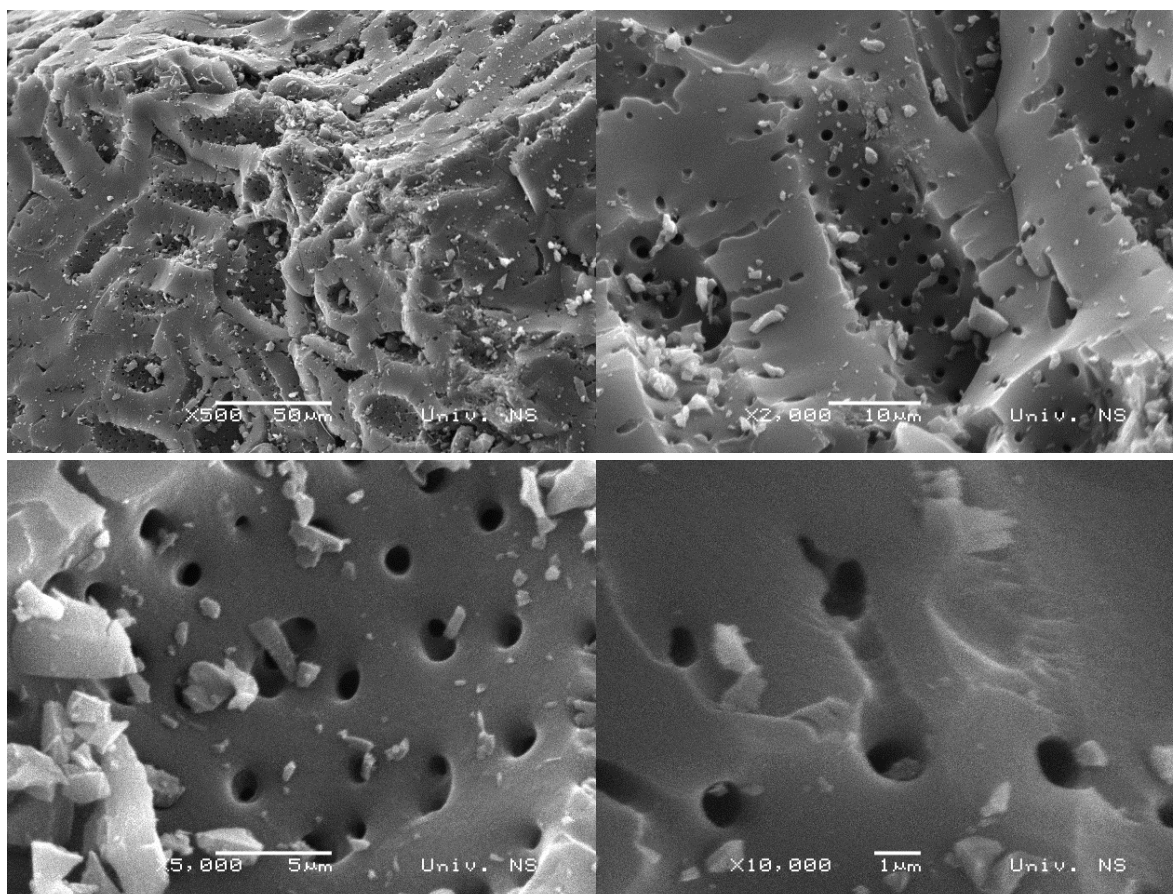
Na Slici 10.7 su predstavljeni SEM mikrografi aktivnog uglja dobijenog od koštice šljive impregnirane fosfornom kiselinom. Površina adsorbenta je nepravilnog oblika i ima oštre ivice. Na površini se javljaju šupljine različitih veličina koje predstavljaju osnovu makroporozne strukture aktivnih ugljeva u kojima se vrši difuzija adsorbata prema finijim porama, odnosno ka mezo- i mikroporama. Sa Slike 10.7 se može zaključiti da SFO ima visoko razvijenu poroznu strukturu, što potvrđuju i BET analiza specifične površine i poroznosti, kao i adsorpcioni eksperimenti. Kod impregniranja površine fosfornom kiselinom bitno je istaći važnost specifičnog hemizama površine adsorbenta. Na osnovu literaturnih podataka može se zaključiti da ugljevi aktivirani fosfornom kiselinom poseduju hemijski vrlo aktivnu površinu, što će biti i dokazano kroz FTIR analizu [139].



Slika 10.7. SEM mikrografije površine SFO sa uvećanjem 450, 2000, 5000 i 10000 puta

SEM analiza aktivnog uglja KFO

Morfologija površine sintetisanog aktivnog uglja od koštice kajsije je prikazana na Slici 10.8. Uzorci ugljeva su snimljeni sa različitim uvećanjima kako bi se jasno uočio oblik, veličina i raspored čestica mikrokristalnog materijala. Pri uvećanjima od 500 i 2000 puta vidi se da je oblik čestica veoma nepravilan, sa oštrim ivicama. Na uvećanju od 5000 puta mogu se uočiti makropore i šupljine većih dimenzija. U dubini površine prisutne su izražene pukotine, šupljine i kanali koji predstavljaju osnovu mezo- i mikroporoznosti materijala.



Slika 10.8. SEM mikrografije površine KFO sa uvećanjem 500, 2000, 5000 i 10000 puta

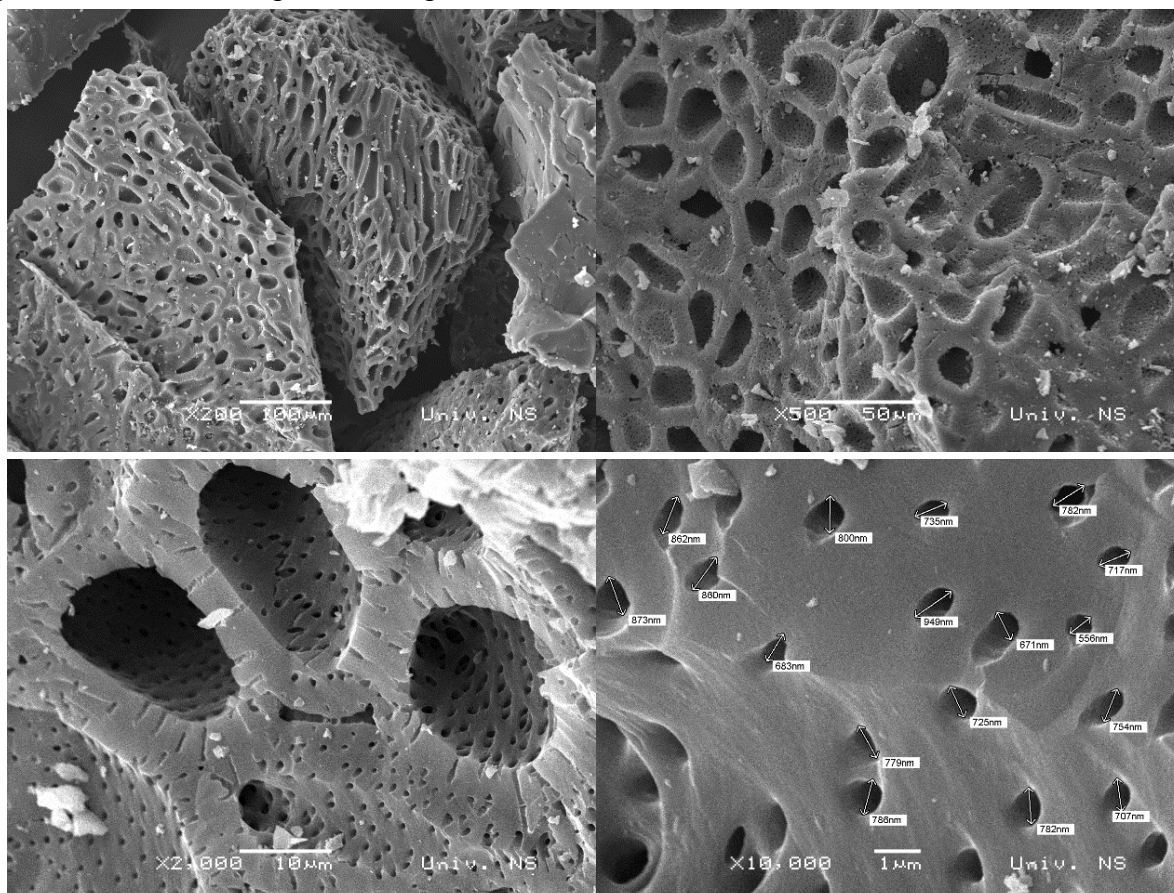
Visoka poroznost je fundamentalna karakteristika aktivnih ugljeva, a omogućena je upravo prisustvom mikrokristala nepravilnih oblika i velikim brojem praznina u strukturi [177].

SEM analiza aktivnog uglja VTFO

Morfologija i izgled površine VTFO prikazani su SEM mikrografijama na Slici 10.9. Sa slike se može uočiti da je na ovom aktivnom uglju prisutna vrlo heterogena porozna površina, specifične i neuobičajene laminarne strukture sa različitom veličinom i raspodelom pora. Unutrašnja difuzija katjona metala iz tečnosti olakšana je prisustvom makropora koje su vrlo dostupne za prolaz vodene faze i olakšavaju mešanje i prenos mase konvekcijom [178]. Pri uvećanju od 200 puta vidi se da je oblik čestica veoma nepravilan i sa oštrim ivicama. Na uvećanjima od 500 i 2000 puta se nedvosmisleno uočava velika poroznost materijala i sistem mezopora unutar makropora. Šupljine i makropore VTFO imaju reljefnu i nepravilnu orijentaciju, pri čemu su i njihovi otvori nepravilnog oblika. Na uvećanju od 10000 puta se uočava slojevita izuvijana struktura, sa porama različitog oblika čije se dimenzije kreću u

širokom opsegu veličina. Sa slike se mogu uočiti pore od 500 nm do 900 nm. Oblik otvora pora je pretežno u vidu razreza i elipsi, a ređe sfernog oblika.

Diferencijaciju strukture površine aktivnih ugljeva u većoj meri diktira impregnaciono sredstvo nego sastav prekursora. Aktivacijom sumpornom kiselinom, od sve tri vrste koštica dobija se aktivni ugalj heterogene površine, sa makroporoznom strukturom i kanalima, ali sa malom specifičnom površinom (Poglavlje 10.4.9). Sa druge strane, aktivni ugljevi impregnirani fosfornom kiselinom imaju izrazito razvijenu makro-, mezo- i mikroporoznu mikrokrystalnu površinu sa velikom specifičnom površinom.



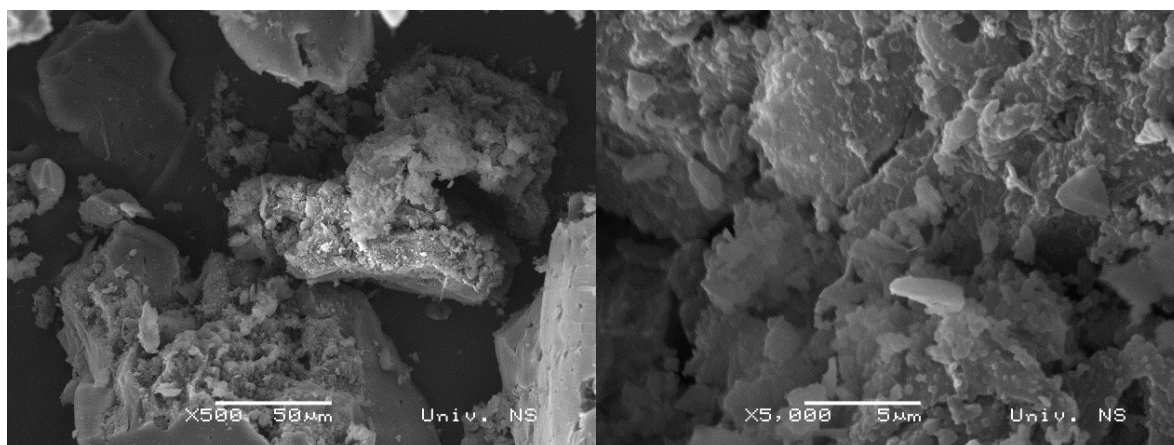
Slika 10.9. SEM mikrografije površine VTFO s uvećanjem 200, 500, 2000 i 10000 puta

SEM analiza aktivnih ugljeva SSU, KSU i VTSU posle adsorpcije

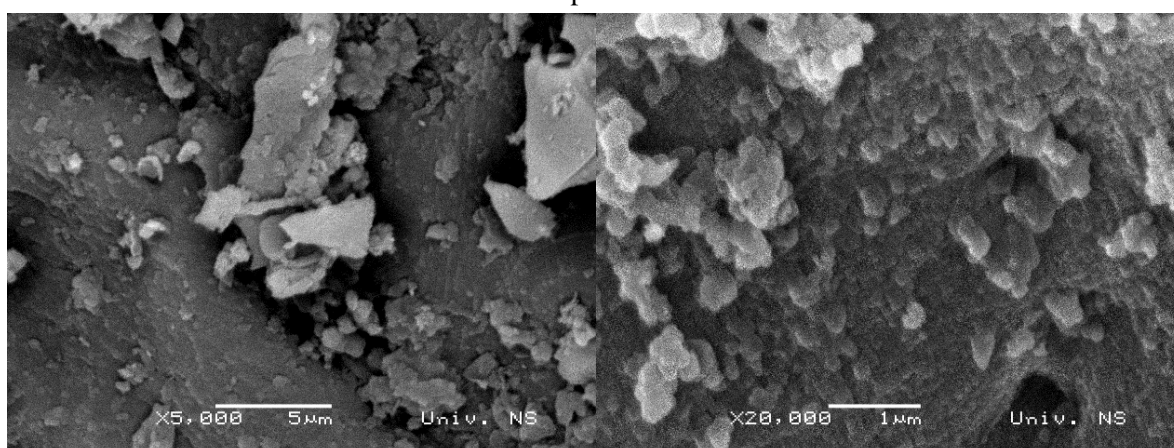
Kako bi proces adsorpcije postao vizuelno uočljiviji i jasniji, odnosno kako bi se odredile morfološke promene na površini sintetisanih materijala nakon adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} jona, snimljene su SEM mikrografije i urađene EDX analize zasićenih medijuma.

Na Slikama od 10.10 do 10.12 može se uočiti u kojoj meri adsorpcija katjona metala iz vodenih rastvora utiče na promenu površinske strukture aktivnih ugljeva dobijenih aktivacijom sumpornom kiselinom. Nakon adsorpcije, dolazi do morfoloških promena površina svih aktivnih ugljeva. Promene se ogledaju u delimičnom ili potpunom narušavanju oblika makropora, kanala i šupljina snimljenim nakon aktivacije prekursora. Prečnici pora postaju veći i deformisaniji nego pre adsorpcije. Pojedini strukturni elementi u potpunosti nestaju. Promene u morfologiji površine su najizraženije kod SSU i KSU. Pretpostavlja se da katjoni metala kroz ove pore lako prodiru u strukturu adsorbenta, gde se adsorbuju na brojnim unutrašnjim aktivnim centrima. Takođe se smatra, da interakcija jona metala sa funkcionalnim

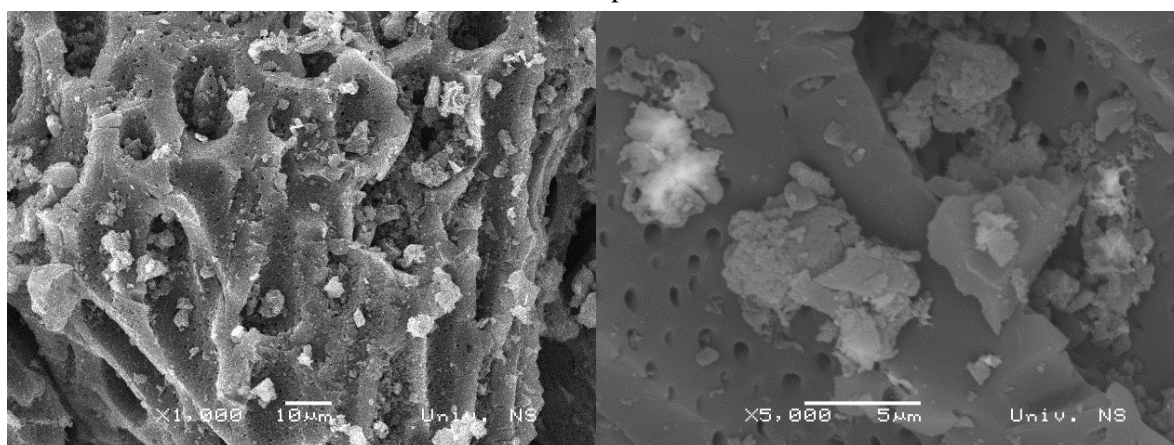
grupama aktivnih centara u šupljinama dovodi do cepanja intramolekulskih veza ugljeničnog skeleta, što vodi do delimičnog narušavanja morfologije površine [179].



Slika 10.10. SEM mikrografije površine SSU posle tretmana metalnih jona sa uvećanjem 500 i 5000 puta



Slika 10.11. SEM mikrografije površine KSU posle tretmana metalnih jona sa uvećanjem 5000 i 20000 puta

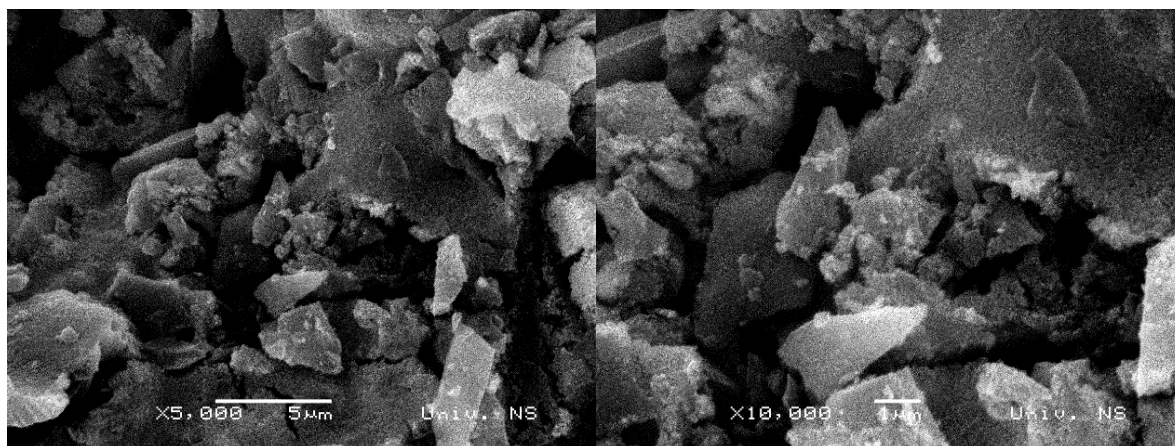


Slika 10.12. SEM mikrografije površine VTSU posle tretmana metalnih jona sa uvećanjem 1000 i 5000 puta

SEM analiza aktivnih ugljeva SFO, KFO i VTFO posle adsorpcije

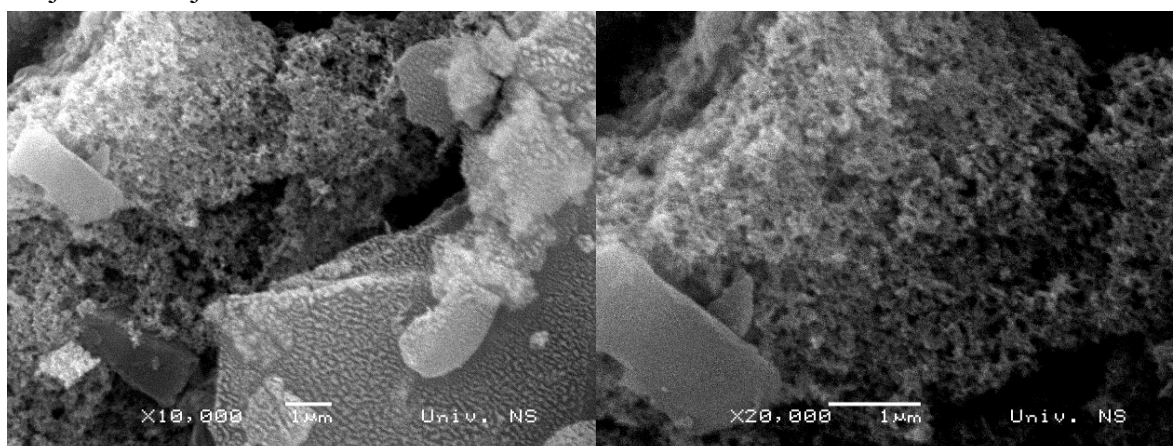
Nakon adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} jona na aktivnim ugljevima SFO, KFO i VTFO uočavaju se jasne morfološke promene na površini medijuma (Slike 10.13, 10.14 i 10.15). Ivice

elemenata mikrostrukture površine svih adsorbenata dobile su nepravilni oblik, a pore postale deformisanije. Takođe, stiče se utisak prisustva neke vrste površinskog sloja koji maskira površinu aktivnih ugljeva, te ona deluje kao da je bez pora, što je najverovatnije posledica intenzivne površinske adsorpcije katjona teških metala [180]. Ove promene u strukturi impliciraju hemisorpciju metala i izraženu hemijsku aktivnost površine aktivnih ugljeva, što je dodatno potvrđeno FTIR analizom u sledećem poglavlju i adsorpcionim eksperimentima u narednim poglavlja. Razmatrane promene u strukturi i morfologiji površine SFO, KFO i VTFO nakon vezivanja metala za aktivne centre, posledice su smanjenja mogućnosti građenja vodoničnih veza između funkcionalnih grupa [181]. Isti fenomen je bio primećen i kod aktivnih ugljeva SSU, KSU i VTSU.

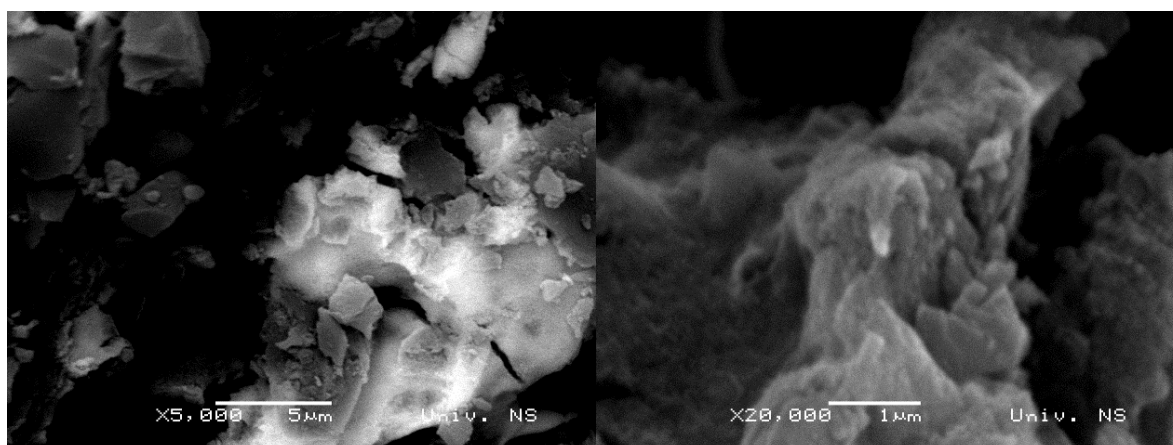


Slika 10.13. SEM mikrografije površine SFO posle tretmana metalnih jona sa uvećanjem 5000 i 10000 puta

Promene u površinskoj strukturi aktivnih ugljeva posle adsorpcije teških metala veoma su izražen i očekivan fenomen. Ukazuju na dobre predispozicije medijuma za separaciju i akumulaciju jona teških metala i sličnih hemijskih specija. Na primer, Zhang i saradnici snimili su SEM mikrografije pre i posle adsorpcije katjona šestovalentnog hroma na aktivnom uglju dobijenom od bambusa, i ukazali na značajne promene u strukturi i poroznosti aktivnog uglja [164]. Mnoge naučne studije nastoje da upotrebom skenirajuće elektronske mikroskopije uoče sam razvoj poroznosti aktiviranih materijala i, iz tog razloga, primenjena metoda sve više dobija na značaju u oblasti.



Slika 10.14. SEM mikrografije površine KFO posle tretmana metalnih jona sa uvećanjem 10000 i 20000 puta



Slika 10.15. SEM mikrografije površine VTFO posle tretmana metalnih jona sa uvećanjem 5000 i 20000 puta

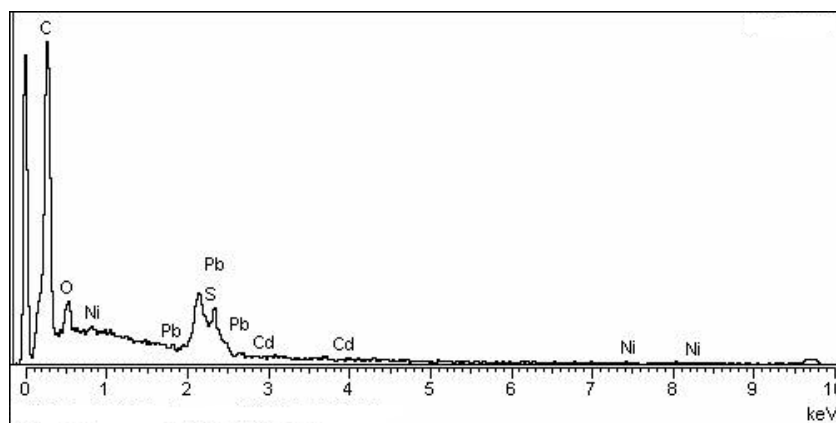
10.2.9 Elektronska disperziona spektroskopija aktivnih ugljeva

Pored SEM analiza uzoraka urađena je i elektronska disperziona spektroskopija (EDS), kojom su identifikovani pojedini elementi prisutni na površini aktivnih ugljeva. Rezultati ove analize posle adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} jona prikazani su u Tabeli 10.5 i na Slikama od 10.16 do 10.21.

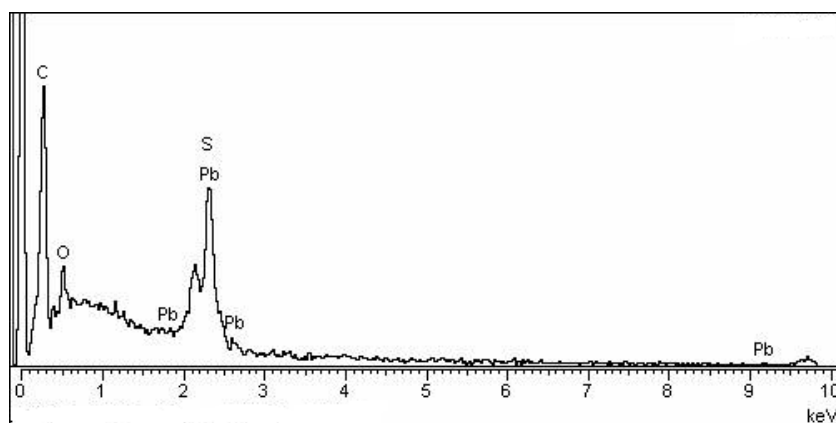
U Tabeli 10.5 sumarno su predstavljeni dobijeni rezultati EDS analiza za svaki aktivni uglj nakon tretmana rastvorima koji su sadržali katjone ispitivanih teških metala. Kao što se vidi iz Tabele 10.5, dobijeni rezultati pokazuju da sastav aktivnih ugljeva čine, najvećim delom, ugljenik i kiseonik. Takođe, EDS analize su pokazale da su udeli azota i vodonika na površini adsorbenata ispod limita kvatifikacije, što je u skladu sa niskim udelima azota i vodonika dobijenih pomoću elementarne analize. Adsorbenti aktivirani sumpornom kiselinom imaju niži udeo metala. Na aktivnom uglju KSU jedino je Pb^{2+} jon kvantifikovan. Adsorbenti aktivirani fosfornom kiselinom sadrže značajne udele teških metala. Na aktivnom uglju KFO meseni udeo Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} je iznosio 3,14%, 14,14% i 32,54%, respektivno. Luo i saradnici su ispitivali površinu aktivnog uglja od ostataka krompira i EDS analizom objašnjavali mehanizam adsorpcije Ni^{2+} i Cu^{2+} . Maseni udeo Ni^{2+} na površini adsorbenta iznosio je 0,7% [182]. Prisustvo teških metala na površini aktivnog uglja je direktan dokaz da je došlo do adsorpcije katjona iz vodenih rastvora.

Tabela 10.5. Rezultati EDS analize sastava površine aktivnih ugljeva nakon adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+}

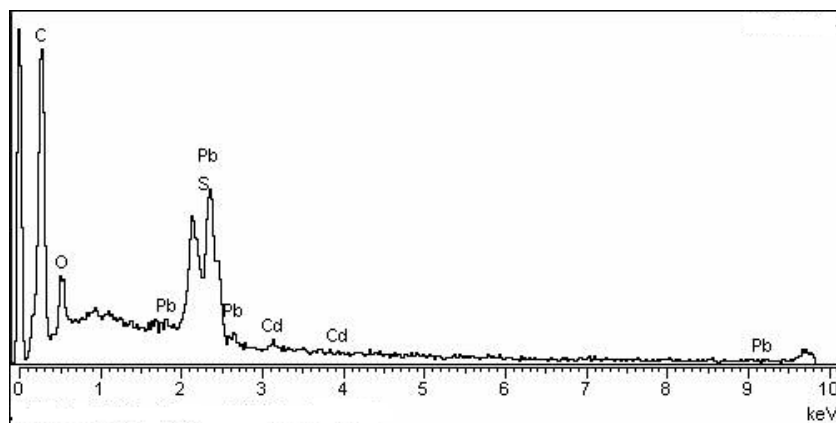
Aktivni uglj	Elementi na površini aktivnog uglja (%)						
	C	O	P	S	Ni	Cd	Pb
SSU	77,10	17,40	-	1,17	0,90	1,10	2,83
KSU	69,48	19,82	-	5,20	-	-	5,50
VTSU	75,43	11,47	-	1,25	-	2,10	9,48
SFO	32,49	18,10	7,25	-	1,35	18,29	22,52
KFO	20,00	19,34	10,81	-	3,14	14,17	32,54
VTFO	59,48	20,83	3,89	-	1,19	6,12	8,49



Slika 10.16. EDS spektri SSU nakon tretmana rastvora katjona metala



Slika 10.17. EDS spektri KSU nakon tretmana rastvora katjona metala

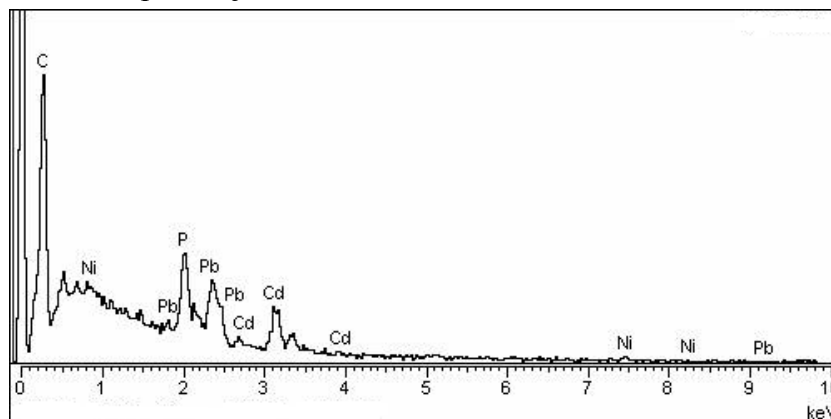


Slika 10.18. EDS spektri VTSU nakon tretmana rastvora katjona metala

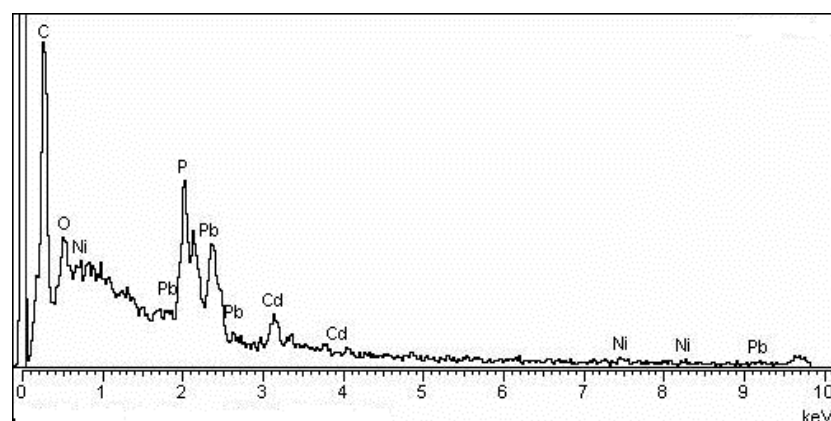
Na osnovu EDS spektara dobijenog u istraživanju može da se analizira površina adsorbenta. Naime, rezultati pokazuju da su ugljenik i kiseonik dva bazična elementa u sastavu površine SSU, KSU i VTSU (Slike 10.16, 10.17 i 10.18). Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa hemijskim sastavom različitih prekursora i aktivnih ugljeva (Tabele 10.1 i 10.2). Pored ugljenika i kiseonika, na površinama aktivnih ugljeva je prisutan sumpor, što je posledica korišćenja sumporne kiseline kao impregnacionog sredstva. EDS spektari za SSU, KSU i VTSU nakon adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} jona pokazuju pikove koji odgovaraju adsorbovanim katjonima, ali treba naglasiti da aktivni ugljevi u preliminarnim adsorpcionim eksperimentima nisu pokazali veliki afinitet prema datim katjonima. To je i dokazano na EDS spektrima, gde su jedino na spektru za SSU prisutni pikovi za sva tri metala, dok se na ostalim javlja samo pik za olovo (KSU) ili samo za olovo i kadmijum (VTSU). Gercel i saradnici su od planinske

hrapavice, karbonizacijom pomoću sumporne kiseline, koncentracije 50%, dobili aktivni ugalj koji ima izraženu reaktivnu površinu i veliki afinitet prema olovu, mada su žarenje vršili na 850 °C u trajanju od 30 min. Dati uslovi su rezultirali činjenicom da je dobijena veća specifična površina bogata poroznom strukturom, što nije slučaj sa aktivnim ugljevima SSU, KSU i VTSU [172].

Površina adsorbenata SFO, KFO i VTFO posle adsorpcije je snimljena SEM mikroskopom, a kvalitativni sastav je određen EDS metodom, identifikovanjem odgovarajućih pikova za C, O, P, Pb, Cd i Ni kao što to pokazuju Slike 10.19, 10.20 i 10.21.



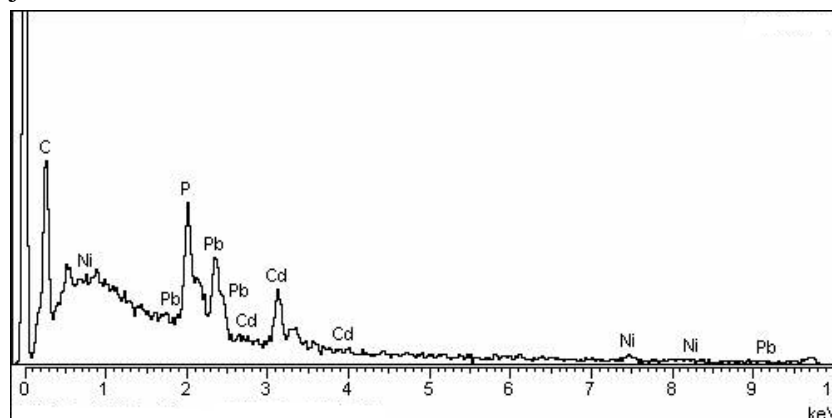
Slika 10.19. EDS spektri SFO nakon tretmana rastvora katjona metala



Slika 10.20. EDS spektri KFO nakon tretmana rastvora katjona metala

EDS analiza pokazuje da su ugljenik i kiseonik dva osnovna elementa u sastavu površine aktivnih ugljeva koji su pripremljeni pomoću fosforne kiseline. Kiseonik na površini potiče od mnoštva kiseoničnih funkcionalnih grupa (karboksilne, laktonske, hidroksilne, karbonilne, etarske i druge), što će biti detaljno analizirano u narednom poglavlju. Pored ugljenika i kiseonika, na ispitivanim aktivnim ugljevima prisutan je i fosfor koji dominantno potiče iz impregnacionog sredstva. Fosfor ulazi u sastav materijala gradeći nove fosforne funkcionalne grupe na površini koje imaju izraženiji afinitet ka dvovalentnim katjonima od kiseoničnih grupa. Formiranjem organofosfornih struktura na površini medijuma, razvija se i ugljenični skelet materijala. Pikovi teških metala na spektrama su izraženiji kod SFO, KFO i VTFO nego što je to bilo slučaj na spektrima SSU, KSU i VTSU. Na svakom aktivnom uglju uočavaju se sva tri ispitivana teška metala. Na osnovu visine pika dobija se informacija o kvantitetu adsorbovanih metala. Najveći pik na spektrima ima olovo, sledi kadmijum i na kraju nikel. Uočen trend je u skladu sa rezultatima dobijenim tokom adsorpcionih eksperimenata. Pojava izraženih pikova katjona metala na EDS spektrima direktan je dokaz adsorpcije na ispitivanim aktivnim ugljevima. Literaturni podaci potvrđuju činjenicu da fosforna kiselina ima izraženiji

uticaj na razvijanje adekvatnih strukturnih i površinskih karakteristika materijala. Kaouah i saradnici su dobili aktivni ugalj sa sličnim elementarnim sadržajem površine od koštice masline nakon aktivacije fosforom kiselinom na 800 °C [183].



Slika 10.21. EDS spektri VTFO nakon tretmana rastvora katjona metala

10.2.10 Specifična površina i poroznost aktivnih ugljeva

Za porozimetrijske analize aktivnih ugljeva od najvećeg značaja su rezultati određivanja specifične površine BET metodom sa tri parametra, određivanja zapremine i površine mezopora Baret-Džojner-Halenda metodom i zapremine mikropora upotrebom Dubinin-Raduškevičeve jednačine. Porozna struktura u čvrstim materijalima može da nastane na više načina. Jedan od načina je izdvajanje isparljivih jedinjenja iz materijala tokom termohijske aktivacije i karbonizacije ili selektivnim rastvaranjem nekih od komponenata, što se postiže aktivacijom sa kiselinama i bazama i dovodi do toga da na tom mestu ostane pora [184].

Tabela 10.6. Teksturalne osobine sintetisanih aktivnih ugljeva

Parametri	SSU	KSU	VTSU	SFO	KFO	VTFO
S_{BET} (m ² /g)	146,6	85,6	135,7	828,9	1098,8	657,1
Zapremina mikropora (cm ³ /g)	0,060	0,036	0,056	0,346	0,391	0,196
Zapremina mezopora (cm ³ /g)	0,019	0,096	0,049	0,044	0,022	0,051
Ukupna zapremina pora (cm ³ /g)	0,090	0,141	0,120	0,418	0,505	0,315
Površina mikropora (m ² /g)	120,254	63,887	102,173	753,681	912,959	459,620
Maks. dijametar mezopora (Å)	161,16	152,70	157,24	159,42	159,84	162,52
Prosečni radijus pora (Å)	12,225	32,845	17,667	10,083	9,262	10,087
Površina mezopora (m ² /g)	6,144	23,437	15,113	36,619	16,867	46,739

Poređenjem tekstura ispitivanih aktivnih ugljeva (Tabela 10.6) uočava se da aktivni ugljevi pripremljeni fosforom kiselinom imaju znatno veću specifičnu površinu nego ugljevi sa sumpornom kiselinom. Specifične površine sva tri adsorbenta pripremljenih sumpornom kiselinom su relativno male (od 85,6 m²/g do 146,6 m²/g). Aktivni ugljevi SFO, KFO i VTFO imaju razvijenu specifičnu površinu koja se kreće od 657,1 m²/g do 1098,8 m²/g. Poznato je da razvijenu specifičnu površinu aktivnih ugljeva neminovno prati prisustvo pora u intergranularnom prostoru, te se nameće zahtev za utvrđivanjem dimenzija i raspodele pora, bez obzira da li se radi o mikro-, mezo- ili makroporama. Analogno rezultatima dobijenim o specifičnoj površini, svi parametri posmatrani u okviru teksturalne analize veći su u slučaju SFO, KFO i VTFO, što implicira opšti zaključak da je poroznost kod sintetisanih materijala razvijena u većoj meri. Za aktivni ugalj KFO, koji ima najveću specifičnu površinu, dobijen je maksimalni dijametar mezopora od 159,84 Å, prosečni radijus pora 9,262 Å, površina

mikropora 912,959 m²/g, ukupna zapremina pora od 0,505 cm³/g, zapremina mezopora od 0,022 cm³/g, zapremina mikropora od 0,391 cm³/g i površina mezopora od 16,867 m²/g. Primarno, poroznost svih ispitivanih aktivnih ugljeva rezultat je karakteristika lignoceluloznih materijala konstituisanih od tri osnovne gradivne komponente: celuloze, hemiceluloze i lignina. SFO, KFO i VTFO imaju relativno veliku specifičnu površinu i razvijenu mikro- i mezopornu strukturu u poređenju sa aktivnim ugljevima sintetisanim na sličan način kod kojih je postignuta razvijenost specifične površine manja od 500 m²/g [185–187]. Raspodela pora u SFO, KFO i VTFO se nalazi na granici mikroporoznih i mezoporoznih sistema. U takvim sistemima dominantno je prisustvo relativno širokih pornih kanala koji su efikasniji za adsorpciju molekula većih dimenzija.

U Tabeli 10.7 prikazana je komparacija rezultata dobijenih u okviru teze sa rezultatima sličnih studija (isti lignocelulozni prekursori).

Tabela 10.7. Poređenje teksturalnih osobina sa adsorbentima dobijenim iz istih lignoceluloznih prekursora

Uzorci	Način aktivacije (-)	S _{BET} (m ² /g)	Zapremina mikropota (cm ³ /g)	Zapremina mezopora (cm ³ /g)	Ukupna zapremina pora (cm ³ /g)	Reference
SFO	Hemijska (H ₃ PO ₄ , 500°C, 2h)	828,9	0,346	0,044	0,418	Disertacija
SSU	Hemijska (H ₂ SO ₄ , 500°C, 2h)	146,6	0,060	0,019	0,090	Disertacija
Košnice šljive	Fizička (para, 850°C, 2h)	685	0,305	-	0,385	[188]
Košnice šljive	Fizička (para, 900°C, 4h)	1162	-	-	-	[189]
Košnice šljive	Hemijska (NaOH, 780°C, 3h)	1478	-	-	0,815	[190]
Košnice šljive	Hemijska (KOH, 800°C, 1.5h)	2174	1,05	-	1,09	[154]
Košnice šljive	Hemijska (H ₃ PO ₄ , 800°C, 4h)	329	0,135	0,025	0,155	[185]
KFO	Hemijska (H ₃ PO ₄ , 500°C, 2h)	1098,9	0,391	0,022	0,505	Disertacija
KSU	Hemijska (H ₂ SO ₄ , 500°C, 2h)	85,6	0,036	0,096	0,141	Disertacija
Košnice kajsije	Hemijska (ZnCl ₂ , 800°C, 2h)	783	-	-	-	[161]
Košnice kajsije	Hemijska (H ₃ PO ₄ , 500°C, 1h)	1115	0,173	0,478	0,651	[191]
Košnice kajsije	Hemijska (H ₃ PO ₄ +HNO ₃ , 700°C, 1h)	359,4	-	-	-	[186]
Košnice kajsije	Hemijska (H ₂ SO ₄ , 650°C, 2,5h)	393,2	-	-	0,192	[192]
VTFO	Hemijska (H ₃ PO ₄ , 500°C, 2h)	657,1	0,196	0,051	0,315	Disertacija
VTSU	Hemijska (H ₂ SO ₄ , 500°C, 2h)	135,7	0,049	0,056	0,120	Disertacija
Košnice višnje	Fizička (para, 500°C, 5h)	469	0,207	0,062	0,343	[187]
Košnice višnje	Hemijska (ZnCl ₂ , 500°C, 2h)	1566	0,690	0,150	-	[193,194]
Košnice višnje	Hemijska (KOH, 800°C, 2h)	1173	0,630	-	0,660	[154]
Košnice višnje	Fizička (para, 700°C, 3h)	541	0,040	0,100	0,340	[110]

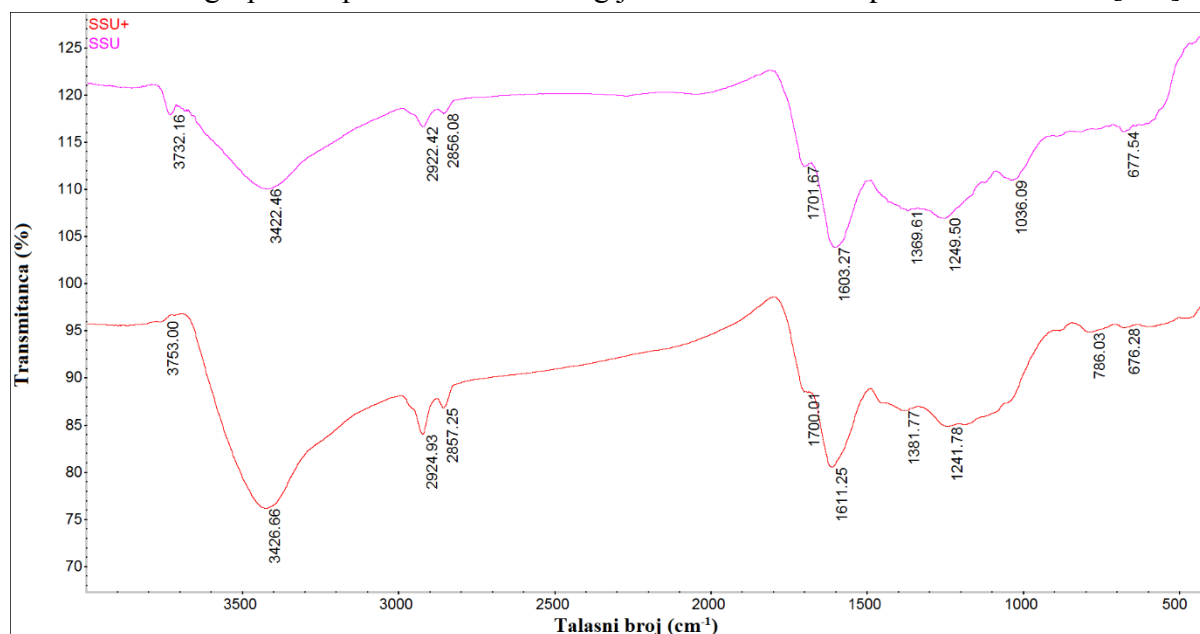
Sa aspekta polazne sirovine, analiza teksturalnih karakteristika dobijenih aktivnih ugljeva (Tabela 10.6) pokazala je da su koštice šljive najbolji prekursori za sintezisanje aktivnih ugljeva. Pri aktivaciji sumpornom kiselinom, kod SSU razvijena je najveća specifična površina od 146,6 m²/g. Iako KFO, sa specifičnom površinom od 1098,8 m²/g, ima maksimalnu razvijenost površine, SFO je blisko sledi sa sličnim površinskim i teksturalnim performansama. Na osnovu dobijenih rezultata, potvrđena je činjenica da impregnaciono sredstvo ima izuzetno značajan uticaj na teksturalne osobine sintetisanih aktivnih ugljeva. Fosforna kiselina daje neuporedivo bolje rezultate u slučaju sva tri lignocelulozna prekursora.

Raspodela dimenzija pora izrazito je važan parameter kada se radi o adsorpciji na poroznim aktivnim ugljevima. Ukoliko su dimenzije većine pora manje od dimenzija samog molekula adsorbata, fizički nije moguće da se molekul veže u porama adsorbenta. Sa druge strane, hemijska reaktivnost površine koja je u tesnoj vezi sa prisustvom različitih funkcionalnih grupa i dominantno uslovljena aktivacionim agensom i uslovima sinteze, definiše kapacitet i efikasnost separacije adsorbata. Na osnovu ukupnih rezultata analiziranih teksturalnih karakteristika sintetisanih adsorbata, najveći adsorpcioni afiniteti prema jonima teških metala očekuju se kod SFO, KFO i VTFO.

10.2.11 Furijeova transformaciona infracrvena spektroskopija aktivnih ugljeva

FTIR spektri aktivnih ugljeva SSU, KSU i VTSU

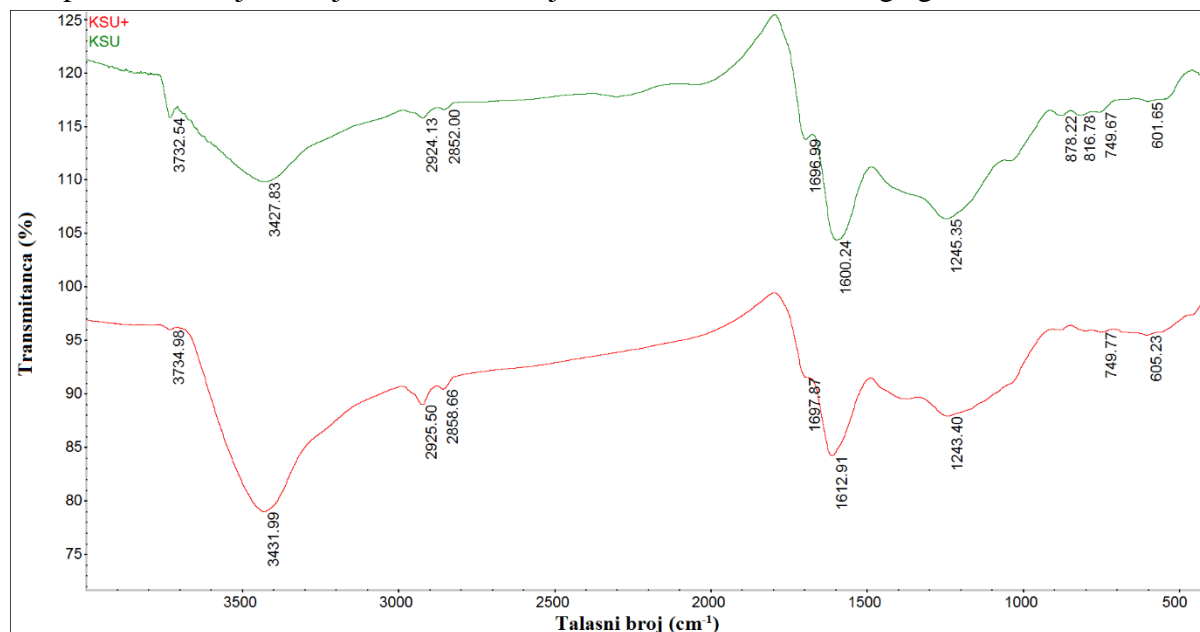
Na Slikama 10.22 -10.24 prikazani su FTIR spektri aktivnih ugljeva sintetisanih u prisustvu sumporne kiseline. SSU, KSU i VTSU imaju slične karakteristične pikove koji odgovaraju funkcionalnim grupama tipičnim za aktivne ugljeve aktivirane sumpornom kiselinom [195].



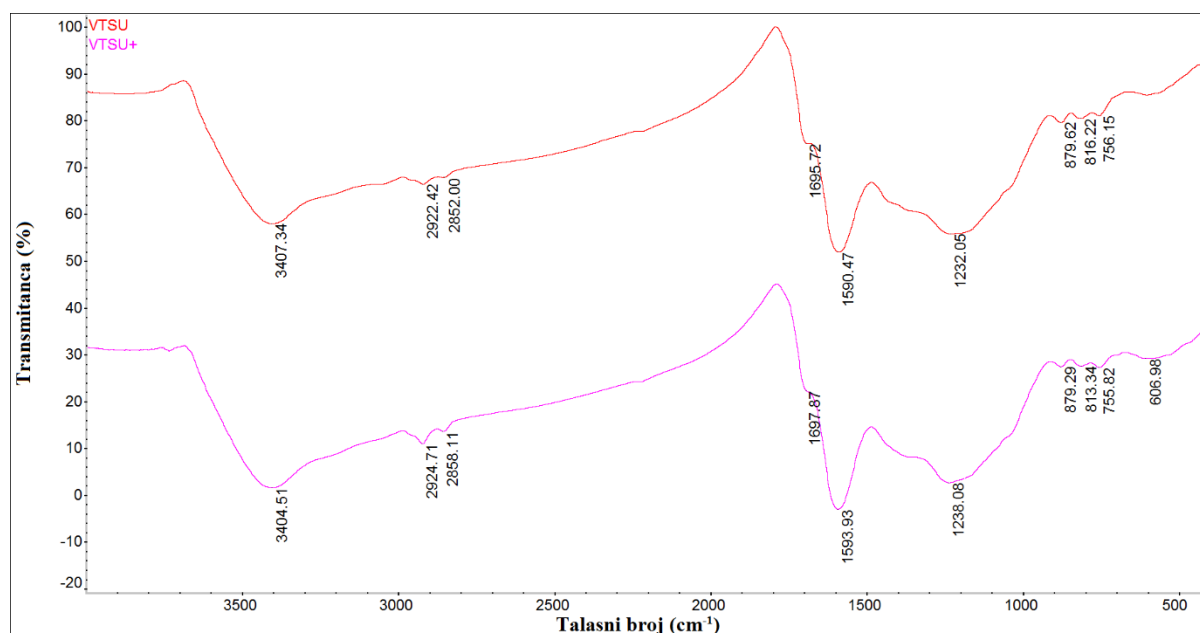
Slika 10.22. FTIR spektar pre (SSU) i posle adsorpcije (SSU+) katjona metala

Široke apsorpcione trake SSU, KSU i VTSU sa maksimumima na 3732,16 cm⁻¹, 3422,46 cm⁻¹, 3427,83 cm⁻¹ i 3407,34 cm⁻¹ potiču od O-H deformacionih vibracija hidrosilnih grupa koje učestvuju u građenju vodonične veze. Pikovi na 1603,27 cm⁻¹, 1600,44 cm⁻¹ i 1590,47 cm⁻¹ za SSU, KSU i VTSU pripisuju se deformacionim vibracijama C=O veze kod ketona, aldehida, laktona i karboksilne grupe. Ovde najverovatnije dolazi do manjeg preklapanja sa signalom za valencione vibracije C=C veze aromatičnih pretenova, koji se inače nalaze na oko 1580 cm⁻¹. Pik na 1369,61 cm⁻¹ kod aktivnog uglja SSU pripada nitro jedinjenjima alifatičkog dela.

Deformacione vibracije C–H veze se javljaju kao veoma slabi pikovi kod SSU na $2856,08\text{ cm}^{-1}$, a kod KSU i VTSU na $2852,00\text{ cm}^{-1}$. Asimetrične vibracije $-\text{CH}_2$ grupe javljaju se kod aktivnih ugljeva između $2922,42\text{ cm}^{-1}$ i $2924,13\text{ cm}^{-1}$. Pikovi na $1259,50\text{ cm}^{-1}$, $1245,35\text{ cm}^{-1}$ i $1232,05\text{ cm}^{-1}$ se mogu pripisati deformacionim vibracijama C–O veze. Pikovi sa jako niskim talasnim brojeva na $1036,09\text{ cm}^{-1}$, $816,78\text{ cm}^{-1}$ i $816,22\text{ cm}^{-1}$ potiču od funkcionalnih grupa sumpora SO_4^{2-} koje nastaju usled korišćenja H_2SO_4 kao aktivacionog agensa [196–198].



Slika 10.23. FTIR spektar pre (KSU) i posle adsorpcije (KSU+) katjona metala



Slika 10.24. FTIR spektar pre (VTSU) i posle adsorpcije (VTSU+) katjona metala

Kako bi se utvrdilo da li katjoni teških metala utiču na površinske osobine aktivnih ugljeva, snimljeni su FTIR spektri nakon tretmana sa rastvorima koji su sadržali Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} u koncentraciji od 300 mg/l (pojedinačna koncentracija metala je bila 100 mg/l). FTIR spektri SSU, KSU i VTSU nakon adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} su predstavljeni na Slikama 10.22 - 10.24. FTIR spektri nakon adsorpcije su veoma slični spektrima uzoraka pre adsorpcije, uz postojanje promena u intenzitetu pojedinih traka i pomeranja funkcionalnih grupa ka višim vrednostima

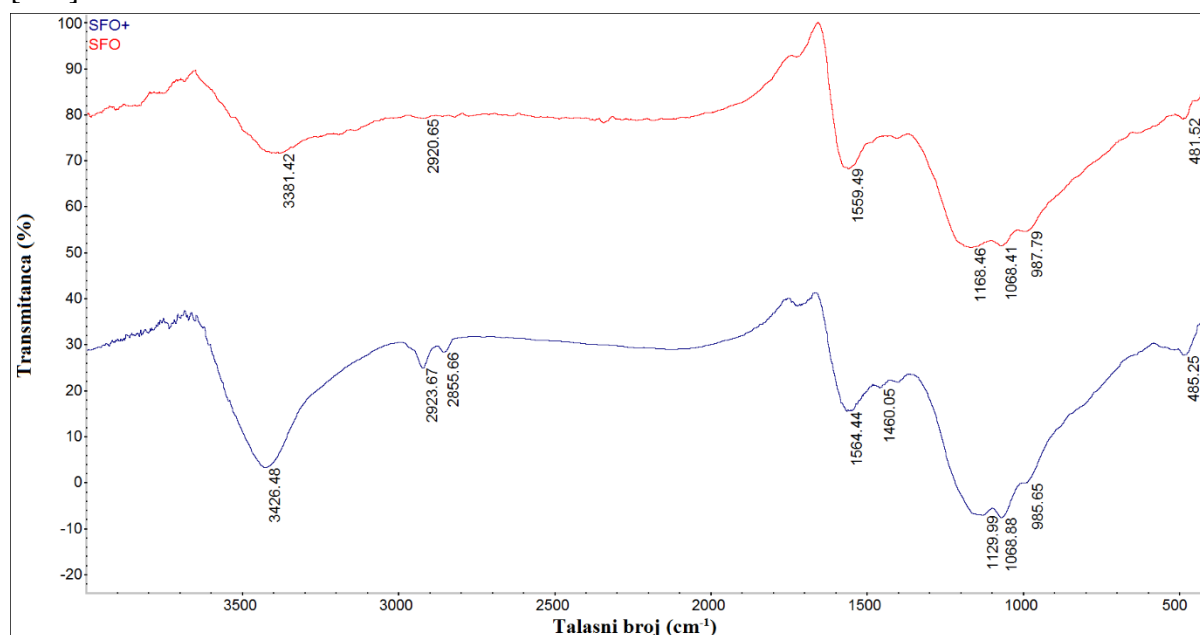
što ukazuje na moguću interakciju katjona metala sa određenim funkcionalnim grupama. Intenziteti pikova u oblasti $4000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ malo se razlikuju, što može biti posledica vrlo slabe interakcije katjona metala i funkcionalnih grupa. Najuočljivija je promena intenziteta u oblasti $1300-1000 \text{ cm}^{-1}$, što ukazuje da SO_4^{2-} i $-\text{OH}$ grupe učestvuju u vezivanju kajona ispitivanih metala.

FTIR spektri aktivnih ugljeva SFO, KFO i VTFO

Na Slikama 10.25 -10.27 su prikazani FTIR spektri aktivnih ugljeva dobijenih u prisustvu fosforne kiseline. SFO, KFO i VTFO imaju slične karakteristične pikove koji odgovaraju funkcionalnim grupama tipičnim za aktivne ugljeve aktivirane fosforom kiselinom [199]. Spektri dobijeni za SFO, KFO i VTFO međusobno se više razlikuju od istih za SSU, KSU i VTSU i zbog toga je analiza spektara pojedinačno razmotrena.

Pored navedenih, snimljeni su i FTIR spektri aktivnih ugljeva posle procesa adsorpcije katjona metala, sa ciljem da se utvrdi koje od površinskih funkcionalnih grupa učestvuju u vezivanju katjona iz vodenih rastvora. Eksperiment je izveden pri početnoj koncentraciji Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} jona od 300 mg/l (pojedinačna koncentracija metala je bila 100 mg/l) za sve tri vrste adsorbenta. Na Slikama 10.25 - 10.27 prikazani su spektri zasićenih aktivnih ugljeva.

Široka i intenzivna apsorpciona traka kod SFO (Slika 10.25), koja se javlja na $3381,24 \text{ cm}^{-1}$, odgovara vibraciji O-H veze. Ova veza je posledica vodonične veze kod polimernih struktura karakterističnih za lignocelulozne biomase i aktive ugljeve sintetisane od njih. Pik na talasnom broju $2920,65 \text{ cm}^{-1}$ predstavlja simetrične ili asimetrične vibracije istežanja C-H veze ugljovodoničnih lanaca. Pik na $1559,49 \text{ cm}^{-1}$ koji odgovara karbonilnoj grupi (C=O) preklapa se sa valencionim vibracijama C=C veze aromatičnog prstena. Pikovi na $1168,46 \text{ cm}^{-1}$ se mogu pripisati deformacionim vibracijama P=O veze koje učestvuju u građenju vodonične veze, kao i istežućoj vibraciji C-O veze u P-O-C mostu. Rame na $1068,41 \text{ cm}^{-1}$ i $987,79 \text{ cm}^{-1}$ može se pripisati vezi P⁺-O- u kiselim fosfatnim estrima, kao i simetričnim vibracijama u lancu P-O-P [200]. U početnom delu spektra, sa niskim talasnim brojevima, trake koje se vide na $481,52 \text{ cm}^{-1}$ se javljaju usled pojave C=C veze u aromatičnom prstenu lignoceluloznih materijala [199].

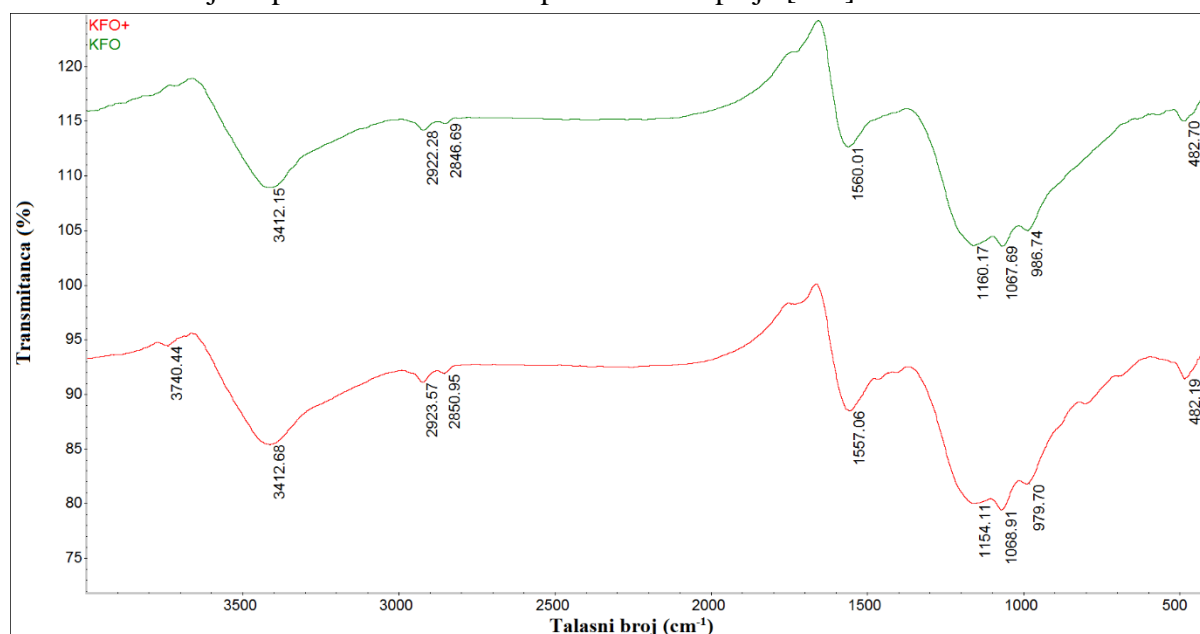


Slika 10.25. FTIR spektar pre (SFO) i posle adsorpcije (SFO+) katjona metala

Kod FTIR spektra SFO nakon adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} koncentracije 300 mg/l (Slika 10.25) dolazi do batohromnog pomeranja (ka višim talasnim dužinama) valencione vibracije O-H veze i pik se javlja na $3426,48\text{ cm}^{-1}$. Takođe dolazi i do hipsohromnog pomeranja (ka nižim talasnim dužinama) valencione vibracije za P=O vezu i valencione vibracije za P⁺-O- i P-O-P grupu, a pikovi se javljaju na $1129,99$ i $985,62\text{ cm}^{-1}$, respektivno, što ukazuje na učešće ovih grupa u vezivanju katjona metala.

Široka i intenzivna apsorpciona traka na spektru KFO (Slika 10.26), koja odgovara valencionoj vibraciji O-H veze javlja se na $3412,15\text{ cm}^{-1}$. Intenzivni pikovi na $2922,28\text{ cm}^{-1}$ i $2846,69\text{ cm}^{-1}$ se pripisuju simetričnim i asimetričnim valencionim vibracijama koje potiču od -C-H veze alifatičnih metil i metilen grupa. Valencionim vibracijama aromatičnog prstena odgovara pik koji se nalazi na $1560,01\text{ cm}^{-1}$. Pikovi na niskim talasnim brojevima potiču od fosforne kiseline koja je u postupku sinteze aktivnog uglja upotrebljena kao aktivirajuće sredstvo i očekuje se da se određene fosforne grupe jave u spektru. Tako se na vibracijama $1160,17\text{ cm}^{-1}$ javljaju valencione vibracije P=O grupe vezane vodoničnom vezom. Pikovi na $1067,69\text{ cm}^{-1}$ i $986,74\text{ cm}^{-1}$ potiču od kiselih fosfatnih estra. Slabije vibracije na $482,70\text{ cm}^{-1}$ se pripisuju aromatičnim strukturama na površini aktivnog uglja [201].

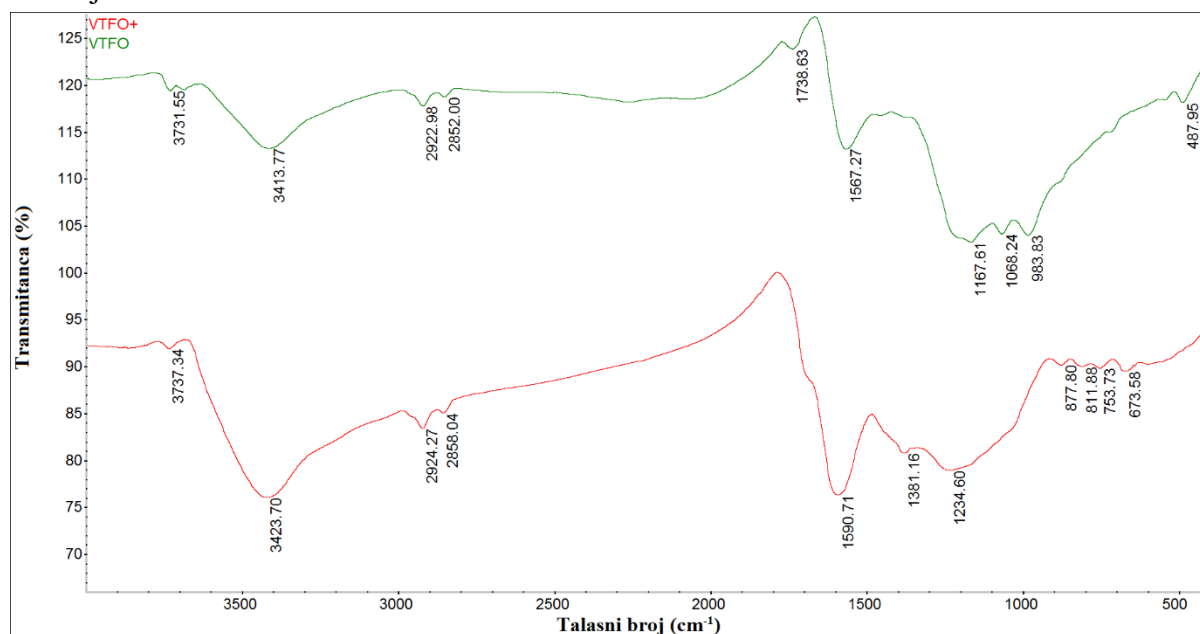
Upoređivanjem FTIR spektra pre i nakon adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} jona (Slika 10.26) može se uočiti nekoliko razlika. Primarno, dolazi do batohromnog pomeranja funkcionalnih grupa u oblasti $3500-2800\text{ cm}^{-1}$, što ukazuje da -OH i -C-H grupe učestvuju u vezivanju katjona ispitivanih metala. U oblasti $1200-900\text{ cm}^{-1}$ dolazi do hipsohromnog pomeranja kiselih fosfatnih estra i ostalih fosfatnih funkcionalnih grupa. Ove funkcionalne grupe su veoma reaktivne i bivaju deprotonizirane tokom procesa adsorpcije [202].



Slika 10.26. FTIR spektr pre (KFO) i posle adsorpcije (KFO+) katjona metala

FTIR spektr za VTFO je prikazan na Slici 10.27. Slab, ali oštri pik na $3731,55\text{ cm}^{-1}$ može se pripisati izolovanim O-H hidroksilnim grupama. Široka apsorpciona traka sa maksimumom na $3413,77\text{ cm}^{-1}$ potiče od O-H deformacionih vibracija hidroksilnih grupa koje učestvuju u građenju vodonične veze. Deformacione vibracije C-H veze se kod oba uzorka javljaju kao veoma slab pik na $2852,00\text{ cm}^{-1}$, dok se asimetrična vibracija -CH₂ grupe javlja na $2922,98\text{ cm}^{-1}$. Pik na $1738,63\text{ cm}^{-1}$ pripisuje se deformacionim vibracijama C=O veze kod ketona, aldehida, laktone i karboksilne grupe. Pretpostavlja se da ovde dolazi do manjeg preklapanja sa signalom za deformacione vibracije C=C veze aromatičnih pretenova koja se inače nalazi na oko $1567,27\text{ cm}^{-1}$. Pikovi na $1363,28\text{ cm}^{-1}$ i $1374,26\text{ cm}^{-1}$ pripadaju nitro jedinjenjima

alifatičnog dela. Jaka traka na oko 1200 cm^{-1} sa ramenom na oko 1080 cm^{-1} može poticati od funkcionalnih grupa fosfora koje nastaju usled korišćenja fosforne kiseline kao aktivirajućeg sredstva. Stoga se pikovi na $1167,61\text{ cm}^{-1}$ mogu pripisati deformacionim vibracijama P=O veze koje učestvuju u građenju vodonične veze, kao i istežućoj vibraciji C–O veze u P–O–C mostu. Rame na $1068,24\text{ cm}^{-1}$ povezuje se sa P⁺–O[–] vezom u kiselim fosfatnim estrima, kao i sa simetričnim vibracijama u lancu P–O–P [184]. Na nižim talanim brojevima pikovi koje se vide na $487,95\text{ cm}^{-1}$ javljaju se usled pojave C=C veze u aromatičnom prstenu lignoceluloznog materijala.



Slika 10.27. FTIR spektar pre (VTFO) i posle adsorpcije (VTFO+) katjona metala

FTIR spektar VTFO posle adsorpcije Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ jona (Slika 10.27) pokazuje da dolazi do batohromnog pomeranja valencionih vibracija za O–H i C–H vezu, pa se pikovi nalaze na talasnim dužinama $3423,70$ i $2858,04\text{ cm}^{-1}$, respektivno. Značajna razlika je i u intenzitetu pika na 1590 cm^{-1} koji predstavlja vibracije C=C veze aromatičnih prestenova. Hipsohromno pomeranje u odnosu na spektar VTFO javlja se kod valencionih vibracija fosfatnih funkcionalnih grupa u oblasti od $1200\text{--}900\text{ cm}^{-1}$. Ove promene sugerišu na učešće navedenih grupa u vezivanju teških metala za površinu VTFO.

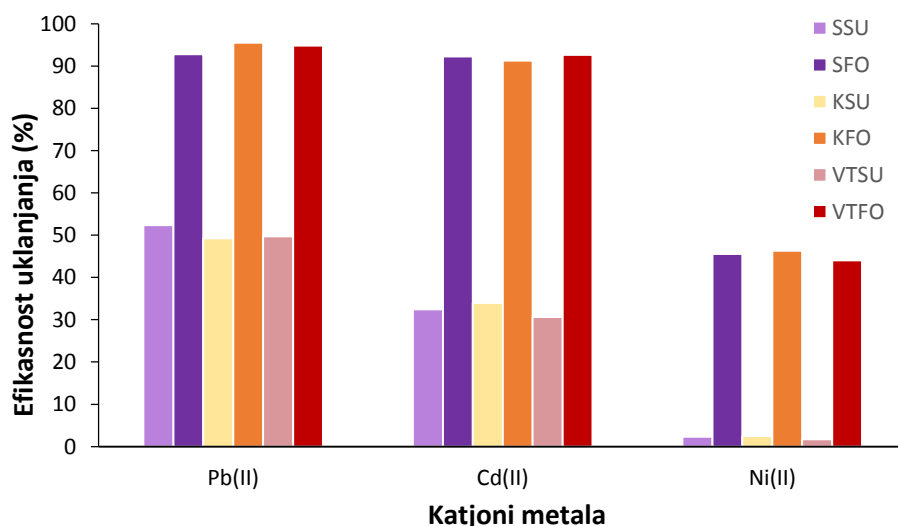
Može se primetiti da se većina pikova koji potiču od istih funkcionalnih grupa, u poređenim spektrima javlja na sličnim talasnim brojevima, uz manja ili veća pomeranja. Nije uočeno nastajanje i razvoj novih hemijskih struktura ili nestajanje postojećih na različitim prekursorima.

Slične rezultate FTIR spektara dobili su i Nahil i Williams, proučavajući aktivne ugljeve impregnirane fosforom kiselinom [203]. Kao polazni materijal za dobijanje aktivnog uglja koristili su stabiljke pamuka koje su impregnisali fosforom kiselinom i aktivirali 2 sata na temperaturama od 500 do 800 °C . Benadjemia je sa saradnicima izučavao površinsku hemiju različitih alternativnih adsorbenata proizvedenih od ploda artičoke pomoću fosforne kiseline [204] i takođe dobio slične rezultate. Lalhruiatluanga i saradnici su uporedili FTIR spektre aktivnog uglja pripremljenog od ploda bambusa nezasićenog i zasićenog katjonima nikla i cinka. Pomeranje pikova i smanjenje intenziteta pripisali su adsorpciji katjona nikla i cinka i na taj način došli do zaključka da – C–H veze i C=O grupe kod ketona, aldehida i karboksilne imaju značajan doprinos adsorpciji. Treba nagasiti da autori nisu uzimali u obzir pomeranja pikova manja od 2 cm^{-1} , jer su u opsegu greške merenja instrumenta [205]. Slično rezultatima dobijenim u tezi, FTIR spektri aktivnih ugljeva nakon adsorpcije metala većinom pokazuju

zanemarljivo pomeranje talasnog broja, osim za fosfatne i hidroksilne funkcionalne grupe u odgovarajućim oblastima.

10.3 Primena aktivnih ugljeva za uklanjanje katjona metala iz vode

Na samom početku istraživanja efikasnosti primene sintetisanih *low-cost* adsorbenata na separaciju jona teških metala, izvedeni su preliminarni eksperimentalni koraci. Na osnovu preliminarnih rezultata adsorpcionih eksperimenata utvrđeno je da aktivni ugljevi pripremljeni sumpornom kiselinom imaju znatno niži adsorpcioni kapacitet i afinitet prema ispitivanim teškim metalima u odnosu na aktivne ugljeve koji su pripremljeni u prisustvu fosforne kiseline. U toku preliminarnih eksperimenata uslovi su bili identični za svaki aktivni ugalj: pH vrednost rastvora je bila 6, doza aktivnih ugljeva 2 g/l, temperatura sredine 22 ± 1 °C, vreme kontakta 30 min, granulacija čestica $< 0,16$ mm, brzina mešanja 140 rpm, početna koncentracija Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} jona 100 mg/l (Slika 10.28). Kao što prikazuju dijagrami na Slici 10.28, adsorbenti SSU, KSU i VTSU postigli su stepen separacije Pb^{2+} jona od oko 50%, Cd^{2+} jona od oko 30%, dok je za Ni^{2+} jone stepen uklanjanja bio zanemarljiv. Sa druge strane, postignuta efikasnost uklanjanja sa ostalim adsorbentima bila je preko 90% kod Pb^{2+} i Cd^{2+} jona, a kod katjona nikla oko 50%. Dobijeni rezultati nedvosmisleno ukazuju na izrazit uticaj impregnacionog sredstva na efikasnost adsorpcije metalnih jona. Za aktivne ugljeve SSU, KSU i VTSU efikasnost uklanjanja Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} nije zadovoljavajuća sa inženjerskog aspekta. S obzirom na to da je osnovni cilj doktorske disertacije dizajniranje sinteze alternativnih, takozvanih *low-cost* aktivnih ugljeva koji mogu da konkurišu na tržištu proizvoda i tehnologija prečišćavanja otpadnih voda, bilo koja drastična promena u parametrima procesa, koja implicira porast investicionih i operativnih troškova tretmana, neprihvatljiva je sa ekonomskog aspekta. Iz navedenih razloga SSU, KSU i VTSU nisu dalje razmatrani u adsorpcionim eksperimentima koji slede.



Slika 10.28. Efikasnost uklanjanja Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na različitim sintetisanim aktivnim ugljevima

10.3.1 Uticaj pH vrednosti na uklanjanje Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} pomoću SFO, KFO i VTFO

pH vodenog rastvora jedan je od najvažnijih parametara koji utiču na efikasnost i prirodu adsorpcionih procesa. pH sredine utiče na hemiju adsorbata kroz procese hidrolize, reakcije sa organskim i neorganskim funkcionalnim grupama aktivnih centara, redoks reakcije i hemijsko taloženje teških metala u alkalnoj sredini [17,206]. pH vrednost rastvora utiče i na prirodu i aktivnost funkcionalnih grupa prisutnih na površini aktivnih ugljeva [207,208]. Uticaj promene pH vrednosti na kapacitet adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SFO, KFO i VTFO ispitivan je u

opsegu pH vrednosti od 2 do 9 (Slike 10.29 - 10.31). Rastvori katjona teških metala koncentracije 100,0 mg/l su bili u kontaktu sa dozama adsorbenta od 2,0 g/l i granulacije <0,16 mm u periodu od 30 min na temperaturi od $22\pm 1^\circ\text{C}$. Ispitivanja su realizovana do pH vrednosti 9. Pri pH vrednostima iznad 7 uočena je formiranje hidroksida metala, u vidu belog taloga, pa se redukcija koncentracije katjona u nastavku eksperimenta nije mogla pripisati isključivo procesu adsorpcije. Dobijeni rezultati, prikazani na Slikama 10.29 - 10.31 i u Tabeli 10.8, potvrđuju da adsorpcija katjona metala na ispitivanim adsorbentima značajno zavisi od pH vrednosti sredine.

Tabela 10.8. Adsorpcioni kapaciteti (mg/g) SFO, KFO i VTFO na različitim pH vrednostima.

Aktivni ugalj	Katjon	pH vrednost								
		2	3	4	5	6	7	8	9	
		q_e (mg/g)								
SFO	Pb ²⁺	31,12	41,08	42,57	44,32	46,13				
	Cd ²⁺	6,34	18,84	25,56	31,78	45,63	Oblast taloženja metalnih hidroksida			
	Ni ²⁺	6,62	12,96	16,98	19,96	22,32				
KFO	Pb ²⁺	36,64	44,89	46,06	46,15	47,77				
	Cd ²⁺	7,01	16,64	23,44	30,45	45,49	Oblast taloženja metalnih hidroksida			
	Ni ²⁺	7,92	13,28	15,54	19,11	21,95				
VTFO	Pb ²⁺	33,85	37,72	40,11	42,89	47,34				
	Cd ²⁺	6,75	14,32	17,98	23,89	45,25	Oblast taloženja metalnih hidroksida			
	Ni ²⁺	8,77	10,35	11,84	17,80	21,82				

pH vrednosti sistema podešene su na odgovarajuću vrednost vodenim rastvorima HCl ili NH₄OH, koncentracije 0,1 i 1,0 mol/l, respektivno [209]. U zavisnosti od pH vrednosti na kojoj se adsorpcija vrši, adsorpcioni kapacitet za olovo pri adsorpciji na SFO kreće se u opsegu od 31,12 do 46,13 mg/g, pri adsorpciji kadmijuma u opsegu od 6,34 do 45,63 mg/g i za nikl u opsegu od 6,62 do 22,32 mg/g (Slika 10.29). Adsorpcioni kapacitet za olovo na KFO kreće se u opsegu od 36,64 do 47,77 mg/g, pri adsorpciji kadmijuma adsorpcioni kapacitet se kreće u opsegu od 7,01 do 45,49 mg/g, dok se adsorpcioni kapacitet nikla kreće u opsegu od 7,92 do 21,95 mg/g (Slika 10.30). Adsorpcioni kapacitet za olovo pri adsorpciji na VTFO se kreće u opsegu od 33,85 do 47,34 mg/g, pri adsorpciji kadmijuma u opsegu od 6,75 do 45,25 mg/g i nikla u opsegu od 8,77 do 21,82 mg/g (Slika 10.31). Zaključuje se da sa porastom pH vrednosti rastu i adsorpcioni kapaciteti Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺. Za kadmijum, adsorpcioni kapacitet naglo raste do pH 5, dok je kod olova i nikla uočen postepen porast u čitavom ispitivanom opsegu. Iznad pH vrednosti 6, adsorpcioni kapaciteti svih sistema imaju slabiji trend rasta. Izuzetak je adsorpcioni kapacitet za kadmijum na VTFO, koji naglo opada od pH vrednosti 7 do 9. Na pH vrednostima iznad 7 javlja se jasna transformacija katjona metala u taložive hidrokside, pa se promene adsorpcionih kapaciteta katjona ne mogu prihvatiti kao tačan rezultat.

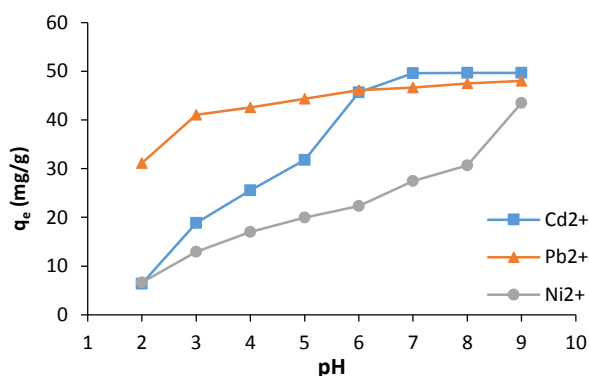
Prikazani rezultati su očekivani, i u uskoj su vezi sa hemijskim svojstvima površine ispitivanih aktivnih ugljeva. Određivanje pH_{pzc} je važni korak u analizi uticaja pH sredine na adsorpciju i predstavlja srednju vrednost protonovanja/deprotonovanja svih funkcionalnih grupa. Fundamentalno važi da su materijali na pH vrednostima sredine nižim od pH_{pzc} adsorbenta naelektrisani pozitivno, usled protonacije kiselinskih centara. Adsorpcioni ligandi koji su po prirodi amfoterne kisele funkcionalne grupe (karboksilne, laktanske, hidroksilne,aminske) mogu primati proton do neutralnog ili pozitivnog stanja, ili ga otpuštati do negativno naelektrisanog stanja, zavisno od pH sredine. Prema tome, ako je pH vrednost rastvora ispod pH_{pzc}, elektrostatičke sile privlačenja ne učestvuju u mehanizmu, već je neki drugi mehanizam

uključen u proces adsorpcije. Pri porastu pH vrednosti dolazi do deprotonacije površine koja postaje dostupna za suprotno naelektrisane čestice iz rastvora [210–212].

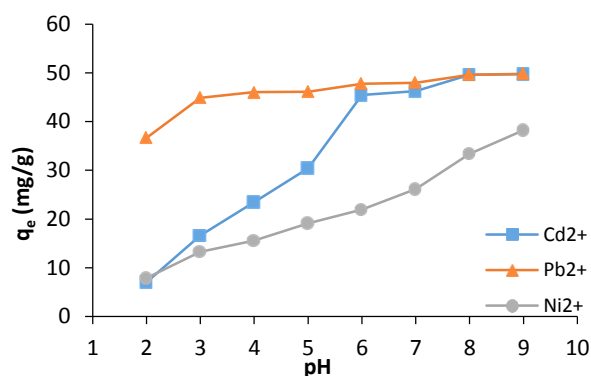
Uticaj pH vrednosti može se objasniti na osnovu interakcije različitih oblika metalnih jona M^{2+} , $M(OH)^+$ i $M(OH)_2$ sa funkcionalnim grupama na površini adsorbenata:



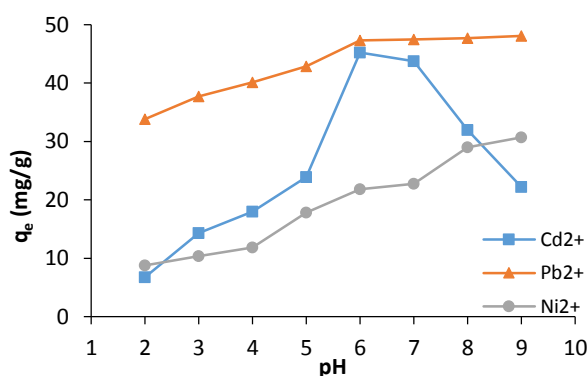
gde R predstavlja aktivna mesta na površini; $R-OH_2^+$, $R-OH$ i $R-O^-$ predstavljaju protonovane, neutralne i jonizovane hidroksilne funkcionalne grupe na površini adsorbenta, respektivno, dok $R-OM^+$ i $R-OM(OH)$ su formirani metalni kompleksi sa hidroksilnim i drugim grupama.



Slika 10.29. Uticaj pH na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SFO



Slika 10.30. Uticaj pH na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na KFO



Slika 10.31. Uticaj pH na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na VTFO

Rezultati dobijeni u okviru prikazanog dela istraživanja u pozitivnoj su korelaciji sa rezultatima adsorpcije metalnih katjona drugih istraživačkih studija [28,213,214]. Imajući u vidu uticaj pH vrednosti na sva tri ispitana adsorpciona sistema, dalji eksperimenti su realizovani pri pH vrednosti 6.

Sa inženjerskog aspekta gledano, izuzetno je važno da svaki nosintetisani aktivni ugalj ima optimalne adsorpcione karakteristike u neutralnoj ili blizu neutralne sredine. Ukoliko se aktivni ugalj komercijalno primenjuje na postrojenjima za prečišćavanje otpadnih voda (PPOV), promena i drastična regulacija pH sredine nije poželjna operacija. Svaka regulacija pH

vrednosti sistema uslovljava dodatnu potrošnju hemikalija i dopunsku opremu, što rezultira porastom investicionih i operativnih troškova čitavog procesa. Uzimajući u obzir dobijene eksperimentalne rezultate i obrazložene hipoteze, zaključuje se da aktivni ugljevi SFO, KFO i VTFO zadovoljavaju sve postavljene kriterijume.

10.3.2 Uticaj količine aktivnih ugljeva na uklanjanje Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} pomoću SFO, KFO i VTFO

Kako bi se odredio optimalan odnos čvrste i tečne faze sistema pri kojem je adsorpcija ispitivanih katjona metala najefikasnija, uticaj doze aktivnih ugljeva ispitivan je pri inicijalnim koncentracijama Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} od 100 mg/l na $22 \pm 1^\circ C$, za kontaktno vreme od 30 min, granulaciji aktivnih ugljeva $< 0,16$ mm i pH 6. Doza aktivnih ugljeva ispitana je pri sledećim koncentracijama: 0,2; 0,4; 1; 1,6; 2; 3; 4; 6; 8 i 10 g/l. Rezultati eksperimenta su predstavljeni na Slikama 10.32, 10.33 i 10.34 i u Tabeli 10.9.

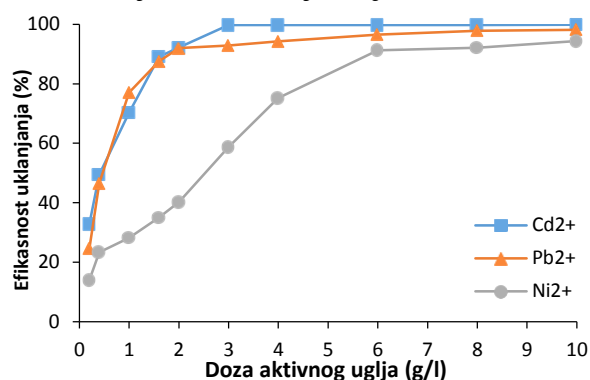
Tabela 10.9. Efikasnost adsorpcije (%) sa različitim dozama SFO, KFO i VTFO

Aktivni ugalj	Katjon	Doza aktivnog uglja (g/l)									
		0,2	0,4	1,0	1,6	2,0	3,0	4,0	6,0	8,0	10,0
SFO	Pb^{2+}	24,49	46,57	77,03	87,55	91,97	92,89	94,29	96,52	97,87	98,13
	Cd^{2+}	32,82	49,52	70,28	89,13	92,23	99,72	99,79	99,81	99,80	99,82
	Ni^{2+}	13,99	23,34	28,22	35,14	40,24	58,77	75,19	91,30	92,11	94,37
KFO	Pb^{2+}	12,46	27,38	73,87	88,03	95,12	95,95	96,56	96,93	97,19	97,31
	Cd^{2+}	28,59	39,61	61,07	85,45	91,28	96,81	99,43	99,83	99,84	99,82
	Ni^{2+}	12,88	20,65	27,56	34,52	44,27	50,83	61,09	76,76	88,57	98,17
VTFO	Pb^{2+}	28,81	51,18	79,22	87,55	94,79	94,33	94,86	94,96	94,99	95,17
	Cd^{2+}	42,86	62,59	82,38	88,46	91,74	95,23	97,63	98,26	98,45	98,74
	Ni^{2+}	14,65	15,1	20,82	32,52	41,02	49,08	56,65	64,99	68,19	70,27

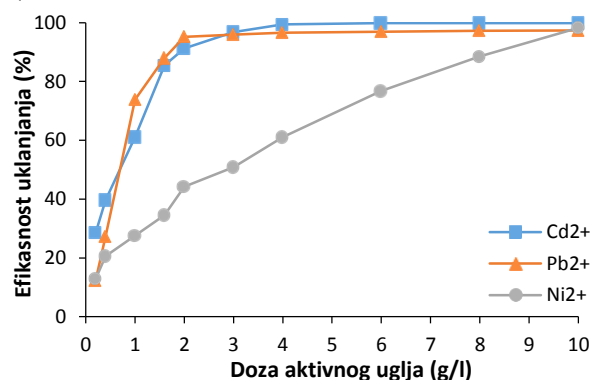
Povećanjem doze aktivnih ugljeva SFO, KFO i VTFO dolazi do naglog porasta efikasnosti separacije katjona Pb^{2+} i Cd^{2+} , sve do koncentracije od 2 g/l. Daljim povećanjem koncentracije aktivnih ugljeva od 2 do 10 g/l, registrovan je minimalan rast efikasnosti. Rezultati pokazuju da Pb^{2+} i Cd^{2+} krive imaju isti trend, odnosno početni nagli skok, nakon koga sledi zasićenje sa daljim povećanjem doze aktivnog uglja. Nagli porast efikasnosti u opsegu od 0,2 do 2,0 g/l aktivnog uglja kod katjona Pb^{2+} i Cd^{2+} , pripisuje se povećanju broja aktivnih centara, odnosno slobodnih funkcionalnih grupa dostupnih katjonima metala. Zanimljiva promena efikasnosti sa dozama većim od 2,0 g/l pripisuje se prisustvu viška aktivnih centara na poroznoj površini u odnosu na konstantnu koncentraciju adsorbata [215]. Takođe, pri većoj koncentraciji adsorbenta može doći do agregacije i/ili aglomeracije čvrstih čestica i pokrivanja aktivnih centara, čime se smanjuje efektivna površina i dostupnost aktivnih centara aktivnog uglja [216,217]. Sa povećanjem doze aktivnog uglja može doći i do smanjenja efikasnosti mešanja, čime se redukuje i usporava efikasan transport mase u sistemu.

Efikasnost uklanjanja Ni^{2+} jona na svim aktivnim ugljevima je znatno niža i pokazuje različit trend u odnosu na Pb^{2+} i Cd^{2+} jone. Izgled krivih koje predstavljaju rezultate separacije Pb^{2+} i Cd^{2+} jona karakterističan je za sisteme u kojima dominira hemisorpcija (nagli skok efikasnosti uklanjanja već pri malim količinama aktivnih ugljeva) [213]. Nasuprot tome, krive koje predstavljaju separaciju Ni^{2+} jona imaju drugačiji trend koji implicira dominantno prisustvo

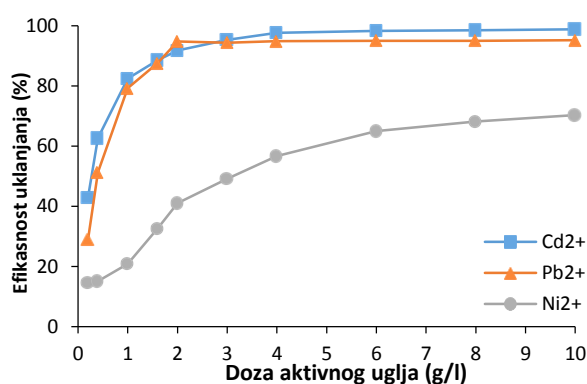
fizisorpcije u sistemu (postepeno povećavanje efikasnosti sa porastom doze aktivnih ugljeva) [213]. Ovaj fenomen najviše je izražen kod KFO (Slika 10.33).



Slika 10.32. Uticaj doze SFO na adsorpciju Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺



Slika 10.33. Uticaj doze KFO na adsorpciju Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺



Slika 10.34. Uticaj doze VTFO na adsorpciju Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺

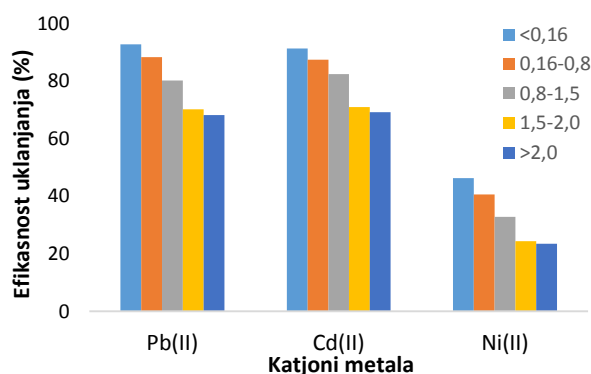
Banerjee i saradnici su ispitivali uklanjanje katjona teških metala iz jednokomponentnih rastvora, primenom aktivnog uglja dobijenog od biljke taro (*Colocasia esculenta*). Ispitivanja sa različitim masama adsorbenta tokom različitih perioda kontaktiranja, pokazali su da je i ovakvim sistemima adsorpcija teških metala veoma brza i povećava se sa povećanjem doze aktivnog uglja [218].

Na osnovu rezultata uticaja koncentracije aktivnih ugljeva SFO, KFO i VTFO na efikasnost procesa separacije Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ jona, izabrana je optimalna vrednost od 2 g/l za dalji tok eksperimenta u okviru istraživanja. Sa inženjerskog aspekta, najvažnije je definisati optimalan odnos između efikasnosti adsorpcionog procesa i količine utrošenog aktivnog uglja. Prekomerno povećanje količine aktivnog uglja tokom tretmana otpadnih voda u cilju povećanja efikasnosti, najčešće je neisplativo. Veći utrošak adsorpcionog medijuma, pored većih operativnih troškova, utiče i na povećan obim manipulacije iskorišćenim adsorbentima, što, sa aspekta minimizacije količina otpadnih struja procesa, predstavlja još jedan limitirajući kriterijum. Optimizacija doze koja ispunjava osnovne zahteve kvaliteta otpadnih voda i istovremeno racionalna potrošnja aktivnog uglja jedan je od primarnih ciljeva istraživanja u okviru teze.

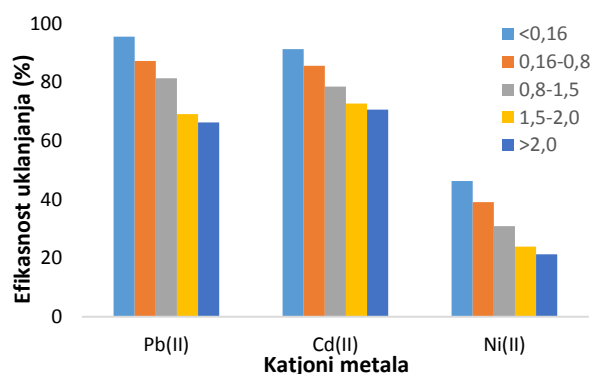
10.3.3 Uticaj veličine čestica aktivnih ugljeva na uklanjanje katjona metala

Uticaj granulacije aktivnih ugljeva ispitivan je pri inicijalnim koncentracijama Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ od 100 mg/l na 22±1°C, kontaktno vreme je iznosilo 30 min, doza aktivnih ugljeva 4 g/l i pH vrednost 6. Veličina čestica aktivnih ugljeva je ispitivana pri sledećim granulacijama: < 0,16; 0,16-0,8; 0,8-1,5; 1,5-2; >2 mm. Rezultati su predstavljeni na Slikama 10.35, 10.36 i 10.37.

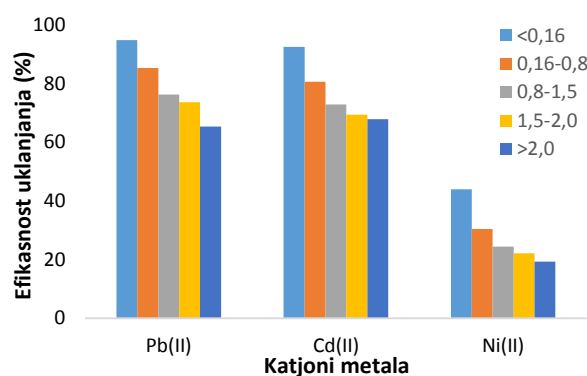
Efikasnosti uklanjanja Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} je pod značajnim uticajem dimenzija SFO, KFO i VTFO čestica, gde se sa smanjenjem granulacije povećava adsorpciona efikasnost aktivnih ugljeva. Nagli porast stepena efikasnosti može se uočiti smanjenjem granulacije od 1,5 – 2 mm do 0,8 – 1,5 mm, kod svakog aktivnog uglja i metala. Pretpostavlja se da sa smanjenjem dimenzija čestica adsorbenta, pre svega, dolazi do povećanja ukupne površine, a samim tim i do povećanja broja aktivnih centara. Takođe, sa smanjenjem prečnika čestica u sistemu čvrsto – tečno ubrzava se prenos mase zbog efikasnije difuzije i veće dostupnosti pora [219–221]. Amuda i saradnici su u sličnim sistemima došli do identičnih zaključaka, što potvrđuje rezultate dobijene u okviru prikazanog eksperimenta [222].



Slika 10.35. Uticaj granulacije SFO na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+}



Slika 10.36. Uticaj granulacije KFO na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+}



Slika 10.37. Uticaj granulacije VTFO na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+}

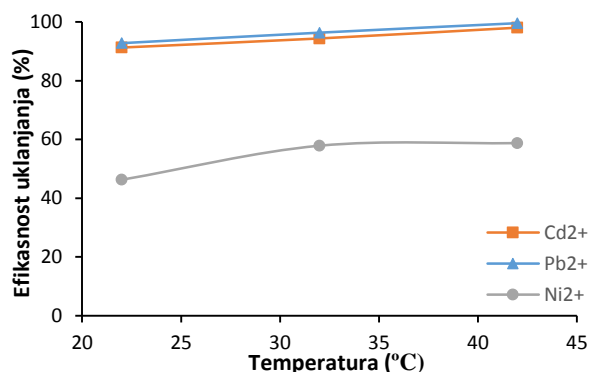
Na osnovu rezultata uticaja veličine čestica na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} , za optimalnu granulaciju u svim narednim eksperimentima izabrana je veličina čestica < 0,16 mm. Pored toga što je pokazala najbolje rezultate tokom ispitivanja, izabrana granulacija je i dovoljno krupna za manipulaciju i eventualnu praktičnu primenu u kontaktnim reaktorima. Kod projektovanja PPOV sa adsorpcijom, izuzetno je važna veličina čestica aktivnog uglja. Dimenzije čestica definišu tip aktivnog uglja, dok on diktira tip procesne opreme koju je moguće isprojektovati i instalirati na konkretnom postrojenju.

10.3.4 Uticaj temperature na uklanjanje katjona metala

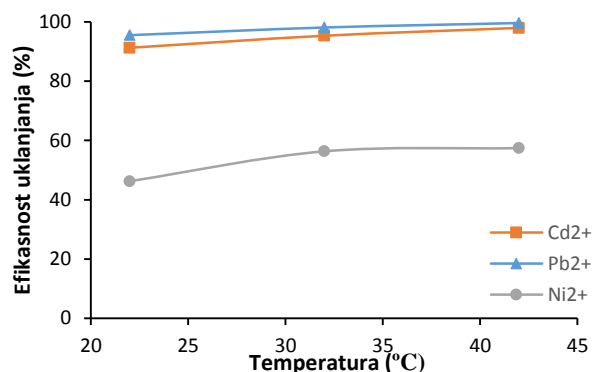
Uticaj temperature na efikasnost uklanjanja ispitan je u jednodimenzionalnim sistemima, pri inicijalnim koncentracijama Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} od 100 mg/l, za kontaktno vreme 30 min, količinu aktivnih ugljeva 2 g/l, granulaciji < 0,16 i na pH 6. Adsorpcioni eksperimenti su izvedeni na sledećim temperaturama: 22 °C, 32 °C i 42 °C. Rezultati su predstavljeni na Slikama 10.38, 10.39 i 10.40, za sva tri analizirana adsorpciona sistema (SFO, KFO i VTFO).

Neizotermni eksperimenti su pokazali da postoji izvestan pozitivan uticaj temperature na efikasnost separacije katjona kod svih ispitivanih adsorbenata. Uticaj je izraženiji u prvom delu

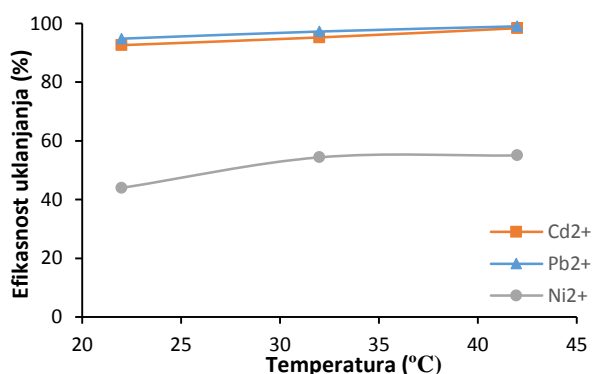
temperaturnog intervala (od 22 do 32°C), naročito u sistemu sa Ni²⁺ jonom: sa 46 na 58 % za SFO, sa 46 na 56 % za KFO i sa 46 na 58 % za VTFO. U drugom delu ispitivanog temperaturnog intervala efikasnost sasvim blago, kontinualno raste u svim sistemima. Povećanje efikasnosti adsorpcije sa porastom temperature usko je povezano sa brzinom procesa i, što je adsorpcija sporija, temperatura ima veći uticaj na nju. Stagniranje porasta efikasnosti separacije na temperaturama iznad 32°C ukazuje na sasvim blag endotermni karakter procesa adsorpcije u datom temperaturnom intervalu [28,223].



Slika 10.38. Uticaj temperature na adsorpciju Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ na SFO



Slika 10.39. Uticaj temperature na adsorpciju Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ na KFO



Slika 10.40. Uticaj temperature na adsorpciju Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ na VTFO

Sledeći uzrok registrovanog pozitivnog trenda efikasnosti adsorpcije sa povećanjem temperature, može biti povećanje afiniteta aktivnog uglja prema katjonima teških metala, ali i porast kinetičke energije čvrstih čestica adsorbata, što povećava učestalost sudara sa katjonima metala. Wang i saradnici pretpostavljaju da na višim temperaturama dolazi i do povećanja aktivacije površine aktivnog uglja, poroznosti i specifične površine [224].

Uticaj temperature na separacioni proces ispituje se u cilju utvrđivanja priroda adsorpcije, odnosno tipa sorpcionog procesa koji dominira tokom tretmana. U realnim uslovima, retko se dešava da otpadna voda ima velike temperaturne fluktuacije i da dostiže temperature preko 30 °C. Ispitivanje odziva sistema na kontinualne i diskontinualne temperaturne promene, pored procesnih ulova, definiše i skupove podataka koji predstavljaju bazu za kreiranje termodinamičkih modela. Detaljna termodinamička analiza rezultata prikazana je u Poglavlju 10.3.9.

10.3.5 Uticaj kontaktnog vremena na uklanjanje Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ pomoću SFO, KFO i VTFO

Pored pH vrednosti, kontaktno vreme ima najveći uticaj na adsorpciju jona teških metala u vodenim rastvorima. Rezultati pokazuju da svaki ispitivani aktivni ugalj ima veliku efikasnost pri uklanjanju Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ u relativno kratkom vremenskom periodu, što je u skladu sa

rezultatima drugih studija koje su istraživale adsorpciju katjona na alternativnim aktivnim ugljevima [225–227]. Utvrđivanje vremenskog perioda za koji se postiže maksimalna adsorpcija od izuzetnog je značaja i sa aspekta praktične primene sintetisanih materijala u realnim sistemima tretmana otpadnih voda.

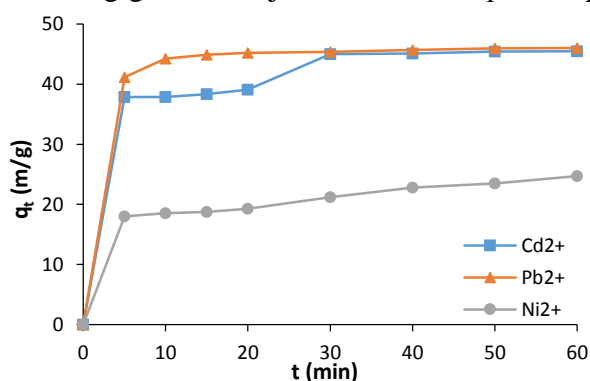
Uticaj kontaktnog vremena ispitan je pri inicijalnim koncentracijama Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} od 100 mg/l na $22\pm 1^\circ C$, granulaciji adsorbenta $< 0,16$ mm, dozi aktivnih ugljeva 2 g/l i pH 6. Kontaktno vreme je varirano u opsegu od 5 – 60 min. Rezultati su predstavljeni na Slikama 10.41, 10.42 i 10.43 i u Tabeli 10.10.

Tabela 10.10. Uticaj kontaktnog vremena na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+}

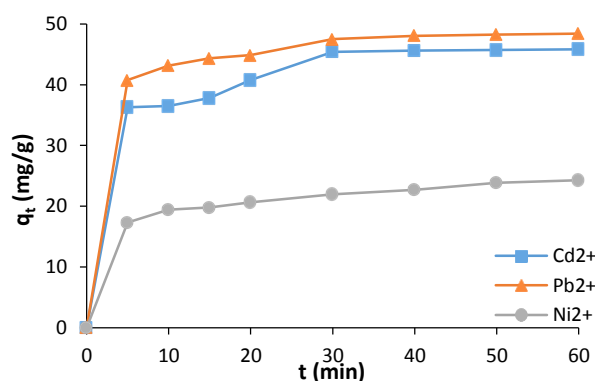
Aktivni ugalj	Katjon	Kontaktno vreme (min)							
		5	10	15	20	30	40	50	60
SFO	Pb^{2+}	41,18	44,24	44,89	45,23	45,39	45,69	45,99	46,02
	Cd^{2+}	37,84	37,88	38,35	39,12	44,99	45,11	45,44	45,48
	Ni^{2+}	18,01	18,53	18,76	19,29	21,20	22,78	23,49	24,69
KFO	Pb^{2+}	40,78	43,18	44,34	44,88	47,51	48,06	48,28	48,44
	Cd^{2+}	36,29	36,51	37,85	40,76	45,45	45,61	45,75	45,83
	Ni^{2+}	17,34	19,42	19,81	20,64	21,94	22,69	23,84	24,28
VTFO	Pb^{2+}	41,8	44,7	46,0	46,4	47,1	47,5	47,7	47,8
	Cd^{2+}	44,8	45,0	45,4	45,8	46,3	46,4	46,6	46,7
	Ni^{2+}	15,8	16,2	16,6	18,8	21,1	21,7	22,0	19,4

Na osnovu dobijenih rezultata može se videti da se adsorpcija metalnih jona odvija u više faza na aktivnim ugljevima SFO, KFO i VTFO. Početna faza je uvek brza, zbog velike koncentracije slobodnih aktivnih centara na površini poroznog medijuma, kao i velike pogonske sile procesa koja je u početku najveća, uslovljena visokim inicijalnim koncentracijama metala. U sledećim fazama, broj slobodnih aktivnih centara se redukuje, gradijent koncentracije adsorbata opada i brzina adsorpcije se smanjuje [228]. Takođe, postoji i mogućnost pojave elektrostatičkog odbijanja, usled vezivanja velike količine katjona [229]. Kroz mnoge studije registovan je identičan trend brzine adsorpcije teških metala na aktivnim ugljevima sintetisanim od lignoceluloznih materijala [230–232].

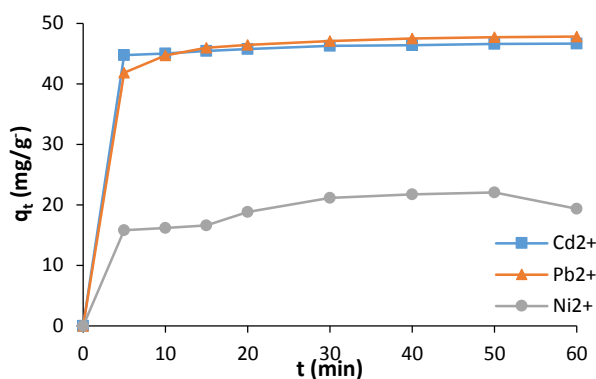
U prvih 5 minuta postiže se najveći adsorpcioni kapacitet za SFO (Slika 10.41) koji za Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} iznosi 41,18, 37,84 i 18,81 mg/g, respektivno. Nakon 5 min nastupa sporija faza i ravnoteža se postiže posle 30 min za Pb^{2+} i Ni^{2+} . Za Cd^{2+} nakon 5 min dolazi do međufaze između 5. i 30. minuta dolazi do značajnog povećanja adsorpcionog kapaciteta sa 36,51 na 45,45 mg/g. Za Cd^{2+} jon ravnoteža se postiže posle 40 min.



Slika 10.41. Uticaj kontaktnog vremena na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SFO



Slika 10.42. Uticaj kontaktnog vremena na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na KFO



Slika 10.43. Uticaj kontaktnog vremena na adsorpciju Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ na VTFO

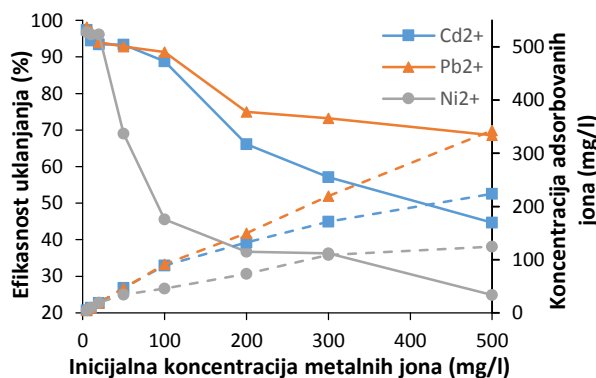
Slika 10.42 pokazuje da uticaj kontaktnog vremena na aktivnom uglju KFO za Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ prati iste tendencije kao što je bio slučaj sa SFO.

Na osnovu rezultata prikazanih na Slici 10.43 može se primetiti da je na VTFO u prvih 5 minuta postignuta ravnoteža za Cd²⁺, nakon 10 min za Pb²⁺ i nakon 30 min za Ni²⁺. U prvih 30 minuta dostiže se najveća adsorpcijska efikasnost koja za Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ iznosi 47,1, 46,3, i 21,1 mg/g, respektivno.

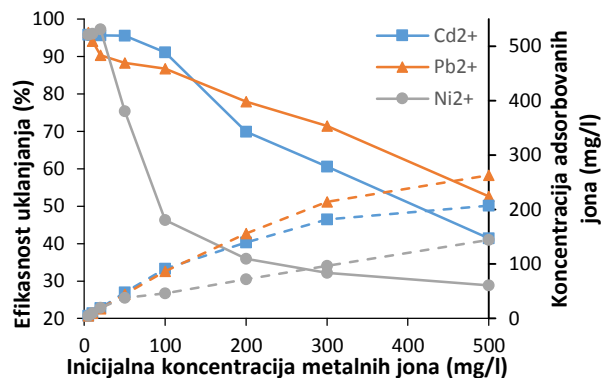
Na osnovu rezultata uticaja kontaktnog vremena na efikasnost uklanjanja Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺, za nastavak istraživanja odabrano je optimalno vreme mešanja od 30 min. Sa inženjerskog aspekta, vreme adsorpcije u sistemu potrebno je optimizovati tako da se za najkraći vremenski period postigne maksimalna efikasnost uklanjanja. U velikim kontaktnim reaktorima na PPOV, pri upotrebi praškastih aktivnih ugljeva, potrebno je realizovati intenzivno i kontinualno mešanje vodene faze u sistemu. Sa aspekta potrošnje električne energije, racionalizacija vremena kontakta adsorbent/adsorbat direktno utiče na redukciju operativnih troškova postrojenja i, iz tog razloga, ovom parametru procesa daje se poseban praktičan značaj.

10.3.6 Uticaj početne koncentracije Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ na njihovo uklanjanje pomoću SFO, KFO i VTFO

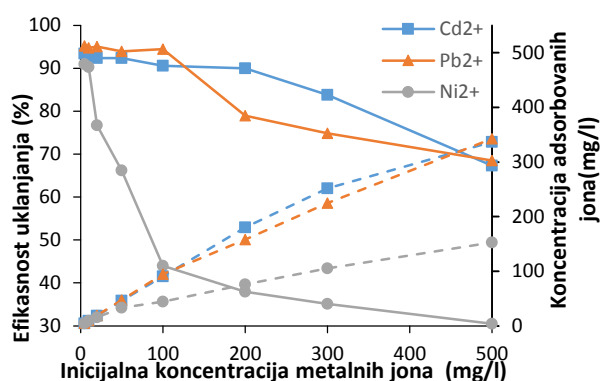
Kao difuzioni parametar, inicijalna koncentracija katjona metala predstavlja pogonsku silu za proces transporta mase između tečne i čvrste faze, dok u reakcionom smislu diktira dinamiku hemijskog vezivanja katjona za funkcionalne grupe [29]. Uticaj inicijalne koncentracije Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ jona ispitan je pri sledećim koncentracijama: 5, 10, 20, 50, 100, 200, 300 i 500 mg/l, na temperaturi od 22±1°C, pri pH 6,0, granulaciji < 0,16 mm, dozi 2 g/l i optimalnom vremenu od 30 min. Rezultati su predstavljeni na Slikama 10.44, 10.45, i 10.46 i u Tabeli 10.11.



Slika 10.44. Uticaj početne koncentracije na adsorpciju Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ na SFO



Slika 10.45. Uticaj početne koncentracije na adsorpciju Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ na KFO



Slika 10.46. Uticaj početne koncentracije na adsorpciju Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ na VTFO

Tabela 10.11. Uticaj početne koncentracije Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ na adsorpciju

Aktivni ugalj	Katjon	Početna koncentracija (mg/l)							
		5	10	20	50	100	200	300	500
SFO	Pb ²⁺	2,46	4,85	9,41	23,21	45,66	74,97	109,89	171,56
	Cd ²⁺	2,44	4,73	9,35	23,35	44,41	66,13	85,61	111,78
	Ni ²⁺	2,42	4,81	9,62	17,25	22,77	36,68	54,42	62,19
KFO	Pb ²⁺	2,41	4,71	9,03	22,07	43,39	77,90	107,18	131,57
	Cd ²⁺	2,40	4,79	9,57	23,90	45,56	69,87	90,93	103,49
	Ni ²⁺	2,40	4,81	9,73	18,84	23,14	35,92	48,29	72,11
VTFO	Pb ²⁺	2,38	4,74	9,51	23,49	47,24	78,95	112,34	171,40
	Cd ²⁺	2,34	4,64	9,24	23,11	45,31	89,99	125,76	168,25
	Ni ²⁺	2,28	4,52	7,68	16,56	22,00	37,93	52,63	76,27

Sa povećanjem inicijalne koncentracije katjona metala u model rastvorima smanjuje se efikasnost separacije sva tri praćena jona na SFO, KFO i VTFO. Sa grafičkog prikaza rezultata može se videti da se najveća efikasnost postiže pri inicijalnim koncentracijama Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ od 5 mg/l, a najmanja pri koncentraciji od 500 mg/l. Kod niskih početnih koncentracija dolazi do potpunog uklanjanja adsorbata, dok se kod koncentrovanih sistema efikasnost adsorpcije smanjuje.

Sa povećanjem koncentracij Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ jona adsorpcioni kapaciteti rastu na svakom aktivnom uglju. Iz Tabele 10.11 se vidi da sa povećanjem inicijalne koncentracije od 5 do 500 mg/l, adsorpcioni kapacitet za Pb²⁺ raste od 2,46 do 171,56 mg/g na SFO. Adsorpcioni kapacitet za Cd²⁺ i Ni²⁺ takođe raste, u opsegu od 2,44 do 111,78 mg/g za Cd²⁺ i od 2,42 do 62,19 mg/g za Ni²⁺. Iste tendencije kvantifikovane su i na aktivnim ugljevima KFO i VTFO (Tabela 10.11).

U opsegu početnih koncentracija Pb²⁺ jona od 5 do 100 mg/l, efikasnost separacije na SFO postepeno raste sa 91,31 na 98,20 %. Međutim, daljim povećanjem početne koncentracije na 200, 300 i 500 mg/l, efikasnost procesa opada na 74,97, 73,26 i 68,62 %, respektivno. Na niskim početnim koncentracija jona Cd²⁺, od 5 do 100 mg/l, postiže se skoro potpuno uklanjanje jona, dok pri koncentracijama od 200, 300 i 500 mg/l efikasnost opada sa trendom od 66,13, 57,07 i 44,71 %, respektivno. Pri inicijalnim koncentracijama Ni²⁺ do 20 mg/l efikasnost uklanjanja je blizu 97 %, ali sa daljim povećanjem pokazuje nagli pad (Slika 10.44). Metalni joni imaju sličnu efikasnost adsorpcije na aktivnim ugljevima KFO i VTFO (Slika 10.45 i 10.46).

Početna koncentracija metalnih jona je značajan procesni parametar koji gradijentom koncentracije diktira modalitet redukcije otpora prenosu mase u dvofaznom adsorpcionom

sistemu [233]. Posredstvom navedenog fenomena, adsorpcioni kapacitet raste srazmerno sa povećanjem inicijalne koncentracije metalnih jona. Pri nižim početnim koncentracijama, adsorpciona moć aktivnog uglja je velika, sa aktivnim centrima slobodnim za skoro potpuno uklanjanje Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} . Adsorpcioni kapacitet raste sa povećanjem inicijalne koncentracije usled povećane verovatnoće sudara katjona sa aktivnim centrima, odnosno funkcionalnim grupama. Kod rastvora sa velikim početnim koncentracijama dolazi do brzog zasićenja funkcionalnih grupa na površini aktivnog uglja [234].

Sa inženjerskog aspekta, uticaj početne koncentracije teških metala važan je parametar iz razloga što otpadne vode različitog porekla sadrže teške metale u širokom opsegu koncentracija. Na osnovu poznate količine metalnih jona prisutnih u otpadnom toku definišu se optimalni procesni uslovi pri kojima će se ciljani polutant ukloniti, povećanjem ili smanjenjem doze aktivnog uglja ili vremena kontakta, i na taj način optimalno vodi proces adsorpcije u kontaktnim reaktorima na PPOV.

10.3.7 Kinetički modeli adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na aktivnim ugljevima SFO, KFO i VTFO

Adsorpciona kinetika je od izuzetnog značaja za kompleksnije razumevanje brzine adsorpcije teških metala na SFO, KFO i VTFO, promenu stepena efikasnosti adsorpcije u vremenu, kao i definisanja prirode adsorpcionih procesa [235,236].

Kako bi se pronašao kinetički model koji najbolje opisuje adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na adsorbentima SFO, KFO i VTFO, dobijeni eksperimentalni podaci su analizirani korišćenjem 3 reakciona modela, Lagergrenovog (*Lagergren*) modela pseudo-prvog reda, Ho-Mekejovog (*Ho-McKay*) modela pseudo-drugog reda i Elovichevog (*Elovich*) modela. Za analizu transportnih mehanizama adsorpcije, primenjena su tri difuziona modela: Veber-Morisonov (*Weber-Morisson*) model međučestične difuzije, Bojdov kinetički model (*Boyd*) i Furusava-Smitov (*Furusawa-Smith*) model difuzije. Na osnovu određenih rezidualnih koncentracija Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} , izračunate su veličine: q_t (mg/g), $\log(q_e - q_t)$ (mg/g), t/q_t (g/mgmin), $t^{1/2}$ ($\text{min}^{1/2}$) i $\ln t$ (min). Njihova međuzavisnost prikazana je na graficima odgovarajućih kinetičkih modela. Na osnovu koeficijenta korelacije (R^2), koji odražava jačinu korelacije između eksperimentalnih i modelom predviđenih podataka, utvrđen je model koji najbolje opisuje promenu koncentracije tokom adsorpcije. Pored koeficijenta korelacije, evaluacija kinetičkih modela u okviru disertacije urađena je na osnovu kvantitativnih pokazatelja korelacije srednje kvadratne greške, RMSE (eng. *Root-Mean Square Error*), i zbira kvadrata grešaka, ERRSQ (eng. *Sum of the Squares of Errors*).

10.3.7.1 Kinetika adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SFO

Reakcioni kinetički modeli

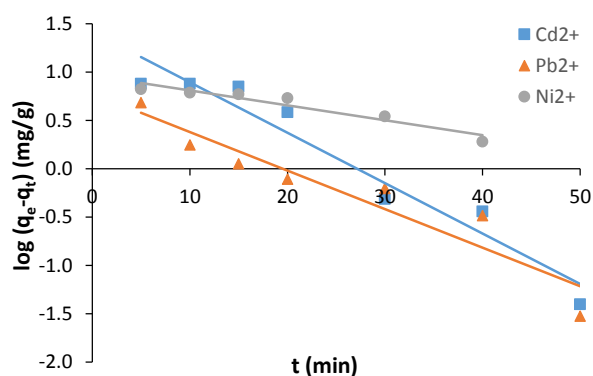
U Tabeli 10.12 prikazani su karakteristični kinetičkih parametri izračunati iz nagiba i odsečka pravih primenjenih reakcionih kinetičkih modela. Grafički prikazi slaganja eksperimentalnih podataka adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SFO sa analiziranim kinetičkim modelima dati su na Slikama 10.47 do 10.49.

Lagergrenov model pseudo-prvog reda opisuje kinetiku adsorpcije koja je proporcionalna broju slobodnih mesta vezivanja na površini adsorbenta [237,238]. Uslovi kinetičkih adsorpcionih eksperimenata su opisani u Poglavlju 10.3.5 Koeficijenti korelacije (R^2) kod Lagergrenovog modela koji su dobijeni za Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} pokazuju statistički manje značajnu korelaciju zavisnost i iznose 0,936, 0,938 i 0,953, respektivno. Modelom prediktovane vrednosti

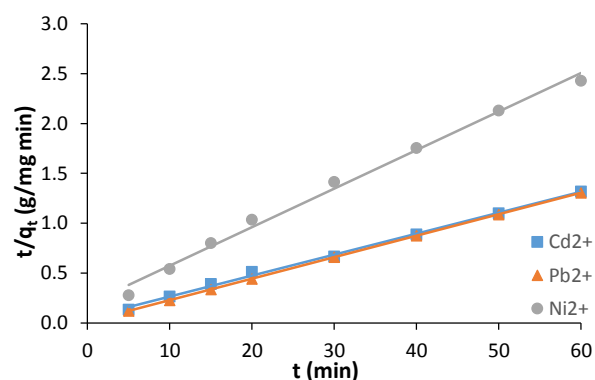
ravnotežnih adsorpcijskih kapaciteta q_{ecal} u značajnoj meri odstupaju od eksperimentalno dobijenih q_{eeks} vrednosti.

Tabela 10.12. Parametri primenjenih reakcionih kinetičkih modela adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SFO

Kinetički model	Parametar	Katjon		
		Pb^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}
Lagergrenov model pseudo-prvog reda	R^2	0,936	0,938	0,953
	RMSE	0,212	0,241	0,070
	ERRSQ	0,225	0,291	0,030
	K_1 (g/mg min)	-0,104	0,120	-0,040
	q_{ecal} (mg/g)	10,858	26,233	9,846
q_{eeks} (mg/g)		47,015	45,475	24,690
Ho-Mekejov model pseudo-drugog reda	R^2	0,999	0,999	0,993
	RMSE	0,002	0,016	0,069
	ERRSQ	$3,5 \cdot 10^{-5}$	0,002	0,024
	K_2 (g/mg min)	0,024	0,009	0,008
	q_{ecal} (mg/g)	47,729	47,400	25,845
Elovičev model	R^2	0,933	0,863	0,870
	RMSE	0,551	1,433	0,996
	ERRSQ	1,819	12,328	5,957
	α (mg/g min)	68928742	8508	220
	β (g/mg)	0,449	0,256	0,358



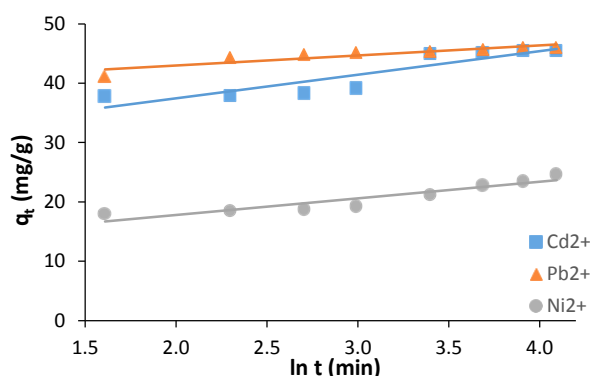
Slika 10.47. Lagergrenov model pseudo-prvog reda za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SFO



Slika 10.48. Ho-Mekejov model pseudo-drugog reda za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SFO

U poređenju sa drugim primenjenim kinetičkim modelima, koeficijenti korelacije zavisnosti (R^2) dobijeni za Ho-Mekejov model pseudo-drugog reda imaju najveće vrednosti (Tabela 10.12). Ovaj model pretpostavlja da se interakcija čestica adsorbata i površine čvrstog adsorbenta ostvaruje uspostavljanjem hemijskih veza. Hemijske veze koje se formiraju uglavnom su kovalentnog karaktera, ali mogu da budu i jonske veze [89]. Pored visoke vrednosti koeficijenta korelacije za zavisnosti t/q_t od t , dobijene su i bliske vrednosti za veličine q_{eeks} i q_{ecal} , pri čemu je najveće odsupanje prisutno kod Cd^{2+} i iznosi 1,925 mg/g. Očigledno je da adsorpcijski proces ispitivanih katjona sledi mehanizam Ho-Mekejovog modela pseudo-drugog reda, što ukazuje na činjenicu da hemisorpcija Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} ima značajan udeo u mehanizmu vezivanja ispitivanih katjona na površini SFO [179]. Vrednosti konstanti brzina

reakcija K_2 (g/mg min) pri ispitivanoj početnoj koncentraciji od 100 mg/l su niske i zavise od pH vrednosti, temperature i početne koncentracije adsorbata [86].



Slika 10.49. Elovichev kinetički model za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SFO

Elovichev kinetički model opisuje hemisorpciju na heterogenoj površini, pri čemu adsorpcija opada sa vremenom usled povećanja pokrivenosti površine adsorbovanim katjonima [89,239,240]. Eksperimentalni podaci su u lošijoj korelaciji sa Elovichevim modelom, u odnosu na prva dva kinetička modela, iako su koeficijenti korelacije u većini slučajeva iznad 0,850 (za Pb^{2+} je skoro identičan sa koeficijentom Lagergrenovog modela). Iz tog razloga, značaj ovog modela pri tumačenju rezultata kinetike adsorpcije na SFO nije zanemarljiv. Visoke vrednosti za α u slučaju Pb^{2+} i Cd^{2+} potvrđuju značaj hemisorpcije u mehanizmu adsorpcije [241].

Pored koeficijenta korelacije, za ocenu performansi reakcionih kinetičkih modela primenjuju se i statističke metode kojima se izračunavaju različite vrste grešaka. U istraživanju, evaluacija modela izvršena je pomoću RMSE i ERRSQ. Najniže vrednosti RMSE i ERRSQ dobijene su za Ho-Mekejev model pseudo-drugog reda. U okviru ovog kinetičkog modela najniža vrednost za obe greške dobijena je za Pb^{2+} , gde je RMSE iznosila 0,002, a ERRSQ $3,5 \cdot 10^{-5}$. Dobijeni rezultati su u skladu sa izračunatim R^2 vrednostima.

Uzimajući u obzir korelacione koeficijente, greške i izgled grafika za sva tri reakciona modela, može se zaključiti da površinska hemisorpcija ima veći uticaj od fizisorpcije na brzinu adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} u posmatranim adsorpcionim sistemima.

Difuzioni kinetički modeli

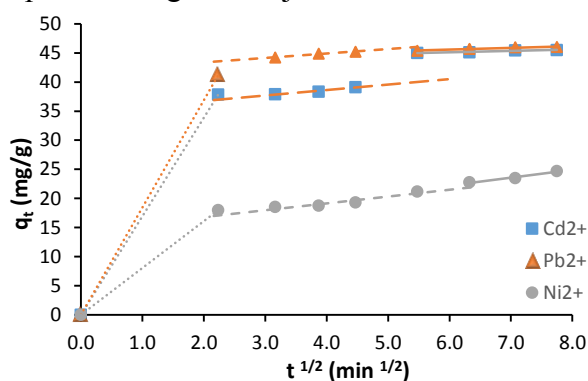
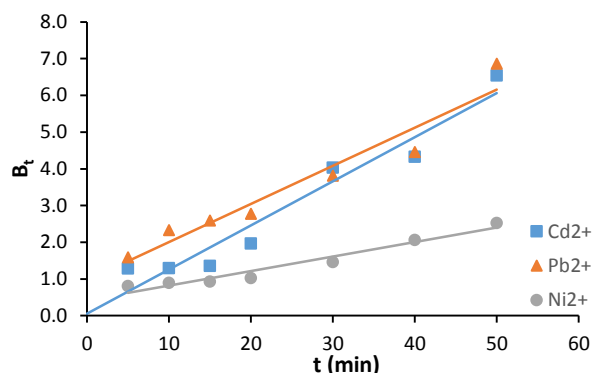
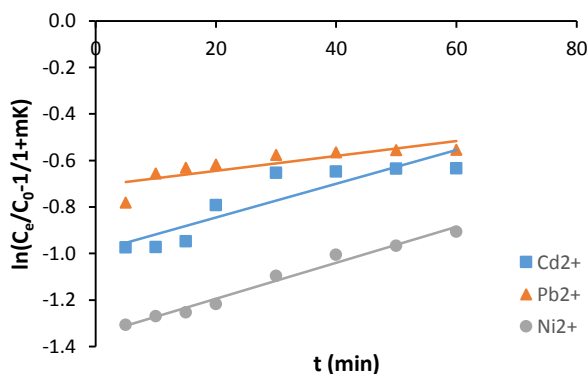
Adsorpcija jona metala iz rastvora na čvrstim adsorbentima predstavlja višefazni proces koji, pored hemi- i fizisorpcije, uključuje i intenzivan prenos mase koji se ostvaruje transportom jona iz rastvora do hidrodinamičkog graničnog sloja formiranog na površini adsorbenta, difuzijom jona kroz hidrodinamički granični sloj, intračestičnom difuzijom kroz pore i adsorpcijom na aktivnim mestima. Prvi i poslednji stadijumi su vrlo brzi, te se ne posmatraju kao potencijalni limitirajući stadijumi procesa. Limitirajući stadijum može biti difuzija kroz granični sloj, difuzija unutar pora i/ili kombinacija ova dva procesa [81,242].

Kako Öztürk i Malkoc objašnjavaju, uticaj zapremine tečnosti oko adsorbenta može biti dominantan u početnoj fazi adsorpcije i da se intenzivnim mešanjem može redukovati. Nakon toga, brzina procesa postepeno postaje limitirana difuzijom kroz granični sloj i unutar pora [243]. Reakcionim kinetičkim modelima ne može se u potpunosti opisati mehanizam difuzije i odrediti koji je ograničavajući korak procesa. Iz tog razloga, za analizu eksperimentalnih podataka primenjeni su Veber-Morisonov model međučestične difuzije, Bojdoov difuzioni model i Furusava-Smitov model difuzije. Rezultati primene ovih modela prikazani su na Slikama 10.50, 10.51 i 10.52 i u Tabeli 10.13.

Tabela 10.13. Konstante i korelacioni koeficijenti modela međučestične difuzije na SFO

Metalni jon	Model međučestične difuzije			C_1	C_2	C_3	$(R_1)^2$	$(R_2)^2$	$(R_3)^2$
	K_{i1} (mg/g min ^{1/2})	K_{i2} (mg/g min ^{1/2})	K_{i3} (mg/g min ^{1/2})						
Pb ²⁺	18,414	0,761	0,293	0	41,868	43,817	1,000	0,985	0,939
Cd ²⁺	16,923	0,938	0,238	0	34,847	43,667	1,000	0,965	0,928
Ni ²⁺	8,052	1,169	1,337	0	14,478	14,232	1,000	0,894	0,968

Ukoliko je zavisnost q_t u funkciji $t^{1/2}$ linearna i prava prolazi kroz koordinatni početak, onda je difuzija unutar čestica jedini limitirajući faktor i određuje brzinu adsorpcije, što kod dobijenih rezultata nije slučaj [244]. Ukoliko na brzinu adsorpcije utiče još neki stadijum procesa (najčešće difuzija kroz film), prava neće prolaziti kroz koordinatni početak i/ili će ova zavisnost dati izlomljenu pravu liniju sa dva ili tri linearna dela. U dostupnoj literaturi postoji tumačenje da dobijeni linearni segmenti predstavljaju difuziju u pore sve manjih i manjih prečnika [211]. Analizom eksperimentalnih rezultata i njihovih grafičkih prikaza dobijenih primenom Veber-Morisonovog modela međučestične difuzije uočava se multilinearnost grafika za svaki metalni jon (Slika 10.50). Ovaj fenomen potvrđuje da se adsorpcija Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ na SFO odigrava u više koraka. Prvi segment, koji predstavlja najbrži stadijum, je transport jona iz rastvora do hidrodinamičkog graničnog sloja. Drugi segment predstavlja transport jona teških metala kroz difuzioni granični sloj do spoljašnje površine aktivnog uglja. Treći segment predstavlja difuziju unutar pore čestica. To je završna faza transporta adsorbata, kada se difuzija unutar čestica usporava zbog zasićenja aktivnih centara [238,245].

Slika 10.50. Veber-Morisonov model međučestične difuzije za adsorpciju Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ na SFOSlika 10.51. Bojdiv model difuzije za adsorpciju Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ na SFOSlika 10.52. Furusava-Smitov model difuzije za adsorpciju Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ na SFO

Uticaj difuzije na brzinu adsorpcije ogleda se u vrednosti odsečka dobijene prave (C_1 , C_2 i C_3). Što je odsečak veći, veći je uticaj fenomena. Dužina odsečka odražava debljinu svakog sloja

[243]. Nagibi linearnih segmenata predstavljaju konstante brzine difuzije (K_{i1} , K_{i2} i K_{i3}). Prva faza procesa predstavlja brzu adsorpciju (segment 1), jer se tokom početnih desetak minuta procesa adsorbuje najveća količina jona na spoljašnjoj površini adsorbenta. Prva faza je mnogo brža od druge (segment 2), koju odlikuje smanjenje brzine procesa usled pada rezidualne koncentracije adsorbata u rastvoru i postepene difuzije jona u pore adsorbenta (segment 3) [246].

Kako je prema Veber-Morisonovom modelu utvrđeno da se adsorpcija jona teških metala odvija u više faza, primenom Bojdovog difuzionog modela može se odrediti da li je limitirajuću stadijum procesa difuzija kroz granični sloj ili unutrašnja difuzija kroz pore. Model zapravo prediktuje najsporiji segment u toku adsorpcije [211]. Ukoliko je difuzija kroz pore ograničavajući stupanj procesa, funkcionalna zavisnost B_t od vremena t je prava linija koja prolazi kroz koordinatni početak. Ako je ova zavisnost nelinearna ili ne prolazi kroz koordinatni početak, tada brzinu adsorpcije diktira difuzija kroz granični sloj (spoljašnja difuzija) [29]. Zavisnost B_t od t (Slika 10.51) je za sva tri metala nelinearna, sa niskim koeficijentima korelacije. Za Cd^{2+} prolazi kroz koordinatni početak, što implicira da je limitirajući stadijum kod Pb^{2+} i Ni^{2+} difuzija kroz film tečnosti ili hemisorpcija na površini aktivnog uglja, a kod adsorpcije Cd^{2+} unutarčestična difuzija [29,211].

Dobijene vrednosti B_t primenjuju se za izračunavanje efektivnog koeficijenta difuzije, D_i . Pomoću vrednosti nagiba, odnosno konstante B_t , izračunava se koeficijent difuzije D_i . U okviru istraživanja na SFO dobijene se sledeće vrednosti: $1,97 \cdot 10^{-15}$ za Cd^{2+} , $2,68 \cdot 10^{-11}$ za Pb^{2+} i $1,09 \cdot 10^{-11}$ m²/s za Ni^{2+} . Acharya i saradnici navode da koeficijent difuzije ima vrednost 10^{-15} – 10^{-17} m²/s ukoliko je unutrašnja difuzija limitirajući stadijum procesa adsorpcije, a 10^{-9} – 10^{-12} m²/s ako je to difuzija kroz granični sloj [29]. Na osnovu navedenih literaturnih podataka, samo je kod adsorpcije kadmijuma na SFO, unutarčestična difuzija limitirajući stadijum procesa.

Podaci dobijeni Furusava-Smitovim modelom pokazuju da je brzina prenosa mase iz zapremine rastvora do spoljašnje površine adsorbenta dovoljno brza i da spoljašnja difuzija nije ograničavajući korak procesa adsorpcije na SFO za ispitivane jone teških metala [29]. Koeficijenti transporta mase, β_l imaju sledeće vrednosti: $6,97 \cdot 10^{-6}$ za Cd^{2+} , $2,96 \cdot 10^{-6}$ za Pb^{2+} i $1,76 \cdot 10^{-6}$ cm/s za Ni^{2+} (Slika 10.52).

Koeficijenti korelacije kod Ho-Mekejevog modela pseudo-drugog reda su najveći u odnosu na ostale reakcione kinetičke modele, a vrednosti greške najniže (Tabela 10.12). Dobijeni rezultati ukazuju na to da je jedan deo mehanizma adsorpcije baziran na hemijskoj reakciji. Pored hemisorpcije, difuzioni modeli ukazuju da se adsorpcija sastoji iz više segmenata. Na osnovu svih do sada prikazanih rezultata može se zaključiti da je adsorpcija metalnih jona na SFO rezultat složenih kombinacija površinske hemisorpcije u graničnom sloju, difuzije adsorbata kroz granični sloj i unutar pora.

10.3.7.2 Kinetika adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na KFO

Reakcioni kinetički modeli

U Tabeli 10.14 prikazani su karakteristični parametri izračunati iz nagiba i odsečaka pravolinijskih zavisnosti generisanih primenom reakcionih kinetičkih modela. Grafički prikazi slaganja eksperimentalnih podataka adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na KFO sa analiziranim kinetičkim modelima dati su na Slikama 10.53 do 10.55.

Koeficijenti korelacije Lagergrenovog modela dobijeni za Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na KFO imaju niske vrednosti i iznose 0,984, 0,940 i 0,931, respektivno. Modelovani ravnotežni adsorpcioni kapaciteti, q_{ecal} znatno odstupaju od eksperimentalno dobijenih, q_{eeks} . Očigledno je da se kinetika katjona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na KFO ne podudara sa navedenom prisupom, najverovatnije zbog difuzionih ograničenja koja postoje u graničnom sloju, što utiče na brzinu procesa

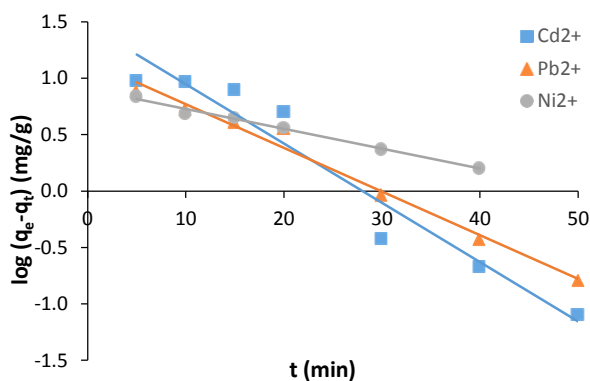
adsorpcije [247]. Dobijeni rezultati su u skladu sa literaturno dostupnim studijama autora Anirudhan i Sreekumari, gde je, u slučaju sličnih aktivnih ugljeva, takođe pokazano da adsorpciona kinetika ovakvih sistema ne odgovara Lagergrenovom modelu pseudo-prvog reda [248].

Tabela 10.14. Parametri primenjenih reakcionih kinetičkih modela adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na KFO

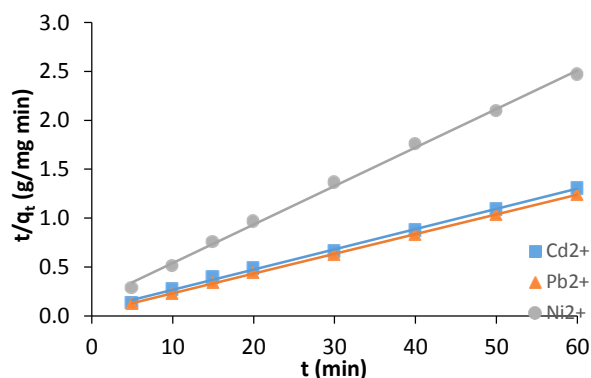
Kinetički model	Parametar	Katjon		
		Pb^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}
Lagergrenov model pseudo-prvog reda	R^2	0,984	0,940	0,931
	RMSE	0,529	0,789	0,222
	ERRSQ	1,401	3,114	0,246
	K_1 (g/mgmin)	-0,089	-0,121	-0,055
	q_{ecal} (mg/g)	14,325	29,679	9,935
q_{eeks} (mg/g)		48,435	45,825	24,280
Ho-Mekejov model pseudo-drugog reda	R^2	0,999	0,998	0,998
	RMSE	0,007	0,019	0,042
	ERRSQ	$2,9 \times 10^{-4}$	0,002	0,010
	K_2 (g/mg min)	0,013	0,007	0,011
	q_{ecal} (mg/g)	49,712	48,296	25,362
Elovičev model	R^2	0,975	0,883	0,983
	RMSE	0,481	1,624	0,334
	ERRSQ	1,390	15,817	0,670
	α (mg/g min)	171326	1260	276
	β (g/mg)	0,306	0,207	0,362

U poređenju sa ostalim primenjenim kinetičkim modelima, koeficijenti korelacije dobijeni za Ho-Mekejov model pseudo-drugog reda imaju najveće vrednosti (Tabela 10.14). Pored velike vrednosti koeficijenta korelacije za zavisnosti t/q_t od t ($\approx 0,999$) za svaki metal, eksperimentalno dobijene q_{eeks} i modelom prediktovane q_{ecal} vrednosti vrlo su bliske.

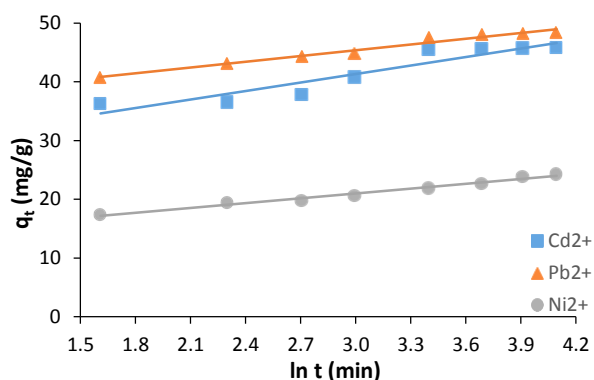
Najveće odstupanje postoji kod Cd^{2+} jona i iznosi oko 2,471 mg/g. Na osnovu prikazanih rezultata zaključuje se da adsorpcioni proces ispitivanih katjona sledi mehanizam Ho-Mekejovog modela pseudo-drugog reda, kao i da je proces vezivanja metalnih katjona u značajnoj meri pod kinetičkom kontrolom, a po karakteru pripada hemisorpciji [179]. Vrednosti za konstantu brzine reakcije, K_2 , su niske na ispitivanoj početnoj koncentraciji od 100 mg/l i iznose 0,013, 0,007, 0,011 g/mg min za Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} , respektivno.



Slika 10.53. Lagergrenov model pseudo-prvog reda za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na KFO



Slika 10.54. Ho-Mekejov model pseudo-drugog reda za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na KFO



Slika 10.55. Elovichev kinetički model za adsorpciju Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ na KFO

Ekperimentalni podaci se slabije poklapaju sa Elovichevim modelom u poređenju sa korelacijom dobijenom u prva dva kinetička modela. U većini slučajeva, koeficijenti korelacije su iznad 0,900 (za Cd²⁺ je nešto manji i iznosi 0,883), te značaj analiziranog modela i načina tumačenja rezultata kinetike adsorpcije na KFO ovim pristupom nije u potpunosti zanemarljiv. Visoke vrednosti za koeficijent α u slučaju Pb²⁺ i Cd²⁺ potvrđuju značaj hemisorpcije u mehanizmu adsorpcije [241].

Provera tačnosti kinetičkih modela sprovedena je određivanjem RMSE i ERRSQ vrednosti. Najniže RMSE i ERRSQ vrednosti dobijene su za model pseudo-drugog reda. U okviru ovog kinetičkog modela, najniža vrednost za obe greške dobijena je za olovo, 0,007 za RMSE i $2,9 \cdot 10^{-4}$ za ERRSQ. Dobijeni rezultati su u potpunoj saglasnosti sa vrednostima dobijenim za koeficijente korelacije (R^2).

Difuzioni kinetički modeli

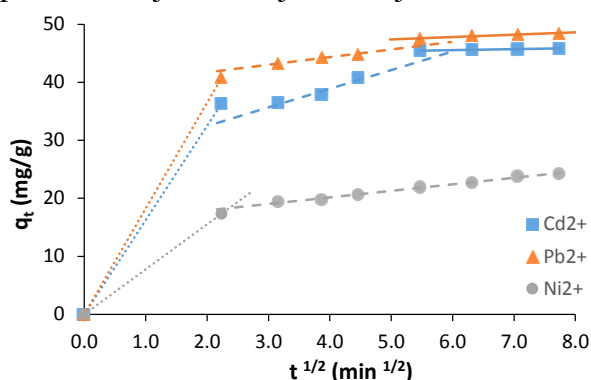
Veber-Morisonov model za KFO prikazan je na Slici 10.56. Kod Pb²⁺ i Cd²⁺, na dijagramima se uočavaju tri linearna segmenta, dok kod Ni²⁺ samo dva. Prisustvo dva linearna segmenta koji predstavljaju oblasti brzog zasićenja i pretpostavke da su unutrašnje pore većih čestica teško pristupačne, implicira da se adsorpcija Ni²⁺ na KFO odvija samo na njegovoj površini i u makroporama [249]. Veći nagibi prava, koji se uočavaju u prvom segmentu grafika, ukazuju da se u datom vremenskom intervalu uklanjanje jona metala odvija većom brzinom. Konstante brzine prvog segmenta veće su nego u ostalim segmentima (Tabela 10.15), što potvrđuje da se, usled veće dostupnosti, vezivanje metalnih jona odvija dominantno na površini adsorbenta.

Tabela 10.15. Konstante i korelacioni koeficijenti modela međučestične difuzije na KFO

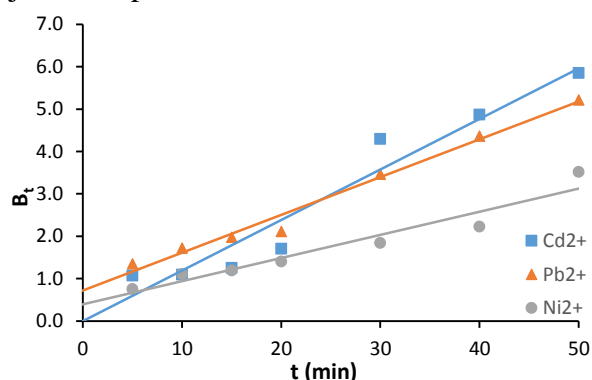
Metalni jon	Model međučestične difuzije								
	K _{i1} (mg/g min ^{1/2})	K _{i2} (mg/g min ^{1/2})	K _{i3} (mg/g min ^{1/2})	C ₁	C ₂	C ₃	(R ₁) ²	(R ₂) ²	(R ₃) ²
Pb ²⁺	18,235	1,308	0,401	0	39,111	45,402	1,000	0,974	0,940
Cd ²⁺	16,229	3,203	0,170	0	26,083	44,527	1,000	0,934	0,990
Ni ²⁺	7,752	1,126	-	0	15,668	-	1,000	0,993	-

Posmatranjem grafičkog prikaza Bojdovog modela, odnosno zavisnosti B_t od t (Slika 10.57), uočava se prisustvo velikog odstupanja od linearnosti kod svih ispitanih jona metala i da je vrednost B_t za $t = 0$ za Cd²⁺ jako blizu koordinatnog početka. Na osnovu date vrednosti izvodi se zaključak da brzinom adsorpcije Cd²⁺ jona na KFO dominantno upravlja unutarčestična difuzija. Za Pb²⁺ i Ni²⁺ limitirajući stadijum je difuzija kroz granični sloj ili hemijska reakcija [29,211].

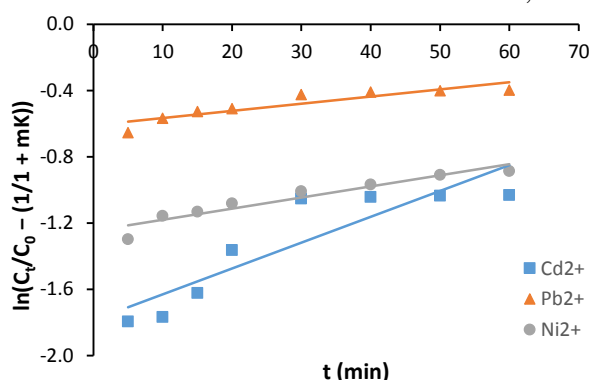
Pomoću vrednosti nagiba, odnosno konstante B_t , izračunati su koeficijenti difuzije D_i u sistemu: $3,07 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ za Cd^{2+} , $2,26 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ za Pb^{2+} i $1,38 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ za Ni^{2+} . Dobljene vrednosti dodatno potvrđuju da za Pb^{2+} i Ni^{2+} difuzija kroz hidrodinamički granični sloj limitira čitav proces, dok je limitirajući stadijum za Cd^{2+} difuzija unutar pora.



Slika 10.56. Veber-Morisonov model za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na KFO



Slika 10.57. Bojđov model difuzije za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na KFO



Slika 10.58. Furusava-Smitov model difuzije za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na KFO

Do istog zaključka se dolazi analizom grafičke zavisnosti $\ln(C_t/C_0 - (1/1 + mK))$ od t (Slika 10.58), dobijene primenom Furusava-Smitov modela. Zavisnost potvrđuje da na posmatranu adsorpciju najviše utiče unutarčestična difuzija i difuzija kroz granični sloj. Koeficijenti dobijeni ovim modelom pokazuju da je brzina prenosa mase iz zapremine rastvora do spoljašnje površine adsorbenta dovoljno brza i da spoljašnja difuzija nije ograničavajući korak procesa adsorpcije na KFO za ispitivane teške metale [29]. Vrednosti koeficijenta transporta mase β_1 su $9,93 \cdot 10^{-6}$ za Cd^{2+} , $1,45 \cdot 10^{-6}$ za Pb^{2+} i $5,57 \cdot 10^{-7} \text{ cm/s}$ za Ni^{2+} (Slika 10.58).

Analizom adsorpcione kinetike ispitivanih metala na KFO izvodi se zaključak da adsorpciju jona metala najbolje opisuje model pseudo-drugog reda, iz razloga što je za ovaj model dobijeno odlično slaganje eksperimentalnih i teorijskih vrednosti kapaciteta adsorpcije sa koeficijentom korelacije od $R^2 > 0,990$ i niskim vrednostima grešaka. Analiza eksperimentalnih rezultata pomoću difuzionih modela pokazala je da difuzija unutar pora nije jedini stupanj koji određuje brzinu adsorpcije i ukazala na delimičan uticaj graničnog sloja na adsorpciju teških metala pomoću poroznog medijuma KFO.

10.3.7.3 Kinetika adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na VTFO

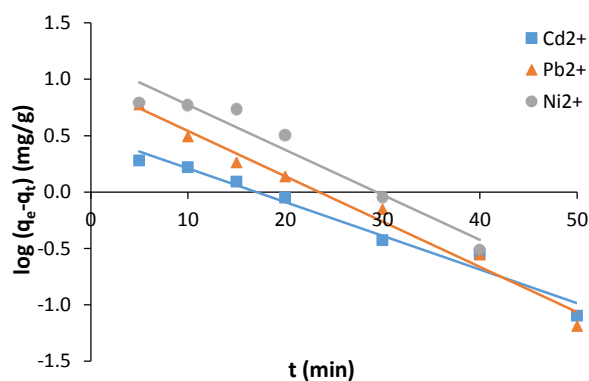
Reakcioni kinetički modeli

Karakteristični kinetički parametri primenjenih reakcionih kinetičkih modela adsorpcije, koeficijenti korelacije, greške, kao i ravnotežni adsorpcioni kapaciteti za uklanjanje Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} jona na VTFO prikazani su u Tabeli 10.16. Modelovane vrednosti ravnotežnog

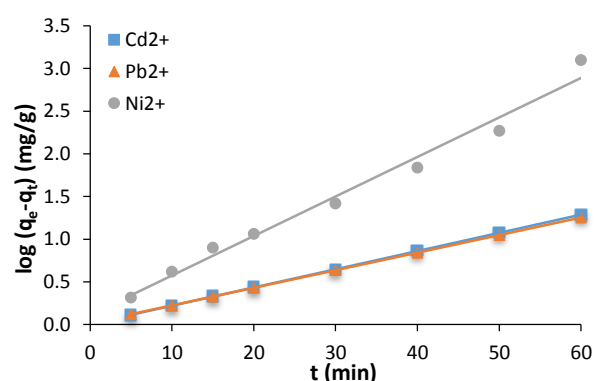
adsorpcionog kapaciteta, q_{ecal} , dobijene Lagergrenovim modelom pseudo-prvog reda u velikoj meri odstupaju od eksperimentalno dobijenih, q_{eeks} . Pored odstupanja adsorpcionih kapaciteta, i vrednosti koeficijenta korelacije za ovaj model su relativno niske (Tabela 10.16). Dobijeni rezultati ukazuju na činjenicu da se adsorpcija teških metala na aktivnom uglju VTFO ne može opisati primenom Lagergrenovog modela pseudo-prvog reda. Jedno od, u literaturi prisutnih, objašnjenja jeste mogućnost da jednačina pseudo-prvog reda ne pokriva ceo period kontakta adsorbent/adsorbat [86] (Slika 10.59).

Tabela 10.16. Parametri primenjenih reakcionih kinetičkih modela adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na VTFO

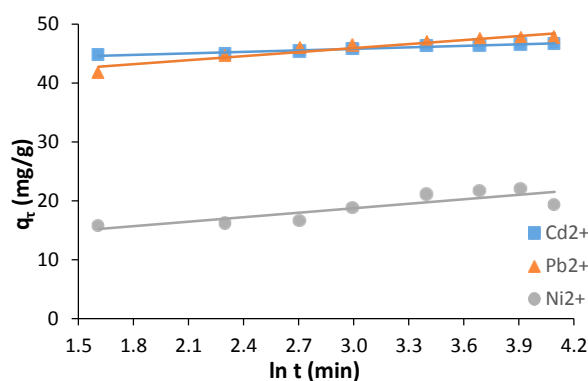
Kinetički model	Parametar	Katjon		
		Pb^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}
Lagergrenov model pseudo-prvog reda	R^2	0,982	0,971	0,943
	RMSE	0,663	0,582	0,834
	ERRSQ	2,198	1,692	3,479
	K_1 (g/mgmin)	-0,093	-0,069	-0,092
	q_{ecal} (mg/g)	8,794	3,221	14,867
q_{eeks} (mg/g)		47,805	46,670	22,040
Ho-Mekejov model pseudo-drugog reda	R^2	0,999	0,999	0,999
	RMSE	0,001	0,002	0,131
	ERRSQ	$5,0 \times 10^{-6}$	$2,5 \times 10^{-5}$	0,103
	K_2 (g/mg min)	0,051	0,020	0,020
	q_{ecal} (mg/g)	46,947	21,596	21,596
Elovičev model	R^2	0,922	0,973	0,734
	RMSE	0,612	0,162	1,528
	ERRSQ	2,245	0,158	14,007
	α (mg/g min)	61×10^6	11×10^{21}	197
	β (g/mg)	0,438	1,178	0,392



Slika 10.59. Lagergrenov model pseudo-prvog reda za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na VTFO



Slika 10.60. Ho-Mekejov model pseudo-drugog reda za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na VTFO



Slika 10.61. Elovichev kinetički model za adsorpciju Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ na VTFO

Kod Ho-Mekejevog modela pseudo-drugog reda, modelovane i eksperimentalno dobijene vrednosti ravnotežnog adsorpcionog kapaciteta dobro se slažu, čime se potvrđuje validnost i opravdanost ispitivanog modela za opisivanje dela mehanizma adsorpcije Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ na aktivnom uglju VTFO (Slika 10.60). Vrednosti koeficijenta korelacije pravolinijske zavisnosti t/q_t od t i bliskost teorijske i eksperimentalne q_e vrednosti izračunate iz Ho-Mekejevog modela pseudo-drugog reda, ukazuju na činjenice da formiranje hemijskih veza ima značajan udeo u mehanizmu vezivanja teških metala na aktivni ugalj VTFO. Slični rezultati za Ho-Mekejev model pseudo-drugog reda za adsorpciju teških metala na različitim vrstama aktivnog uglja sa $R^2 > 0,999$, literaturno su široko dostupni [250,251].

U odnosu na Ho-Mekejev model pseudo-drugog reda, eksperimentalni podaci kod Elovichevog kinetičkog modela nešto više odstupaju od modelovanih vrednosti, pri čemu koeficijenti korelacije od 0,922, 0,973 i 0,743 za Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺, respektivno, ukazuju da značaj Elovichevog modela nije zanemarljiv (Slika 10.61). Na osnovu vrednosti parametra α analiziranih katjona metala, vidi se da početna adsorpciona brzina ima najveću vrednost kod adsorpcije Cd²⁺ jona na VTFO. Parametar β takođe ima najveću vrednost u istom sistemu. Dobijeni rezultati ukazuju na činjenicu da će u višekomponentnom sistemu, na samom početku procesa adsorpcije, površina aktivnog uglja biti dominantno pokrivena katjonima kadmijuma, odnosno katjoni kadmijuma će, u odnosu na ostale katjone metala, zaposednuti najviše dostupnih aktivnih centara na površini VTFO pri adsorpciji [252].

Analiza kinetičkih modela sa različitim grešaka pokazuje da su najniže vrednosti RMSE i ERRSQ dobijene za Ho-Mekejev model pseudo-drugog reda. U okviru ovog kinetičkog modela, najniža vrednost za obe greške dobijena je kod jona olova (0,001 za RMSE i $5,0 \times 10^{-6}$ za ERRSQ). Dobijeni rezultati su u skladu sa vrednostima koeficijenta korelacije.

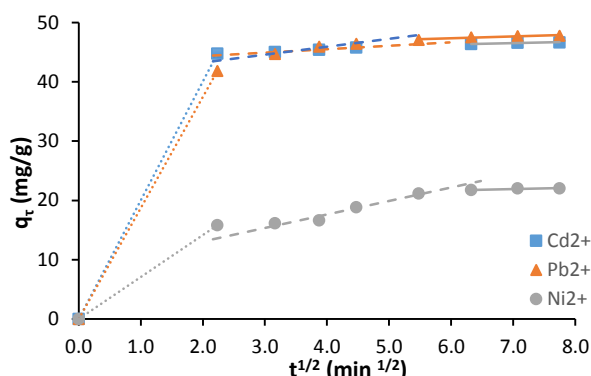
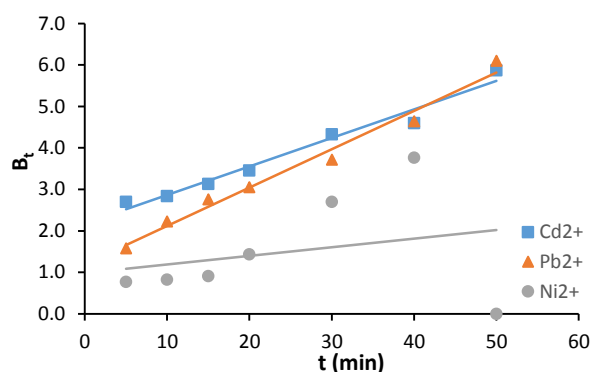
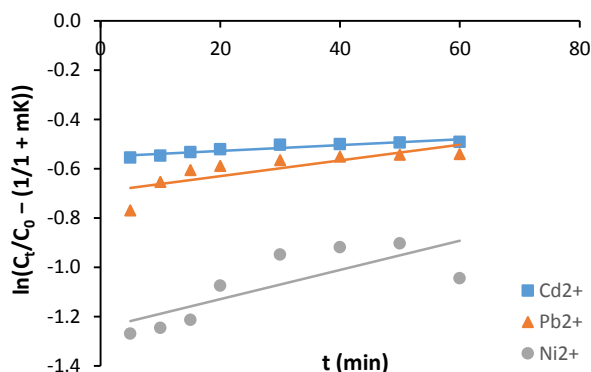
Difuzioni kinetički modeli

Analizom eksperimentalnih podataka i grafičkih prikaza rezultata dobijenih primenom Veber-Morisonovog modela međučestične difuzije, uočava se multilinearnost procesa za svaki metalni jon (Slika 10.62).

S obzirom na činjenicu da grafici ne prolaze kroz koordinatni početak, može se zaključiti da intračestična difuzija nije jedini proces koji utiče na adsorpciju. Separacija Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ odigrava se najvećom brzinom tokom početnog vremenskog intervala, gde krive zavisnosti imaju najveći nagib i konstante K_{i1} imaju najveće vrednosti. Drugi segment se odnosi na postepenu adsorpciju. Adsorpcija Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ jona se odvija manjom brzinom, na šta ukazuju vrednosti konstante brzina K_{i2} (Tabela 10.17). U poslednjem delu procesa odigrava se intračestična difuzija i uspostavlja ravnoteža. Difuzija teških metala do unutrašnjih kanala mikropora VTFO je usporena, što potvrđuju i najmanje konstante brzina K_{i3} [243].

Tabela 10.17. Konstante i korelacioni koeficijenti modela međučestične difuzije na VTFO

Metalni jon	Model međučestične difuzije								
	K_{i1} (mg/g min ^{1/2})	K_{i2} (mg/g min ^{1/2})	K_{i3} (mg/g min ^{1/2})	C_1	C_2	C_3	$(R_1)^2$	$(R_2)^2$	$(R_3)^2$
Pb ²⁺	18,711	1,347	0,313	0	40,529	45,459	1,000	0,954	0,922
Cd ²⁺	20,017	0,584	0,202	0	43,164	45,126	1,000	0,999	0,953
Ni ²⁺	7,075	2,278	0,222	0	8,518	20,375	1,000	0,953	0,774

Slika 10.62. Veber-Morisonov model međučestične difuzije za adsorpciju Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ na VTFOSlika 10.63. Bojdivov model difuzije za adsorpciju Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ na VTFOSlika 10.64. Furusava-Smitov model difuzije za adsorpciju Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ na VTFO

Kako je primenom Veber-Morisonovom modela utvrđeno da se adsorpcija jona teških metala odvija u više faza, pomoću Bojdivovog difuzionog modela može se utvrditi koja faza predstavlja limitirajući stadijum [211].

Zavisnost B_i od t (Slika 10.63) ni za jedan metalni jon nije linearna, niti prolazi kroz koordinatni početak, što znači da je limitirajući stadijum procesa difuzije kroz hidrodinamički sloj fluida ili hemijska reakcija [29,211].

Linearizacijom podataka dobijenih modelom izračunati su sledeći koeficijenti difuzije D_i : $1,74 \cdot 10^{-11}$ m²/s za Cd²⁺, $2,35 \cdot 10^{-11}$ m²/s za Pb²⁺ i $2,33 \cdot 10^{-11}$ m²/s za Ni²⁺.

Podaci dobijeni Furusava-Smitovim modelom difuzije pokazuju da je brzina prenosa mase iz zapremine rastvora do spoljašnje površine adsorbenta dovoljno brza i da spoljašnja difuzija nije limitirajući korak procesa adsorpcije na VTFO za ispitivane teške metale. Vrednosti koeficijenta transporta mase β_i su $1,41 \cdot 10^{-6}$ za Cd²⁺, $4,42 \cdot 10^{-6}$ za Pb²⁺ i $7,81 \cdot 10^{-7}$ cm/s za Ni²⁺ (Slika 10.64).

10.3.8 Ravnotežni modeli adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na aktivnim ugljevima SFO, KFO i VTFO

Adsorpciona izoterma je važan kriterijum za optimalno korišćenje aktivnog uglja pošto opisuje vezu između ravnotežne koncentracije teških metala u rastvoru i ravnotežne koncentracije metala na aktivnom uglju, kao i prirodu interakcije između metala i aktivnog uglja. Pored toga, adsorpcionim izotermama određuje se i maksimalni adsorpcioni kapacitet adsorbenta [27,91,253–255].

Kako bi se pronašao ravnotežni model koji najbolje opisuje adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SFO, KFO i VTFO, dobijeni eksperimentalni podaci su analizirani korišćenjem sledećih izoterma: Langmirova (*Langmuir*), Frojndlihova (*Freundlich*), Temkinova (*Temkin*) i Dubinin-Raduškevičeva (*Dubinin-Radushkevich*) izoterma. Na osnovu određenih rezidualnih koncentracija Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} , izračunate su veličine: q_e (mg/g), C_e/q_e (g/l), $\log(q_e)$ (mg/g), $\log(C_e)$ (mg/l), $\ln(C_e)$ (mg/l), $\ln(q_e)$ (mg/g) i $\ln^2(1+1/C_e)$ (l/mg). Njihova međuzavisnost prikazana je na graficima odgovarajućih ravnotežnih modela. Tačke na graficima su linearno fitovane, pošto je svaki od korišćenih modela dat u formi linearne jednačine ($y = A + Bx$). Na osnovu koeficijenta R^2 , koji predstavlja meru stepena korelacije eksperimentalnih podataka sa podacima generisanih modelom, odabran je model koji najbolje opisuje promenu koncentracije tokom adsorpcije.

Pored izračunavanja koeficijenta korelacije, evaluacija ravnotežnih modela u okviru disertacije vršena je i na osnovu kvantitativnih statističkih pokazatelja, kao što su koren srednje kvadratne greške, RMSE (eng. *Root-Mean Square Error*), i zbir kvadrata grešaka, ERRSQ (eng. *Sum Of The Squares Of Errors*).

10.3.8.1 Adsorpcione izoterme za Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SFO

U Tabeli 10.18 i na Slikama od 10.65 do 10.68 prikazani su karakteristični parametri adsorpcionih izoterma koji su izračunati iz nagiba i odsečaka dobijenih pravih. Adsorpcioni eksperimenti su izvedeni u šaržnim sistemima, što je opisano u Poglavlju 10.3.6.

Adsorpcija Cd^{2+} na sintetisanom aktivnom uglju SFO najbolje se može opisati Langmirovim izotermnim modelom, koji ima najveći koeficijent R^2 u poređenju sa ostalim modelima. Za ostale katjone, tumačenje konstanti dobijenih za Langmirov model ne može se prihvatiti u potpunosti. Prema pretpostavkama modela, adsorpcija Cd^{2+} odvija se na energetski homogenoj površini, monoslojno, bez međusobne interakcije između čestica adsorbata. Svaki adsorpcioni centar je energetski jednak, tako da adsorbovani katjoni ne reaguju međusobno nego se ravnoteža uspostavlja sa formiranjem monosloja na površini SFO [223,244]. Pored toga, dobro slaganje sa Langmirovim izotermnim modelom ukazuje da u sistemu adsorbent/adsorbat postoji hemijska interakcija, što je prvenstveno posledica prisustva mnogobrojnih funkcionalnih grupa koje imaju visoke afinitete prema teškim metalima [256]. Dobijene q_{max} vrednosti iz Langmirovog modela iznose 172,42 mg/g za Pb^{2+} , a za Cd^{2+} i Ni^{2+} 111,78 i 63,72 mg/g, respektivno. Konstanta K_L takođe je u vezi sa energijom adsorpcije i ima najveću vrednost pri adsorpciji Cd^{2+} , što iznosi 0,052 l/mg, dok su vrednosti K_L za Pb^{2+} i Ni^{2+} niže i iznose 0,041 i 0,028 l/mg, respektivno. Vrednosti konstante K_L potvrđuju visok afinitet SFO prema jonima teških metala [151].

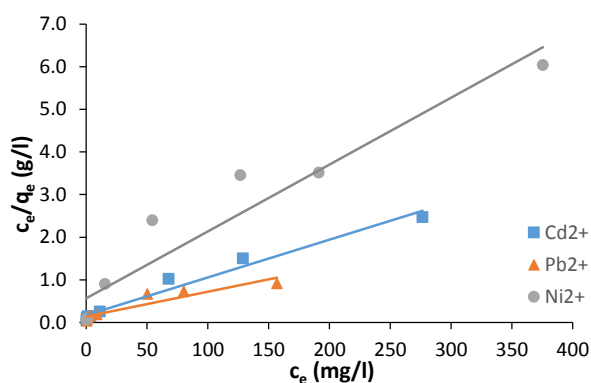
Frojndlihov model predviđa adsorpciju na energetski heterogenoj površini na kojoj su adsorbovane hemijske specije u interakciji, što više ukazuje na fizičku adsorpciju [257]. Adsorpcija Pb^{2+} i Ni^{2+} na sintetisanom aktivnom uglju SFO najbolje se može opisati Frojndlihovim izotermnim modelom. Prilikom primene ovog modela, Pb^{2+} i Ni^{2+} imaju najveće korelacione koeficijente u poređenju sa ostalim modelima. Frojndlihova konstanta K_F ima najveću vrednost za Pb^{2+} , kao i meru odstupanja od linearnosti $1/n$. Ukoliko je vrednost n

= 1, adsorpcija prati linearnu funkciju. Za $n < 1$ adsorpcija je nepovoljna, dok je za $n > 1$ adsorpcija favorizovana [258]. Sve dobijene vrednosti za $1/n$ su manje od jedinice, te se zaključuje da je adsorpcija na SFO favorizovana i da je u sistemu prisutan visok afinitet ka vezivanju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} jona. Drugim rečima, slaganje eksperimentalnih podataka sa Frojndlihovom izotermom ukazuje na to da se adsorpcija ne odvija u monosloju, da je površina aktivnog SFO uglja heterogena i da se vezivanje jona metala odvija na složen način.

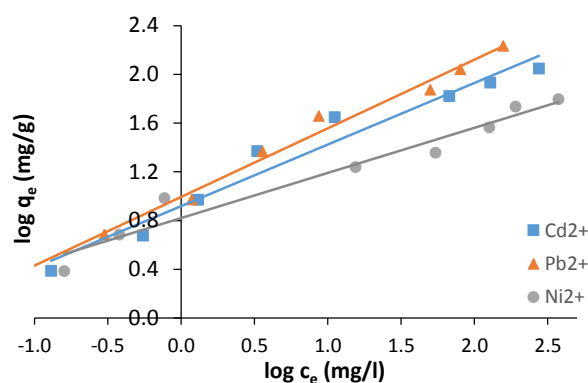
Tabela 10.18. Parametri analiziranih adsorpcionih izoterma za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SFO

Adsorpcioni model	Parametar	Katjon		
		Pb^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}
Langmirova izoterma	R^2	0,874	0,973	0,919
	RMSE	0,134	0,156	0,669
	ERRSQ	0,108	0,146	2,686
	α_L (l/g)	7,045	5,864	1,769
	K_L (l/mg ^l)	0,041	0,052	0,028
	q_{max} (mg/g)	172,430	112,740	63,724
	q_{maxeks} (mg/g)	171,560	111,780	62,190
Frojndlihova izoterma	R^2	0,989	0,959	0,955
	RMSE	0,074	0,134	0,116
	ERRSQ	0,033	0,109	0,081
	K_F (l/g)	9,879	8,293	6,619
	$1/n$	0,564	0,505	0,371
Temkinova izoterma	R^2	0,800	0,929	0,828
	RMSE	29,105	11,736	10,158
	ERRSQ	5083,686	326,376	619,118
	A_T (l/g ^l)	22,041	14,939	9,682
	B (J/mol)	19,903	14,320	6,735
Dubinin-Raduškevičeva izoterma	R^2	0,610	0,647	0,766
	RMSE	1,036	0,981	0,606
	ERRSQ	6,436	5,773	2,201
	q_D (mg/g)	46,202	38,109	29,156
	B_D	$9,081 \times 10^{-8}$	$1,120 \times 10^{-7}$	$1,207 \times 10^{-7}$
	E_D (kJ/mol)	2,346	2,112	2,036

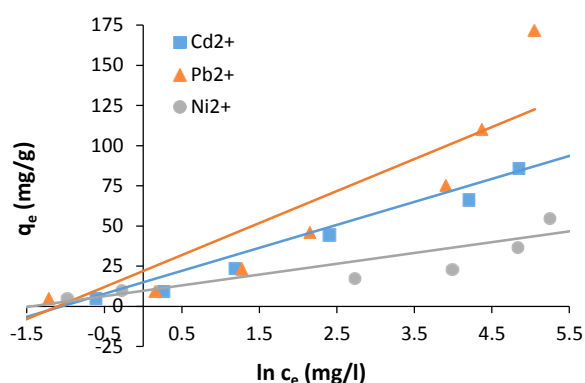
Temkinova izoterma se zasniva na pretpostavci da se toplota adsorpcije svih hemijskih vrsta na površini aktivnog uglja menja linearno sa pokrivenošću površine do određene maksimalne vrednosti [93]. Na osnovu vrednosti korelacionih koeficijenata Temkinovog modela u za posmatrane sisteme, zaključuje se da je model samo delimično primenjiv za adsorpciju Pb^{2+} i Ni^{2+} jona na SFO. Temkinova konstanta A_T predstavlja adsorpcioni potencijal adsorbata i ima najveću vrednost za Pb^{2+} , što je u saglasnosti sa dobijenim koeficijentima korelacije. Vrednosti konstante B koja se odnosi na toplotu adsorpcije ispitivanih metala ukazuju na to da interakcije nisu samo hemijske, već da je prisutna i fizioadsorpcija, što je već utvrđeno u okviru kinetičkih studija [151].



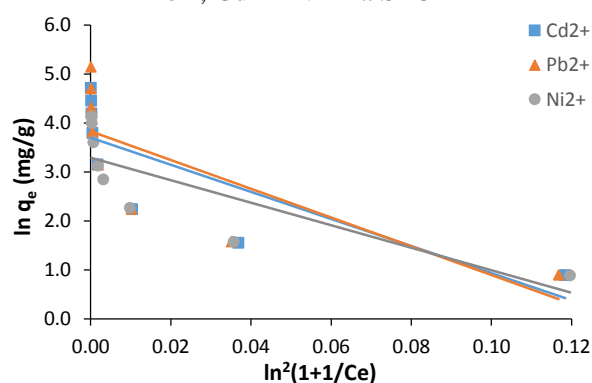
Slika 10.65. Langmirova izoterma za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SFO



Slika 10.66. Frojndliхова izoterma za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SFO



Slika 10.67. Temkinova izoterma za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SFO



Slika 10.68. Dubinin-Raduškevičeva izoterma za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SFO

Dubinin-Raduškevičev model pretpostavlja heterogenost površine ili konstantan adsorpcijski potencijal. Ovaj model, pre svega, može da objasni suštinsku prirodu adsorpcionog procesa, odnosno da li na površini adsorbenta preovladava hemisorpcija ili fizesorpcija [259]. Srednja energija adsorpcije, E_D , izračunata pomoću Dubinin-Raduškevičeve jednačine daje važne informacije o fizičkim/hemijskim osobinama procesa. Za vrednosti $E_D < 8$ kJ/mol smatra se da u sistemu dominira fizesorpcija, dok vrednosti između 8 i 16 kJ/mol ukazuju na hemisorpciju i jonsku izmenu. Za vrednosti $E_D > 16$ kJ/mol adsorpcija se pretežno odvija na unutrašnjoj površini, difuzijom jona u pore čestica [236]. U slučaju adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SFO, vrednosti koeficijenta korelacije za Dubinin-Raduškevičev model su male, tako da se ovaj model vrlo ograničeno može primeniti za modelovanje adsorpcije u slučaju SFO. Vrednosti za q_{DR} su relativno niske i dosta odstupaju od vrednosti q_{max} . Vrednosti energije koje su prikazane u Tabeli 10.18 su manje od 8 kJ/mol, i može se zaključiti da je adsorpcija Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SFO fizičke prirode. Vrednosti adsorpcijske energije dobijene Dubinin-Raduškevičevim modelom iznosile su za svaki metalni jon oko 2 kJ/mol, što odgovara fizesorpciji [236].

Ravnotežni modeli su dodatno analizirani pomoću statističkih parametara RMSE i ERRSQ. Najniže vrednosti RMSE i ERRSQ dobijene su za Frojndlihovu izotermu. U okviru ovog modela najniža vrednost obe greške dobijena je za olovo, gde je RMSE iznosila 0,074, a ERRSQ 0,033. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa vrednostima dobijenim za koeficijente korelacije. Potrebno naglasiti da RMSE i ERRSQ vrednosti za Temkinovu i Dubinin-Raduškevičevu izotermu ukazuju da posmatrani ravnotežni modeli ne opisuju u zadovoljavajućoj meri sisteme adsorbent/adsorbat analizirane u istraživanju.

10.3.8.2 Adsorpcione izoterme Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ na KFO

U Tabeli 10.19 i na Slikama od 10.69 do 10.72 prikazani su karakteristični parametri adsorpcionih izoterma koji su izračunati iz nagiba i odsečaka dobijenih pravih. Adsorpcioni eksperimenti su izvedeni u šaržnim sistemima koji su opisani u Poglavlju 10.3.6.

Tabela 10.19. Parametri analiziranih adsorpcionih izoterma za adsorpciju Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ na KFO

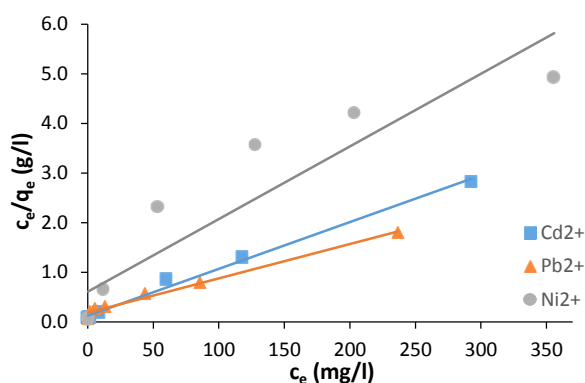
Adsorpcioni model	Parametar	Katjon		
		Pb ²⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺
Langmirova izoterma	R ²	0,987	0,993	0,859
	RMSE	0,066	0,085	0,826
	ERRSQ	0,026	0,043	4,097
	α _L (l/g)	5,493	8,194	1,641
	K _L (l/mg ^l)	0,038	0,077	0,024
	q _{max} (mg/g)	144,086	105,844	68,327
	q _{maxeks} (mg/g)	131,565	103,485	72,105
Frojdlihovala izoterma	R ²	0,984	0,920	0,930
	RMSE	0,089	0,189	0,146
	ERRSQ	0,048	0,215	0,127
	K _F (l/g)	6,999	9,023	6,795
	1/n	0,597	0,500	0,371
Temkinova izoterma	R ²	0,884	0,982	0,795
	RMSE	18,378	5,860	11,751
	ERRSQ	2026,399	206,008	828,535
	A _T (l/g)	10,935	16,577	9,801
	B (J/mol)	18,857	14,540	7,037
Dubinin-Raduškevičeva izoterma	R ²	0,578	0,788	0,846
	RMSE	1,053	0,708	0,496
	ERRSQ	6,654	3,006	1,476
	q _D (mg/g)	41,260	49,039	33,105
	B _D	1,534 x 10 ⁻⁷	1,918 x 10 ⁻⁷	1,577 x 10 ⁻⁷
	E _D (kJ/mol)	1,805	1,614	1,781

Vrednosti R² pokazuju da adsorpciju jona Pb²⁺ i Cd²⁺ na sintetisanom aktivnom uglju SFO najbolje opisuje Langmirova izoterma, dok Frojdlihov model pokazuje lošije slaganje, izuzev za Ni²⁺. Langmirov model Ni²⁺ jona ne pruža zadovoljavajuću korelacionu zavisnost pri tumačenju adsorpcije. Na osnovu korelacije između eksperimentalnih podataka i vrednosti dobijenih Langmirovim modelom može se pretpostaviti monoslojno vezivanje katjona Pb²⁺ i Cd²⁺ na površini SFO, kao i da je površina adsorbenta homogena i bogata funkcionalnim grupama koje imaju visoke afinitete prema teškim metalima [223,256,260]. Vrednosti za q_{max} prediktovana Langmirovim modelom, iznose 144,09 mg/g kod Pb²⁺, 105,84 mg/g kod Cd²⁺ i 68,33 mg/g kod Ni²⁺. Konstanta modela povezana sa energijom adsorpcije, K_L, ima najveću vrednost pri adsorpciji Cd²⁺ i iznosi 0,077 l/mg, dok su vrednosti za Pb²⁺ i Ni²⁺ niže, i iznose 0,038 i 0,024 l/mg, respektivno. Dobijeni rezultati potvrđuju visok afinitet KFO prema jonima teških metala.

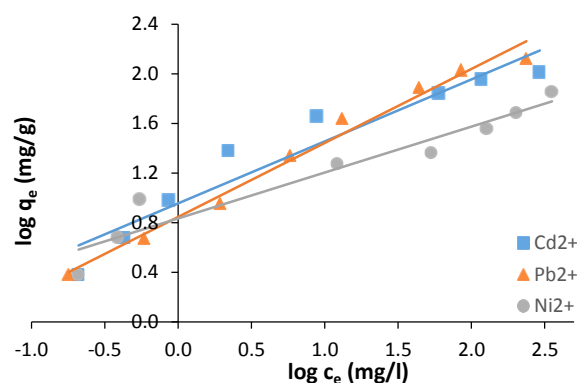
Frojdlihovala izoterma pokazuje dobro slaganje sa eksperimentalnim podacima adsorpcije Ni²⁺ na KFO. Za sva tri metala n ima vrednost veću od 1, što ukazuje na favorizovanost adsorpcije.

Pojedini autori posmatraju parametar $1/n$ kao faktor heterogenosti, čija niska vrednost implicira veću heterogenost [261]. U slučaju adsorpcije svih metala na KFO, $1/n$ ima vrednosti manje od 1 (od 0,37 do 0,60), na osnovu čega se zaključuje da medijum ima izraženo heterogenu površinu.

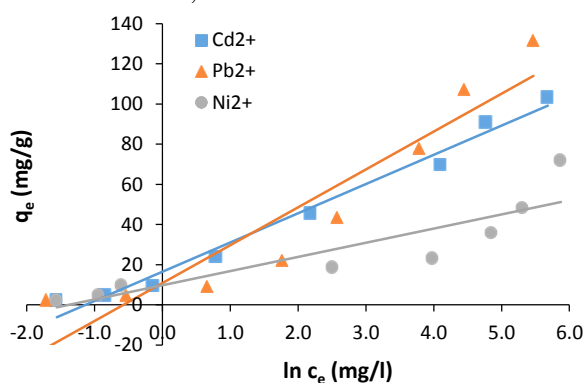
Temkinov model ukazuje da je adsorpcija teških metala na KFO najverovatnije rezultat hemijskog vezivanja. Konstanta A_T predstavlja adsorpcioni potencijal, slično konstanti K_L kod Langmirove izoterme, i ima najveću vrednost prilikom adsorpcije Cd^{2+} , nešto manju kod Pb^{2+} i najmanju kod Ni^{2+} . Dobijeni podaci su u saglasnosti sa izračunatim q_{maxeks} vrednostima. Vrednosti konstante B ukazuju da je, pored hemisorpcije, u sistemu prisutna i fizička adsorpcija [151].



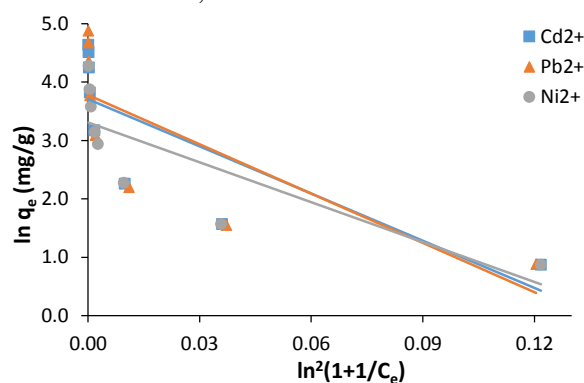
Slika 10.69. Langmirova izoterma za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na KFO



Slika 10.70. Frojndlihova izoterma za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na KFO



Slika 10.71. Temkinova izoterma za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na KFO



Slika 10.72. Dubinin-Raduškevičeva izoterma za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na KFO

Dubinin-Raduškevičev model se kod adsorpcije teških metala primenjuje za utvrđivanje prirode procesa (fizička ili hemijska adsorpcija). U slučaju adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na KFO, vrednosti koeficijenta korelacije za Dubinin-Raduškevičev model su mali (za Pb^{2+} iznosi svega 0,578) i iz tog razloga model se vrlo ograničeno može primeniti u konkretnom slučaju.

Evaulacija ravnotežnih modela izvršena je pomoću RMSE i ERRSQ statističke obrade podataka. Najniže vrednosti RMSE i ERRSQ dobijene su za Langmirovu izotermu u slučaju Pb^{2+} i Cd^{2+} , dok su za Ni^{2+} najmanje vrednosti dobijene kod Frojndlihovog modela. Za Langmirov model, najniže RMSE i ERRSQ vrednosti dobijene su za olovo, 0,066 i 0,026, respektivno. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa vrednostima koeficijenta korelacije. Pored navedenih, moraju se naglasiti visoke vrednosti RMSE i ERRSQ za Temkinovu izotermu. Greške ukazuju da Temkinova izoterma slabo opisuje proučavane sisteme adsorbent/adsorbat, s obzirom na to da ERRSQ vrednost dostiže čak 2026,399 za Pb^{2+} .

10.3.8.3 Adsorpcione izoterme Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na VTFO

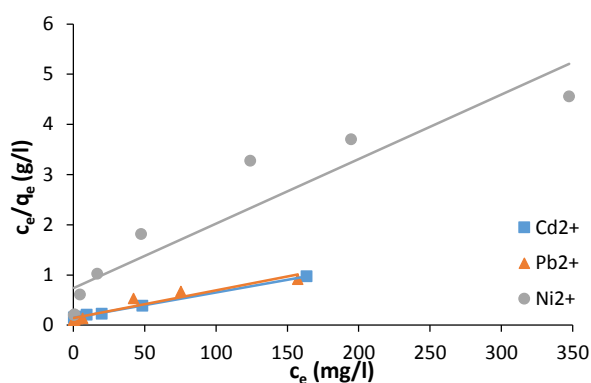
U Tabeli 10.20 i na Slikama od 10.73 do 10.76 prikazani su karakteristični parametri adsorpcionih izoterma koji su izračunati iz nagiba i odsečaka dobijenih pravih. Adsorpcioni eksperimenti su izvedeni u šaržnim sistemima koji su opisani u Poglavlju 10.3.6.

Tabela 10.20. Parametri primenjenih adsorpcionih izoterma za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na VTFO

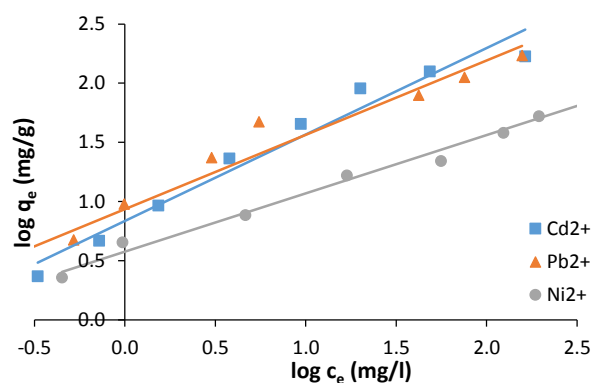
Adsorpcioni model	Parametar	Katjon		
		Pb^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}
Langmirova izoterma	R^2	0,925	0,994	0,842
	RMSE	0,096	0,013	0,738
	ERRSQ	0,055	0,001	3,272
	α_L (l/g)	7,316	8,194	1,202
	K_L (l/mg)	0,040	0,077	0,018
	q_{max} (mg/g)	180,260	160,280	77,707
	q_{maxeks} (mg/g)	171,395	198,740	76,270
Frojdliihova izoterma	R^2	0,955	0,920	0,988
	RMSE	0,155	0,142	0,064
	ERRSQ	0,144	0,121	0,025
	K_F (l/g)	8,607	9,023	3,775
	$1/n$	0,628	0,450	0,492
Temkinova izoterma	R^2	0,889	0,991	0,786
	RMSE	21,816	19,677	13,117
	ERRSQ	2855,496	2323,006	1032,374
	A_T (l/g)	15,261	16,577	0,013
	B (J/mol)	23,693	14,540	9,349
Dubinin-Raduškevičeva izoterma	R^2	0,719	0,788	0,626
	RMSE	0,890	0,986	0,815
	ERRSQ	4,747	5,381	3,982
	q_D (mg/g)	55,048	49,039	25,853
	B_D	$2,298 \times 10^{-7}$	$1,918 \times 10^{-7}$	$3,321 \times 10^{-7}$
	E_D (kJ/mol)	1,475	1,614	1,227

Adsorpcija Cd^{2+} na sintetisanom aktivnom uglju VTFO najbolje se može opisati Langmirovim izotermnim modelom, koji, u poređenju sa ostalim modelima, ima najveći korelacioni koeficijent ($R^2 = 0,998$). Na osnovu analize dobijenih rezultata, zaključeno je da za ostale katjone Langmirov adsorpcioni model nije prihvatljiv. Parametar Langmirovog modela q_{max} u posmatranim sistemima iznosio je 198,74 mg/g za Cd^{2+} , 171,39 mg/g za Pb^{2+} i 76,27 mg/g za Ni^{2+} . Konstanta K_L ima najveću vrednost kod Cd^{2+} i iznosi 0,077 l/mg.

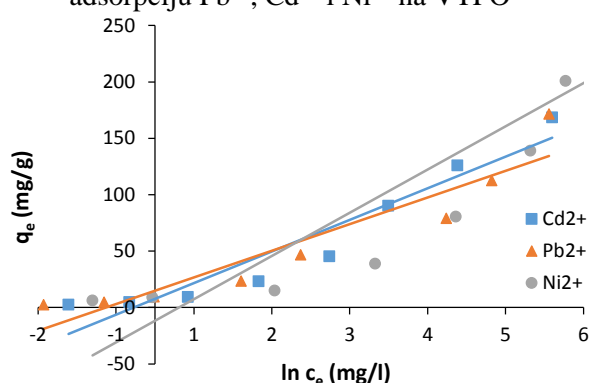
Adsorpcija Pb^{2+} i Ni^{2+} na sintetisanom aktivnom uglju VTFO najbolje se može opisati Frojdliihovom izotermom kod koje su i dobijeni najveći koeficijenti korelacije. Vrednost Frojdliihove konstante K_F ima najveću vrednost za Pb^{2+} , a parametar $1/n$ je najizraženiji kod Cd^{2+} . Dobijene vrednosti za parametar $1/n$ su manje od jedinice, na osnovu čega se zaključuje da je adsorpcija povoljna kao i da je afinitet SFO za separaciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} jona velik.



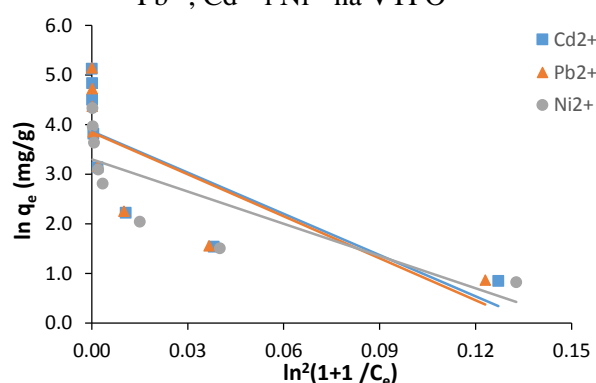
Slika 10.73. Langmirova izotermna za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na VTFO



Slika 10.74. Frojndlihova izoterma za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na VTFO



Slika 10.75. Temkinova izoterma za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na VTFO



Slika 10.76. Dubinin-Raduškevičeva izoterma za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na VTFO

Vrednosti korelacionih koeficijenata Temkinove izoterme u ispitivanim sistemima pokazuju nisko slaganje sa eksperimentalnim rezultatima koji se odvija na VTFO. Temkinova konstanta A_T ima najveću vrednost za Pb^{2+} , a najnižu za Ni^{2+} . Vrednosti konstante B ispitivanih sistema ukazuju na to da su interakcije ne samo hemijske, već i fizičke, što je već konstatovano u kinetičkim studijama.

Dubinin-Raduškevičev model se ne može u zadovoljavajućoj meri koristiti za tumačenje prirode adsorpcionog procesa analiziranih jona na VTFO, imajući u vidu nizak koeficijent determinacije koji kod adsorpcije Ni^{2+} iznosi 0,626. Vrednosti za q_{DR} su relativno niske i znatno se razlikuju od vrednosti q_{max} . Modelom generisane vrednosti energije imaju manju vrednost od 8 kJ/mol, što ukazuje na fizičko vezivanje Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na VTFO [236].

Ravnotežni modeli su analizirani statističkim parametrima RMSE i ERRSQ. Najniže vrednosti RMSE i ERRSQ za Langmirovu izotermu dobijene su u slučaju Pb^{2+} i Cd^{2+} , dok su za Ni^{2+} najniže vrednosti dobijene za Frojndlihov model. Za Langmirov model najniža vrednost obe greške dobijena je za kadmijum, gde je RMSE iznosila 0,013, a ERRSQ 0,001. Dobijene vrednosti grešaka su u saglasnosti sa izračunatim koeficijentima korelacije modela. Pored navedenih, moraju se naglasiti i izračunate velike vrednosti RMSE i ERRSQ za Temkinovu izotermu. Greške impliciraju da Temkinova izoterma slabo opisuje proučavane sisteme VTFO/katjoni metala, s obzirom na to da ERRSQ vrednost dostiže čak vrednost od 2855,496 za Pb^{2+} .

10.3.9 Poređenje adsorpcionih karakteristika SFO, KFO i VTFO sa rezultatima sličnih istraživanja

Poređenje adsorpcionih kapaciteta različitih materijala otežano je usled razlike u primenjenim operativnim uslovima (pH vrednost rastvora, temperatura, koncentracioni opseg katjona metala, doza adsorbenata). Adsorpcija katjona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na različitim aktivnim

ugljevima je predmet velikog broja istraživanja, što potvrđuje znatan broj radova objavljenih u istaknutim međunarodnim časopisima. Pregled literature iz oblasti predstavljen je u disertaciji u cilju komparacije dobijenih rezultata i valorizacije postignutih separacionih performansi sintetizovanih medijuma. Za neke studije prikazani su i eksperimentalni uslovi rada. Tehnike karakterizacije aktivnih ugljeva su u većini slučajeva slične ili identične onima koje su korišćene i u disertaciji i smatraju se najlakše primenjivima u praksi. Rezultati poređenja za Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} su prikazani u Tabelama od 10.21 do 10.23 za svaki aktivni ugalj.

Tabela 10.21. Poređenje eksperimentalnih uslova i adsorpcionih kapaciteta katjona Pb^{2+} pri adsorpciji na aktivnim ugljevima sintetisanim iz različitih prirodnih prekursora

Prekursor	pH	Temperatura (°C)	Početna koncentracija (mg/l)	Doza aktivnog uglja (g/l)	Adsorpcioni kapacitet (mg/g)	Reference
Kokosova ljuska	4,5	20	50	1	12,64	[219]
Otpad od pamuka	6	-	200	10	25,5	[262]
Kora papaje	5	25	200	5	38,3	[263]
Šećerna trska	-	-	-	-	86,96	[229]
Kora narandže	-	-	-	-	27,86	[229]
Kora bora	6	25	150	8	11,36	[58]
Sladić	6	25	700	3	200	[264]
Drvo hikori	5,8	22	500	2	153,10	[17]
Kokosova ljuska	5	37±2	70	2	29,44	[265]

Tabela 10.22. Poređenje eksperimentalnih uslova i adsorpcionih kapaciteta katjona Cd^{2+} pri adsorpciji na aktivnim ugljevima sintetisanim iz različitih prirodnih prekursora

Prekursor	pH	Temperatura (°C)	Početna koncentracija (mg/l)	Doza aktivnog uglja (g/l)	Adsorpcioni kapacitet (mg/g)	Reference
Otpad od pamuka	6	-	100	10	19,59	[266]
Koštice masline	6,15	20	45	20	1,85	[223]
Kora bora	6	25	150	8	10,50	[58]
Drvo hikori	5,8	22	500	2	28,10	[17]
Kora palme	7	30	200	1	227,27	[211]
Ljuske oraha	6	30	1000	2	142,86	[267]

Tabela 10.23. Poređenje eksperimentalnih uslova i adsorpcionih kapaciteta katjona Ni^{2+} pri adsorpciji na aktivnim ugljevima sintetisanim iz različitih prirodnih prekursora

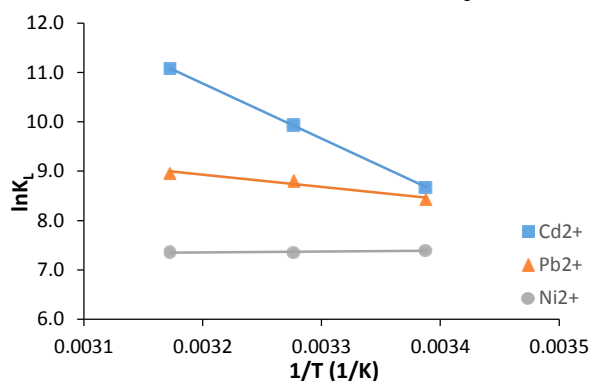
Prekursor	pH	Temperatura (°C)	Početna koncentracija (mg/l)	Doza aktivnog uglja (g/l)	Adsorpcioni kapacitet (mg/g)	Reference
Kora bora	6	25	150	8	15,29	[58]
Sladić	6	25	700	3	166,70	[264]
Pirinač	6	30	600	2	140,00	[117]
Alga	7	20	60	0,7	49,80	[268]
Koštica kajsije	6	25	-	2	27,21	[214]
Hajdučka	5,78	22	40	0,8	10,12	[213]
Pulpe jabuke	7	25	40	10	13,51	[239]

10.3.10 Termodinamička studija adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na aktivnim ugljevima SFO, KFO i VTFO

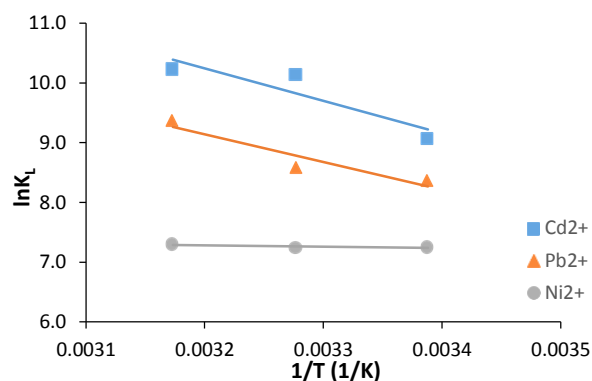
Adsorpcija je temperaturno senzitivna proces i iz tog razloga se ispitivanjem temperaturne zavisnosti mogu dobiti informacije o tipu i mehanizmima adsorpcije na površini čvrstog adsorbenta. U zavisnosti od strukture, vrsta i tipa funkcionalnih grupa na površini aktivnog uglja, temperatura utiče na adsorpcioni kapacitet adsorbenta, a određivanjem termodinamičkih parametara može se utvrditi priroda adsorpcionih procesa, kao i vrednosti promene entalpije, entropije i Gibsove slobodne energije [83,263,269,270].

Generalno, u temperaturnom opsegu od 20 do 30 °C promena temperatura relativno slabo utiče na adsorpciju. Uklanjanje većine teških metala je endoterman proces, tako da povišena temperatura pozitivno utiče na adsorpciju teških metala, povećavajući njihovu površinsku aktivnosti i kinetičku energiju [95].

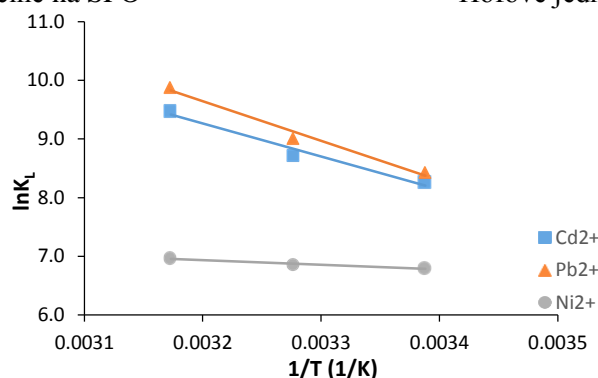
Termodinamičkom studijom, realizovanom u okviru eksperimentalnog dela disertacije, na osnovu vrednosti Langmuirovih konstanti predstavljenih u Tabelama 10.18, 10.19 i 10.20, izračunate su vrednosti promene Gibsove slobodne energije, entalpije i entropije analiziranih sistema (Tabela 10.24). Promene entalpije i entropije izračunate su iz odsečka i nagiba linearne zavisnosti $\ln K_L$ od $1/T$ Vant Hofove jednačine (Slike 10.77, 10.78 i 10.79).



Slika 10.77. Međuzavisnost $\ln K_L$ od $1/T$ Vant Hofove jednačine na SFO



Slika 10.78. Međuzavisnost $\ln K_L$ od $1/T$ Vant Hofove jednačine na KFO



Slika 10.79. Međuzavisnost $\ln K_L$ od $1/T$ Vant Hofove jednačine na VTFO

S obzirom da je adsorpcija u većini slučajeva egzoterman proces [271], može se očekivati da će povećanje temperature dovesti do smanjenja efikasnosti separacije adsorbata. Međutim, ako adsorpciju u većoj meri kontroliše proces difuzije kroz film i intračestična difuzija, adsorpcioni kapacitet će se povećavati sa povećanjem temperature usled endoternosti procesa difuzije. Porast temperature utiče na povećanje mobilnosti jona metala i smanjenje sila koje usporavajuće deluju na difuziju jona [272].

Procesi adsorpcije za Pb^{2+} i Cd^{2+} jona imaju uvek pozitivnu vrednost promene entalpije (ΔH) na SFO, KFO i VTFO, što ukazuje da je adsorpcija endotermna. Gusain i saradnici navode da promena entalpije u slučaju hemisorpcije ima vrednost između 40 i 120 kJ/mol, što je znatno veće nego kod fizisorpcije [273]. Ni^{2+} na svim aktivnim ugljevima ima znatno nižu vrednost promene entalpije, sa čak negativnom vrednošću na SFO, što sugerise da je adsorpcija egzoterman ili slabo endoterman proces i da preovlada fizisorpcija.

Tabela 10.24. Termodinamički parametri adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SFO, KFO i VTFO

Aktivni ugalj	Katjon	T (K)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)	ΔG° (kJ/mol)
SFO	Pb^{2+}	295,15	20,49	139,78	-20,77
		305,15			-22,17
		315,15			-23,56
	Cd^{2+}	295,15	92,78	386,50	-21,30
		305,15			-25,16
		315,15			-29,03
	Ni^{2+}	295,15	-1,42	56,61	-18,12
		305,15			-18,69
		315,15			-19,23
KFO	Pb^{2+}	295,15	38,60	199,52	-20,29
		305,15			-22,28
		315,15			-24,27
	Cd^{2+}	295,15	45,18	229,76	-22,63
		305,15			-24,93
		315,15			-27,22
	Ni^{2+}	295,15	1,74	66,09	-17,77
		305,15			-18,42
		315,15			-19,09
VTFO	Pb^{2+}	295,15	55,94	259,19	-20,56
		305,15			-23,14
		315,15			-25,74
	Cd^{2+}	295,15	46,67	226,37	-20,14
		305,15			-22,40
		315,15			-24,67
	Ni^{2+}	295,15	6,43	78,22	-16,66
		305,15			-17,44
		315,15			-18,22

Negativne vrednosti promene Gibsove slobodne energije ukazuju na činjenicu da je adsorpcija Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} spontani proces i da postoji visok afinitet teških metala prema SFO, KFO i VTFO. Opadanje ΔG sa porastom temperature ukazuje na činjenicu da se proces lakše odvija na višim temperaturama. Kod Ni^{2+} jona promena ΔG sa temperaturom nije toliko izražena, što ukazuje na to da je adsorpcija Ni^{2+} na SFO, KFO i VTFO temperaturno slabije osetljiv proces. Pri analizi rezultata pojedinačnih adsorpcionih sistema, treba imati u vidu da promene ΔG do -20 kJ/mol ukazuju na fizisorpciju, promene ΔG niže od -40 kJ/mol ukazuju na hemisorpciju, dok za vrednosti u opsegu $-40 \text{ kJ/mol} < \Delta G < -20 \text{ kJ/mol}$ literaturni podaci ukazuju na kombinovano prisustvo fizi- i hemisorpcije [274].

Pozitivna vrednost promene entropije (ΔS) ukazuje na pojačanu nasumičnost i porast broja stepeni slobode na međupovršini čvrsto/tečno. Barkat i saradnici su pozitivnu vrednost ΔS objasnili kao postojanje jakog afiniteta aktivnog uglja prema ispitivanim teškim metalima

[227]. Sa druge strane, Argun i saradnici pozitivnu vrednost ΔS tumače kao posledicu redistribucije energije između adsorbata i adsorbenta [94].

Rezultate i zaključke slične dobijenim u okviru prikazanog istraživanja objavili su i Ghasemi i saradnici ispitivanjem adsorpcije olova na aktivnim ugljevima od različitih drvenastih biomasa. Takođe, Huang i saradnici su adsorpciju kadmijuma na komercijalnim aktivnim ugljevima okarakterisali kao slabo endoterman proces ($\Delta H < 20$ kJ/mol), kao što je to slučaj kod nikla na aktivnim ugljevima SFO, KFO i VTFO [95,261].

Energija aktivacije adsorpcije

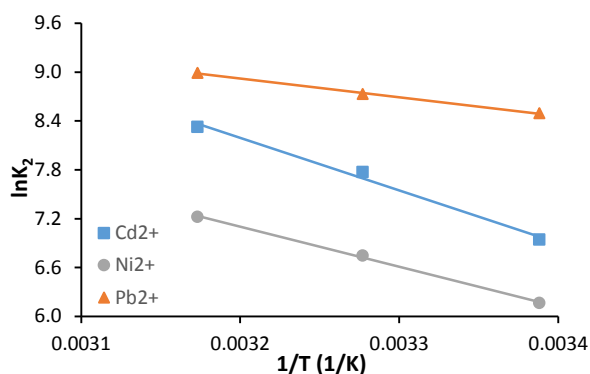
Vrednost energije aktivacije adsorpcionog procesa ukazuje na tip adsorpcije koji dominira u posmatranom sistemu. Konstanta K_2 iz Ho-Mekejovog kinetičkog modela pseudo-drugog reda je temperaturno zavisani parametar pri adsorpciji Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} jona na analiziranim adsorpcionim medijumima: SFO, KFO i VTFO. Primenom Arenijusove jednačine, izračunate vrednosti energije aktivacije uklanjanja analiziranih jona za svaki aktivni ugalj, prikazane su u Tabeli 10.25.

Tabela 10.25. Energija aktivacije adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SFO, KFO i VTFO

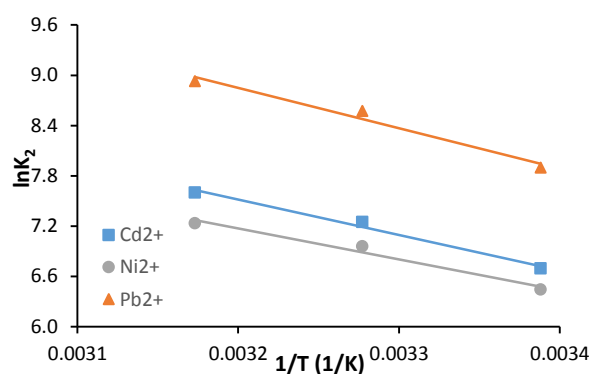
Aktivni ugalj	Katjon	E_A (kJ/mol)
SFO	Pb^{2+}	19,11
	Cd^{2+}	53,60
	Ni^{2+}	40,89
KFO	Pb^{2+}	30,68
	Cd^{2+}	35,07
	Ni^{2+}	39,94
VTFO	Pb^{2+}	21,28
	Cd^{2+}	12,21
	Ni^{2+}	50,28

Iz literature je poznato da vrednost energije aktivacije može da ukaže na to da li je adsorpcija fizičke ili hemijske prirode. Ukoliko je E_A između 5-40 kJ/mol, dešava se fizisorpcija, dok je kod hemijske adsorpcije energija aktivacije veća. Hemijska adsorpcija uključuje sile znatno jačeg intenziteta i energija aktivacije je obično u intervalu od 40 do 800 kJ/mol, [99,275].

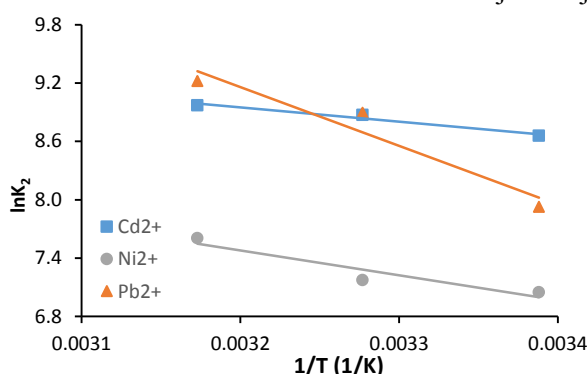
Na Slikama 10.80, 10.81 i 10.82 prikazane su zavisnosti konstante brzine K_2 od temperature pri separaciji ispitivanih jona teških metala, gde je E_A za svaki katjon određena iz nagiba prikazanih kriva. Na adsorbentu SFO energija aktivacije katjona olova bila je 19,11, kadmijuma 53,60 i nikla 40,89 kJ/mol. Dobijeni rezultati ukazuju na činjenicu da u adsorpcionom sistemu sa SFO, Pb^{2+} joni treba da prevaziđu najnižu energetska barijeru u odnosu na ostale analizirane jone. Takođe, vrednost energije aktivacije ukazuje da se uklanjanje Pb^{2+} odvija fizisorpcijom. Kod druga dva ispitivana katjona vrednosti energije aktivacije su veće od 40 kJ/mol, što ukazuje da se njihovo uklanjanje iz vodenih rastvora upotrebom SFO odvija hemisorpcijom. Najniža vrednost E_A na SFO dobijena za Pb^{2+} i najveća vrednost dobijena za Ni^{2+} dodatno objašnjavaju prethodne rezultate, gde je pokazano da SFO ima najveći adsorpcioni kapacitet za Pb^{2+} , a najniži za Ni^{2+} , kao i najveći afinitet vezivanja jona olova iz multikomponentnog sistema [99]. Na adsorbentu KFO energija aktivacije za svaki teški metal je ispod 40 kJ/mol. Energija aktivacije na aktivnom uglju VTFO za Pb^{2+} iznosi 21,28 za Cd^{2+} 12,21 i za Ni^{2+} 50,28 kJ/mol. Prikazani rezultati su u saglasnosti sa adsorpcionim kapacitetima ispitivanih teških metala na VTFO.



Slika 10.80. Međuzavisnost $\ln K_2$ od $1/T$ Arenijusove jednačine na SFO



Slika 10.81. Međuzavisnost $\ln K_2$ od $1/T$ Arenijusove jednačine na KFO



Slika 10.82. Međuzavisnost $\ln K_2$ od $1/T$ Arenijusove jednačine na VTFO

10.3.11 Kompetitivni efekat katjona metala pri separaciji iz multikomponentnog sistema

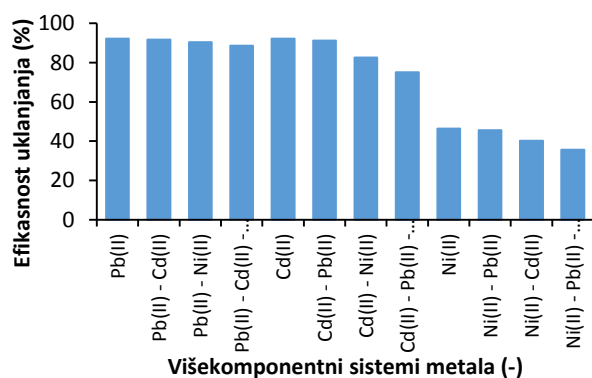
U cilju ispitivanja adsorpcije katjona teških metala u složenim višekomponentnim sistemima čiji sastav više odgovara realnim uzorcima, sprovedeni su eksperimenti sa smešom katjona metala. Prisustvo više od jednog metala u velikim koncentracijama u otpadnim vodama rezultira njihovim značajnim međusobnim uticajem, kompetitivnim efektom i kinetičkim interrealacijama katjona metala. Uticaj može da se manifestuje kroz tri fenomena: *sinergizam*, koji kao rezultat ima povećanje efikasnosti adsorpcije, *antagonizam*, kojim se ometa adsorpcija pojedinih katjona u prisustvu konkurentnih i *pasivizam*, slučaj kada katjoni ne pokazuju bilo kakvu međusobnu interakciju [25, 276, 277].

Međusobni uticaj Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} jona na efikasnost adsorpcije pomoću SFO, KFO i VTFO, ispitan je u dvokomponentnim, odnosno trokomponentnim sistemima sledećeg sastava: $\text{Pb}+\text{Cd}$, $\text{Pb}+\text{Ni}$, $\text{Cd}+\text{Ni}$ i $\text{Pb}+\text{Cd}+\text{Ni}$. Tretmani su rađeni u optimalnim uslovima definisanim prethodnim adsorpcionim eksperimentima: početna koncentracija svakog metala bila je 100 mg/l, inicijalni pH vrednost 6, temperatura rastvora $22\pm 1^\circ\text{C}$, doza aktivnog uglja 2 g/l, granulacija $< 0,16$ mm i vreme kontakta adsorbenta/adsorbata 30 min.

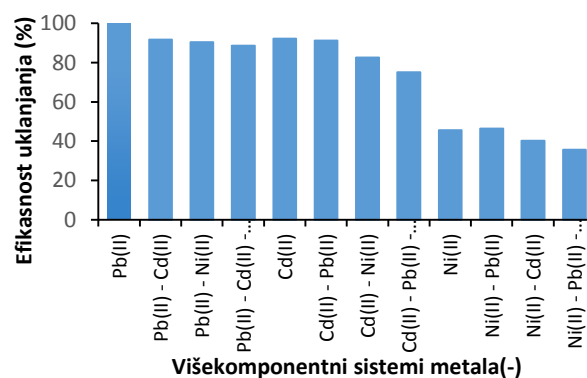
Rezultati za SFO, KFO i VTFO predstavljeni su na Slikama 10.83, 10.84 i 10.85. Na osnovu datih grafičkih prikaza može se zaključiti da ne postoji velika razlika u ponašanju metalnih katjona u višekomponentnim sistemima na različitim aktivnim ugljevima. Najznačajnije odstupanje zapaža se kod međusobnog uticaja jona teških metala na aktivnom uglju VTFO. Prikazani rezultati pokazuju da je efikasnost adsorpcije na SFO, KFO i VTFO za svaki metal u dvo- i trokomponentnim rastvorima u određenoj meri manja u poređenju sa jednokomponentnim sistemima. Inhibicija adsorpcije drugim katjonskim vrstama najmanje je izražena kod Pb^{2+} .

U prisustvu Cd^{2+} i Ni^{2+} jona, pojedinačno ili u smeši, efikasnost adsorpcije Pb^{2+} smanjuje se za svega nekoliko procenata. Step en uklanjanja Cd^{2+} u prisustvu Pb^{2+} redukuje se za par procenta (2-3%), dok prisustvo Ni^{2+} izraženije ometa proces, do 10%. U trokomponentnim sistemima, efikasnost uklanjanja Cd^{2+} smanjuje se za 20%. Potrebno je naglasiti da efikasnost uklanjanja Cd^{2+} na VTFO u dvokomponentnom sistemu sa Ni^{2+} ostaje ista kao u jednokomponentnom sistemu. Fenomen izostanka međusobnog uticaja katjona metala primećen je jedino u ovom slučaju.

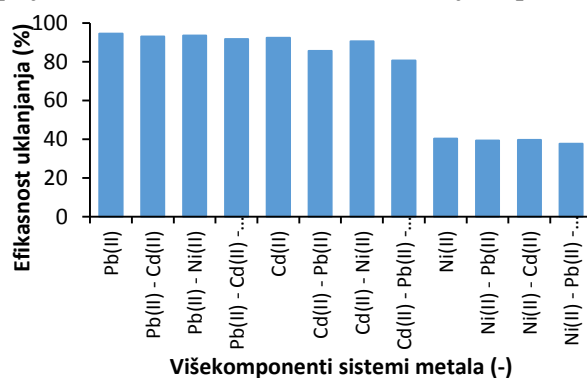
Inhibicija Ni^{2+} ostalim metalima slična je kao i kod Cd^{2+} . U binarnom sistemu Ni+Pb, prisustvo katjona Pb^{2+} je rezultovalo smanjenjem efikasnosti adsorpcije Ni^{2+} za nekoliko procenta, dok je prisustvo Cd^{2+} snizilo adsorpciju Ni^{2+} za oko 10% na SFO i KFO. U ternarnim sistemima efikasnost uklanjanja Ni^{2+} smanjuje se za oko 20%, osim na VTFO. Neznatan kompetitivni uticaj mnogih katjona (ne samo Cd^{2+} i Ni^{2+}) na adsorpciju Pb^{2+} može se objasniti većom elektronegativnošću olova koja omogućuje efikasniju interakciju sa funkcionalnim grupama na površini aktivnih ugljeva [278]. Eksperimentalni rezultati ukazuju na antagonističko dejstvo koje se javlja u prisustvu različitih katjonskih vrsta. Razlog tome je konkurencija metala oko adsorpcionih aktivnih centara na površini sintetisanih aktivnih ugljeva. Rezultati su pokazali da Pb^{2+} ima najizraženiju kompeticiju u analiziranom sistemu, nakon čega slede Cd^{2+} i Ni^{2+} [32].



Slika 10.83. Međusobni uticaj Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} jona pri adsorpciji na SFO



Slika 10.84. Međusobni uticaj Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} jona pri adsorpciji na KFO



Slika 10.85. Međusobni uticaj Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} jona pri adsorpciji na VTFO

Efikasnost adsorpcije katjona metala iz vodenih rastvora zavisi od mnogo faktora (Poglavlje 5.8). Kada su procesni parametri konstantni u nekom matriksu, razlike u efikasnosti adsorpcije jona metala mogu biti posledica razlika u jonskim i hidratiziranim jonskim radijusima (Tabela 10.26). Jonski radijusi ispitivanih katjona teških metala nalaze se u sledećem nizu: Pb^{2+} (120 pm) > Cd^{2+} (95 pm) > Ni^{2+} (69 pm), dok hidratizirani jonski radijusi: Cd^{2+} (426 pm) > Ni^{2+} (404 pm) > Pb^{2+} (401 pm) (Tabela 10.26). Privlačenje molekula vode u koordinativnu sferu jona zavisi od gustine naelektrisanja jona. Manji joni privlače veći broj molekula vode, što dovodi do veće hidratiziranosti jona i njihove pozicioniranosti na većoj udaljenosti od površine

adsorbenta. Na taj način efikasnost adsorpcije se smanjuje [24]. Qi i Aldrich su dokazali opisan fenomen, pokazujući da je hemisorpcija metala koji imaju veće jonske radijuse intenzivnija od jona sa manjim radijusima [279]. Brigatti i saradnici su kroz niz eksperimenata pokazali da se joni sa manjim hidratiranim radijusom bolje adsorbuju, lakše difunduju u mikropore i kanale adsorbenta. Od ispitivanih katjona metala, Ni^{2+} i Pb^{2+} imaju približno iste vrednosti hidratiranih jonskih radijusa, dok Cd^{2+} ima nešto veći. Iz tog razloga može se pretpostaviti da analizirani fenomen nema prevelik uticaj na kapacitet adsorpcije u sistemu difuzionim procesima [280]. Olovo ima najmanji hidratirani radijus i najveću elektronegativnost, tako da je stepen adsorpcije ovog metala i najviši u ispitivanim sistemima. Veličina koja može da ima veliki uticaj na adsorpciju jona metala je apsolutna entalpija hidratacije. Sa smanjenjem veličine jona, vrednost apsolutne entalpije hidratacije se povećava [281]. Prema vrednosti entalpije hidratacije za olovo može se zaključiti da joni olova imaju najbolji pristup površini aktivnog uglja, zatim slede joni kadmijuma i nikla.

Tabela 10.26. Fizičko-hemijske osobine katjona metala

Katjon	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}
Jonski radijus (pm)	120	95	69
Hidratirani jonski radijus (pm)	401	426	404
Entalpija hidratacije (KJ/mol)	-1480	-1806	-2106
Elektronska konfiguracija atoma	$6s^26p^2$	$4d^{10}5s^2$	$3d^84s^2$
Paulingova skala elektronegativnosti elemenata	1,9	1,7	1,8

Kao što se vidi na elektronskim konfiguracijama atoma olova, kadmijuma i nikla prikazanim u Tabeli 10.26, atom olova ima nesparene elektrone u p orbitali šestog energetskeg nivoa, samim tim je paramagnetičan i ima afinitet da bude privučen magnetnim poljem adsorbenta [24]. Sa druge strane, kadmijum i nikl imaju stabilniju elektronsku konfiguraciju bez izraženog potencijala za interakciju sa magnetnim poljem aktivnog uglja [282].

Ovako dobijeni rezultati potvrđuju prethodno postavljenu hipotezu, da je afinitet adsorbenta prema katjonima metala u korelaciji sa ispitivanim fizičko-hemijskim osobinama. Na osnovu dobijenih rezultata, može se zaključiti da veći jonski radijus, veća elektronegativnost i paramagnetične osobine katjona metala intenziviraju stepen adsorpcije iz vodenih rastvora.

Na osnovu prikazanih rezultata očigledno je da postoji veliki broj faktora koji igraju važnu ulogu u procesu adsorpcije, zbog čega rezultati adsorpcionih eksperimenata sa realnim otpadnim vodama važe samo za određene konkretne uslove i ne predstavljaju opšte pravilo [123].

10.3.12 Mehanizam adsorpcije

Jedan od najvećih izazova pri sintetisanju novog adsorpcionog medijuma je utvrđivanje i razumevanje prirode procesa, odnosno mehanizama adsorpcije ispitivanih adsorbata na površini adsorbenta. Kompleksnosti problema, a samim tim i teškom razumevanju celokupnog procesa, doprinosi kako složena struktura aktivnih ugljeva, tako i činjenica da je adsorpcija najčešće rezultat više simultanih mehanizama. Primarno, pri definisanju mehanizma adsorpcije u fokusu analize nalaze se dve fundamentalne problematike: karakteristike adsorbata i struktura i hemizam površine adsorbenta [283]. Karakteristike teških metala razmatrene su u Poglavlju 10.3.11, a struktura i hemizam površine aktivnih ugljeva u Poglavlju 10.2.

U literaturi, za interpretaciju mehanizma adsorpcije katjona metala na aktivnim ugljevima uzimaju se u obzir: fizisorpcija, hemisorpcija, jonska izmena, spoljašnja, intračestična difuzija i adsorpcija unutar mezo- i mikropora [283]. Mehanizmi vezivanja mogu da uključuju uspostavljanje fizičke (elektrostatička interakcija i dejstvo van der Valsovih silama) i/ili hemijske veze (jonska i kovalentna veza).

Fizisorpcija - Ovim mehanizmom dolazi do površinske interakcije pozitivno naelektrisanih jona metala i negativno naelektrisane površine, bez razmene jona ili elektrona. U slučaju aktivnih ugljeva SFO, KFO i VTFO fizisorpcija je jedan od glavnih mehanizma tokom adsorpcije, što dodatno potvrđuje i činjenica da je adsorpcija pH zavisna [284].

Hemisorpcija - Na osnovu dobijenih rezultata, može se zaključiti da proces adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na sva tri ispitivana adsorbenta prati kinetiku pseudo-drugog reda i ima velike koeficijente korelacije a male vrednosti greške za Langmuirov izotermni model. Dobijeni podaci pokazuju da je stadijum koji ograničava brzinu procesa hemisorpcija koja uključuje zajedničko posedovanje ili razmenu elektrona između adsorbenta i adsorbata [89]. Ove zaključke potkrepljuju i FTIR spektri aktivnih ugljeva pre i nakon adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} . Prisustvo reaktivnih funkcionalnih grupa na površini aktivnih ugljeva kao što su valencione vibracije O-H grupe, P=O grupe i P⁺-O- i P-O-P grupe i njihova batohromna i hipsokromna pomeranja na spektrima nakon adsorpcije, ukazuju na učešće funkcionalnih grupa u vezivanju katjona metala kroz razmene ili deljenje elektrona zajedničkom delu prostora. Detaljna analiza učešća funkcionalnih grupa u adsorpciji teških metala je prikazana u Poglavlju 10.2.11.

Jonska izmena je još jedan od mehanizma adsorpcije katjona teških metala iz vodenih rastvora na aktivnom ugljevima SFO, KFO i VTFO. Jonska izmena je reverzibilan proces pri kojem ne dolazi do permanentne promene strukture čvrste faze (aktivnog uglja). To je jedna od najpoznatijih površinskih reakcija i ispitivanjem katjonizmenjivačkog kapaciteta aktivnih ugljeva dobijaju se informacije u kojoj meri jonska izmena učestvuje u procesu adsorpcije.

Koliko jonska izmena igra važnu ulogu u mehanizmu adsorpcije može je ustanoviti određivanjem odnosa između količine vezanih i otpuštenih jona (R), koji se izračunava prema sledećoj relaciji [285]:

$$R = \frac{C_{Me^{z+}}}{\frac{C_{H^+}}{2} + C_{Mg^{2+}} + C_{Ca^{2+}} + \frac{C_{Na^+}}{2} + \frac{C_{K^+}}{2}} \quad (10.1)$$

gdje je: $C_{Me^{z+}}$ koncentracija vezanog jona metala tokom adsorpcije (mmol/g).

Koncentracija jednovalentnih jona u jednačini (10.1) deli se sa dva, jer je za vezivanje jednog dvovalentnog jona metala potrebno da se otpuste dva jednovalentna jona. Ukoliko je vrednost R u jednačini (10.1) jednaka jedinici, jonska izmena je dominantan mehanizam adsorpcije u posmatranom sistemu [286].

Tabela 10.27. Količina Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} i H^+ jona koji su prešli u rastvor nakon adsorpcije katjona metala

Aktivni ugalj	Količina vezanih katjona (mmol/g)	Količina otpuštenih jona (mmol/g)					R
		H ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	
SFO	1,051	0,126	0,001478	0,00266	0,00016	0,00199	15,64
KFO	1,056	0,551	0,001913	0,00655	0,00025	0,01083	3,63
VTFO	1,022	0,502	0,001652	0,00507	0,00058	0,00274	3,97

Dobijeni rezultati ispitivanja katjonizmenjivačkog kapaciteta za SFO, KFO i VTFO predstavljeni su u Tabeli 10.27. Kod svih sintetisanih aktivnih ugljeva, sa površine adsorbenta

u najvećoj meri se otpuštaju joni vodonika i kalijuma, dok se joni magnezijuma izmenjuju u najmanjoj meri. Prema izmerenoj koncentraciji izmenjivih katjona kod SFO i VTFO dobijen je sledeći redosled izmenljivosti i dostupnosti: $H^+ > K^+ > Ca^{2+} > Na^+ > Mg^{2+}$, dok je kod aktivnog uglja KFO redosled neznato drugačiji: $H^+ > Ca^{2+} > K^+ > Na^+ > Mg^{2+}$. Potrebno je naglasiti da visoke koncentracije vodonikovih jona u rastvorima posle kontakta sa adsorbentima mogu biti posledica rezidualnih količina fosforne kiseline, zaostalih nakon termohemijske aktivacije, uprkos višestrukum ispiranju destilovanom vodom. Otpuštanje veće količine H^+ jona ukazuje na kovalentno vezivanje jona teških metala za aktivni ugalj, dok otpuštanje veće količine Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} ukazuje na vezivanje jona teških metala jonskom vezom. Iz Tabele 10.27 može se videti da je kovalentno vezivanje kod adsorpcije jona teških metala dominantno u odnosu na formiranje jonske veze. Izračunate vrednosti R parametra potvrđuju da jonska izmena ne može biti dominantan mehanizam adsorpcije katjona teških metala na SFO, KFO i VTFO.

10.3.13 Studija desorpcije, ponovne upotrebe i odlaganja

Sa aspekta komercijalne upotrebe, utvrđivanja mobilnosti teških metala iz adsorbenta i sprečavanja potencijalnog zagađenja životne sredine adsorbentima opterećenim teškim metalima, desorpcija i regeneracija SFO, KFO i VTFO je od izuzetnog značaja [287]. Uprkos značaju, desorpcija je kao proces, daleko manje istražena i zastupljena u literaturi u odnosu na proces adsorpcije. U praksi je uobičajno da se aktivni ugalj odbacuje kada njegova regeneracija postane neisplativa. Tehnologije tretmana otpadnih voda komercijalnim aktivnim ugljevima podrazumevaju velike kapitalne investicije i visoke operativne troškove, kako u šaržnim reaktorima, tako i u protočnim sistemima (adsorberima). Regeneracija zasićenih adsorbenata predstavlja najkompleksniji stadijum tehnološkog procesa, kako sa tehničkog, tako i sa ekonomskog stanovišta. To podrazumeva približno 75% ukupnih operativnih troškova u kontinualnim protočnim sistemima. U industrijskim uslovima, tehnologija regeneracije bazirana je na termalnom tretmanu gde se aktivni ugljevi tretiraju na temperaturama od 800 °C u blago oksidacionim ili inertnim uslovima. Proces je dugotrajan i energetski zahtevan, često poznat i kao reaktivacija.

Sa druge strane, teški metali se efikasno mogu desorbovati sa zasićenih aktivnih ugljeva hemijskom regeneracijom razblaženim kiselinama (npr. HCl, HNO₃ i H₂SO₄). Kako bi proces hemijske regeneracije i ponovne upotrebe aktivnog uglja bio ekonomičan, u obzir se mora uzeti vrsta i količina sredstva potrebnog za regeneraciju, ali i vreme potrebno za odvijanje samog procesa. Efikasan regeneracioni agens potpuno desorbuje metale bez oštećenja adsorbenta, nema negativnih efekata na životnu sredinu, a posle desorpcije generiše koncentrovani rastvor metala iz kog je moguće ekstrahovati metale primenom elektrohemijskih ili drugih konvencionalnih tehnika [288].

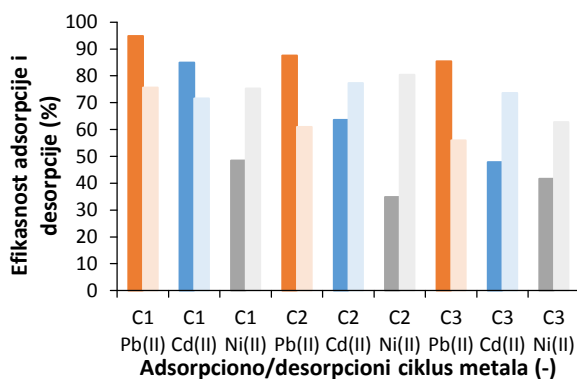
Usled velike potrošnje kiselina i generisanja kiselih rastvora opterećenih teškim metalima, hemijska regeneracija adsorbenata do sada nema široku primenu u praksi. Sa druge strane, određene kiseline (npr. HCl) sa velikom efikasnošću desorboju metale sa površine aktivnih ugljeva, istovremeno aktivirajući poroznu površinu i povećavajući adsorpcioni kapacitet regenerisanih adsorbenata [289]. Povećanje kapaciteta regeneracijom razblaženim kiselim rastvorima postiže se protonovanjem površine aktivnog uglja, što omogućuje jonsku izmenu protona vodonika sa jonima teških metala u sledećem procesu adsorpcije.

U cilju ispitivanja regeneracionih kapaciteta sintetisanih aktivnih ugljeva, kao desorpcioni agens je korišćena razblažena fosforna kiselina nastala tokom pranja aktivnog uglja nakon termohemijske aktivacije. Aktivni ugalj je, po završetku aktivacije fosfornom kiselinom, od zaostale kiseline ispiran destilovanom vodom sve dok se pH vrednost filtrata nije povećala iznad 4. U postupku su generisane značajne količine razblaženog rastvora fosforne kiseline koje su kasnije recirkulisane u proces, sa ciljem regeneracije medijuma. Recirkulacija i

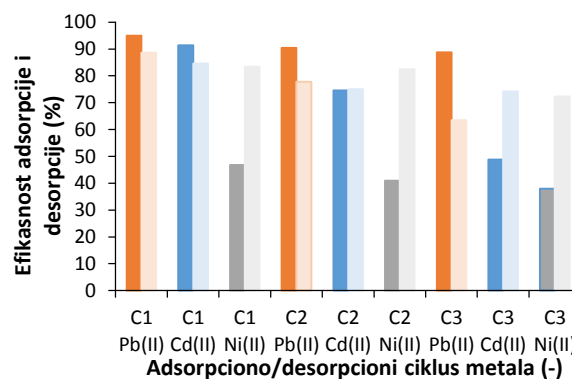
naknadna upotreba otpadnog toka, pri proizvodnji alternativnog adsorpcionog medijuma, od vitalnog je značaja kako sa aspekta minimizacije operativnih troškova, tako i prema kriterijumima za dobijanje proizvoda sa minimalnom emisijom tokom proizvodnog procesa (kriterijumi zelenih tehnologija). Desorbovani metali se iz kiselih rastvora mogu odvojiti u čistom obliku elektrolizom ili hemijskom precipitacijom ako izdvajanje čistih metala nije od značaja. Osim kiselina, u literaturi se mogu naći i podaci o desorpciji teških metala pomoću baza i EDTA, ali su ovakvi procesi daleko manje efikasni [290].

Potencijal ponovnog korišćenja aktivnih ugljeva može se proceniti na osnovu stepena desorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} jona nakon tretmana i efikasnosti regenerisanog aktivnog uglja. Uzorci SFO, KFO i VTFO (3,0 g/l) separatno su bili izloženi dejstvu rastvora Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} ukupne koncentracije 300 mg/l na temperaturi od $22,0 \pm 1$ °C, pH 6, u toku 30 min. Nakon tretmana izvršen je desorpcioni eksperiment razblaženom H_3PO_4 . Posle pranja i sušenja aktivni ugljevi su upotrebljeni kao regenerisani adsorbenti u još tri sukcesivna adsorpciono-desorpciona ciklusa.

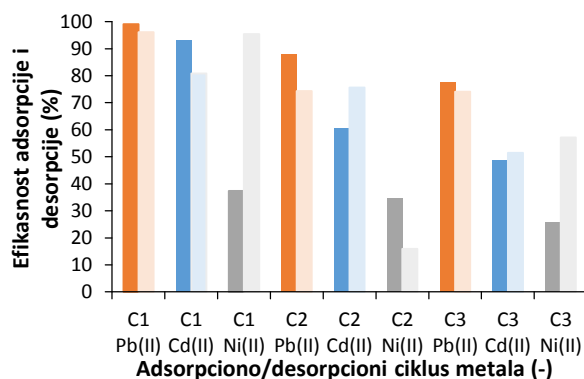
Rezultati studije desorpcije (Slike 10.86 - 10.88) pokazuju da je nakon tri adsorpciono-desorpciona ciklusa postignuta efikasnost desorpcije iznad 50% u slučaju sva tri ispitivana metala na SFO, KFO i VTFO. Rezultati ukazuju na izraženu reverzibilnost ispitivanog procesa adsorpcije, kao i na promenu efikasnosti tokom tri realizovana ciklusa. Za Pb^{2+} i Ni^{2+} fluktuacija efikasnosti adsorpcije nije toliko izražena kao kod Cd^{2+} gde dolazi do nešto veće redukcije efikasnosti. Prosečno smanjenje adsorpcionih kapaciteta na SFO i KFO za katjone Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} nakon tri ciklusa iznosi 10%, 40% i 5%, respektivno. Za VTFO su dobijene najmanje efikasnosti u toku adsorpciono-desorpcionih ciklusa.



Slika 10.86. Efikasnost adsorpcije i desorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SFO po ciklusima (C1, C2 i C3)



Slika 10.87. Efikasnost adsorpcije i desorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na KFO po ciklusima (C1, C2 i C3)



Slika 10.88. Efikasnost adsorpcije i desorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na VTFO po ciklusima (C1, C2 i C3)

Moguće objašnjenje uočenog fenomena jesu vrednosti entalpije, Gibsove slobodne energije i rezultati ravnotežno-kinetičke studije koji ukazuju da je na ovom medijumu hemisorpcija dominantan mehanizam. S obzirom na to da je hemisorpcija delimično ireverzibilan proces, određen broj aktivnih centara posle svake separacije ostaje trajno zauzet katjonima metala što proporcionalno smanjuje adsorpcioni kapacitet površine u svakom sledećem ciklusu. Veća efikasnost desorpcije u trećem adsorpciono/desorpcionom ciklusu ukazuje na to da su se u prethodnim ciklusima katjoni teških metala vezali za mesta sa kojih se teško desorbuju, tako da u trećem ciklusu učestvuju samo aktivna mesta sa lako raskidivim vezama.

Nakon poslednjeg rentabilnog adsorpciono-desorpcionog ciklusa aktivni ugalj, opterećen teškim metalima, potrebno je odložiti na odgovarajući način. Dok se u praksi i nauci mogućnost ponovne upotrebe adsorbenata često razmatra i primenjuje, rešenja problema odlaganja su vrlo malo zastupljena. U praksi se zasićeni aktivni ugljevi uglavnom odlažu na deponije (ekonomski isplativije rešenje) ili podvrgavaju procesu insineracije (spaljivanja).

Ukoliko je adsorpcija različitih vrsta polutanata izrazito reverzibilna, netretiran zasićen aktivni ugalj odložen na deponiju predstavlja ozbiljan ekološki problem. Aktivni ugalj zasićen katjonima teških metala klasifikovan je kao opasan otpad i odlaganje je neophodno sprovesti u skladu sa važećim propisima. Procedura propisuje prethodnu stabilizaciju i odlaganje na posebno opremljene deponije. Spaljivanje zasićenih aktivnih ugljeva zahteva veliki utrošak energije i posebnu opremu, pri čemu se tokom sagorevanja emituju velike količine otpadnih gasova koji, pored ugljendioksida i vodene pare, mogu sadržati male količine azotnih i sumpornih oksida, ali i drugih organskih polutanata. Sa druge strane, spaljivanjem se u velikoj meri redukuje zapremina krajnjeg otpada čime se smanjuju troškovi odlaganja. Nakon spaljivanja postoji mogućnost solidifikacije dobijenog pepela, pri čemu se ona mora izvesti na način koji će obezbediti da se katjoni metala ne izdvajaju iz formiranog solidifikata.

10.4 Cost-benefit analiza dobijenih aktivnih ugljeva

Od troškova proizvodnje alternativnog aktivnog uglja u velikoj meri zavisi njegova konkurentnost na tržištu i uspešna primenjivost u različitim tretmanima obrade otpadnih tokova. Sa ciljem, urađena je analiza troškova proizvodnje alternativnih adsorpcionih medijuma čiji su prekursori za proizvodnju bile koštice šljive, kajsije i višnje/trešnje. U Srbiji, koštice voća spadaju u grupu otpadnih nusproizvoda voćarstva i industrije sokova/alkohola koji nemaju tržišnu cenu. Ipak, treba naglasiti da je unutrašnji deo koštice kajsije (jezgro) jestivo i sve više se koristi u domenu „zdrave ishrane“. Trenutno, ovaj vid upotrebe nema ekonomski značaj za proizvodnju aktivnog uglja KFO, s obzirom na to da se termohemijska aktivacija vrši zajedno sa jezgrom ili razdvajanje koštice od jezgra finansira potrošač proizvoda (u ovom slučaju jezgra), a ne korisnik otpadne biomase. Troškovi pripreme aktivnih ugljeva imaju najveći uticaj na konačnu cenu proizvoda kao i samog tretmana otpadnih voda u koji se implementiraju. U literaturi je veoma teško pronaći *cost benefit* analizu nekog novog *low-cost* adsorbenta.

Na osnovu sezonske količine generisanih lignoceluloznih otpadnih materijala i prinosa procesa proizvodnje urađen je proračun potencijalne godišnje produkcije alternativnih aktivnih ugljeva u Srbiji. Rezultati su prikazani u Tabeli 10.28.

Tabela 10.28. Potencijalna godišnja proizvodnja aktivnih ugljeva u Srbiji

Voće	Godišnja proizvodnja voća u Srbiji (t)	Maseni udeo koštice (%)	Količina otpadnog materijala (t)	Prinos proizvodnog procesa (%)	Moguća godišnja proizvodnja aktivnih ugljeva u Srbiji (t)	Ukupna moguća godišnja proizvodnja (t)
Šljiva	600 000	20	120 000	76,5	91 800	115 144
Kajsija	40 000	20	8 000	75,3	6 024	
Višnja/trešnja	140 000	17	23 800	72,8	17 320	

Na troškove proizvodnje aktivnih ugljeva utiču tri osnovna faktora: prikupljanje sirovog materijala, priprema aktivnog uglja i mogućnost ponovne upotrebe [218]. U zavisnosti od ukupnih troškova proizvodnje i performansi dobijenog separacionog medijuma, njegova atraktivnost na tržištu biće različita. Uzimajući u obzir relevantne ekonomske parametare procesa proizvodnje izvršena je procena troškova proizvodnje 1 t SFO, KFO i VTFO izraženih u RSD i USD.

Za ekonomsku analizu proizvodnje sintetisanih alternativnih aktivnih ugljeva u R. Srbiji, kao ključni parametri koji diktiraju ukupne troškove uzeti su:

- Cena sirovine** ($C_{sirovine}$), koja iznosi **0,00 RSD** jer koštice voća trenutno predstavljaju biološki otpad i nemaju cenu na tržištu
- Cena sakupljanja i transporta** (C_{st}), koja iznosi **0,00 RSD**, iz razloga što se ovaj faktor teško može realno proceniti, te se uzima u obzir kroz povećanje konačne cene za 10 %.
- Cena pranja sirovine** (C_{spranj}), prekursori se peru sa tehničkom vodom (C_{TV} i V_{TV}) pre drobljenja i sušenja na prirodnim uslovima. Cena iznosi **900 RSD**.

$$C_{spranj} = C_{TV} \cdot V_{TV} = \frac{90RSD}{m^3} \cdot 10m^3 = 900RSD$$

Tabela 10.29. Podaci koji su potrebni za izračunavanje cene usitnjavanja sirovine

Parametri	Prinos u toku aktivacije (%)	Masa sirovine (t)	Kapacitet drobilice (t/h) ^a	Potrebno vreme (h)
	75	1,3	1	1,4

^a Karakteristike drobilice su preduzete iz kataloga Tehnomag NS d. o. o. Novi Sad.

- Cena drobljenja sirovine** (C_{sdrob}), koja iznosi **46,2 RSD**, i računa se na osnovu tržišne cene električne energije ($C_{el.energije}$ 15 RSD/kWh), snage industrijske drobilice ($P_{drobilice} = 2,2$ kW/h), kapaciteta drobilice ($P_{drobilice} = 1000$ kg/h) i vremena koje je neophodno za usitnjavanje minimalne količine prekursora potrebnog za sintezu 1 t aktivnog uglja (Tabela 10.29) ($t_{drobljenja}$ približno iznosi 1,4 h).

Cena drobljenja se izračunava na osnovu izraza:

$$C_{drob} = C_{el.energije} \cdot P_{drobilice} \cdot t_{drobljenja}$$

$$C_{drob(H_3PO_4)} = \frac{15RSD}{kWh} \cdot 2,2kW \cdot 1,4h = 46,2 RSD$$

- Cena aktivacionog agensa** ($C_{50\%H_3PO_4}$), koja iznosi **58500 RSD** i računa se na osnovu komercijalne cene kiseline i destilovane vode potrebnih za pripremu rastvora odgovarajućih koncentracija. Cena fosforne kiseline ($C_{H_3PO_4}$) iznosi 64000 RSD/m³, tehničke vode 90 RSD/m³ (izvor „JKP VODOVOD I KANALIZACIJA NOVI SAD“) i destilovane vode ($C_{destilovane}$) 150 RSD. Za 1 tonu aktivnog uglja potrebno je impregnirati 1,3 t sirovine sa 2,6 m³ 50 % fosforne kiseline. Za dobijanje 2,6 m³ 50 %

fosforne kiseline, potrebno je razblažiti 0,91 m³ koncentrovane kiseline sa 1,69 m³ destilovane vode (Tabela 10.30).

Tabela 10.30. Potrošnja aktivacionog agensa i vode za pripremu 1 t aktivnog uglja

Količina aktivnog uglja (t)	Zapremina impregnacionog sredstva (m ³)	Zapremina fosforne kiseline (m ³)	Zapremina vode (m ³)	Cena fosforne kiseline (RSD/m ³)	Cena destilovane vode (RSD/m ³)
1	2,6	0,91	1,69	64000	150

Cena aktivacionog agensa se izračunava na osnovu izraza:

$$C_{50\%H_3PO_4} = V_{destilovane} \cdot C_{destilovane} + V_{H_3PO_4} \cdot C_{H_3PO_4}$$

$$= 1,69 \text{ m}^3 \cdot 150 \frac{\text{RSD}}{\text{m}^3} + 0,91 \text{ m}^3 \cdot 64000 \frac{\text{RSD}}{\text{m}^3} = 58500 \text{ RSD}$$

- f) **Cena termohemijske aktivacije** ($C_{karbonizacije}$), koja iznosi **111 RSD** i izračunava se na osnovu komercijalne cene električne energije ($C_{el.energije}$ 15 RSD/kWh), snage peći za žarenje (proizvođač VIMS: $P_{peći}$ za žarenje = 3,7 kW), kapaciteta peći ($P_{peći} = 5 \text{ m}^3$) i vremena žarenja ($t_{žarenja} = 2 \text{ h}$). U Tabeli 10.31 prikazani su podaci potrebni za proračun cene karbonizacije.

Tabela 10.31. Potrebni podaci za izračunavanje cene karbonizacije.

Količina aktivnog uglja (t)	Zapremina sirovine (m ³)	Zapremina impregnacionog agensa (m ³)	Potrebno vreme (h)
1	2,4	2,6	2

$$C_{karbonizacije} = C_{el.energije} \cdot P_{peći} \cdot t_{žarenja}$$

$$C_{karbonizacije} = 15 \frac{\text{RSD}}{\text{kWh}} \cdot 3,7 \text{ kW} \cdot 2 \text{ h} = 111 \text{ RSD}$$

- g) **Cena regeneracije** ($C_{regeneracija}$), koja iznosi **1500 RSD** i izračunava se na osnovu cene destilovane vode ($C_{destilovane}$ 150 RSD/m³) i minimalne zapremine vode koja je nepohodna za regeneraciju 1 t aktivnog uglja. Potrebna količina destilovane vode za jednu tonu aktivnog uglja iznosi 10 m³.

$$C_{regeneracije} = C_{destilovane} \cdot V_{destilovane}$$

$$C_{regeneracije} = 150 \text{ RSD/m}^3 \cdot 10 \text{ m}^3 = 1500 \text{ RSD}$$

- h) **Cena sušenja** ($C_{sušenja}$), koja iznosi **690 RSD** i izračunava se na isti način kao cena usitnjavanja i karbonizacije. Sušenje traje 2 h, dok snaga sušnice iznosi 23 kW ($P_{sušnice}$).

$$C_{sušenja} = C_{el.energije} \cdot P_{sušnice} \cdot t_{sušenja}$$

$$C_{karbonizacije(HCl)} = 15 \frac{\text{RSD}}{\text{kWh}} \cdot 23 \text{ kW} \cdot 2 \text{ h} = 690 \text{ RSD}$$

Sabiranjem izračunatih troškova dobija se ukupna cena proizvodnje 1 t aktivnog uglja:

$$C_{PAH} = (0 + 0 + 900 + 46,2 + 58500 + 111 + 1500 + 690) \text{ RSD} = 61747 \text{ RSD}$$

U kalkulaciju je neophodno uključiti prirast cene od 10 % vezan za troškove transporta i sakupljanje prekursora, kao i 10 % za nepredviđene troškove:

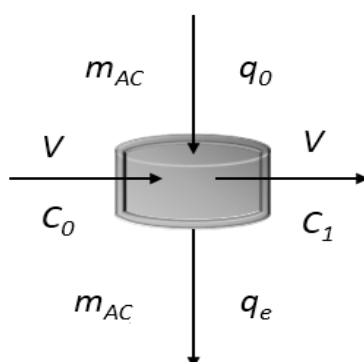
$$C_{PAH} = (61747 + 12350) \text{ RSD} = 74096 \text{ RSD} = 642 \text{ USD}$$

Na osnovu proračuna može se zaključiti da cena industrijskog proizvodnog procesa sinteze jedne tone alternativnog aktivnog uglja iznosi 642 USD. Na svetskom tržištu troškovi proizvodnje komercijalnih aktivnih ugljeva znatno variraju, i kreću se u opsegu od 700 do 5000

USD po toni, u zavisnosti od kvaliteta [291,292]. Komercijalni aktivni ugljevi nižih cena (od 700 do 2500 USD) sa jonima teških metala imaju sporije interakcije i slabije adsorpcione učinke, kao i generalno manju mehaničku čvrstoću, tehnološku procesibilnost i prilagodljivost od SFO, KFO i VTFO. Prikazan proračun troškova proizvodnje SFO, KFO i VTFO daje aproksimativne podatke i može imati određena nepredviđena odstupanja, ali se sa sigurnošću može tvrditi da se cena ni u nešto izmenjenom scenariju ne može drastično menjati. Prikazanoj ekonomskoj analizi troškova proizvodnje potrebno je dodati i benefit u oblasti zaštite životne sredine koji svojom upotrebom donose sintetisani aktivni ugljevi.

10.5 Modeliranje i *scale up* procesa adsorpcije za tretman otpadnih voda u kontaktnim reaktorima

Projektovanje kontaktnih reaktora predstavlja inženjersku disciplinu koja se bavi primenom adsorpcionih fenomena materijala u industrijske svrhe i čiji je cilj uspešno projektovanje i rad kontaktnog reaktora.



Slika 10.89. Šematski prikaz jednostepenog kontaktnog reaktora za praškaste aktivne ugljeve

Pri projektovanju procesa adsorpcije za tretman otpadnih voda sa praškastim aktivnim ugljevima potrebno je odrediti adsorpcioni kapaciteti primenjenih aktivnih ugljeva i značajne parametre adsorpcije na laboratorijskom pilot postrojenju, pomoću različitih ravnotežnih i kinetičnih modela. U praksi se najčešće koriste parametri Langmirove i Frojndlihove adsorpcione izoterme [228,293]. Osnovni zadatak pri projektovanju procesa adsorpcije u kontaktnim reaktorima je određivanje količine aktivnog uglja potrebne za uklanjanje definisane količine zagađujućih materija. Šematski prikaz protočnog kontaktnog reaktora za praškaste aktivne ugljeve prikazan je na Slici 10.89.

Potrebna količina aktivnog uglja (u kg) po jedinici zapremine (m^3) računa se na sledeći način:

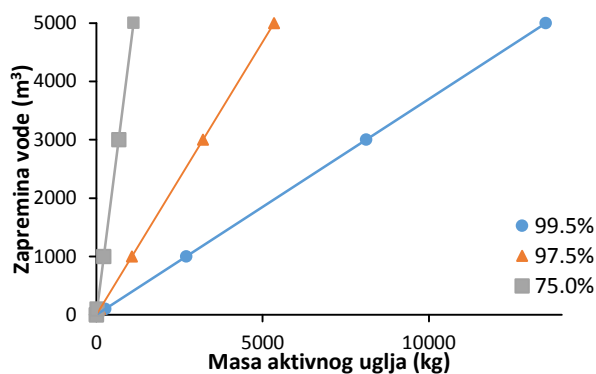
$$\text{potrebna količina} = \frac{m}{V} = \frac{(C_0 - C_e)}{q_e} = \frac{(C_0 - C_e)}{K_f C_e^{\frac{1}{n}}} \quad (10.2)$$

Gde je V (m^3) zapremina otpadne vode koje se tretira, C_0 i C_e (mg/l) su početne i rezidualne koncentracije metalnih jona u toku adsorpcije, m (g) je količina aktivnog uglja koja se koristi u tretmanu, K_f i $1/n$ su Frojndlihove konstate.

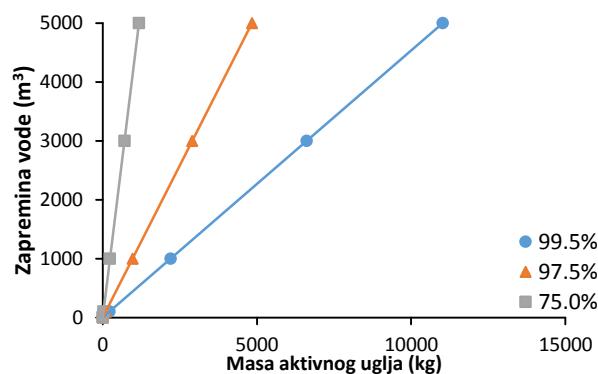
Potrebni podaci za projektovanje kontaktnog reaktora nalaze se u Tabeli 10.32.

Tabela 10.32. Konstante Frojndlihove izoterme i početna koncentracija metala u reaktoru

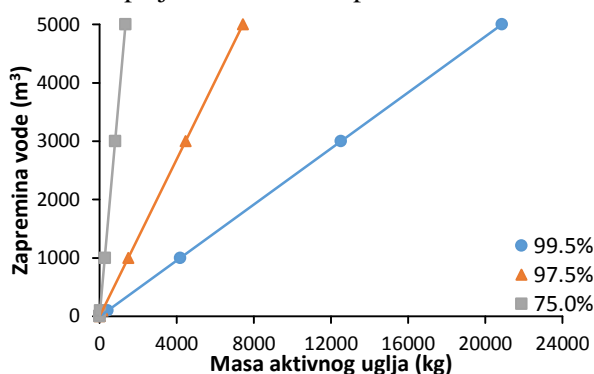
Aktivni ugalj	K_f (l/g)	$1/n$	C_0 (mg/l)
SFO	9,879	0,564	2
KFO	9,023	0,500	2
VTFO	8,607	0,628	2



Slika 10.90. Uticaj mase aktivnog uglja i zapremine vode na efikasnost adsorpcije za SFO



Slika 10.91 Uticaj mase aktivnog uglja i zapremine vode na efikasnost adsorpcije za KFO



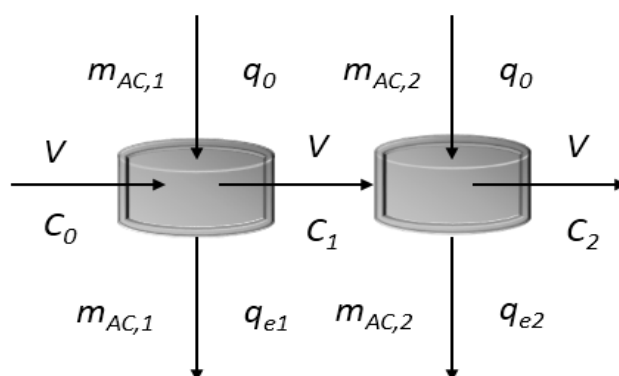
Slika 10.92. Uticaj mase aktivnog uglja i zapremine vode na efikasnost adsorpcije za VTFO

Očitavanjem prikazanih dijagrama (Slike 10.90, 10.91 i 10.92) može se odrediti doza aktivnog uglja na utvrđenim optimalnim uslovima, za početne koncentracije teških metala od 2 mg/l u otpadnim vodama.

Prikazan princip preliminarnog projektovanja, može se primeniti i na protočne kontaktne reaktore. Ako se uzme da je uobičajeni protok na postrojenju za tretman otpadne vode 4 m³/min, prikazanim pristupom, može se izračunati potrošnja SFO, KFO i VTFO na dnevnom, mesečnom ili godišnjem nivou. Ukoliko na postrojenje dolazi otpadna voda sa početnom koncentracijom jona teških metala od 2 mg/l i zahtevana efikasnost prečišćavanja je 75 %, sa predviđenim protokom vode od 5000 m³/dan, potrebna količina aktivnog uglja biće oko 1000 kg/dan za SFO, KFO i VTFO.

Na osnovu grafika može se zaključiti da u praktičnoj primeni SFO i KFO imaju približne kapacitete, kao i da odnosi masa adsorbenta/zapremina vode u sistemima imaju slične trendove. VTFO zbog nižih Frojdliovih konstanti ima veću potrošnju, ali tendencija rasta količine aktivnog uglja sa povećanjem zapremine i protoka otpadne vode je slična kao kod SFO i KFO.

Ako se potrošnja aktivnih ugljeva na dnevnom ili godišnjem nivou pomnoži sa troškovima procesa proizvodnje iz Poglavlja 10.3.14. dobija se koliki su ukupni troškovi tretmana otpadne vode adsorpcijom na jednom postrojenju. Potrebno je, pri kalkulaciji, uzeti u obzir da se aktivni ugljevi mogu i regenerisati najmanje 3 puta, tako da se konačni troškovi tretmana dodatno redukuju.

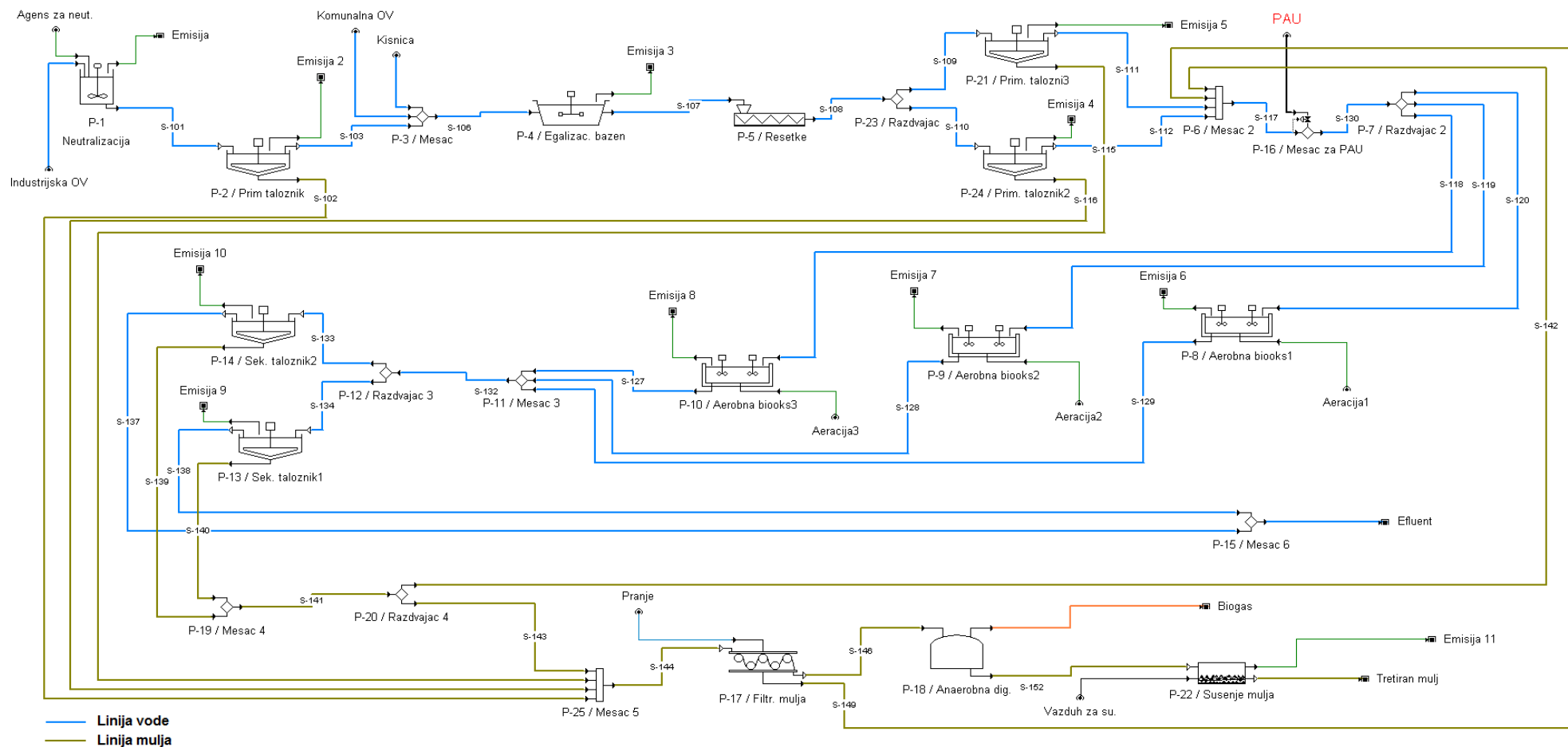


Slika 10.93. Šematski prikaz dvostepenog kontaktnog reaktora za praškaste aktivne ugljeve

Na postrojenju za prečišćavanje otpadnih voda troškovi potrošnje aktivnih ugljeva dodatno se mogu redukovati povećanjem broja reaktora u nizu. Šema dvostepenog reaktora je prikazana na Slici 10.92. Sa druge strane, povećanje broja reaktora povećava investicione troškove. Najbolje rešenje zahteva optimizaciju investicionih i operativnih parametara u cilju realnog sagledavanja mogućnosti primene praškastih aktivnih ugljeva na postrojenju za tretman vode.

Primenom programskog paketa SuperPro Designer isprojektovan je predlog postrojenja za tretman mešovutih otpadnih voda grada Novog Sada. SupePro Designer je program pogodan za modelovanje postrojenja i optimizaciju integrisanih procesa u širokom spektru industrija (farmaceutskoj, hemijskoj, rudarskoj, mikroelektronici, tretmanu otpadnih voda, proizvodnje vode za piće, kontrole zagađenja vazduha i drugim). Ulazni parametri potrebni za projektovanje postrojenja preuzeti su iz Generalnog projekta i studije opravdanosti za centralni prečištač grada Novog Sada koje je izradila konsultantska grupa „COWI“ uz nadzor Uprave grada Novog Sada i JKP „Vodovod i kanalizacija“ [294]. Predlog postrojenja uključuje i mogućnost primene alternativnih aktivnih ugljeva u slučaju pojave toksičnih polutanata u vodi kao posledice akcidentnog (havarijskog) zagađenja vode. Na Slici 10.94 se vidi da se doziranje aktivnog uglja vrši pre bioloških reaktora, po potrebi. Tehnologija podrazumeva dodavanje praškastih aktivnih ugljeva u bazene sa aktivnim muljem. U ovim hibridnim procesima, aktivni ugalj povećava efikasnost uklanjanja tako što adsorbuje supstance koje nisu biorazgradive ili inhibiraju biološke procese u reaktorima. Iskorišćeni adsorbent se izdvaja u sekundarnim taložnicima. Postojeću infrastrukturu potrebno je nadograditi dodavanjem uređaja za pripremu i doziranje aktivnog uglja u prahu (koji se u vodu retko dodaje u prahu, obično kao gusta vodena suspenzija). Ulazni protok otpadne vode je 87285 m³/dan (podatak iz 2015. godine). Na osnovu protoka mešovutih otpadnih voda i proračunate potrošnje aktivnih ugljeva, pri različitom stepenu efikasnosti uklanjanja polutanata, dobijene su sledeće dimenzije uređaja za primenu alternativnih aktivnih ugljeva:

- biološki reaktori: zapremina 7500 m³, dužina 77 m i širina 31 m
- sekundarni taložnici: površina 2400 m², zapremina 7250 m³, prečnik 55 m



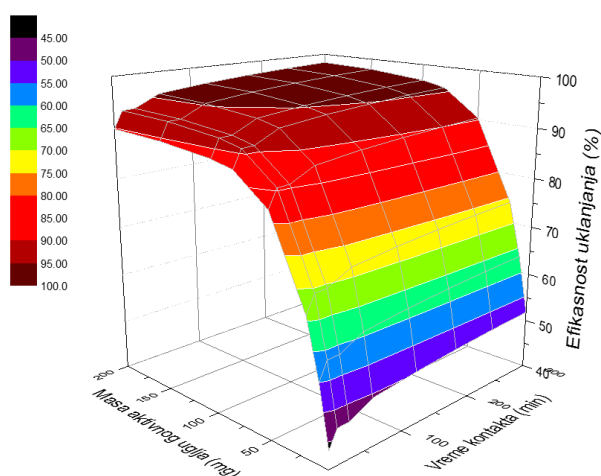
Slika 10.94. Šematski prikaz predloga postrojenja za prečiščavanja mešovitih odpadnih voda grada Novog Sada

10.6 Preliminarni rezultati primene sintetisanih aktivnih ugljeva za separaciju prioriternih, prioritno hazardnih i emergentnih supstanci i radionuklida

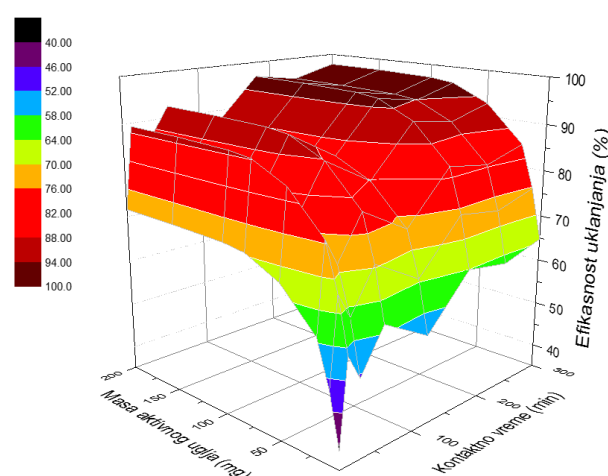
Dizajniranje alternativnih postupaka za redukciju rezidualnih nivoa prioriternih, prioritno hazardnih i emergentnih supstanci u otpadnim vodama nalazi se u fokusu savremenih istraživanja. Iz tog razloga, nakon kompletne studije adsorpcionih potencijala sintetisanih praškastih aktivnih ugljeva SFO, KFO i VTFO pri separaciji neorganskih polutanata iz vodene sredine, testirani su afiniteti medijuma prema određenim organskim mikropolutantima. S obzirom na savremene naučne trendove i kompleksan sastav idustrijskih i komunalnih otpadnih voda, realizovani preliminarni eksperimenti predstavljaju važan segment u kreiranju pravaca daljih istraživanja na ovim materijalima. Za aktivni ugalj VTFO ispitana je efikasnost separacije 6 jedinjenja iz grupe farmaceutika, dok su KFO i SFO testirani pri separaciji hlorofenola iz vodenih rastvora.

Primena aktivnog uglja VTFO za separaciju farmaceutskih komponenti

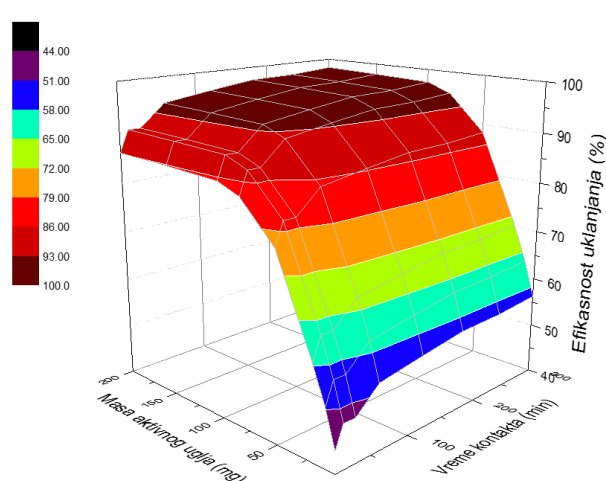
Kako bi se utvrdio afinitet *low-cost* adsorbenta VTFO prema reziduama farmaceutika prisutnih u akvatičnom sistemu, ispitani su interaktivni efekti varijacije procesnih parametara: mase aktivnog uglja i vremena kontakta. Zaključci su izvedeni na osnovu stepena efikasnosti separacije sulfametoksazola (SMX), karbamazepina (CBZ), ketoprofena (KP), naproksena (NPX), diklofenaka (DCF) i ibuprofena (IBP). Rezultati dobijeni u okviru preliminarnih eksperimenata grafički su prikazani na Slikama od 10.95 do 10.100.



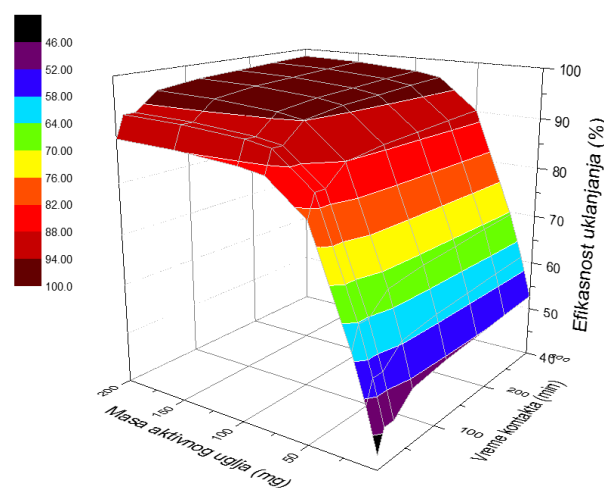
Slika 10.95. Uticaj mase aktivnog uglja i kontaktnog vremena na efikasnost uklanjanja SMX



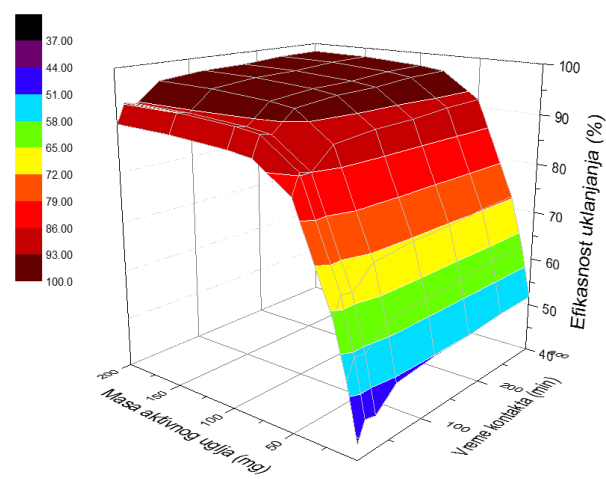
Slika 10.96. Uticaj mase aktivnog uglja i kontaktnog vremena na efikasnost uklanjanja CBZ



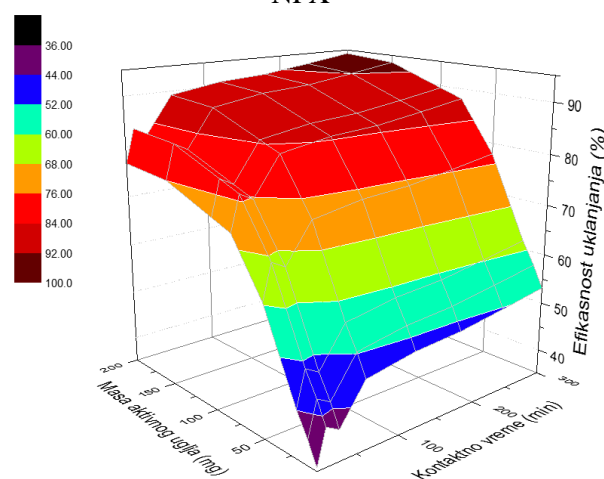
Slika 10.97. Uticaj mase aktivnog uglja i kontaktnog vremena na efikasnost uklanjanja KP



Slika 10.98. Uticaj mase aktivnog uglja i kontaktnog vremena na efikasnost uklanjanja NPX



Slika 10.99. Uticaj mase aktivnog uglja i kontaktnog vremena na efikasnost uklanjanja DCF

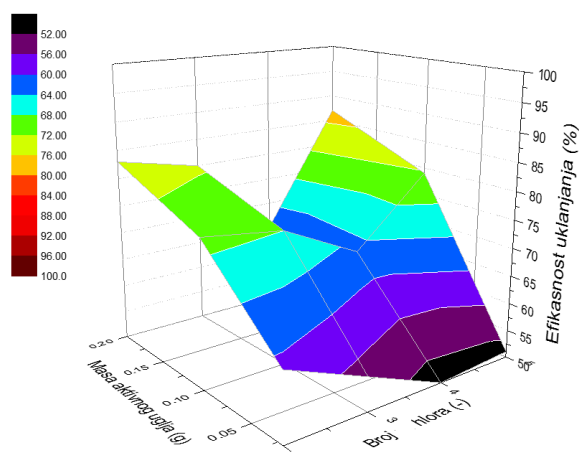


Slika 10.100. Uticaj mase aktivnog uglja i kontaktnog vremena na efikasnost uklanjanja IBP

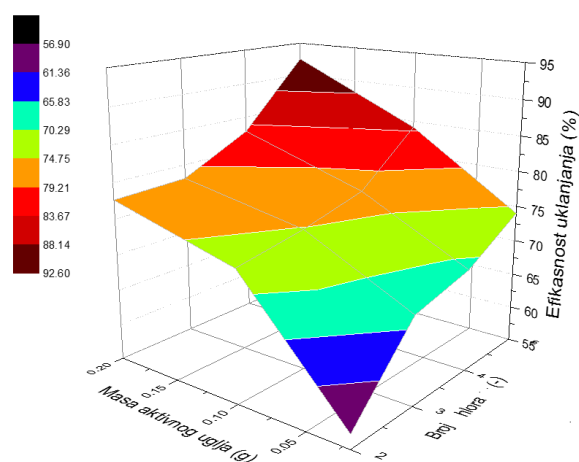
Rezultati eksperimenata su pokazali da sintetisani aktivni uglj ima izražen adsorpcioni potencijal ka ispitanim farmaceuticima. Kao što je i očekivano, utvrđena je jaka korelaciona zavisnost između mase adsorbenta, vremena kontakta i efikasnosti separacije mikropolutanata, ali i jak međusobni uticaj variranih procesnih parametara. Pod ranije utvrđenim optimalnim uslovima, maksimalna efikasnost separisanog SMX iz vodenog rastvora u sistemu sa VTFO iznosila je 98,11% za CBZ 97,57%, za KP 98,09%, za NPX 98,47%, za DCF 98,26% i za IBP 94,22%. Porast mase aktivnog uglja u sistemu, uz simultano povećanje kontaktnog vremena, rezultiralo je boljim uklanjanjem svih farmaceutika iz rastvora.

Primena aktivnih ugljeva SFO i KFO za separaciju hlorofenola

Kako bi se utvrdili afiniteti *low-cost* adsorbentata SFO i KFO prema reziduama hlofenola prisutnih u akvatičnom sistemu, ispitani su interaktivni efekti promene mase aktivnog uglja i broja atoma hlora u molekulu analita. Zaključci su izvedeni na osnovu stepena efikasnosti separacije 2,4–dihlorofenola, 2,4,6–trihlorofenola, 2,3,4,6–tetrahlorofenola i pentahlorofenola. Rezultati dobijeni u okviru preliminarnih eksperimenata grafički su prikazani na Slikama 10.101 i 10.102.



Slika 10.101. Uticaj mase aktivnog uglja i broja atoma hlora na efikasnost uklanjanja hlorofenola na KFO



Slika 10.102. Uticaj mase aktivnog uglja i broja atoma hlora na efikasnost uklanjanja hlorofenola na SFO

Sa porastom broja atoma hlora u molekulu hlorofenola stepen efikasnosti separacije polutanata je rastao kod oba ispitana aktivna uglja. Isti efekat zapažen je i sa povećanjem mase adsorpcionog medijuma, sa malim odstupanjem kod KFO u slučaju trihlorofenola i tetrahlorofenola. Sa povećanjem broja atoma hlora na fenolnim prstenovima raste broj funkcionalnih grupa adsorbata koje stoje na raspolaganju za interakciju sa adsorbentom i to je jedan od ključnih razloga registrovanog porasta efikasnosti separacije. Veća količina aktivnog uglja intenzivira uočen trend, povećavajući broj dostupnih aktivnih centara. Maksimalna redukcija koncentracionih nivoa hlorofenola postignuta je kod pentahlorofenola u oba analizirana sistema. Pod optimalnim uslovima, na KFO je dostignuta efikasnost separacije od 87,00% a na SFO 92,52%. U poređenju sa rezultatima adsorpcije farmaceutika na VTFO, dobijene su nešto niže vrednosti adsorpcionih kapaciteta i primetno manji stepen uklanjanja hlorofenola iz vodenih rastvora. I pored registrovanog slabijeg afiniteta SFO i KFO prema hlorofenolima, sintetisani aktivni ugljevi pokazuju dobre preliminarne rezultate separacije analizirane grupe mikropolutanata koja možda može biti intenzivirana varijacijom drugih procesnih parametara, što će biti predmet daljih istraživanja.

Primena aktivnih ugljeva SFO, KFO i VTFO za uklanjanje radionuklida

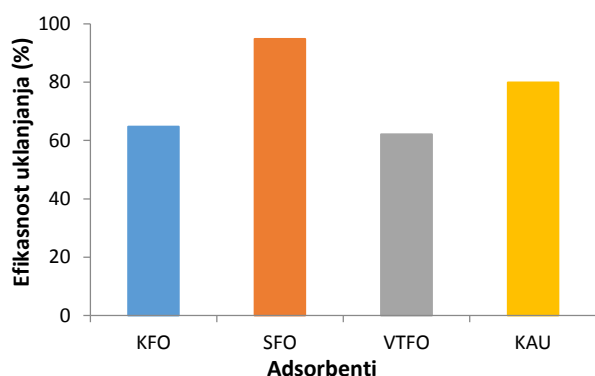
U okviru istraživanja sprovedenih na Institutu Jožef Stefan u Ljubljani, Slovenija (Istraživački odsek za fiziku niskih i srednjih energija) ispitana je adsorpcija radionuklida iz realnih uzoraka na tri sintetisana alternativna aktivna uglja SFO, KFO i VTFO. Za šaržne eksperimente, voda opterećena radionuklidima uzeta je iz zatvorenog rudnika urana Žirovski vrh (Slovenija). Rudnik je intenzivno eksploatisan u periodu od 1960. do 1990. godine i iz njega je izvađeno od prilike 633000 t urana. Tokom devedesetih godina je zaustavljeno eksploatisanje rudnika, nakon toga je otpočela sanacija koja je trajala sve do 2008. godine. Za vreme sanacije površinske i atmosfere vode su se slile u rudnik gde su se zadržale do danas.

Pre početka eksperimenta u uzorcima je određena jačina alfa i beta zračenja, odnosno koncentracija alfa i beta čestica koje potiču uglavnom od radionuklida kao što su uran i radon. Za detekciju radioaktivnog zračenja korišćena je tečno scintilacijska tehnika koja zahteva dodavanje scintilacijskog koktela (smeša organskih molekula) u vodu. Kako bi se utvrdila efikasnost adsorpcije radionuklida alternativnim adsorbentima, realizovani su eksperimenti sa vodom iz rudnika, primenom SFO, KFO i VTFO na pH = 6 i na temperaturi od 22 °C. pH vrednost je podešena uz pomoć razblažene HCl i NH₄OH. Početna aktivnost uzoraka bila je

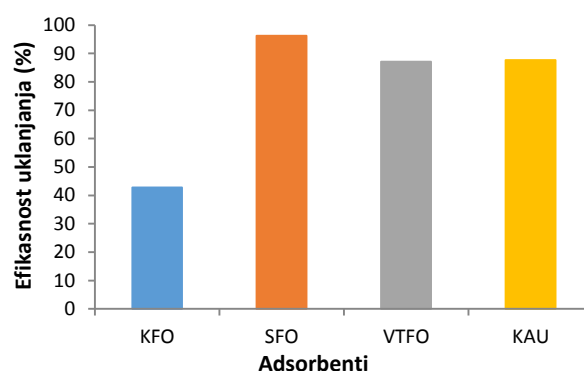
90,64 Bq/kg za α čestice i 77,15 Bq/kg za β čestice. Efikasnost uklanjanja α i β čestica merena je nakon vremena kontakta od 30 min sa 100 mg aktivnog uglja u 50 ml vode. Paralelno sa opisanim eksperimentima realizovano je ispitivanje adsorpcije radionuklida sa komercijalnim aktivnim ugljem radi upoređivanja efikasnosti alternativnih i komercijalnih adsorbenata. Dobijeni rezultati su prikazani u Tabeli 10.33. Efikasnost uklanjanja radionuklida predstavljena je na Slikama 10.103 i 10.104.

Tabela 10.33. Efikasnost uklanjanja radionuklida iz realnih uzoraka

Adsorbenti	α čestice	β čestice
	Efikasnost uklanjanja (%)	Efikasnost uklanjanja (%)
KFO	64,71	42,73
SFO	94,78	96,27
VTFO	62,61	87,11
Komercijani aktivni ugalj KAU	79,84	87,66



Slika 10.103. Efikasnost uklanjanja α čestica



Slika 10.104. Efikasnost uklanjanja β čestica

Najvaća efikasnost separacije postignuta je sa aktivnim ugljem dobijenim od koštica ploda šljive. Prikazani rezultati ukazuju da je pomoću SFO moguće gotovo u potpunosti ukloniti radionuklide iz vodenih rastvora. Procenti uklanjanja alfa i beta čestica su oko 95%, što daje veliku prednost aktivnom uglju SFO u odnosu na komercijalni aktivni ugalj koji uklanja 80% α i 87% β čestica. Ostali alternativni aktivni ugljevi imaju manju efikasnost pri uklanjanju ispitivanih radionuklida. Preliminarni rezultati potvrđuju mogućnost implementacije adsorpcije na alternativnim adsorbentima u tretman radioaktivnih otpadnih voda i pružaju dobru osnovu budućih istraživanja u ovoj oblasti.

10.7 Efikasnost *low-cost* adsorbenata pri tretmanu realnih sistema

Sa ciljem procene efikasnosti implementacije sintetisanih aktivnih ugljeva u realne sisteme za tretman otpadnih tokova, testirana je adsorpcija teških metala na KFO i VTFO iz realnih uzoraka procednih voda sanitarne deponije i otpadnih voda grafičke industrije, respektivno. Svaki uzorak otpadne vode kolektovan je nakon sekundarnog tretmana, iz razloga što su sintetisani adsorbenti primarno dizajnirani za tercijerni tretman obrade. Testiranje je urađeno šaržnim režimom rada sistema u laboratorijskim uslovima. Ispitivanje potencijala aktivnog uglja SFO u realnim sistemima realizovano je implementacijom medijuma u tretman ocednih voda generisanih tretmanom mulja koji nastaje u procesu obrade otpadne vode. Ovaj eksperiment je izveden na poluindustrijskom nivou.

10.7.1 Prečišćavanje deponijske procedne vode

Prvi deo istraživanja sa realnim uzorcima bio je fokusiran na utvrđivanje i upoređivanje efikasnosti komercijalnog i alternativnog aktivnog uglja za adsorpciju organskih i neorganskih polutanata iz procednih voda sanitarne deponije. U eksperimentu je tretiran realan uzorak deponijskog filtrata nakon sekundarnog tretmana. Komparacija stepena efikasnosti urađena je testiranjem aktivnog uglja Hydrodarco C (komercijalni) i aktivnog uglja dobijenog od koštice kajsije (KFO). Cilj istraživanja bio je analiza i utvrđivanje prednosti alternativnog *low-cost* aktivnog uglja nad komercijalnim.

Procesni parametar koji je variran tokom ispitivanja procesa adsorpcije bila je masa adsorbenta, kao ključan operativni parametar koji definiše tehno-ekonomsku primenjivost praškastih aktivnih ugljeva. Eksperiment je realizovan u izotermnim uslovima. Stepenu redukcije kontaminacije praćen je kroz promenu sledećih parametra: boja, HPK i koncentracioni nivoi Na^+ i Cd^{2+} katjona.

Eksperiment je realizovan kroz sedam separativnih sistema adsorbent/uzorak procedne vode, pri čemu je svaki sistem sadržao 100 ml procedne vode i različitu masu adsorbenta, u rasponu od 0,1 do 3 g. Masa adsorbenta je varirana u cilju procene optimalne količine adsorbenta kojom se postiže maksimalan efekat separacije polutanata iz deponijske procedne vode tokom terciarnog tretmana. Nakon pripreme sistema adsorbent/matriks suspenzija je homogenizovana mešanjem u trajanju od 60 minuta, sa brzinom mešanja od 140 rpm.

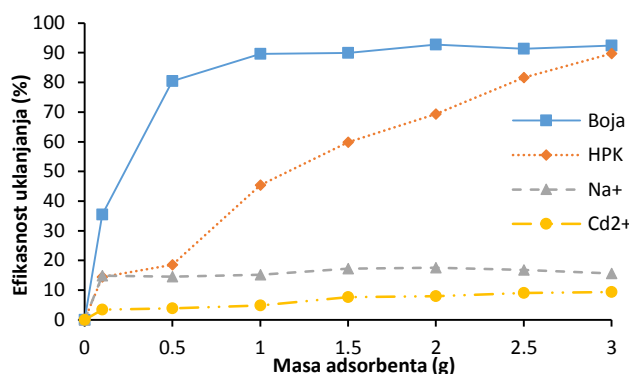
Tabela 10.34. Karakteristike procedne vode deponije pre i nakon tretmana aktivnim ugljem Hydrodarco C

Parametar	Masa adsorbenta (g)	Boja (Pt-Co)	HPK (mg/l)	Na^+ (mg/l)	Cd^{2+} (mg/l)
Početna koncentracija	0	2180	610	614	50
	0,1	1407	522	523	48
	0,5	425	497	525	48
	1	227	333	521	47
	1,5	220	245	508	46
	2	158	187	506	46
	2,5	189	112	511	45
	3	166	63	518	45
Granična vrednost (mg/l) (Uredba, 2016)	-	-	200	-	0,1

Rezultati redukcije stepena kontaminacije uzoraka procedne vode primenom komercijalnog aktivnog uglja Hydrodarco C prikazani su u Tabeli 10.34. Na osnovu početnih i vrednosti parametara nakon procesa adsorpcije može se steći uvid o efikasnosti primene ispitivanog komercijalnog proizvoda za tretman deponijskih procednih voda. Stepenu efikasnosti redukcije pojedinačnih parametara kvaliteta grafički je predstavljen na Slici 10.105.

Na osnovu dobijenog grafičkog prikaza zaključuje se da primena aktivnog uglja Hydrodarco C ima visoku efikasnost pri separaciji organskih polutanata koja, očekivano, kontinualno raste sa porastom mase ispitivanog adsorbenta. Sa masom adsorbenta od 3 g u eksperimentu je postignuto uklanjanje organskih polutanata od 90%. U eksperimentu je dobijena slična maksimalna efikasnost smanjenja boje uzorka procedne vode ali sa nešto drugačijim trendom, koji beleži znatno brži skok pri manjoj količini adsorbenta i finalno se završava na istoj vrednosti redukcije od oko 90%. Adsorpcija primenom aktivnog uglja Hydrodarco C pokazuje izrazito slab afinitet medijuma ka separaciji natrijumovih i kadmijumovih jona iz realnih multikomponentnih uzoraka procedne vode. Efikasnost uklanjanja Na^+ jona kreće se u opsegu od 15 do 20%, dok je postignuta efikasnost uklanjanja Cd^{2+} jona još niža i kreće se od 3 do 10%. Na osnovu dobijenih rezultata zaključuje se da komercijalni aktivni ugalj Hydrodarco C

nije pogodan za implementaciju u tercijerni tretman procednih voda deponije, s obzirom na to da samo delimično redukuje ukupan obim opterećenja koji je prisutan u matriksu nakon sekundarnog tretmana. Tržišna cena i operativni troškovi koje zahteva njegova primena ni na jedan način ne mogu biti opravdani, kako sa tehnološkog, tako ni sa ekonomskog stanovišta.



Slika 10.105. Efikasnost redukcije boje, organskih materija, Na⁺ i Cd²⁺ jona aktivnim ugljem Hydrodarco C

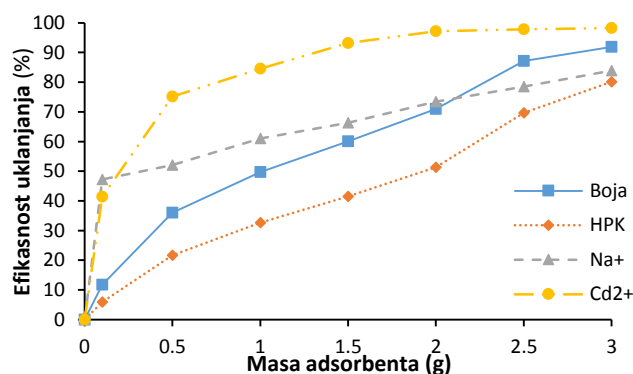
Rezultati dobijeni ispitivanjem efikasnosti primene aktivnog uglja KFO pri adsorpciji polutanata iz procedne vode deponije predstavljeni su u Tabeli 10.35 i na Slici 10.106 na kojoj je grafički prikazana promena efikasnosti procesa u funkciji mase adsorbenta.

Tabela 10.35. Karakteristike procedne vode deponije pre i nakon tretmana aktivnim ugljem KFO

Parametar	Masa adsorbenta (g)	Boja (Pt-Co)	HPK (mg/l)	Na ⁺ (mg/l)	Cd ²⁺ (mg/l)
Početna koncentracija	0	2180	610	614	50
	0,1	1924	574	324	29,3
	0,5	1394	478	294	12,4
	1	1097	411	239	7,7
	1,5	871	357	207	3,4
	2	633	297	163	1,4
	2,5	281	185	132	1,1
	3	177	121	99	0,9
Granična vrenost (mg/l) (Uredba, 2016)	-	-	200	-	0,1

Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da aktivni ugalj dobijen od koštica kajsije ima značajan afinitet prema organskim jedinjenjima procednih vode deponije i iz tog razloga ozbiljno konkuriše ispitivanom komercijalnom adsorbentu Hydrodarco C u procesima tercijerne obrade otpadnih voda kada je redukcija ogranskih polutanata neophodna. Primenom KFO postignuta efikasnost smanjenja boje uzoraka kretala se u opsegu od 85 do 92%, dok je stepen redukcije HPK dostigao vrednost od 80%.

Komparacijom dva ispitana adsorbenta u domenu redukcije koncentracionih nivoa analiziranih katjona, utvrđeno je da alternativni *low-cost* medijum postiže mnogo bolje rezultate. Efikasnost adsorpcionog procesa pokazuje da KFO ima snažan afinitet prema Na⁺ i Cd²⁺ katjonima iz realnih uzoraka deponijskih procednih voda. Pri uklanjanju Na⁺ jona postignuta je efikasnost od 75 do 85%, dok je procenat uklanjanja Cd²⁺ katjona iznosio čak i do 98%.



Slika 10.106. Efikasnost uklanjanja boje, organskih materija, Na^+ i Cd^{2+} jona aktivnim ugljem KFO

Pored ekonomskih parametara i zahteva koje novim tehnologijama postavljaju uslovi održivog razvoja i zaštite životne sredine, vrlo efikasna separacija Na^+ i Cd^{2+} katjona sintetisani alternativni adsorbent postavlja na vrlo atraktivno mesto u odnosu na komercijalno dostupan proizvod. Eksperiment je pokazao da KFO ima znatno veći afinitet prema uklanjanju katjona metala, koji su u visokim koncentracionim nivoima prisutni u procednim vodama deponija. Uzimajući u obzir lokalnu dostupnost, ekonomsku isplativost, efikasnost i zadovoljene kriterijume zelenih tehnologija, na osnovu kompletnog istraživanja, može se zaključiti da se sintetisani alternativni adsorbent, dobijen termohemijskom konverzijom biološkog otpada, može uspešno primeniti za separaciju analiziranih zagađujućih materija iz procednih voda deponije u okviru tercijalnog tretmana.

10.7.2 Prečišćavanje otpadne vode grafičke industrije

Drugi deo istraživanja sa realnim uzorcima bio je fokusiran na ispitivanje mogućnosti primene alternativnog adsorbenta VTFO za adsorpciju organskih i neorganskih polutanata iz otpadne vode grafičke industrije. Za određivanja efikasnosti adsorpcije polutanata korišćen je realan otpadni uzorak sito štampe nakon sekundarnog tretmana.

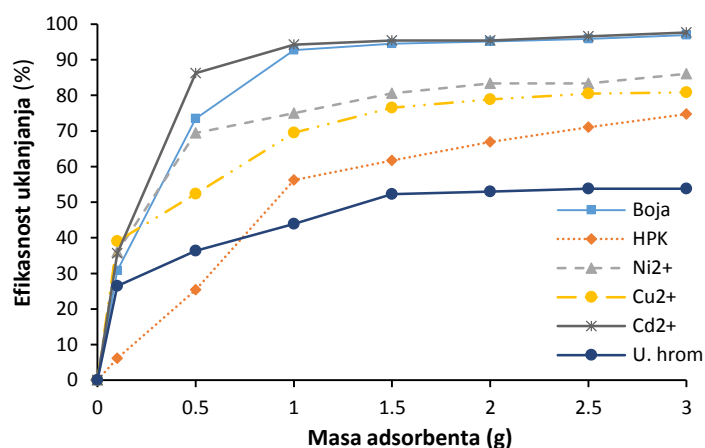
Tokom ispitivanja adsorpcije varirana je masa adsorbenta. Čitav eksperiment realizovan je u izotermkim uslovima. Stepem redukcije kontaminacije praćen je kroz promenu sledećih parametra: boja, HPK i joni teških metala Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} i ΣCr (karakteristični teški metali prisutni u otpadnim vodama grafičke industrije).

Eksperiment je realizovan kroz sedam separativnih sistema adsorbent/uzorak otpadne vode, pri čemu je svaki sistem sadržao 100 ml otpadne vode i različitu masu adsorbenta, u rasponu od 0,1 do 3 g. Masa adsorbenta je varirana u cilju procene optimalne količine adsorbenta kojom se postiže maksimalan efekat separacije polutanata iz otpadne vode tokom tercijalnog tretmana. Nakon pripreme sistema adsorbent/matriks suspenzija je homogenizovana mešanjem u trajanju od 60 minuta, sa brzinom mešanja od 140 rpm.

Kvantifikovani rezultati svih ispitanih parametara praćenih u cilju procene adsorpcionog kapaciteta aktivnog uglja VTFO prikazani su u Tabeli 10.36. Na istom mestu predstavljene su i detektovane početne koncentracije zagađujućih materija u uzorku otpadne vode. Procenat redukcije ispitanih parametara primenom VTFO predstavljen je grafičkim putem na Slici 10.107.

Tabela 10.36. Karakteristike otpadnih voda pre i nakon tretmana aktivnim ugljem VTFO

Parametar	Masa adsorbenta (g)	Boja (Pt-Co)	HPK (mg/l)	Cd ²⁺ (mg/l)	Ni ²⁺ (mg/l)	Cu ²⁺ (mg/l)	ΣCr (mg/l)
Početna koncentracija	0	1140	1042	0,87	3,6	2,56	1,32
	0,1	789	978	0,56	2,3	1,56	0,97
	0,5	302	777	0,12	1,1	1,22	0,84
	1	83	456	0,05	0,9	0,78	0,74
	1,5	63	399	0,04	0,7	0,6	0,63
	2	55	345	0,04	0,6	0,54	0,62
	2,5	47	302	0,03	0,6	0,5	0,61
	3	35	263	0,02	0,5	0,49	0,61
Granična vrednost (mg/l) (Uredba, 2016)	-	-	160	0,1	-	1	1



Slika 10.107. Efikasnost uklanjanja boje, organskih materija i teških metala na aktivnom uglju VTFO

U analiziranom sistemu, početno povećanje mase VTFO od 0,1 do 1 g, izaziva naglu redukciju kontaminacije koja dostiže vrednost od 40 % za ukupan hrom, 55 % za HPK, 70 % za Ni²⁺ i Cu²⁺ i preko 90 % za boju i Cd²⁺. Na prikazanom dijagramu uočava se oštra promena u trendu nakon povećanja mase adsorbenta od 1 g, gde dalji porast doze u znatno manjoj meri utiče na efikasnost separacije ispitivanih polutanata. Redukcija organskih materija, praćena promenom HPK, kontinualno raste do 70 % u celom ispitivanom opsegu. Najbolje rezultate pri separaciji metala VTFO pokazuje kod Cd²⁺, dok je adsorpcija Ni²⁺ i Cu²⁺ jona nešto manja. Najslabiji afinitet sintetisani medijum pokazuje prema Cr⁶⁺ jonima. Na osnovu eksperimentalnih rezultata može se zaključiti da alternativni adsorbent VTFO daje izuzetno dobre rezultate pri separaciji katjona metala i organskih materija iz realnih uzoraka otpadne vode grafičke industrije, što pokazuje mogućnost i potpunu tehnološku opravdanost implementacije sintetisanog medijuma u tercijarni segment tretmana otpadnih tokova ovakvog tipa.

11 CASE STUDY STUDIJA SLUČAJA

Glavni grad Mađarske, Budimpešta, ima 3 postrojenja za prečišćavanje mešovitih otpadnih voda. Severni i Južni prečišćivač su u okviru Javnog komunalnog preduzeća „Vodovod i kanalizacija“ (u daljem tekstu FCsM), dok Centralni prečišćivač pripada privatnom sektoru. Istraživanje sa alternativnim adsorbentom SFO je sprovedeno na Severnom prečišćivaču Budimpešte. Postrojenje ima dve linije: linija vode i linija mulja. Linija vode se sastoji od više tehnoloških operacija.

Na ulazu u postrojenje voda prolazi kroz grube i fine rešetke i peskolov, odakle ulazi u primarne taložnike. Primarno-mehanički tretman predstavlja uklanjanje većih predmeta iz ulazne struje vode koji bi mogli izazvati začepljenje ili mehaničko oštećenje procesne opreme. Takođe, podrazumeva uklanjanje neorganskih materija koje utiču na abraziju opreme, smanjujući joj vek trajanja i koje bi se taložile u anaerobnim digesterima. Primarni taložnici su važni kako bi se redukovala potreba za kiseonikom u sistemu za aeraciju i proizvodnju sekundarnog mulja i unapredila proizvodnja biogasa u anaerobnim digesterima. U primarnim taložnicima nastaje najveći deo mulja koji ide na dalju obradu (primarni mulj).

Nakon primarnog tretmana voda ulazi u biološke reaktore gde se vrši razgradnja organskih materija i biološko uklanjanje azota i fosfora sa aktivnim muljem. Biološki bazeni se sastoje od: anoksiočnog dela – bazena za prednitrifikaciju i uklanjanje fosfora i aerobnog dela – bazena za nitrifikaciju i denitrifikaciju. Na ovom postrojenju je predviđen hibridni postupak biološke i hemijske defosforizacije, pa je moguće dodavanje ferihlorida na ulazu u biološke bazene.

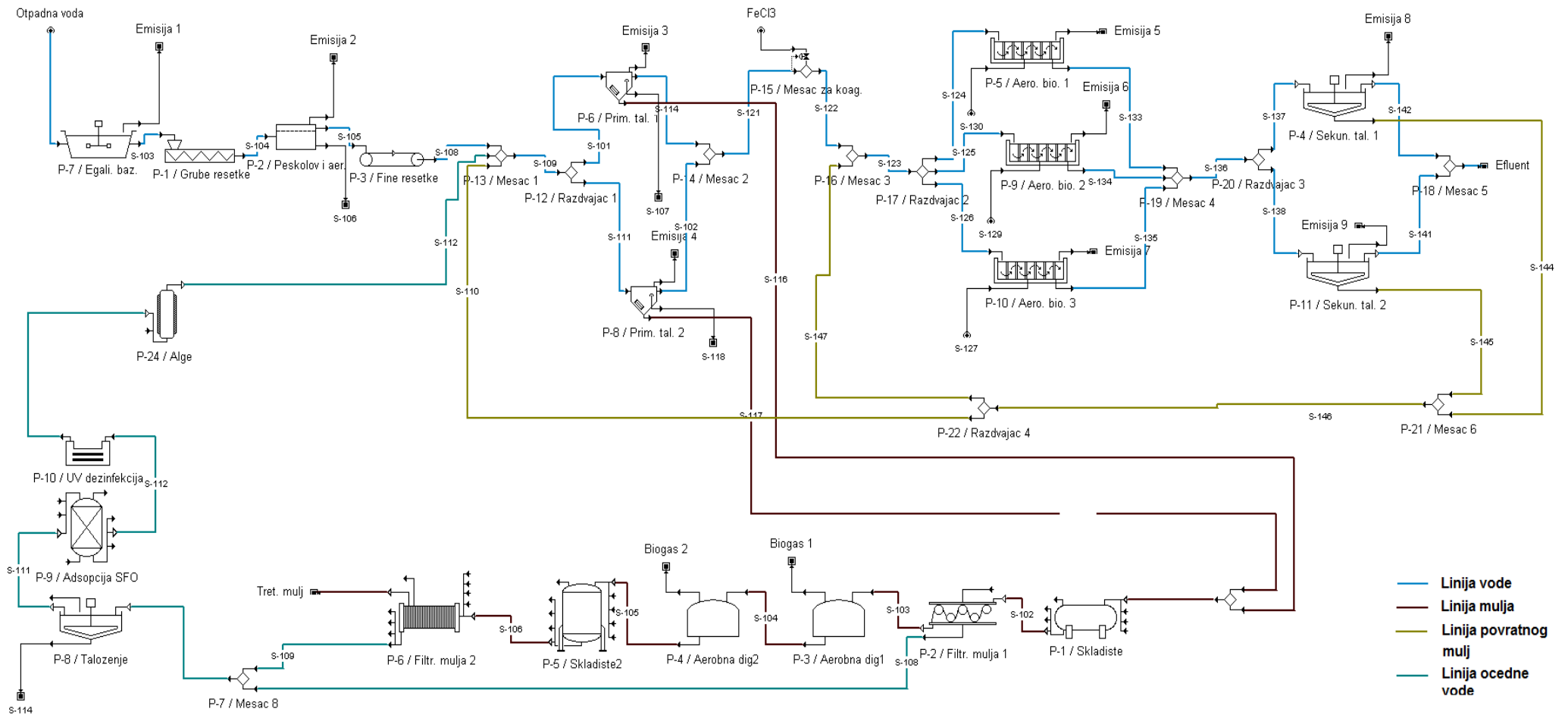
Nakon biološkog tretmana, voda prelazi u sekundarne taložnike, gde se vrši razdvajanje prečišćene vode i suspendovanog aktivnog mulja. Veći deo izdvojenog sekundarnog mulja sa dna taložnika recirkulacijom se vraća u biološke bazene, dok se manji deo (višak mulja) ispumpava iz procesa i ide na liniju mulja. Uklanjanje viška mulja iz procesa je neophodno radi održavanja konstantne koncentracije aktivnog mulja u biološkim bazenima.

Drugi deo prečišćivača je linija u kojoj se vrši tretman nastalih muljeva prilikom procesa prečišćavanja otpadnih voda, pri čemu kao proizvodi nastaju biogas (metan i ugljen dioksid), voda i stabilizovani mulj. Linija mulja se sastoji iz više segmenata.

Mulj se sakuplja u rezervoarima. Nakon mešanja primarnog mulja i nastalog viška mulja sprovodi se ugušćivanje mulja. Homogenizovani mulj ima sadržaj suve materije oko 1%, a neophodno ga je koncentrovati pre nego što se podvrge procesu digestije. Ugušćivanje do potrebnih približno 5% suve materije vrši se u mehaničkom ugušćivaču. Tokom ovog procesa nastaje najveća količina ocednih voda. Radi pospešivanja procesa ugušćivanja mulja, neophodno je dodavanje rastvora polielektrolita. Ovako ugušćen mulj se transportuje u digestore.

U cilju stabilizacije mulja nastalog prilikom biološkog prečišćavanja, mulj se nakon ugušćivanja transportuje u anaerobne digestore. Tokom anaerobne obrade mulja nastaje biogas, koji iz digestora prelazi u rezervoar za biogas, odakle se odvodi do potrošača. Potrošači proizvedenog biogasa su gasni motori i kotlovske jedinice koje proizvode električnu i toplotnu energiju. Proizvedena električna energija pokriva veći deo ukupnih elektroenergetskih potreba za funkcionisanja postrojenja. Nastala toplotna energija se koristi za održavanje odgovarajuće temperature u digesterima, a po potrebi i za grejanje određenih objekata.

Stabilizovani mulj iz digestora, sadržaja suve materije od oko 3,5%, nakon mešanja sa rastvorom polielektrolita se obezvodnjava na trakastoj filter presi do sadržaja suve materije od oko 20-24% (Slika 11.1).



Slika 11.1. Šematski prikaz Severnog prečištača za otpadne vode u Budimpešti

U okviru Severnog prečištača se već dugi niz godina ispituje mogućnost redukcije nutrijenata (jedinjenja azota i fosfora) iz ocednih voda uzgojem algi. Ocedne vode u okviru FCsM-a vraćaju se u primarne taložnike, nakon toga u biološke bazene da bi se nivo hranljivih materija u ovim bazenima održao na konstantnom nivou. Ocedne vode na postrojenju nastaju tokom tretmana mulja i sadrže visoke koncentracije azota i fosfora. Iz tog razloga ne mogu se ispuštati u recipijent bez prethodne obrade te se vraćaju na početak tehnološke linije vode. Usled visokog opterećenje nutrijentima prekomerno opterećuju biološke bazene na postrojenju. Zbog izuzetno visokih koncentracija nutrijenata u ocednim vodama može doći do narušavanja osetljive mikrobiološke i hemijske razgradnje organskih materija. Ocedne vode u stručnoj literaturi su okarakterisane kao pogodne za uzgoj algi upravo zbog velikog sadržaja azota i fosfora [295]. Implementacija procesa uzgoja algi u okviru nekog prečištača sa ocednim vodama ima višestruke benefite. Sa jedne strane redukuje koncentracije azota i fosfora, sa druge strane dobijene alge (takozvana ćelijska masa) mogu da se koriste za proizvodnju bioplastike, različitih biogoriva i vezivnih smeša. Alge kao biomasa imaju svoju vrednosti na tržištu. Postrojenje prodajom algi ostvaruje dodatni profit, što u je slačuju javnih preduzeća izuzetno važan aspekt.

Potrebno je naglasiti da fizičko-hemijske karakteristike ocedne vode nisu optimalne za uzgoj algi, zbog čega je neophodno ocedne vode pre upotrebe podvrgnuti predtretmanu. Najvažniji cilj predtretmana je redukovanje koncentracije suspendovanih materija i polielektrolita u vodama i inaktiviranje patogenih mikroorganizama. Trenutno se u okviru FCsM-a predtretman ocednih voda realizuje u tri koraka: uklanjanje suspendovanih materija i rezidua polielektrolita (taloženjem i adsorpcijom na komercijalnom aktivnom uglju) i inaktiviranje patogenih mikroorganizama UV dezinfekcijom. Suspendovane materije, organski makromolekuli i polielektroliti smanjuju UV transmisiju vode i redukuju efikasnost dezinfekcije. Bez uklanjanja patogenih mikroorganizama, alge ne mogu biti plasirane na tržište biomase zbog loših mikrobioloških karakteristika. Pilot postrojenje za uzgoj algi sa UV lampama je prikazan na Slici 10.2.



Slika 11.2. Pilot postrojenje za uzgoj algi sa UV lampama

U okviru disertacije, adsorpcionim studijama na poluindustrijskim protočnim sistemima, ispitana je mogućnost implementacije alternativnog aktivnog uglja SFO kao zamene

komercijalnom adsorbentu primenjenom pri filtraciji ocednih voda. Pored SFO, paralelno su izvedeni eksperimenti na već korišćenom komercijalnom aktivnom uglju (C), u cilju upoređivanja stepena efikasnosti adsorbenata i ekonomičnosti istih. Proces je praćen paralelno u 2 kolone sa nasutom slojem, jednoj sa SFO i drugoj sa aktivnim ugljem C. U kolone je sa donje strane uvedena ocedna voda posle taloženja. Pre i nakon adsorpcije ispitani su sledeći parametri: hemijska potrošnja kiseonika (HPK), ukupan organski ugljenik (TOC) i UV transmisija. Nakon zasićenja adsorbenata konstruisane su karakteristične S krive zasićenja, za svaki parametar. Ispitana je i mogućnost regenerisanja aktivnih ugljeva. Dobijenim rezultatima potvrđena je mogućnost efikasne primene SFO na poluindustrijskom i industrijskom nivou. Redukcija koncentracionih nivoa organskih materija pomoću SFO bila je znatno veća nego u slučaju komercijalnih aktivnih ugljeva. Pored toga, UV transmisija se višestruko povećala nakon tretmana sa SFO, što je i bio primarni cilj prikazanog istraživanja. Koncentracija nutrijenata se nije drastično menjala tokom adsorpcije, što je vitalno sa aspekta uzgoja algi u ocednim vodama.

Eksperimenti su izvedeni u Laboratoriji za ispitivanje otpadnih voda, Severnog prečištača otpadnih voda u Budimpešti, Budimpeštanskog vodovoda i kanalizacije (FCSM) u protočnim sistemima sa granulisanim aktivnim ugljem SFO i komercijalnim aktivnim ugljem. Eksperiment adsorpcije izveden je u koloni od pleksiglasa (Slika 11.3). U kolonu je zatim pakovan aktivni ugalj SFO (> 1,25 mm). Na dnu kolone postavljen je sloj staklene vune, čiji je primarni cilj bio da „nosi“ sloj SFO, zatim je na vrh sloja aktivnog uglja ponovo stavljen sloj staklene vune, čija je uloga bila sprečavanje stvaranje levka i kanala u sloju prilikom uvođenja rastvora. Ocedna voda se kretala nagore kroz sloj aktivnog uglja, sa konstantnim protokom od 12 ml/min. Posle svakih 45 min uzimani su uzorci za analizu. Paralelno sa ovim eksperimentom je sproveden adsorpcioni test sa aktivnom ugljem C u identičnim uslovima. Nakon zasićenja realizovan je desorpcioni eksperiment u koloni sa 0,01 mol/l fosforne kiseline sa protokom od 55 ml/min u toku 2 h.



Slika 11.2. Prikaz eksperimenta u protočnim sistemima sa ocednim vodama

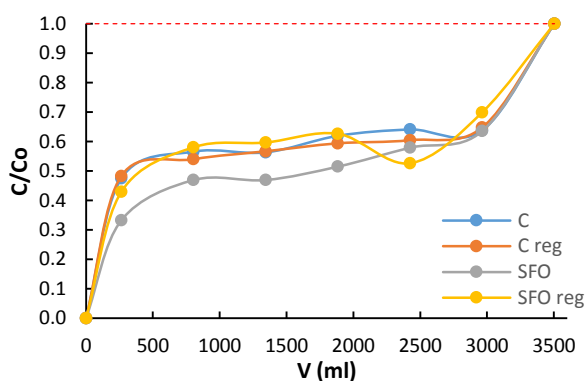
U Tabelama 11.1 i 11.2 su prikazani parametri eksperimenta i početne koncentracije ispitivanih parametara, respektivno.

Tabela 11.1. Tok eksperimenta u toku studija slučaja

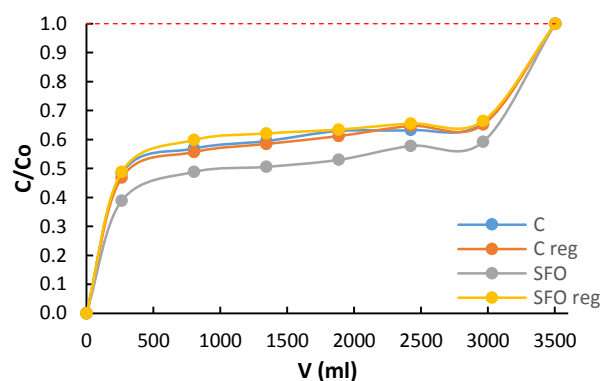
Tok adsorpcionih eksperimenata		
1. merenje	Adsorbent SFO	Komercijalni aktivni ugalj C
2. merenje	Regenerisani adsorbent SFO	Komercijalni aktivni ugalj C

Tabela 11.2. Početne koncentracije ispitivanih parametara

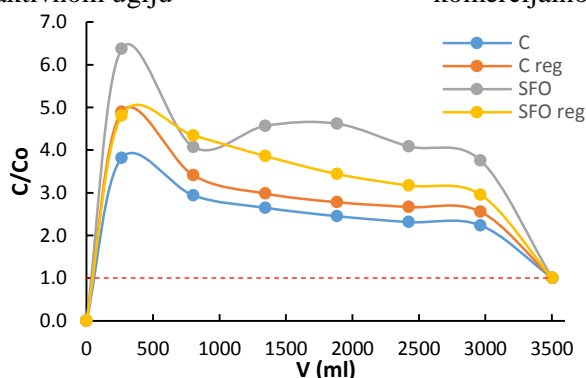
Početne koncentracije	HPK (mg/l)	TOC (mg/l)	UV transmisija (%)
1. merenje	373	128,1	7,15
2. merenje	371	118,1	6,54



Slika 11.4. Kriva zasićenja za HPK na SFO i komercijalnom aktivnom uglju



Slika 11.5. Kriva zasićenja za TOC na SFO i komercijalnom aktivnom uglju



Slika 11.6. Kriva zasićenja za UV-transmisiju na SFO i komercijalnom aktivnom uglju

Rezultati promene sadržaja organskih materija (HPK), organskog ugljenika (TOC) i UV transmisije prilikom prolaska ocedne vode kroz kolonu, grafički su predstavljani na Slikama 11.4, 11.5 i 11.6. Rezultati pokazuju da efikasnost redukcije HPK i TOC u ocednim vodama opada sa povećanjem profiltrirane zapremine od 0 do 3500 ml prilikom adsorpcije na SFO i aktivnom uglju C. Dobijene krive izlaznih vrednosti HPK i TOC govore o postojanju otpora zoni prenosa mase u ispitivanom adsorpcionom sistemu adsorbent–ocedna voda, i imaju karakterističan S oblik probojnih krivih. Adsorbent SFO ima veći adsorpcioni kapacitet u ispitivanom protočnom sistemu u poređenju sa adsorbentom C. Komparacijom krivih pre i nakon regeneracije, za posmatrane parametre, uočava se da je za aktivni ugalj C u manjoj meri redukovan adsorpcioni kapacitet. Potrebno je naglasiti da su razlike u adsorpcionim kapacitetima regenerisanih adsorbenata zanemarljive. Krive za UV transmisiju (Slika 11.6) znatno se razlikuju od probojnih krivih parametara praćenih preko HPK i TOC. Kao što se vidi na Slici 11.6, ocedna voda nakon tretmana sa SFO ima 6,5 puta veću UV transmisiju od početne

vrednosti. Sa adsorbentom C, efikasnost tretmana je duplo manja. Efikasnost tretmana posle regeneracije adsorbenta SFO je pala i dostigla povećanje UV transmisije od 5 puta, dok se efikasnost za adsorbent C povećala neznatno.

Pored navedenih parametra, u ocednim vodama ispitane su rezidualne koncentracije jedinjenja bitnih sa aspekta uzgoja algi: fosfatnih jona, amonijaka, jona gvožđa, kalijuma, magnezijuma i kalcijuma. Za data jedinjenja nije došlo do značajne promene koncentracije pri tretmanu sa adsorbentima SFO i C. Koncentracija fosfatnih jona neznatno se povećala kod aktivnog uglja SFO, što je rezultat primene impregnacionog sredstva primenjenog tokom termohemijske aktivacije.

Iz gore navedenih rezultata se može zaključiti da alternativni adsorbent SFO ima slične, u nekim slučajevima čak i bolje adsorpcione karakteristike (UV transmisija) od komercijalnog aktivnog uglja. Ocedne vode su kompleksni vodeni matriksi koji pružaju dobru osnovu za testiranje novo sintetisanih *low-cost* aktivnih ugljeva. Dokazivanjem da aktivni uglj sintetisan u doktorskoj disertaciji može da izađe iz laboratorijskih okvira i bude integrisan u jedan realan sistem, daje širok spektar mogućnosti za primenu alternativnih adsorbentata u praksi.

12 ZAKLJUČCI

U okviru doktorske disertacije ispitana je primenljivost *low-cost* aktivnih ugljeva u domenu tretmana katjona teških metala iz industrijskih i procednih otpadnih voda. Pomoću fosforne i sumporne kiseline, kao aktivacionih agenasa, izvršena je termohemijska konverzija lignoceluloznih otpadnih biomasa koji potiču sa područja Novog Bečeja, Vojvodina, Srbija. Urađena je celovita karakterizacija dobijenih aktivnih ugljeva čiji prekursori su bile koštice šljive (SSU i SFO), koštice kajsije (KSU i KFO) i koštice višnje/trešnje (VTSU i VTFO). Analiziran je proces adsorpcije u šaržnom režimu rada sistema, variran je veći broj ključnih procesnih parametara adsorpcije, vreme kontakta, pH vrednost sredine, koncentracija adsorbenta i inicijalna koncentracija rastvora Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} . Urađene su kinetička, ravnotežna i termodinamička studija procesa, kojima se može na odgovarajući način opisati proces adsorpcije. Na osnovu urađenih sveobuhvatnih eksperimenata i analize svih dobijenih rezultata može se zaključiti sledeće:

- ❖ Izvršena je karakterizacija sva tri lignocelulozna materijala. Hemijske analize su potvrdile visok sadržaj celuloze i lignina i neznatnu količinu proteina u košticama voća. Rezultati elementarne analize pokazali su da se sva tri materijala u najvećem sastoje od ugljenika (više od 40%), kiseonika (više od 40%) i vodonika (više od 6%), na osnovu čega se zaključuje da se materijali mogu opravdano razmatrati kao pogodni ugljenični bioprekursori za efikasnu termohemijsku konverziju u aktivne ugljeve. Zbog malog sadržaja proteina udeo azota je neznatan, a sumpora nije bio detektovan u analiziranim sirovinama.
- ❖ Termohemijska aktivacija je izvršena pomoću dve kiseline: fosforne (za SFO, KFO i VTFO) i sumporne kiseline (za SSU, KSU i VTSU). Zaključeno je da impregnaciono sredstvo značajno utiče na performanse sintetisanih aktivnih ugljeva.
- ❖ U elementarnom sastavu aktivnih ugljeva dominira ugljenik, što je očekivano i u skladu je sa teorijskim podacima za aktivne ugljeve. Nešto veći udeo ugljenika je detektovan u aktivnim ugljevima SSU, KSU i VTSU (preko 70%). Sadržaj ugljenika u aktivnim ugljevima aktiviranim fosfornom kiselinom je oko 60%. Najveći udeo ugljenika je imao adsorbent VTSU, koji je iznosio 75%. Sadržaj kiseonika značajno odstupa od komercijalnih vrednosti za aktivne ugljeve i kvantifikovan je u znatno većim količinama. U sastavu adsorbenata nakon aktivacije detektovan je fosfor i sumpor u zavisnosti od korišćenog impregnacionog sredstva.
- ❖ Prinos sinteze je oko 70% za aktivne ugljeve SFO, KFO i VTFO, što je izuzetno dobro. Za aktivne ugljeve sa sumpornom kiselinom su dobijeni znatno niži prinosi procesa termohemijske aktivacije.
- ❖ Utvrđen je manji sadržaj vlage kod aktivnih ugljeva dobijenih pomoću sumporne kiseline. U odnosu na polazni materijal, aktivni ugljevi dobijeni od koštica šljive imaju najniži sadržaj vlage. Sadržaj vlage kod svih ispitivanih aktivnih ugljeva odgovara vrednostima tipičnim za komercijalne aktivne ugljeve.
- ❖ SFO, KFO i VTFO imaju znatno viši sadržaj pepela u odnosu na SSU, KSU i VTSU.
- ❖ Sintetisani aktivni ugljevi imaju uporedive vrednosti gustine. Određene vrednosti odgovaraju vrednostima gustina za praškaste aktivne ugljeve ($< 2000 \text{ kg/dm}^3$).
- ❖ pH_{pzc} vrednosti određene za sintetisane adsorbente pokazuju da SFO, KFO i VTFO imaju nižu vrednost pH_{pzc} na osnovu čega se pretpostavlja da je površina ovih aktivnih ugljeva u širem rasponu pH vrednosti naelektrisana negativno čime se favorizuje adsorpcija katjonskih hemijskih vrsta.

- ❖ Na osnovu pH_{sus} je zaključeno da sintetisan aktivni ugalj suspendovan u neutralnim vodenim rastvorima snižava pH vrednost sredine, čime se svrstava u L-tip aktivnih ugljeva.
- ❖ SEM analiza aktivnih ugljeva pre i nakon adsorpcije analiziranih katjona metala pokazuje izmenjenu morfologiju površine adsorbenata nakon adsorpcije katjona. Na SEM mikrofotografijama se dobro vidi razvijena porozna struktura adsorbenata.
- ❖ FTIR analizom aktivnih ugljeva dokazano je prisustvo funkcionalnih grupa koje su tipične za aktivne ugljeve i značajne za adsorpciju analiziranih polutanata. Upoređivanjem FTIR spektra pre i nakon adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} jona na aktivnim ugljevima može se uočiti vidna razlika. Dolazi do batohromnog pomeranja -OH i -C-H funkcionalnih grupa u oblasti $3500-2800\text{ cm}^{-1}$, što ukazuje na slabljenje ovih veza usled mogućeg elektrostatičkog privlačenja katjona metala. U oblasti $1200-900\text{ cm}^{-1}$ dolazi do hipsokromnog pomeranja kiselih fosfatnih estera, pirofosfornih i ostalih fosfatnih funkcionalnih grupa, što ukazuje da pored kovalentnih veza, interakcija katjona metala sa aktivnom površinom adsorbenta odvija i van der Valsovim vezama.
- ❖ Porozimetrijskom analizom utvrđeno je da su sintezom dobijeni mikroporozni materijali sa visoko razvijenom poroznošću i širokom distribucijom pora. BET metodom je određena najveća specifična površina od $1098,8\text{ m}^2/\text{g}$ za KFO, i najniža $85,6\text{ m}^2/\text{g}$ za KSU.
- ❖ Pored niskih prinosa termohemijske aktivacije, preliminarni rezultati ukazuju da za aktivne ugljeve SSU, KSU i VTSU efikasnost uklanjanja Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} nije zadovoljavajuća sa inženjerskog aspekta. Iz navedenih razloga SSU, KSU i VTSU nisu razmatrani u daljim adsorpcionim eksperimentima.
- ❖ SFO, KFO i VTFO su primenjeni za uklanjanje Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} katjona iz vodenih rastvora. Ispitani su osnovni parametri koji utiču na proces adsorpcije (pH, koncentracija aktivnog uglja, granulacija, kontaktno vreme i inicijalna koncentracija adsorbata). Utvrđeni su optimalni procesni parametri: $pH=6,0$, odnos čvrsto/tečne faze 2 g/l , granulacija $<0,16\text{ mm}$, vreme kontakta 30 minuta i inicijalna koncentracija adsorbata 100 mg/l .
- ❖ Ispitivanje kinetike adsorpcije, pri istoj polaznoj koncentraciji katjona metala pokazalo je da od reakcionih kinetičkih modela Ho-Mekejev model pseudo-drugog reda najbolje opisuje eksperimentalne rezultate za sve ispitane aktivne ugljeve i katjone metala. Ovakav rezultat navodi na zaključak da je hemisorpcija potencijalno dominantan mehanizam adsorpcije adsorbata sa površinom dobijenih aktivnih ugljeva.
- ❖ Prema Veber-Morisonovom modelu utvrđeno da se adsorpcija katjona teških metala odvija u više faza i da međučestična difuzija nije jedini limitirajući stadijum procesa. Bojdov model dodatno implicira da na adsorpciju katjona metala utiče i difuzija kroz film tečnosti i hemisorpcija na površini aktivnog uglja. Furusava-Smitovim modelom pokazuju da je brzina prenosa mase iz rastvora do spoljašnje površine adsorbenta dovoljno brza, i da spoljašnja difuzija nije limitirajući stadijum ukupnog procesa adsorpcije.
- ❖ Poređenjem eksperimentalnih rezultata sa četiri modela adsorpcionih izoterma (Langmirov, Frojndlihov, Temkinov i Dubinin-Raduškevičev model) utvrđeno je da u određenoj meri proces adsorpcije svih ispitanih katjona na SFO, KFO i VTFO dobro opisuju Langmuirova i Frojndlihova izoterma.
- ❖ Dobijeni rezultati ukazuju na to da je površina aktivnih ugljeva izrazito heterogena i da se vezivanje katjona odvija na složen način, odnosno da se uklanjanje katjona teških metala realizuje kompleksnim mehanizmom koji uključuje i fizičke i hemijske interakcije.

- ❖ Maksimalan adsorpcioni kapacitet dobijen je za adsorpciju katjona Pb^{2+} na VTFO koji iznosi 198,740 mg/g, dok kapacitet adsorpcije Ni^{2+} i Cd^{2+} iznosi 76,270 mg/g i 171,395 mg/g na VTFO, redom.
- ❖ Sa porastom temperature raste adsorpcioni kapacitet za sve ispitivane jone metala na sintetisanim aktivnim ugljevima. Pozitivna vrednost standardne entropije ukazuje da tokom procesa vezivanja Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} dolazi do povećanja stepena neuređenosti na granici adsorbent/adsorbat.
- ❖ U kompetitivnom praćenju kinetičke interrelacije metala, $Me_{(H_2O)_{256}}^{2+}$, utvrđeno je da postoji određena zakonitost. Zaključeno je da hidratirani jonski radijus i elektronegativnost jona imaju najveći uticaj na adsorpciju katjona.
- ❖ Aktivni ugljevi SFO, KFO i VTFO imaju visoku moć regeneracije. Mogućnost ponovne upotrebe je od velikog značaja sa ekonomskog aspekta i sa aspekta zaštite životne sredine. Pri istim procesnim uslovima zanemarljivo se smanjila adsorpciona sposobnost SFO, KFO i VTFO, nakon regeneracije. Ispitano je spaljivanje iskorišćenih aktivnih ugljeva, čime se smanjuju troškovi krajnjeg odlaganja. Nakon spaljivanja postoji mogućnost stabilne solidifikacije dobijenog pepela bez mogućnosti naknadne emisije katjona iz formiranog solidifikata.
- ❖ *Cost* analizom je utvrđeno da cena proizvodnog procesa na industrijskom nivou iznosi 642 USD po toni aktivnog uglja. Prema podacima relevantnih izvora, troškovi komercijalnih aktivnih ugljeva na svetskom tržištu se kreću od 700 do 5000 USD po toni, u zavisnosti od kvaliteta proizvoda.
- ❖ Uzimajući u obzir efikasnost i zadovoljene kriterijume iz domena zelenih tehnologija, kao i istraživanja na realnim uzorcima, može se zaključiti da primenjeni *low-cost* adsorbenti, dobijeni termohemijskom konverzijom lignoceluloznog otpada, mogu uspešno da zamene komercijalne aktivne ugljeve i da se primene prilikom adsorpcije zagađujućih materija iz procednih voda deponije i otpadne vode grafičke industrije u okviru tercijalnog tretmana.
- ❖ Na osnovu preliminarnih rezultata dokazano je da aktivni ugljevi SFO, KFO i VTFO imaju visok adsorpcioni potencijal za organske mikropolutante. Efikasnost uklanjanja testirana je adsorpcijom farmaceutika i hlorfenola. Ovaj deo istraživanja je izuzetno važan segment u kreiranju pravaca daljeg istraživanja alternativnih sorpcionih materijala.
- ❖ Studija slučaja u okviru Severnog postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda u Budimpešti dokazala je praktičnu i ekonomski opravdanu primenljivost sintetisanih *low-cost* aktivnih ugljeva na poluindustrijskom nivou.

Na osnovu izvedenih eksperimenata, prezentovanih i diskutovanih rezultata i zaključaka, smatra se da se dizajniranim postupkom termohemijske aktivacije koštica šljive, kajsije i višnje/trešnje dobijaju adsorpcioni medijumi koji imaju visoko razvijenu površinu, poroznost i dobru efikasnost uklanjanja odabranih katjonskih vrsta iz vodenih model rastvora. Prikazani rezultati su u dobroj saglasnosti sa naučnom literaturom. Opisani šaržni režim rada sistema bio bi tehnološki i ekonomski isplativ u slučaju prerade manjih količina kontaminiranih voda koje diskontinualno nastaju. Studija slučaja ukazuje na mogućnost primene dobijenih alternativnih aktivnih ugljeva u granulisanom obliku u kontinualnim adsorpcionim procesnim sistemima na poluindustrijskom i industrijskom nivou. Primenjen inženjerski pristup je od značaja za rešavanje postojećih problema u tretmanu otpadnih voda, kako sa stanovišta zaštite životne sredine, tako i sa ekonomskog aspekta i aspekta održivog razvoja i otvara mogućnost za dalje inovativne aktivnosti u istraživačkoj oblasti primene novih alternativnih separacionih medijuma.

Teorijski i eksperimentalni-istraživački rad u okviru doktorske disertacije, otvaraju nova istraživačka polja, kao što su:

- ❖ Modifikacija korišćenih aktivnih ugljeva sa ciljem povećanja kapaciteta adsorpcije.
- ❖ Izrada tehničko-tehnološkog rešenja i patenta za novosintetisane materijale.
- ❖ Detaljna analiza mogućnosti uklanjanja novih katjona teških metala ispitivanim *low-cost* aktivnim ugljevima u protočnom sistemu.
- ❖ Primena dobijenih adsorbenata za uklanjanje drugih neorganskih polutanata, kao i organskih zagađujućih materija iz otpadnih voda.
- ❖ Razvoj nove generacije alternativnih aktivnih ugljeva hibridnim tehnologijama (mikrotalasna aktivacija, „biochar“ tehnologija sa pirolizom), kombinovanjem više prekursora dostupnih u Srbiji u cilju povećanja adsorpcionih kapaciteta.
- ❖ Projektovanje hibridnih sistema za tretman otpadnog toka, sa fokusom na implementaciju alternativnih adsorpcionih medijuma.
- ❖ Ispitivanja mogućnosti proizvodnje i primene sintetisanih adsorbenata u industrijskim razmerama i lociranje istih na tržištu komercijalnih aktivnih ugljeva za uklanjanje teških metala i drugih mikropolutanta.

13 LITERATURNE REFERENCE

- [1] B. Dalmacija, I. Ivančev-Tumbas, Kontrola kvaliteta voda u okviru upravljanja kvalitetom, Novi Sad: Prirodno-matematički fakultet Univerziteta u Novom Sadu, 2000.
- [2] M. Ciopec, C.M. Davidescu, A. Negrea, I. Grozav, L. Lupa, P. Negrea, A. Popa, Adsorption studies of Cr(III) ions from aqueous solutions by DEHPA impregnated onto Amberlite XAD7 - Factorial design analysis, *Chem. Eng. Res. Des.* 90 (2012) 1660–1670.
- [3] M. Dalmacija, M. Prica, B. Dalmacija, S. Rončević, M. Klačnja, Quantifying the environmental impact of As and Cr in stabilized/solidified materials, *Sci. Total Environ.* 412–413 (2011) 366–374.
- [4] M.& E. Inc, M.& Eddy, G. Tchobanoglous, F.L. Burton, H.D. Stensel, *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*, McGraw-Hill Education, 2013.
- [5] V. V Ranade, V.M. Bhandari, *Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse*, Elsevier Science, 2014.
- [6] M.L. Davis, *Water and wastewater engineering: design principles and practice*, McGraw-Hill, 2010.
- [7] P. Grimshaw, J.M. Calo, G. Hradil, Cyclic electrowinning/precipitation (CEP) system for the removal of heavy metal mixtures from aqueous solutions, *Chem. Eng. J.* 175 (2011) 103–109.
- [8] J. Lu, Y. Li, M. Yin, X. Ma, S. Lin, Removing heavy metal ions with continuous aluminum electrocoagulation: A study on back mixing and utilization rate of electro-generated Al ions, *Chem. Eng. J.* 267 (2015) 86–92.
- [9] O.S. Amuda, I.A. Amoo, O.O. Ajayi, Performance optimization of coagulant/flocculant in the treatment of wastewater from a beverage industry, *J. Hazard. Mater.* 129 (2006) 69–72.
- [10] X.Z. Yuan, Y.T. Meng, G.M. Zeng, Y.Y. Fang, J.G. Shi, Evaluation of tea-derived biosurfactant on removing heavy metal ions from dilute wastewater by ion flotation, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 317 (2008) 256–261.
- [11] C. Aydinler, M. Bayramoglu, B. Keskinler, O. Ince, Nickel Removal from Waters Using a Surfactant-Enhanced Hybrid Powdered Activated Carbon / Microfiltration Process . II . The Influence of Process Variables, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2006) 903–913.
- [12] A. Mahmoud, A.F.A. Hoadley, An evaluation of a hybrid ion exchange electro dialysis process in the recovery of heavy metals from simulated dilute industrial wastewater, *Water Res.* 46 (2012) 3364–3376.
- [13] R. Camarillo, Á. Pérez, P. Cañizares, A. de Lucas, Removal of heavy metal ions by polymer enhanced ultrafiltration. Batch process modeling and thermodynamics of complexation reactions, *Desalination.* 286 (2012) 193–199.
- [14] A. Oehmen, R. Viegas, S. Velizarov, M.A.M. Reis, J.G. Crespo, Removal of heavy metals from drinking water supplies through the ion exchange membrane bioreactor, *Desalination.* 199 (2006) 405–407.
- [15] T.-N. Kwon, C. Jeon, Adsorption characteristics of sericite for nickel ions from

- industrial waste water, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2012) 68–72.
- [16] L. Trakal, V. Veselská, I. Šafařík, M. Vítková, S. Číhalová, M. Komárek, Lead and cadmium sorption mechanisms on magnetically modified biochars, *Bioresour. Technol.* 203 (2016) 318–324.
- [17] H. Wang, B. Gao, S. Wang, J. Fang, Y. Xue, K. Yang, Removal of Pb(II), Cu(II), and Cd(II) from aqueous solutions by biochar derived from KMnO₄ treated hickory wood, *Bioresour. Technol.* 197 (2015) 356–362.
- [18] A. Abdolali, H.H. Ngo, W.S. Guo, D.J. Lee, K.L. Tung, X.C. Wang, Development and evaluation of a new multi-metal binding biosorbent, *Bioresour. Technol.* 160 (2014) 98–106.
- [19] A. Abdolali, W.S. Guo, H.H. Ngo, S.S. Chen, N.C. Nguyen, K.L. Tung, Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review, *Bioresour. Technol.* 160 (2014) 57–66.
- [20] A. Salem, E. Velayi, Application of hydroxyapatite and cement kiln dust mixture in adsorption of lead ions from aqueous solution, *J. Ind. Eng. Chem.* 18 (2012) 1216–1222.
- [21] Z. Ding, X. Hu, A.R. Zimmerman, B. Gao, Sorption and cosorption of lead (II) and methylene blue on chemically modified biomass, *Bioresour. Technol.* 167 (2014) 569–573.
- [22] Z. Du, T. Zheng, P. Wang, L. Hao, Y. Wang, Fast microwave-assisted preparation of a low-cost and recyclable carboxyl modified lignocellulose-biomass jute fiber for enhanced heavy metal removal from water, *Bioresour. Technol.* 201 (2016) 41–49.
- [23] N. Kim, M. Park, D. Park, A new efficient forest biowaste as biosorbent for removal of cationic heavy metals, *Bioresour. Technol.* 175 (2015) 629–632.
- [24] J. Serrano-Gómez, H. López-González, M.T. Olguin, S. Bulbulian, Carbonaceous material obtained from exhausted coffee by an aqueous solution combustion process and used for cobalt (II) and cadmium (II) sorption, *J. Environ. Manage.* 156 (2015) 121–127.
- [25] T. Depci, A.R. Kul, Y. Önal, Competitive adsorption of lead and zinc from aqueous solution on activated carbon prepared from Van apple pulp: Study in single- and multi-solute systems, *Chem. Eng. J.* 200–202 (2012) 224–236.
- [26] H. Liu, X. Wang, G. Zhai, J. Zhang, C. Zhang, N. Bao, C. Cheng, Preparation of activated carbon from lotus stalks with the mixture of phosphoric acid and pentaerythritol impregnation and its application for Ni(II) sorption, *Chem. Eng. J.* 209 (2012) 155–162.
- [27] Z. Guo, J. Fan, J. Zhang, Y. Kang, H. Liu, L. Jiang, C. Zhang, Sorption heavy metal ions by activated carbons with well-developed microporosity and amino groups derived from *Phragmites australis* by ammonium phosphates activation, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 58 (2016) 290–296.
- [28] T. Brudey, L. Largitte, C. Jean-Marius, T. Tant, P.C. Dumesnil, P. Lodewyckx, Adsorption of lead by chemically activated carbons from three lignocellulosic precursors, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 120 (2016) 450–463.
- [29] J. Acharya, J.N. Sahu, C.R. Mohanty, B.C. Meikap, Removal of lead(II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood by zinc chloride activation, *Chem. Eng. J.* 149 (2009) 249–262.

- [30] L.H. Huang, Y.Y. Sun, T. Yang, L. Li, Adsorption behavior of Ni (II) on lotus stalks derived active carbon by phosphoric acid activation, *Desalination*. 268 (2011) 12–19.
- [31] R. Gottipati, S. Mishra, Preparation of microporous activated carbon from Aegle Marmelos fruit shell and its application in removal of chromium(VI) from aqueous phase, *J. Ind. Eng. Chem.* 36 (2016) 355–363.
- [32] S. Pap, J. Radonić, S. Trifunović, D. Adamović, I. Mihajlović, M. Vojinović Miloradov, M. Turk Sekulić, Evaluation of the adsorption potential of eco-friendly activated carbon prepared from cherry kernels for the removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ from aqueous wastes, *J. Environ. Manage.* 184 (2016) 297–306.
- [33] M. Momčilović, M. Purenović, A. Bojić, A. Zarubica, M. Randelović, Removal of lead(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon, *Desalination*. 276 (2011) 53–59.
- [34] M. Von Sperling, *Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal*, IWA Publishing, 2007.
- [35] G. Vujić, N. Jovičić, M. Petrović-Djurović, D. Ubavin, B. Nakomčić, G. Jovičić, D. Gordić, Influence of ambience temperature and operational-constructive parameters on landfill gas generation - case study Novi Sad, Serbia, *Therm. Sci.* 14 (2010) 555–564.
- [36] P. Vanreas, A.Y. Nikiforov, C. Leys, Electrical discharge in water treatment technology for micropollutant decomposition, in: *Plasma Sci. Technol. - Prog. Phys. States Chem. React.*, InTech, 2013.
- [37] A.P. Sincero, G.A. Sincero, *Physical-Chemical Treatment of Water and Wastewater*, IWA Publishing, 2002.
- [38] Uredba o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje (“Sl. glasnik RS”, br. 67/2011, 48/2012 i 1/2016), Srbija, 2016.
- [39] S. Renou, J.G. Givaudan, S. Poulain, F. Dirassouyan, P. Moulin, Landfill leachate treatment: Review and opportunity, *J. Hazard. Mater.* 150 (2008) 468–493.
- [40] K.Y. Foo, B.H. Hameed, An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 54–60.
- [41] A. Shehzad, M.J.K. Bashir, S. Sethupathi, J.W. Lim, An overview of heavily polluted landfill leachate treatment using food waste as an alternative and renewable source of activated carbon, *Process Saf. Environ. Prot.* 98 (2015) 309–318.
- [42] M. Karanac, PRILOG TEHNOLOŠKOM PROJEKTOVANJU DEPONIJA U SRBIJI, *Reciklaža I Održivi Razvoj*. 8 (2015) 27–37.
- [43] J. Kiurski, B. Marić, D. Adamović, A. Mihailović, S. Grujić, I. Oros, J. Krstić, Register of hazardous materials in printing industry as a tool for sustainable development management, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 660–667.
- [44] M. Prica, S. Adamovic, B. Dalmacija, L. Rajic, J. Trickovic, S. Rapajic, M. Becelic-Tomin, The electrocoagulation/flotation study: The removal of heavy metals from the waste fountain solution, *Process Saf. Environ. Prot.* 94 (2015) 262–273.
- [45] J.H. Duffus, Heavy Metals —a Meaningless Term?, *Pure Appl. Chem.* 74 (2002) 793–807.
- [46] F. Zhu, W. Fan, X. Wang, L. Qu, S. Yao, Health risk assessment of eight heavy metals in nine varieties of edible vegetable oils consumed in China, *Food Chem. Toxicol.* 49

- (2011) 3081–3085.
- [47] M. Gopalani, M. Shahare, D.S. Ramteke, S.R. Wate, Heavy metal content of potato chips and biscuits from Nagpur City, India, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 79 (2007) 384–387.
- [48] P. Ünak, F. Yurt Lambrecht, F.Z. Biber, S. Darcan, Iodine measurements by isotope dilution analysis in drinking water in Western Turkey, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 273 (2007) 649–651.
- [49] C.H. Walker, R.M. Sibly, S.P. Hopkin, D.B. Peakall, *Principles of Ecotoxicology*, Fourth Edition, Taylor & Francis, 2012.
- [50] L. Wang, J. Zhang, R. Zhao, Y. Li, C. Li, C. Zhang, Adsorption of Pb(II) on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn.: Kinetics, isotherms, pH, and ionic strength studies, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 5808–5814.
- [51] J.O. Nriagu, J.M. Pacyna, Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals, *Nature*. 333 (1988) 134–139.
- [52] C.S.C. Wong, X. Li, I. Thornton, Urban environmental geochemistry of trace metals, *Environ. Pollut.* 142 (2006) 1–16.
- [53] Y. Qian, C. Chen, Q. Zhang, Y. Li, Z. Chen, M. Li, Concentrations of cadmium, lead, mercury and arsenic in Chinese market milled rice and associated population health risk, *Food Control*. 21 (2010) 1757–1763.
- [54] Muhammad, T.G. Chuah, Y. Robiah, A.R. Suraya, T.S.Y. Choong, Single and binary adsorptions isotherms of Cd(II) and Zn(II) on palm kernel shell based activated carbon, *Desalin. Water Treat.* 29 (2011) 140–148.
- [55] EU, Directive, 2008/105/EC of the European Parliament and the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing, 2008.
- [56] M.T. Mihajlović-Kostić, Sorpcija jona olova, kadmijuma i cinka iz vodenih rastvora na prirodnom i modifikovanom zeolitu, Univerzitet u Beogradu, 2016.
- [57] A.I. Zouboulis, M.X. Loukidou, K.A. Matis, Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils, *Process Biochem.* 39 (2004) 909–916.
- [58] M.E. Argun, S. Dursun, M. Karatas, Removal of Cd(II), Pb(II), Cu(II) and Ni(II) from water using modified pine bark, *Desalination*. 249 (2009) 519–527.
- [59] Ihsanullah, A. Abbas, A.M. Al-Amer, T. Laoui, M.J. Al-Marri, M.S. Nasser, M. Khraisheh, M.A. Atieh, Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications, *Sep. Purif. Technol.* 157 (2016) 141–161.
- [60] NORMAN Network, List of NORMAN Emerging Substances, (2011). <http://www.norman-network.net/?q=node/81> (accessed April 29, 2017).
- [61] G.F. Coelho, A.C. Gonçalves, C.R.T. Tarley, J. Casarin, H. Nacke, M.A. Francziskowski, Removal of metal ions Cd (II), Pb (II), and Cr (III) from water by the cashew nut shell *Anacardium occidentale* L, *Ecol. Eng.* 73 (2014) 514–525.
- [62] B.M. Šćiban, M.T. Klačnja, M.G. Antov, Study of the biosorption of different heavy metal ions onto Kraft lignin, *Ecol. Eng.* 37 (2011) 2092–2095.

- [63] Uredba o graničnim vrednostima prioriternih i prioriternih hazardnih supstanci koje zagađuju površinske vode i rokovima za njihovo dostizanje ("Sl. glasnik rs", br. 24/2014), Srbija, 2014.
- [64] D. Kukić, Biosorpcija jona teških metala iz vode izluženim rezancima šećerne repe, Univerzitet u Novom Sadu, 2016.
- [65] SEPA, Izveštaj o stanju životne sredine u Republici Srbiji za 2014. godinu, Beograd, 2014. <http://www.sepa.gov.rs/download/Izvestaj2014.pdf>.
- [66] V.N. Rajaković, L.V. Rajaković, Sprega konvencionalnih i savremenih metoda za obradu vode od ultra čistih do otpadnih, *Hem. Ind.* 57 (2003) 307–317.
- [67] J.M. Dias, M.C.M. Alvim-Ferraz, M.F. Almeida, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review, *J. Environ. Manage.* 85 (2007) 833–846.
- [68] R.M. Ali, H.A. Hamad, M.M. Hussein, G.F. Malash, Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis, *Ecol. Eng.* 91 (2016) 317–332.
- [69] F. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 407–418.
- [70] A. Özverdi, M. Erdem, Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ adsorption from aqueous solutions by pyrite and synthetic iron sulphide, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 626–632.
- [71] X. Ying, Z. Fang, Experimental research on heavy metal wastewater treatment with dipropyl dithiophosphate, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 1636–1642.
- [72] S.A. Abo-Farha, A.Y. Abdel-Aal, I.A. Ashour, S.E. Garamon, Removal of some heavy metal cations by synthetic resin purolite C100, *J. Hazard. Mater.* 169 (2009) 190–194.
- [73] S.R. Taffarel, J. Rubio, On the removal of Mn²⁺ ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites, *Miner. Eng.* 22 (2009) 336–343.
- [74] J. Labanda, M.S. Khaidar, J. Llorens, Feasibility study on the recovery of chromium (III) by polymer enhanced ultrafiltration, *Desalination.* 249 (2009) 577–581.
- [75] Z.V.P. Murthy, L.B. Chaudhari, Separation of binary heavy metals from aqueous solutions by nanofiltration and characterization of the membrane using Spiegler–Kedem model, *Chem. Eng. J.* 150 (2009) 181–187.
- [76] H. Polat, D. Erdogan, Heavy metal removal from waste waters by ion flotation, *J. Hazard. Mater.* 148 (2007) 267–273.
- [77] I. Kabdaşlı, T. Arslan, T. Ölmez-Hanci, I. Arslan-Alaton, O. Tünay, Complexing agent and heavy metal removals from metal plating effluent by electrocoagulation with stainless steel electrodes, *J. Hazard. Mater.* 165 (2009) 838–845.
- [78] T. Ölmez, The optimization of Cr(VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 1371–1378.
- [79] R.K. Gautam, A. Mudhoo, G. Lofrano, M.C. Chattopadhyaya, Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 239–259.
- [80] R.M. Šećerov Sokolović, S. Sokolović, Inženjerstvo u zaštiti okoline, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2002.

- [81] E. Worch, *Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling*, De Gruyter, 2012.
- [82] M. Klačnja, *Projektovanje procesa tretmana otpadnih voda*, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2015.
- [83] Z.A. AL-Othman, R. Ali, M. Naushad, Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies, *Chem. Eng. J.* 184 (2012) 238–247.
- [84] J.C. Crittenden, M.W.H. (Firm), R.R. Trussell, D.W. Hand, *MWH's Water Treatment: Principles and Design*, Wiley, 2012.
- [85] H. Qiu, L. Lv, B. Pan, Q. Zhang, W. Zhang, Q. Zhang, Critical review in adsorption kinetic models, *J. Zhejiang Univ. A.* 10 (2009) 716–724.
- [86] W. Plazinski, W. Rudzinski, A. Plazinska, Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 152 (2009) 2–13.
- [87] R.-L. Tseng, K.-T. Wu, F.-C. Wu, R.-S. Juang, Kinetic studies on the adsorption of phenol, 4-chlorophenol, and 2,4-dichlorophenol from water using activated carbons, *J. Environ. Manage.* 91 (2010) 2208–2214.
- [88] F.C. Wu, R.L. Tseng, S.C. Huang, R.S. Juang, Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: A mini-review, *Chem. Eng. J.* 151 (2009) 1–9.
- [89] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465.
- [90] F.C. Wu, R.L. Tseng, R.S. Juang, Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics, *Chem. Eng. J.* 153 (2009) 1–8.
- [91] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 2–10.
- [92] Y.S. Ho, J.F. Porter, G. McKay, Divalent Metal Ions Onto Peat: Copper, Nickel and Lead Single Component Systems, *Water, Air, Soil Pollut.* 141 (2002) 1–33.
- [93] H. Demiral, I. Demiral, F. Tımsek, B. Karabacakoglu, Adsorption of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models, *Chem. Eng. J.* 144 (2008) 188–196.
- [94] M.E. Argun, S. Dursun, C. Ozdemir, M. Karatas, Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics, *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 77–85.
- [95] M. Ghasemi, M. Naushad, N. Ghasemi, Y. Khosravi-fard, A novel agricultural waste based adsorbent for the removal of Pb(II) from aqueous solution: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 454–461.
- [96] M. Torab-Mostaedi, M. Asadollahzadeh, A. Hemmati, A. Khosravi, Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies for biosorption of cadmium and nickel on grapefruit peel, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 44 (2013) 295–302.
- [97] M.V. Subbaiah, G. Yuvaraja, Y. Vijaya, A. Krishnaiah, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by fungus (*Trametes versicolor*) biomass, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 42 (2011) 965–971.
- [98] B.H. Hameed, A.A. Ahmad, N. Aziz, Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid

- dye adsorption on activated palm ash, *Chem. Eng. J.* 133 (2007) 195–203.
- [99] H. Nollet, M. Roels, P. Lutgen, P. Van der Meeren, W. Verstraete, Removal of PCBs from wastewater using fly ash, *Chemosphere*. 53 (2003) 655–665.
- [100] Y. Long, D. Lei, J. Ni, Z. Ren, C. Chen, H. Xu, Packed bed column studies on lead(II) removal from industrial wastewater by modified *Agaricus bisporus*, *Bioresour. Technol.* 152 (2014) 457–463.
- [101] A.P. Lim, A.Z. Aris, Continuous fixed-bed column study and adsorption modeling: Removal of cadmium (II) and lead (II) ions in aqueous solution by dead calcareous skeletons, *Biochem. Eng. J.* 87 (2014) 50–61.
- [102] M. Açıkyıldız, A. Gürses, S. Karaca, Preparation and characterization of activated carbon from plant wastes with chemical activation, *Microporous Mesoporous Mater.* 198 (2014) 45–49.
- [103] M. Kılıç, E. Apaydın-Varol, A.E. Pütün, Preparation and surface characterization of activated carbons from *Euphorbia rigida* by chemical activation with $ZnCl_2$, K_2CO_3 , $NaOH$ and H_3PO_4 , *Appl. Surf. Sci.* 261 (2012) 247–254.
- [104] K. Anoop Krishnan, K.G. Sreejalekshmi, R.S. Baiju, Nickel(II) adsorption onto biomass based activated carbon obtained from sugarcane bagasse pith, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 10239–10247.
- [105] H. Pahlavanzadeh, A.R. Keshtkar, J. Safdari, Z. Abadi, Biosorption of nickel(II) from aqueous solution by brown algae: Equilibrium, dynamic and thermodynamic studies, *J. Hazard. Mater.* 175 (2010) 304–310.
- [106] M.K. Aroua, S.P.P. Leong, L.Y. Teo, C.Y. Yin, W.M.A.W. Daud, Real-time determination of kinetics of adsorption of lead(II) onto palm shell-based activated carbon using ion selective electrode, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 5786–5792.
- [107] A.A.M. Daifullah, S.M. Yakout, S.A. Elreefy, Adsorption of fluoride in aqueous solutions using $KMnO_4$ -modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw, *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 633–643.
- [108] L.-C. Cheng, X. Jiang, J. Wang, C. Chen, R.-S. Liu, Nano–bio effects: interaction of nanomaterials with cells, *Nanoscale*. 5 (2013) 3547.
- [109] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, *Characterization of Activated Carbon*, 2006.
- [110] K. Gergova, N. Petrov, S. Eser, Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural by-products by steam pyrolysis, *Carbon N. Y.* 32 (1994) 693–702.
- [111] T.J. Bandosz, C.O. Ania, *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, *Interface Sci. Technol.* 7 (2006) 159–229.
- [112] B. Crittenden, W.J. Thomas, *Adsorption Technology and Design*, Elsevier Science, 1998.
- [113] R.C. Bansal, M. Goyal, *Activated Carbon Adsorption*, CRC Press, 2005.
- [114] M.S. Shafeeyan, W.M.A.W. Daud, A. Houshmand, A. Shamiri, A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 89 (2010) 143–151.
- [115] B.M. Babić, S.K. Milonjić, M.J. Polovina, B. V. Kaludierović, Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth, *Carbon N. Y.* 37 (1999) 477–

- 481.
- [116] X. Zuo, R. Balasubramanian, D. Fu, H. Li, Biosorption of copper, zinc and cadmium using sodium hydroxide immersed *Cymbopogon schoenanthus* L. Spreng (lemon grass), *Ecol. Eng.* 49 (2012) 186–189.
- [117] M.N. Zafar, I. Aslam, R. Nadeem, S. Munir, U.A. Rana, S.U.D. Khan, Characterization of chemically modified biosorbents from rice bran for biosorption of Ni(II), *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 46 (2015) 82–88.
- [118] R. Vimala, N. Das, Biosorption of cadmium (II) and lead (II) from aqueous solutions using mushrooms: A comparative study, *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 376–382.
- [119] S. Tunali, T. Akar, A.S. Özcan, I. Kiran, A. Özcan, Equilibrium and kinetics of biosorption of lead(II) from aqueous solutions by *Cephalosporium aphidicola*, *Sep. Purif. Technol.* 47 (2006) 105–112.
- [120] W. Saikaew, P. Kaewsarn, W. Saikaew, Pomelo peel: agricultural waste for biosorption of cadmium ions from aqueous solutions, *World Acad. Sci. Eng. Technol.* 56 (2009) 287–291.
- [121] R. Tabaraki, A. Nateghi, Multimetal biosorption modeling of Zn²⁺, Cu²⁺ and Ni²⁺ by *Sargassum ilicifolium*, *Ecol. Eng.* 71 (2014) 197–205.
- [122] J. Plaza Cazón, M. Viera, E. Donati, E. Guibal, Zinc and cadmium removal by biosorption on *Undaria pinnatifida* in batch and continuous processes, *J. Environ. Manage.* 129 (2013) 423–434.
- [123] M. Šćiban, B. Radetić, Ž. Kevrešan, M. Klačnja, Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 402–409.
- [124] J.J. Salazar-Rabago, R. Leyva-Ramos, Novel biosorbent with high adsorption capacity prepared by chemical modification of white pine (*Pinus durangensis*) sawdust. Adsorption of Pb(II) from aqueous solutions, *J. Environ. Manage.* 169 (2016) 303–312.
- [125] M. Petrović, T. Šoštarić, M. Stojanović, J. Milojković, M. Mihajlović, M. Stanojević, S. Stanković, Removal of Pb²⁺ ions by raw corn silk (*Zea mays* L.) as a novel biosorbent, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 58 (2016) 407–416.
- [126] R. Nadeem, Q. Manzoor, M. Iqbal, J. Nisar, Biosorption of Pb(II) onto immobilized and native *Mangifera indica* waste biomass, *J. Ind. Eng. Chem.* 35 (2016) 185–194.
- [127] B.L. Martins, C.C. V Cruz, A.S. Luna, C.A. Henriques, Sorption and desorption of Pb²⁺ ions by dead *Sargassum* sp. biomass, *Biochem. Eng. J.* 27 (2006) 310–314.
- [128] V.K. Gupta, M. Gupta, S. Sharma, Process Development for the Removal of Lead and Chromium from Aqueous Solutions using Red Mud, an Aluminium Industry Waste, *Wat. Res.* 35 (2001) 1125–1134.
- [129] S. Elabbas, L. Mandi, F. Berrekhis, M.N. Pons, J.P. Leclerc, N. Ouazzani, Removal of Cr(III) from chrome tanning wastewater by adsorption using two natural carbonaceous materials: Eggshell and powdered marble, *J. Environ. Manage.* 166 (2016) 589–595.
- [130] K. Ratanakhanokchai, R. Waeonukul, P. Pason, C. Tachaapaikoon, K.L. Kyu, K. Sakka, A. Kosugi, Y. Mori, *Paenibacillus curdlanolyticus* strain B-6 multienzyme complex: A novel system for biomass utilization, *Biomass Now-Cultivation Util.* (2013) 369–394.
- [131] B. Cagnon, X. Py, A. Guillot, F. Stoeckli, G. Chambat, Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated

- carbons from various lignocellulosic precursors, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 292–298.
- [132] V. Hernández, *Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon - Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment*, 2012.
- [133] I. Urošević, *Uticaj sojeva selekcionisanog kvasca i hraniva u fermentaciji na hemijski sastav i senzorne karakteristike voćnih rakija*, Univerzitet u Beogradu, 2015.
- [134] Z. Sredojević, *Ekonomska analiza proizvodnje, prerade i plasmana trešnje i višnje u Srbiji*, Zemun, 2010.
- [135] D. Liu, W. Zhang, H. Lin, Y. Li, H. Lu, Y. Wang, A green technology for the preparation of high capacitance rice husk-based activated carbon, *J. Clean. Prod.* 112 (2016) 1190–1198.
- [136] D. Prahaz, Y. Kartika, N. Indraswati, S. Ismadji, Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization, *Chem. Eng. J.* 140 (2008) 32–42.
- [137] S. Yorgun, D. Yıldız, Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia wood by chemical activation with H₃PO₄, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 53 (2015) 122–131.
- [138] A. Özhan, Ö. Şahin, M.M. Küçük, C. Saka, Preparation and characterization of activated carbon from pine cone by microwave-induced ZnCl₂ activation and its effects on the adsorption of methylene blue, *Cellulose*. 21 (2014) 2457–2467.
- [139] S. Zuo, J. Yang, J. Liu, X. Cai, Significance of the carbonization of volatile pyrolytic products on the properties of activated carbons from phosphoric acid activation of lignocellulosic material, *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 994–1001.
- [140] C. Qin, Y. Chen, J.M. Gao, Manufacture and characterization of activated carbon from marigold straw (*Tagetes erecta* L) by H₃PO₄ chemical activation, *Mater. Lett.* 135 (2014) 123–126.
- [141] H.L. Chiang, C.P. Huang, P.C. Chiang, The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment, *Chemosphere*. 47 (2002) 257–265.
- [142] F. Rouessac, A. Rouessac, *Chemical analysis: modern instrumentation methods and techniques*, John Wiley, 2007.
- [143] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373–380.
- [144] M.M. Dubinin, E.D. Zaverina, L.V. Radushkevich, Sorption and structure of active carbons. I. Adsorption of organic vapors, *Zhurnal Fiz. Khimii*. 21 (1947) 1351–1362.
- [145] G. Horvath, K. Kawazoe, Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon, *J. Chem. Eng. Japan*. 16 (1983) 470–475.
- [146] J.P. Olivier, Modeling physical adsorption on porous and nonporous solids using density functional theory, *J. Porous Mater.* 2 (1995) 9–17.
- [147] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319.
- [148] I. Langmuir, The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403.

- [149] D.L.D. Mitić, Uklanjanje teških metala iz vode biosorbentom na bazi *Lagenaria vulgaris*, Univerzitet u Nišu, 2012.
- [150] K.V. Kumar, K. Porkodi, F. Rocha, Comparison of various error functions in predicting the optimum isotherm by linear and non-linear regression analysis for the sorption of basic red 9 by activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 150 (2008) 158–165.
- [151] R. Rostamian, M. Najafi, A.A. Rafati, Synthesis and characterization of thiol-functionalized silica nano hollow sphere as a novel adsorbent for removal of poisonous heavy metal ions from water: Kinetics, isotherms and error analysis, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 1004–1011.
- [152] K. Tan, B. Hameed, ARTICLE IN PRESS Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 21 (2017) 47–0.
- [153] Y.S. Ho, J.C.Y. Ng, G. McKay, KINETICS OF POLLUTANT SORPTION BY BIOSORBENTS: REVIEW, *Sep. Purif. Methods.* 29 (2000) 189–232.
- [154] P. Nowicki, H. Wachowska, R. Pietrzak, Active carbons prepared by chemical activation of plum stones and their application in removal of NO₂, *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 1088–1094.
- [155] B. Petrova, T. Budinova, B. Tsyntsarski, V. Kochkodan, Z. Shkavro, N. Petrov, Removal of aromatic hydrocarbons from water by activated carbon from apricot stones, *Chem. Eng. J.* 165 (2010) 258–264.
- [156] D. Angin, Production and characterization of activated carbon from sour cherry stones by zinc chloride, *Fuel.* 115 (2014) 804–811.
- [157] M.M. Kostić, Sinteza i karakterizacija ksantovanih biosorbenata i njihova primena za uklanjanje katjonskih polutanata iz vodenih rastvora, Univerzitet u Nišu, 2014.
- [158] M. Soleimani, T. Kaghazchi, Agricultural waste conversion to activated carbon by chemical activation with phosphoric acid, *Chem. Eng. Technol.* 30 (2007) 649–654.
- [159] V. Strezov, M. Patterson, V. Zymła, K. Fisher, T.J. Evans, P.F. Nelson, Fundamental aspects of biomass carbonisation, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 79 (2007) 91–100.
- [160] M.M. Yeganeh, T. Kaghazchi, M. Soleimani, Effect of Raw Materials on Properties of Activated Carbons, *Chem. Eng. Technol.* 29 (2006) 1247–1251.
- [161] A. Aygün, S. Yenisoy-Karakaş, I. Duman, Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, *Microporous Mesoporous Mater.* 66 (2003) 189–195.
- [162] M. Soleimani, T. Kaghazchi, Activated Hard Shell of Apricot Stones: A Promising Adsorbent in Gold Recovery, *Chinese J. Chem. Eng.* 16 (2008) 112–118.
- [163] A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, A. Martínez-Alonso, F. Suárez-García, J.M.D. Tascón, Synthetic carbons activated with phosphoric acid III. Carbons prepared in air, *Carbon N. Y.* 41 (2003) 1181–1191.
- [164] Y.J. Zhang, J.L. Ou, Z.K. Duan, Z.J. Xing, Y. Wang, Adsorption of Cr(VI) on bamboo bark-based activated carbon in the absence and presence of humic acid, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 481 (2015) 108–116.
- [165] S.M. Yakout, G. Sharaf El-Deen, Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones, *Arab. J. Chem.* 9 (2016) S1155–S1162.

- [166] E.M. Cuerda-Correa, M.A. Díaz-Díez, A. Macías-García, J. Gañán-Gómez, Preparation of activated carbons previously treated with sulfuric acid. A study of their adsorption capacity in solution, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 6042–6045.
- [167] A. Özer, G. Dursun, Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Dehydrated Wheat Bran Carbon, *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 262–269.
- [168] Uma, S. Banerjee, Y.C. Sharma, Equilibrium and kinetic studies for removal of malachite green from aqueous solution by a low-cost activated carbon, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 1099–1105.
- [169] M. del Mar Gómez-Tamayo, A. Macías-García, M.A. Díaz Díez, E.M. Cuerda-Correa, Adsorption of Zn(II) in aqueous solution by activated carbons prepared from evergreen oak (*Quercus rotundifolia* L.), *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 28–36.
- [170] S.Z. Mohammadi, M.A. Karimi, D. Afzali, F. Mansouri, Removal of Pb(II) from aqueous solutions using activated carbon from Sea-buckthorn stones by chemical activation, *Desalination*. 262 (2010) 86–93.
- [171] S. Karagöz, T. Tay, S. Ucar, M. Erdem, Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 6214–6222.
- [172] Ö. Gerçel, A. Özcan, A.S. Özcan, H.F. Gerçel, Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of *Euphorbia rigida* by H₂SO₄ activation and its adsorption behavior in aqueous solutions, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 4843–4852.
- [173] O. Üner, Ü. Geçgel, Y. Bayrak, Preparation and characterization of mesoporous activated carbons from waste watermelon rind by using the chemical activation method with zinc chloride, *Arab. J. Chem.* (2015).
- [174] L.J. Yu, S.S. Shukla, K.L. Dorris, A. Shukla, J.L. Margrave, Adsorption of chromium from aqueous solutions by maple sawdust, *J. Hazard. Mater.* 100 (2003) 53–63.
- [175] A. Reffas, V. Bernardet, B. David, L. Reinert, M.B. Lehocine, M. Dubois, N. Batisse, L. Duclaux, Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL, *J. Hazard. Mater.* 175 (2010) 779–788.
- [176] G. Tzvetkov, S. Mihaylova, K. Stoitchkova, P. Tzvetkov, T. Spassov, Mechanochemical and chemical activation of lignocellulosic material to prepare powdered activated carbons for adsorption applications, *Powder Technol.* 299 (2016) 41–50.
- [177] Ç. Şentorun-Shalaby, M.G. Uçak-Astarlioğlu, L. Artok, Ç. Sarici, Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones, *Microporous Mesoporous Mater.* 88 (2006) 126–134.
- [178] M.G. Lussier, J.C. Shull, D.J. Miller, Activated carbon from cherry stones, *Carbon N. Y.* 32 (1994) 1493–1498.
- [179] Y.S. Ho, Review of second-order models for adsorption systems, *J. Hazard. Mater.* 136 (2006) 681–689.
- [180] T.D. Šoštarić, *Uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora biosorbentom na bazi koštica kajsija kao otpadne biomase*, Univerzitet u Beogradu, 2016.
- [181] R. Baccar, J. Bouzid, M. Feki, A. Montiel, Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 1522–1529.

- [182] X. Luo, Z. Zhang, P. Zhou, Y. Liu, G. Ma, Z. Lei, Synergic adsorption of acid blue 80 and heavy metal ions (Cu²⁺/Ni²⁺) onto activated carbon and its mechanisms, *J. Ind. Eng. Chem.* 27 (2015) 164–174.
- [183] F. Kaouah, S. Boumaza, T. Berrama, M. Trari, Z. Bendjama, Preparation and characterization of activated carbon from wild olive cores (oleaster) by H₃PO₄ for the removal of Basic Red 46, *J. Clean. Prod.* 54 (2013) 296–306.
- [184] a. . M. Puziy, O. I. Poddubnaya, a Martínez-Alonso, F. Suárez-García, J.M.. Tascón, Synthetic carbons activated with phosphoric acid II . Porous structure, *Carbon N. Y.* 40 (2002) 1507–1519.
- [185] H. Treviño-Cordero, L.G. Juárez-Aguilar, D.I. Mendoza-Castillo, V. Hernández-Montoya, A. Bonilla-Petriciolet, M.A. Montes-Morán, Synthesis and adsorption properties of activated carbons from biomass of *Prunus domestica* and *Jacaranda mimosifolia* for the removal of heavy metals and dyes from water, *Ind. Crops Prod.* 42 (2013) 315–323.
- [186] C. Djilani, R. Zaghdoudi, F. Djazi, B. Bouchekima, A. Lallam, A. Modarressi, M. Rogalski, Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 53 (2015) 112–121.
- [187] J. Jaramillo, V. Gómez-Serrano, P.M. Álvarez, Enhanced adsorption of metal ions onto functionalized granular activated carbons prepared from cherry stones, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 670–676.
- [188] R.-S. Juang, F.-C. Wu, R.-L. Tseng, Mechanism of Adsorption of Dyes and Phenols from Water Using Activated Carbons Prepared from Plum Kernels, *J. Colloid Interface Sci.* 227 (2000) 437–444.
- [189] F.C. Wu, R.L. Tseng, R.S. Juang, Pore structure and adsorption performance of the activated carbons prepared from plum kernels, *J. Hazard. Mater.* 69 (1999) 287–302.
- [190] R.L. Tseng, Physical and chemical properties and adsorption type of activated carbon prepared from plum kernels by NaOH activation, *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 1020–1027.
- [191] T. Depci, Y. Onal, K.A. Prsbrey, Apricot stone activated carbons adsorption of cyanide as revealed from computational chemistry analysis and experimental study, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45 (2014) 2511–2517.
- [192] L. Mouni, D. Merabet, A. Bouzaza, L. Belkhiri, Adsorption of Pb(II) from aqueous solutions using activated carbon developed from Apricot stone, *Desalination.* 276 (2011) 148–153.
- [193] M. Olivares-Marín, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano, Preparation of activated carbon from cherry stones by chemical activation with ZnCl₂, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 5967–5971.
- [194] M. Olivares-Marín, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano, Preparation of activated carbons from cherry stones by activation with potassium hydroxide, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 5980–5983.
- [195] J. Guo, W.S. Xu, Y.L. Chen, A.C. Lua, Adsorption of NH₃ onto activated carbon prepared from palm shells impregnated with H₂SO₄, *J. Colloid Interface Sci.* 281 (2005) 285–290.
- [196] A.M. Soliman, H.M. Elwy, T. Thiemann, Y. Majedi, F.T. Labata, N.A.F. Al-

- Rawashdeh, Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions by sulphuric acid-treated palm tree leaves, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 58 (2016) 264–273.
- [197] X. Guo, J.K. Tak, R.L. Johnson, Ammonia removal from air stream and biogas by a H₂SO₄ impregnated adsorbent originating from waste wood-shavings and biosolids, *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 372–376.
- [198] M. Olivares-Marín, C. Fernández-González, A. MacÍas-García, V. Gómez-Serrano, Preparation of activated carbon from cherry stones by physical activation in air. Influence of the chemical carbonisation with H₂SO₄, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 94 (2012) 131–137.
- [199] G. Zhu, X. Deng, M. Hou, K. Sun, Y. Zhang, P. Li, F. Liang, Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons by phosphoric acid activation from corncob and its acid and alkaline hydrolysis residues, *Fuel Process. Technol.* 144 (2016) 255–261.
- [200] Q.S. Liu, T. Zheng, P. Wang, L. Guo, Preparation and characterization of activated carbon from bamboo by microwave-induced phosphoric acid activation, *Ind. Crops Prod.* 31 (2010) 233–238.
- [201] N.V. Sych, S.I. Trofymenko, O.I. Poddubnaya, M.M. Tsyba, V.I. Sapsay, D.O. Klymchuk, A.M. Puziy, Porous structure and surface chemistry of phosphoric acid activated carbon from corncob, *Appl. Surf. Sci.* 261 (2012) 75–82.
- [202] V.C. Srivastava, I.D. Mall, I.M. Mishra, Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon. Study of sorption behaviour through characterization and kinetics, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 47 (2008) 1275–1286.
- [203] M.A. Nahil, P.T. Williams, Pore characteristics of activated carbons from the phosphoric acid chemical activation of cotton stalks, *Biomass and Bioenergy.* 37 (2012) 142–149.
- [204] M. Benadjemia, L. Millière, L. Reinert, N. Benderdouche, L. Duclaux, Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves, *Fuel Process. Technol.* 92 (2011) 1203–1212.
- [205] H. Lalhruaitluanga, M.N. V Prasad, K. Radha, Potential of chemically activated and raw charcoals of *Melocanna baccifera* for removal of Ni(II) and Zn(II) from aqueous solutions, *Desalination.* 271 (2011) 301–308.
- [206] J. Yang, M. Yu, W. Chen, Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by activated carbon prepared from longan seed: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, *J. Ind. Eng. Chem.* 21 (2015) 414–422.
- [207] M. Imamoglu, O. Tekir, Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks, *Desalination.* 228 (2008) 108–113.
- [208] Y. Kang, Z. Guo, J. Zhang, H. Xie, H. Liu, C. Zhang, Enhancement of Ni(II) removal by urea-modified activated carbon derived from *Pennisetum alopecuroides* with phosphoric acid activation, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 60 (2016) 335–341.
- [209] S.A. Sadeek, N.A. Negm, H.H.H. Hefni, M.M. Abdel Wahab, Metal adsorption by agricultural biosorbents: Adsorption isotherm, kinetic and biosorbents chemical structures, *Int. J. Biol. Macromol.* 81 (2015) 400–409.
- [210] Y. Bian, Z. Bian, J. Zhang, A. Ding, S. Liu, L. Zheng, H. Wang, Adsorption of cadmium ions from aqueous solutions by activated carbon with oxygen-containing functional

- groups, *Chinese J. Chem. Eng.* 23 (2015) 1705–1711.
- [211] I.A.W. Tan, J.C. Chan, B.H. Hameed, L.L.P. Lim, Adsorption behavior of cadmium ions onto phosphoric acid-impregnated microwave-induced mesoporous activated carbon, *J. Water Process Eng.* 14 (2016) 60–70.
- [212] P.G. González, Y.B. Pliego-Cuervo, Adsorption of Cd(II), Hg(II) and Zn(II) from aqueous solution using mesoporous activated carbon produced from *Bambusa vulgaris striata*, *Chem. Eng. Res. Des.* 92 (2014) 2715–2724.
- [213] A.D. Dwivedi, S.P. Dubey, M. Sillanpää, Y.-N. Kwon, C. Lee, Distinct adsorption enhancement of bi-component metals (cobalt and nickel) by Fireweed-derived carbon compared to activated carbon: Incorporation of surface group distributions for increased efficiency, *Chem. Eng. J.* 281 (2015) 713–723.
- [214] M. Kobya, E. Demirbas, E. Senturk, M. Ince, Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone, *Bioresour. Technol.* 96 (2005) 1518–1521.
- [215] M.K. Rai, G. Shahi, V. Meena, R. Meena, S. Chakraborty, R.S. Singh, B.N. Rai, Removal of hexavalent chromium Cr (VI) using activated carbon prepared from Mango seed kernel, *Resour. Technol.* 2 (2016) 955.
- [216] Y. Li, Q. Du, X. Wang, P. Zhang, D. Wang, Z. Wang, Y. Xia, Removal of lead from aqueous solution by activated carbon prepared from *Enteromorpha prolifera* by zinc chloride activation, *J. Hazard. Mater.* 183 (2010) 583–589.
- [217] L. Gonsalvesh, S.P. Marinov, G. Gryglewicz, R. Carleer, J. Yperman, Preparation, characterization and application of polystyrene based activated carbons for Ni(II) removal from aqueous solution, *Fuel Process. Technol.* 149 (2016) 75–85.
- [218] S. Banerjee, S. Mukherjee, A. LaminKa-ot, S.R. Joshi, T. Mandal, G. Halder, Biosorptive uptake of Fe²⁺, Cu²⁺ and As⁵⁺ by activated biochar derived from *Colocasia esculenta*: Isotherm, kinetics, thermodynamics, and cost estimation, *J. Adv. Res.* 7 (2016) 597–610.
- [219] M. Sekar, V. Sakthi, S. Rengaraj, Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell, *J. Colloid Interface Sci.* 279 (2004) 307–313.
- [220] N.F. Fahim, B.N. Barsoum, A.E. Eid, M.S. Khalil, Removal of chromium(III) from tannery wastewater using activated carbon from sugar industrial waste, *J. Hazard. Mater.* 136 (2006) 303–309.
- [221] M.A.O. Badmus, T.O.K. Audu, B.U. Anyata, Removal of lead ion from industrial wastewaters by activated carbon prepared from periwinkle shells (*Typanotonus fuscatus*), *Turkish J. Eng. Environ. Sci.* 31 (2007) 251–263.
- [222] O.S. Amuda, A.A. Giwa, I.A. Bello, Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon, *Biochem. Eng. J.* 36 (2007) 174–181.
- [223] I. Kula, M. Uğurlu, H. Karaoğlu, A. Çelik, Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 492–501.
- [224] X. Wang, X. Liang, Y. Wang, X. Wang, M. Liu, D. Yin, S. Xia, J. Zhao, Y. Zhang, Adsorption of Copper (II) onto activated carbons from sewage sludge by microwave-induced phosphoric acid and zinc chloride activation, *Desalination.* 278 (2011) 231–

- 237.
- [225] Y. Huang, S. Li, J. Chen, X. Zhang, Y. Chen, Adsorption of Pb(II) on mesoporous activated carbons fabricated from water hyacinth using H₃PO₄ activation: Adsorption capacity, kinetic and isotherm studies, *Appl. Surf. Sci.* 293 (2014) 160–168.
- [226] F.Y. Wang, H. Wang, J.W. Ma, Adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution by a new low-cost adsorbent-Bamboo charcoal, *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 300–306.
- [227] M. Barkat, D. Nibou, S. Chegrouche, A. Mellah, Kinetics and thermodynamics studies of chromium(VI) ions adsorption onto activated carbon from aqueous solutions, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 48 (2009) 38–47.
- [228] E. Demirbas, N. Dizge, M.T. Sulak, M. Kobya, Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon, *Chem. Eng. J.* 148 (2009) 480–487.
- [229] A.A. Abdelhafez, J. Li, Removal of Pb(II) from aqueous solution by using biochars derived from sugar cane bagasse and orange peel, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 61 (2016) 367–375.
- [230] M. Abdulkarim, F. Abu Al-Rub, Adsorption of Lead Ions from Aqueous Solution onto Activated Carbon and Chemically-modified Activated Carbon Prepared from Date Pits, *Adsorpt. Sci. Technol.* 22 (2009) 119–134.
- [231] A. Bhatnagar, A.K. Minocha, Biosorption optimization of nickel removal from water using Punica granatum peel waste, *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 76 (2010) 544–548.
- [232] H. Demiral, C. Güngör, Adsorption of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse, *J. Clean. Prod.* 124 (2016).
- [233] Z. Wang, E. Nie, J. Li, Y. Zhao, X. Luo, Z. Zheng, Carbons prepared from *Spartina alterniflora* and its anaerobically digested residue by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of cadmium from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 188 (2011) 29–36.
- [234] A.N.A. El-Hendawy, The role of surface chemistry and solution pH on the removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ ions via effective adsorbents from low-cost biomass, *J. Hazard. Mater.* 167 (2009) 260–267.
- [235] H. Runtti, S. Tuomikoski, T. Kangas, U. Lassi, T. Kuokkanen, J. Rämö, Chemically activated carbon residue from biomass gasification as a sorbent for iron(II), copper(II) and nickel(II) ions, *J. Water Process Eng.* 4 (2014) 12–24.
- [236] M. Ghasemi, M. Naushad, N. Ghasemi, Y. Khosravi-fard, Adsorption of Pb(II) from aqueous solution using new adsorbents prepared from agricultural waste: Adsorption isotherm and kinetic studies, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 2193–2199.
- [237] R. Ayyappan, A.C. Sophia, K. Swaminathan, S. Sandhya, Removal of Pb(II) from aqueous solution using carbon derived from agricultural wastes, *Process Biochem.* 40 (2005) 1293–1299.
- [238] E. Asuquo, A. Martin, P. Nzerem, F. Siperstein, X. Fan, Adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions using mesoporous activated carbon adsorbent: Equilibrium, kinetics and characterisation studies, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 679–698.
- [239] M. El-Sadaawy, O. Abdelwahab, Adsorptive removal of nickel from aqueous solutions by activated carbons from doum seed (*Hyphaenethebaica*) coat, *Alexandria Eng. J.* 53

- (2014) 399–408.
- [240] A.I. Okoye, P.M. Ejikeme, O.D. Onukwuli, Lead removal from wastewater using fluted pumpkin seed shell activated carbon: Adsorption modeling and kinetics, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 7 (2010) 793–800.
- [241] M. Inyang, B. Gao, Y. Yao, Y. Xue, A.R. Zimmerman, P. Pullammanappallil, X. Cao, Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass, *Bioresour. Technol.* 110 (2012) 50–56.
- [242] L. Largitte, R. Pasquier, A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon, *Chem. Eng. Res. Des.* 109 (2016) 495–504.
- [243] A. Öztürk, E. Malkoc, Adsorptive potential of cationic Basic Yellow 2 (BY2) dye onto natural untreated clay (NUC) from aqueous phase: Mass transfer analysis, kinetic and equilibrium profile, *Appl. Surf. Sci.* 299 (2014) 105–115.
- [244] N. Asasian, T. Kaghazchi, M. Soleimani, Elimination of mercury by adsorption onto activated carbon prepared from the biomass material, *J. Ind. Eng. Chem.* 18 (2012) 283–289.
- [245] P. Shekinah, K. Kadirvelu, P. Kanmani, P. Senthilkumar, V. Subburam, Adsorption of lead(II) from aqueous solution by activated carbon prepared from Eichhornia, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77 (2002) 458–464.
- [246] B.H. Hameed, I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon, *Chem. Eng. J.* 144 (2008) 235–244.
- [247] H. Zhang, Y. Tang, D. Cai, X. Liu, X. Wang, Q. Huang, Z. Yu, Hexavalent chromium removal from aqueous solution by algal bloom residue derived activated carbon: Equilibrium and kinetic studies, *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 801–808.
- [248] T.S. Anirudhan, S.S. Sreekumari, Adsorptive removal of heavy metal ions from industrial effluents using activated carbon derived from waste coconut buttons, *J. Environ. Sci.* 23 (2011) 1989–1998.
- [249] M. Šćiban, T. Vulić, D. Kukić, J. Prodanović, M. Klačnja, Characterization of raw and treated sugar beet shreds for copper ions adsorption, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 14590–14597.
- [250] H. Lalhruaitluanga, K. Jayaram, M.N. V Prasad, K.K. Kumar, Lead(II) adsorption from aqueous solutions by raw and activated charcoals of *Melocanna baccifera* Roxburgh (bamboo)-A comparative study, *J. Hazard. Mater.* 175 (2010) 311–318.
- [251] J.C. Moreno-Piraján, V.S. Garcia-Cuello, L. Giraldo, The removal and kinetic study of Mn, Fe, Ni and Cu ions from wastewater onto activated carbon from coconut shells, *Adsorption.* 17 (2011) 505–514.
- [252] E. El-Shafey, M. Cox, A. Pichugin, Q. Appleton, Application of a carbon sorbent for the removal of cadmium and other heavy metal ions from aqueous solution, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77 (2002) 429–436.
- [253] S. Hajati, M. Ghaedi, S. Yaghoubi, Local, cheap and nontoxic activated carbon as efficient adsorbent for the simultaneous removal of cadmium ions and malachite green: Optimization by surface response methodology, *J. Ind. Eng. Chem.* 21 (2015) 760–767.
- [254] M. Abbas, S. Kaddour, M. Trari, Kinetic and equilibrium studies of cobalt adsorption

- on apricot stone activated carbon, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 745–751.
- [255] U.I. Gaya, E. Otene, A.H. Abdullah, Adsorption of aqueous Cd (II) and Pb (II) on activated carbon nanopores prepared by chemical activation of doum palm shell, Springerplus. (2015).
- [256] A. El-Sikaily, A. El Nemr, A. Khaled, O. Abdelwehab, Removal of toxic chromium from wastewater using green alga *Ulva lactuca* and its activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 148 (2007) 216–228.
- [257] K. Li, X. Wang, Adsorptive removal of Pb(II) by activated carbon prepared from *Spartina alterniflora*: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 2810–2815.
- [258] B.E. Reed, M.R. Matsumoto, Modeling cadmium adsorption by activated carbon using the Langmuir and Freundlich isotherm expressions, *Sep. Sci. Technol.* 28 (1993) 2179–2195.
- [259] M.M. Rao, D.K. Ramana, K. Seshaiyah, M.C. Wang, S.W.C. Chien, Removal of some metal ions by activated carbon prepared from *Phaseolus aureus* hulls, *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 1006–1013.
- [260] E.S.Z. El-Ashtoukhy, N.K. Amin, O. Abdelwahab, Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent, *Desalination.* 223 (2008) 162–173.
- [261] X. HUANG, N. yun GAO, Q. li ZHANG, Thermodynamics and kinetics of cadmium adsorption onto oxidized granular activated carbon, *J. Environ. Sci.* 19 (2007) 1287–1292.
- [262] M.M. Rao, G.P.C. Rao, K. Seshaiyah, N. V. Choudary, M.C. Wang, Activated carbon from *Ceiba pentandra* hulls, an agricultural waste, as an adsorbent in the removal of lead and zinc from aqueous solutions, *Waste Manag.* 28 (2008) 849–858.
- [263] S. Abbaszadeh, S.R. Wan Alwi, C. Webb, N. Ghasemi, I.I. Muhamad, Treatment of lead-contaminated water using activated carbon adsorbent from locally available papaya peel biowaste, *J. Clean. Prod.* 118 (2016) 210–222.
- [264] S.Z. Mohammadi, H. Hamidian, Z. Moeinadini, High surface area-activated carbon from *Glycyrrhiza glabra* residue by $ZnCl_2$ activation for removal of Pb(II) and Ni(II) from water samples, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 4112–4118.
- [265] J. Goel, K. Kadirvelu, C. Rajagopal, V.K. Garg, Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies, *J. Hazard. Mater.* 125 (2005) 211–220.
- [266] M. Madhava Rao, A. Ramesh, G. Purna Chandra Rao, K. Seshaiyah, Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from *Ceiba pentandra* hulls, *J. Hazard. Mater.* 129 (2006) 123–129.
- [267] A. Fouladi Tajar, T. Kaghazchi, M. Soleimani, Adsorption of cadmium from aqueous solutions on sulfurized activated carbon prepared from nut shells, *J. Hazard. Mater.* 165 (2009) 1159–1164.
- [268] M. Wang, F. Hao, G. Li, J. Huang, N. Bao, L. Huang, Preparation of *Enteromorpha prolifera*-based cetyl trimethyl ammonium bromide-doped activated carbon and its application for nickel(II) removal, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 104 (2014) 254–262.
- [269] F. Bouhamed, Z. Elouear, J. Bouzid, Adsorptive removal of copper(II) from aqueous

- solutions on activated carbon prepared from Tunisian date stones: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 43 (2012) 741–749.
- [270] D. Mohan, K.P. Singh, Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse—an agricultural waste, *Water Res.* 36 (2002) 2304–2318.
- [271] P. Atkins, J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, OUP Oxford, 2010.
- [272] V.C. Srivastava, I.D. Mall, I.M. Mishra, Adsorption thermodynamics and isosteric heat of adsorption of toxic metal ions onto bagasse fly ash (BFA) and rice husk ash (RHA), *Chem. Eng. J.* 132 (2007) 267–278.
- [273] D. Gusain, V. Srivastava, Y.C. Sharma, Kinetic and thermodynamic studies on the removal of Cu(II) ions from aqueous solutions by adsorption on modified sand, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 841–847.
- [274] M.A. Hanif, R. Nadeem, M.N. Zafar, K. Akhtar, H.N. Bhatti, Kinetic studies for Ni(II) biosorption from industrial wastewater by *Cassia fistula* (Golden Shower) biomass, *J. Hazard. Mater.* 145 (2007) 501–505.
- [275] S. Chakravarty, A. Mohanty, T.N. Sudha, A.K. Upadhyay, J. Konar, J.K. Sircar, A. Madhukar, K.K. Gupta, Removal of Pb(II) ions from aqueous solution by adsorption using bael leaves (*Aegle marmelos*), *J. Hazard. Mater.* 173 (2010) 502–509.
- [276] K. Kadirvelu, J. Goel, C. Rajagopal, Sorption of lead, mercury and cadmium ions in multi-component system using carbon aerogel as adsorbent, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 502–507.
- [277] K.A. Krishnan, T.S. Anirudhan, Uptake of heavy metals in batch systems by sulfurized steam activated carbon prepared from sugarcane bagasse pith, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 5085–5093.
- [278] M.E. Lee, J.H. Park, J.W. Chung, C.Y. Lee, S. Kang, Removal of Pb and Cu ions from aqueous solution by Mn₃O₄-coated activated carbon, *J. Ind. Eng. Chem.* 21 (2015) 470–475.
- [279] B.C. Qi, C. Aldrich, Biosorption of heavy metals from aqueous solutions with tobacco dust, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 5595–5601.
- [280] M.F. Brigatti, C. Lugli, L. Poppi, Kinetics of heavy-metal removal and recovery in sepiolite, *Appl. Clay Sci.* 16 (2000) 45–57.
- [281] M. Minceva, L. Markovska, V. Meshko, Removal of Zn²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ from binary aqueous solution by natural zeolite and granulated activated carbon, *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 26 (2007) 125–134.
- [282] J.M. Tobin, D.G. Cooper, R.J. Neufeld, Uptake of Metal-Ions by *Rhizopus arrhizus* Biomass, *Appl. Environ. Microbiol.* 47 (1984) 821–824.
- [283] S. Chowdhury, R. Mishra, P. Saha, P. Kushwaha, Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk, *Desalination.* 265 (2011) 159–168.
- [284] M. Özacar, I.A. Şengil, H. Türkmenler, Equilibrium and kinetic data, and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin, *Chem. Eng. J.* 143 (2008) 32–42.
- [285] S. Al-Asheh, Z. Duvnjak, Binary Metal Sorption by Pine Bark: Study of Equilibria and

- Mechanisms, *Sep. Sci. Technol.* 33 (1998) 1303–1329.
- [286] M.N.M. Ibrahim, W.S.W. Ngah, M.S. Norliyana, W.R.W. Daud, M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A novel agricultural waste adsorbent for the removal of lead (II) ions from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 182 (2010) 377–385.
- [287] D. Kołodynskaska, J. Krukowska, P. Thomas, Comparison of sorption and desorption studies of heavy metal ions from biochar and commercial active carbon, *Chem. Eng. J.* 307 (2017) 353–363.
- [288] Y.N. Mata, M.L. Blázquez, A. Ballester, F. González, J.A. Muñoz, Sugar-beet pulp pectin gels as biosorbent for heavy metals: Preparation and determination of biosorption and desorption characteristics, *Chem. Eng. J.* 150 (2009) 289–301.
- [289] M.A.P. Cechinel, S.M.A.G. Ulson De Souza, A.A. Ulson De Souza, Study of lead (II) adsorption onto activated carbon originating from cow bone, *J. Clean. Prod.* 65 (2014) 342–349.
- [290] F. Gorzin, A.A. Ghoreyshi, Synthesis of a new low-cost activated carbon from activated sludge for the removal of Cr (VI) from aqueous solution: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and desorption studies, *Korean J. Chem. Eng.* 30 (2013) 1594–1602.
- [291] H. Saygili, F. Güzel, Y. Önal, Conversion of grape industrial processing waste to activated carbon sorbent and its performance in cationic and anionic dyes adsorption, *J. Clean. Prod.* 93 (2015) 84–93.
- [292] G. Selvaraju, N.K.A. Bakar, Production of a new industrially viable green-activated carbon from *Artocarpus integer* fruit processing waste and evaluation of its chemical, morphological and adsorption properties, *J. Clean. Prod.* 141 (2017) 989–999.
- [293] M. Alkan, B. Kalay, M. Doğan, Ö. Demirbaş, Removal of copper ions from aqueous solutions by kaolinite and batch design, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 867–876.
- [294] COWI, Pre-feasibility Study Novi Sad Wastewater Treatment Plant, 2016.
- [295] C.E. Quiroz Arita, C. Peebles, T.H. Bradley, Scalability of combining microalgae-based biofuels with wastewater facilities: A review, *Algal Res.* 9 (2015) 160–169.
- [296] G. Issabayeva, M.K. Aroua, N.M.N. Sulaiman, Removal of lead from aqueous solutions on palm shell activated carbon, *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 2350–2355.
- [297] O. Levenspiel, *Osnovi teorije i projektovanja hemijskih reaktora*, (Prevod G. Jovanović i N. Čatinović), TMF, 1991.

14PRILOZI

Prilog I – Spisak slika

- Slika 14.1.** Šematski prikaz procesa prečišćavanja mešovutih otpadnih voda [36]
- Slika 3.1.** Raspodela jonskih i molekulskih formi kadmijuma u vodenoj sredini u funkciji pH vrednosti rastvora [56]
- Slika 3.2.** Raspodela jonskih vrsta i molekulske forme nikla u vodenoj sredini u funkciji pH vrednosti rastvora [56]
- Slika 3.3.** Raspodela jonskih i molekulskih formi olova u vodenoj sredini u funkciji pH vrednosti rastvora [56]
- Slika 5.1.** Osnovni pojmovi adsorpcije [81]
- Slika 5.2.** Osnovni elementi praktično orjentisanog procesa adsorpcije [81]
- Slika 5.3.** Mehanizmi adsorpcije [84]
- Slika 5.4.** Tipične kinetičke krive [81]
- Slika 5.5.** Adsorpciona izoterma
- Slika 6.1.** Alotropske modifikacije ugljenika [108]
- Slika 6.2.** Strukturni elementi aktivnih ugljeva: (a) grafitna struktura, (b) kristali sa izraženom distribucijom grafitne strukture [81]
- Slika 6.3.** Unutrašnja struktura aktivnog uglja [113]
- Slika 6.4.** Funkcionalne grupe na površini komercijalnog aktivnog uglja [111]
- Slika 6.5.** Fosforne funkcionalne grupe na površini aktivnih ugljeva: (a) fosfougljenični estri (b) pirofosforna jedinjenja [111]
- Slika 6.6.** Šematski prikaz strukture lignocelulozne biomase [130]
- Slika 6.7.** Lignocelulozne sirovine korištene u proizvodnji aktivnog uglja [132]
- Slika 6.8.** Svetska distribucija publikacija iz ove oblasti nauke [132]
- Slika 6.9.** Šljiva (lat. *Prunus domestica* L.)
- Slika 6.10.** Kajsija (lat. *Prunus armeniaca*)
- Slika 6.11.** Višnja i trešnja (lat. *Prunus cerasus* i *Cerasia*)
- Slika 6.12.** Šematski prikaz karbonizacije sirovine [111]
- Slika 6.13.** Fizičke metode aktivacije različitih lignoceluloznih materijala i njihove specifične površine [132]
- Slika 6.14.** Aktivacija različitih lignoceluloznih prekursora fosfornom kiselinom i njihove specifične površine [132]
- Slika 6.15.** Publikovani rezultati različitih vrsta aktivacije i hemijskih agenasa u pripremi aktivnih ugljeva od lignoceluloznih materijala [132]
- Slika 6.16.** Kontaktni reaktor sa praškastim aktivnim ugljem

Slika 6.17. Adsorberi sa granulisanim aktivnim ugljem (a) zatvoreni tip pod pritiskom, (b) gravitacioni [81]

Slika 8.1. Šaržni reaktor

Slika 8.2. Protočni cevni reaktor

Slika 8.3. Protočni reaktor sa idealnim mešanjem

Slika 8.4. Protočni reaktori sa idealnim mešanjem povezani u seriju

Slika 8.5. Reaktor sa nasutim slojem

Slika 9.1. Šematski prikaz eksperimentalnog rada

Slika 10.1. Prinos aktivnih ugljeva na 400° C

Slika 10.2. Prinos aktivnih ugljeva na 500°C

Slika 10.3. Prinos aktivnih ugljeva na 600°C

Slika 10.4. SEM mikrografije površine SSU sa uvećanjem 500, 2000, 5000 i 10000 puta

Slika 10.5. SEM mikrografije površine KSU sa uvećanjem 500, 1000, 5000 i 10000 puta

Slika 10.6. SEM mikrografije površine VTSU sa uvećanjem 500, 2000, 5000 i 10000 puta

Slika 10.7. SEM mikrografije površine SFO sa uvećanjem 450, 2000, 5000 i 10000 puta

Slika 10.8. SEM mikrografije površine KFO sa uvećanjem 500, 2000, 5000 i 10000 puta

Slika 10.9. SEM mikrografije površine VTFO s uvećanjem 200, 500, 2000 i 10000 puta

Slika 10.10. SEM mikrografije površine SSU posle tretmana metalnih jona sa uvećanjem 500 i 5000 puta

Slika 10.11. SEM mikrografije površine KSU posle tretmana metalnih jona sa uvećanjem 5000 i 20000 puta

Slika 10.12. SEM mikrografije površine VTSU posle tretmana metalnih jona sa uvećanjem 1000 i 5000 puta

Slika 10.13. SEM mikrografije površine SFO posle tretmana metalnih jona sa uvećanjem 5000 i 10000 puta

Slika 10.14. SEM mikrografije površine KFO posle tretmana metalnih jona sa uvećanjem 10000 i 20000 puta

Slika 10.15. SEM mikrografije površine VTFO posle tretmana metalnih jona sa uvećanjem 5000 i 20000 puta

Slika 10.16. EDS spektri SSU nakon tretmana rastvora katjona metala

Slika 10.17. EDS spektri KSU nakon tretmana rastvora katjona metala

Slika 10.18. EDS spektri VTSU nakon tretmana rastvora katjona metala

Slika 10.19. EDS spektri SFO nakon tretmana rastvora katjona metala

Slika 10.20. EDS spektri KFO nakon tretmana rastvora katjona metala

Slika 10.21. EDS spektri VTFO nakon tretmana rastvora katjona metala

Slika 10.22. FTIR spektar pre (SSU) i posle adsorpcije (SSU+) katjona metala

Slika 10.23. FTIR spektar pre (KSU) i posle adsorpcije (KSU+) katjona metala

- Slika 10.24.** FTIR spektar pre (VTSU) i posle adsorpcije (VTSU+) katjona metala
- Slika 10.25.** FTIR spektar pre (SFO) i posle adsorpcije (SFO+) katjona metala
- Slika 10.26.** FTIR spektar pre (KFO) i posle adsorpcije (KFO+) katjona metala
- Slika 10.27.** FTIR spektar pre (VTFO) i posle adsorpcije (VTFO+) katjona metala
- Slika 10.28.** Efikasnost uklanjanja Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na različitim sintetisanim aktivnim ugljevima
- Slika 10.29.** Uticaj pH na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SFO
- Slika 10.30.** Uticaj pH na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na KFO
- Slika 10.31.** Uticaj pH na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na VTFO
- Slika 10.32.** Uticaj doze SFO na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+}
- Slika 10.33.** Uticaj doze KFO na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+}
- Slika 10.34.** Uticaj doze VTFO na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+}
- Slika 10.35.** Uticaj granulacije SFO na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+}
- Slika 10.36.** Uticaj granulacije KFO na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+}
- Slika 10.37.** Uticaj granulacije VTFO na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+}
- Slika 10.38.** Uticaj temperature na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SFO
- Slika 10.39.** Uticaj temperature na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na KFO
- Slika 10.40.** Uticaj temperature na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na VTFO
- Slika 10.41.** Uticaj kontaktnog vremena na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SFO
- Slika 10.42.** Uticaj kontaktnog vremena na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na KFO
- Slika 10.43.** Uticaj kontaktnog vremena na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na VTFO
- Slika 10.44.** Uticaj početne koncentracije na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SFO
- Slika 10.45.** Uticaj početne koncentracije na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na KFO
- Slika 10.46.** Uticaj početne koncentracije na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na VTFO
- Slika 10.47.** Lagergrenov model pseudo-prvog reda za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SFO
- Slika 10.48.** Ho-Mekejev model pseudo-drugog reda za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SFO
- Slika 10.49.** Elovichev kinetički model za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SFO
- Slika 10.50.** Veber-Morisonov model međučestične difuzije za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SFO
- Slika 10.51.** Bojdov model difuzije za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SFO
- Slika 10.52.** Furusava-Smitov model difuzije za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SFO
- Slika 10.53.** Lagergrenov model pseudo-prvog reda za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na KFO
- Slika 10.54.** Ho-Mekejev model pseudo-drugog reda za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na KFO
- Slika 10.55.** Elovichev kinetički model za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na KFO
- Slika 10.56.** Veber-Morisonov model za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na KFO
- Slika 10.57.** Bojdov model difuzije za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na KFO

- Slika 10.58.** Furusava-Smitov model difuzije za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na KFO
- Slika 10.59.** Lagergrenov model pseudo-prvog reda za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na VTFO
- Slika 10.60.** Ho-Mekejev model pseudo-drugog reda za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na VTFO
- Slika 10.61.** Elovičev kinetički model za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na VTFO
- Slika 10.62.** Veber-Morisonov model međučestične difuzije za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na VTFO
- Slika 10.63.** Bojdov model difuzije za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na VTFO
- Slika 10.64.** Furusava-Smitov model difuzije za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na VTFO
- Slika 10.65.** Langmirova izoterma za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SFO
- Slika 10.66.** Frojndlihova izoterma za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SFO
- Slika 10.67.** Temkinova izoterma za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SFO
- Slika 10.68.** Dubinin-Raduškevičeva izoterma za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SFO
- Slika 10.69.** Langmirova izoterma za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na KFO
- Slika 10.70.** Frojndlihova izoterma za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na KFO
- Slika 10.71.** Temkinova izoterma za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na KFO
- Slika 10.72.** Dubinin-Raduškevičeva izoterma za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na KFO
- Slika 10.73.** Langmirova izotermna za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na VTFO
- Slika 10.74.** Frojndlihova izoterma za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na VTFO
- Slika 10.75.** Temkinova izoterma za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na VTFO
- Slika 10.76.** Dubinin-Raduškevičeva izoterma za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na VTFO
- Slika 10.77.** Međuzavisnost $\ln K_L$ od $1/T$ Vant Hofove jednačine na SFO
- Slika 10.78.** Međuzavisnost $\ln K_L$ od $1/T$ Vant Hofove jednačine na KFO
- Slika 10.79.** Međuzavisnost $\ln K_L$ od $1/T$ Vant Hofove jednačine na VTFO
- Slika 10.80.** Međuzavisnost $\ln K_2$ od $1/T$ Arenijusove jednačine na SFO
- Slika 10.81.** Međuzavisnost $\ln K_2$ od $1/T$ Arenijusove jednačine na KFO
- Slika 10.82.** Međuzavisnost $\ln K_2$ od $1/T$ Arenijusove jednačine na VTFO
- Slika 10.83.** Međusobni uticaj Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na efikasnost njihovog uklanjanja primenom SFO
- Slika 10.84.** Međusobni uticaj Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na efikasnost njihovog uklanjanja primenom KFO
- Slika 10.85.** Međusobni uticaj Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na efikasnost njihovog uklanjanja primenom VTFO
- Slika 10.86.** Efikasnost adsorpcije i desorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SFO po ciklusima (C1, C2 i C3)
- Slika 10.87.** Efikasnost adsorpcije i desorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na KFO po ciklusima (C1, C2 i C3)

Slika 10.88. Efikasnost adsorpcije i desorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na VTFO po ciklusima (C1, C2 i C3)

Slika 10.89. Šematski prikaz jednostepenog kontaktnog reaktora za praškaste aktivne ugljeve

Slika 10.90. Zavisnost mase aktivnog uglja i zapremine vode od efikasnosti adsorpcije za SFO

Slika 10.91. Zavisnost mase aktivnog uglja i zapremine vode od efikasnosti adsorpcije za KFO

Slika 10.92. Zavisnost mase aktivnog uglja i zapremine vode od efikasnosti adsorpcije za VTFO

Slika 10.93. Šematski prikaz dvostepenog kontaktnog reaktora za praškaste aktivne ugljeve

Slika 10.94. Šematski prikaz predloga postrojenja za prečišćavanja mešovutih otpadnih voda grada Novog Sada

Slika 10.95. Uticaj mase aktivnog uglja i kontaktnog vremena na efikasnost uklanjanja SMX

Slika 10.96. Uticaj mase aktivnog uglja i kontaktnog vremena na efikasnost uklanjanja CBZ

Slika 10.97. Uticaj mase aktivnog uglja i kontaktnog vremena na efikasnost uklanjanja KP

Slika 10.98. Uticaj mase aktivnog uglja i kontaktnog vremena na efikasnost uklanjanja NPX

Slika 10.99. Uticaj mase aktivnog uglja i kontaktnog vremena na efikasnost uklanjanja DCF

Slika 10.100. Uticaj mase aktivnog uglja i kontaktnog vremena na efikasnost uklanjanja IBF

Slika 10.101. Uticaj mase aktivnog uglja i broja atoma hlora na efikasnost uklanjanja hlorofenola na KFO

Slika 10.102. Uticaj mase aktivnog uglja i broja atoma hlora na efikasnost uklanjanja hlorofenola na SFO

Slika 10.103. Efikasnost uklanjanja α čestica

Slika 10.104. Efikasnost uklanjanja β čestica

Slika 10.105. Efikasnost redukcije boje, organskih materija, Na^+ i Cd^{2+} jona aktivnim ugljem Hydrodarco C

Slika 10.106. Efikasnost uklanjanja boje, organskih materija, Na^+ i Cd^{2+} jona aktivnim ugljem KFO

Slika 10.107. Efikasnost uklanjanja boje, organskih materija i teških metala na aktivnom uglju VTFO

Slika 11.1. Šematski prikaz Severnog prečišćavača za otpadne vode u Budimpešti

Slika 11.2. Pilot postrojenje za uzgoj algi sa UV lampama

Slika 11.3. Šematski prikaz eksperimenta u protočnim sistemima za ocedne vode

Slika 11.4. Kriva zasićenja za HPK na SFO i komercijalnom aktivnom uglju

Slika 11.5. Kriva zasićenja za TOC na SFO i komercijalnom aktivnom uglju

Slika 11.6. Kriva zasićenja za UV-transmisiju na SFO i komercijalnom aktivnom uglju

Prilog II – Spisak tabela

Tabela 3.1. Poreklo, uticaj na zdravlja i metode separacije kadmijuma [58]

Tabela 3.2. Poreklo, uticaj na zdravlja i metode prečišćavanja nikla [58]

Tabela 3.3. Poreklo, uticaj na zdravlja i metode prečišćavanja olova [58]

Tabela 3.4. MDK jona teških metala u površinskim vodama i odgovarajuće klase voda [38,63]

Tabela 3.5. GVE u tehnološkim otpadnim vodama [38]

Tabela 3.6. MDK teških metala prema EU, WHO i US EPA

Tabela 4.1. Prednosti i mane različitih metoda za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda [79]

Tabela 5.1. Kriterijumi za razlikovanje fizičke i hemijske sorpcije [84]

Tabela 5.2. Kinetički modeli adsorpcije korišćeni u disertaciji

Tabela 5.3. Ravnotežni modeli adsorpcije

Tabela 7.1. Modeli karakterizacije površine aktivnih ugljeva

Tabela 9.1. Karakteristični pikovi u FTIR spektru

Tabela 10.1. Strukturni i granulometrijski sastav koštica voća

Tabela 10.2. Elementarni sastav dobijenih aktivnih ugljeva

Tabela 10.3. Prinos termohemijske aktivacije prekursora

Tabela 10.4. Osnovne karakteristike aktivnih ugljeva

Tabela 10.5. Rezultati EDS analize sastava površine aktivnih ugljeva nakon adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+}

Tabela 10.6. Teksturalne osobine sisntetisanih aktivnih ugljeva

Tabela 10.7. Poređenje teksturalnih osobina sa adsorbentima dobijenim iz istih lignoceluloznih prekursora

Tabela 10.8. Adsorpcioni kapaciteti (mg/g) SFO, KFO i VTFO na različitim pH vrednostima.

Tabela 10.9. Efikasnost adsorpcije (%) sa različitim dozama SFO, KFO i VTFO

Tabela 10.10. Uticaj kontaktnog vremena na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+}

Tabela 10.11. Uticaj početne koncentracije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na adsorpciju

Tabela 10.12. Parametri primenjenih reakcionih kinetičkih modela adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SFO

Tabela 10.13. Konstante i korelacioni koeficijenti modela međučestične difuzije na SFO

Tabela 10.14. Parametri primenjenih reakcionih kinetičkih modela adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na KFO

Tabela 10.15. Konstante i korelacioni koeficijenti modela međučestične difuzije na KFO

Tabela 10.16. Parametri primenjenih reakcionih kinetičkih modela adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na VTFO

Tabela 10.17. Konstante i korelacioni koeficijenti modela međučestične difuzije na VTFO

Tabela 10.18. Parametri analiziranih adsorpcionih izoterma za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SFO

Tabela 10.19. Parametri analiziranih adsorpcionih izoterma za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na KFO

Tabela 10.20. Parametri primenjenih adsorpcionih izoterma za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na VTFO

Tabela 10.21. Poređenje eksperimentalnih uslova i adsorpcionih kapaciteta katjona Pb^{2+} pri adsorpciji na aktivnim ugljevima sintetisanim iz različitih prirodnih prekursora

Tabela 10.22. Poređenje eksperimentalnih uslova i adsorpcionih kapaciteta katjona Cd^{2+} pri adsorpciji na aktivnim ugljevima sintetisanim iz različitih prirodnih prekursora

Tabela 10.23. Poređenje eksperimentalnih uslova i adsorpcionih kapaciteta katjona Ni^{2+} pri adsorpciji na aktivnim ugljevima sintetisanim iz različitih prirodnih prekursora

Tabela 10.24. Termodinamički parametri adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SFO, KFO i VTFO

Tabela 10.25. Energija aktivacije adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SFO, KFO i VTFO

Tabela 10.26. Fizičko-hemijske osobine katjona metala

Tabela 10.27. Količina Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} i H^+ jona koji su prešli u rastvor nakon adsorpcije katjona metala

Tabela 10.28. Potencijalna godišnja proizvodnja aktivnih ugljeva u Srbiji

Tabela 10.29. Podaci koji su potrebni za izračunavanje cene usitnjavanja sirovine

Tabela 10.30. Potrošnja aktivacionog agensa i vode za pripremu 1 t aktivnog uglja

Tabela 10.31. Potrebni podaci za izračunavanje cene karbonizacije.

Tabela 10.32. Konstante Frojndlihove izoterme i početna koncentracija metala u reaktoru

Tabela 10.33. Efikasnost uklanjanja radionuklida iz realnih uzoraka

Tabela 10.34. Karakteristike procedne vode deponije pre i nakon tretmana aktivnim ugljem Hydroarco C

Tabela 10.35. Karakteristike procedne vode deponije pre i nakon tretmana aktivnim ugljem KFO

Tabela 10.36. Karakteristike otpadnih voda pre i nakon tretmana aktivnim ugljem VTFO

Tabela 11.1. Tok eksperimenta u toku studija slučaja

Tabela 11.2. Početne koncentracije ispitivanih parametara

Prilog III



Prilog III-1. Impregnisane koštice voća



Prilog III-2. Koštice pre termohemijske aktivacije



Prilog III-3. Peć za žarenje



Prilog III-4. Alternativni aktivni ugalj



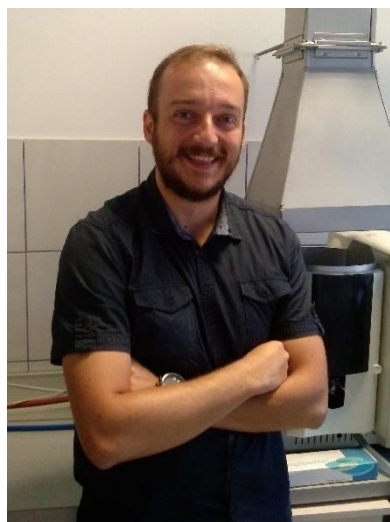
Prilog III-5. Šaržni adsorpcioni eksperiment

15 BIOGRAFIJA SA BIBLIOGRAFIJOM

Ime i prezime: **SABOLČ PAP**

E-mail: sabolcpap@uns.ac.rs

Datum rođenja: 16.07.1987.



Sabolč I. Pap rođen je 16.07.1987 godine u Zrenjaninu. U Novom Bečeju je završio osnovnu školu, srednju školu je pohađao u Bečeju. 2011. godine stekao je zvanje diplomirani inženjer zaštite životne sredine - master sa prosekom 9,54 na Departmanu za inženjerstvo zaštitet živone sredine, Fakulteta tehničkih nauka u Novom Sadu. Master rad pod naslovom: „Redukcija kontaminacije izlaznog otpadnog toka tekstilne industrije“, je odbranio sa ocenom 10,00. Doktorske akademske studije upisao je školske 2011/2012. godine na Fakultetu tehničkih nauka u Novom Sadu na studijskom programu Inženjerstvo zaštite životne sredine i položio sve ispite predviđene studijskim programom sa prosečnom ocenom 9,86. Između 2011-2015. godine Stipendista u okviru projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja pod imenom „Tretman i kvalitet otpadnih voda mesne

industrije i određivanje prisustva emergentnih supstanci u cilju smanjenja kontaminacije vodotokova“ (potprojekat u okviru Projekta III46009). Od 2015. godine zaposlen kao asistent-master na Departmanu za inženjerstvo zaštite životne sredine i zaštite na radu, gde je angažovan u realizaciji nastave na predmetima Praktikum zaštite životne sredine, Analiza podataka o stanje okoline, Zagađenje ambijentalnog vazduha i Analiza i procena stanja kvaliteta vazduha. Autor je i koautor 4 radova u SCI časopisima, 8 radova u naučnim časopisima i preko 40 radova na međunarodnim i domaćim skupovima.

Bibliografija:

Rad u međunarodnom časopisu izuzetnih vrednosti (M_{21a}):

S. Pap, T. Šolević Knudsen, J. Radonić, S. Maletić, S.M. Igić, M. Turk Sekulić, Utilization of fruit processing industry waste as a green activated carbon for a treatment of heavy metals and chlorophenols contaminated water, J. Clean. Prod. xxx (2017) xxx–xxx. (*article in press*)

Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M₂₁)

S. Pap, J. Radonić, S. Trifunović, D. Adamović, I. Mihajlović, M. Vojinović Miloradov, M. Turk Sekulić, Evaluation of the adsorption potential of eco-friendly activated carbon prepared from cherry kernels for the removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ from aqueous wastes. J. Environ. Manage. 184 (2016) 297-306.

Rad u međunarodnom časopisu (M₂₃)

I. Mihajlovic, **S. Pap**, M. Sremački, M. Brboric, D. Babunski, M. Dogo, Comparison of spectrolyser device measurements with standard analysis of wastewater samples in Novi Sad, Serbia, Bull. Environ. Contam. Toxicol. 93 (2014) 354–359.

- M. Milanović, I. Mihajlović, **S. Pap**, M. Brborić, M. Đogo, N. Grujić Letić, Z. Nježić, N. Milić, Necessity of meat-processing industry's wastewater treatment—a one-year trial in Serbia, *Desalin. Water Treat.* 57 (2015) 15806–15812.

Rad u naučnom časopisu (M53)

- K. Nemet, **S. Pap**, M. Turk Sekulić, Optimizacija i prinos termohemijske konverzije ljske kikirikija pri sintezi ekonomski isplativog sorbenta, *Zbornik radova Fakulteta tehničkih nauka*, 17 (2016) 3314-3317.
- D. Damjanovski, **S. Pap**, M. Turk Sekulić, Primena komercijalnih i alternativnih adsorbenata za redukciju organskog i neorganskog opterećenja procedne vode deponije, *Zbornik radova Fakulteta tehničkih nauka*, 17 (2016) 3334-3337.
- R. Ostojić, **S. Pap**, M. Turk Sekulić, Karakterizacija i sorpcioni kapaciteti pepela suncokretove sačme u domenu separacionih tehnologija, *Zbornik radova Fakulteta tehničkih nauka*, 17 (2016) 3306-3309.
- S. Šarić, **S. Pap**, M. Turk Sekulić, Adsorpcija fosfatnih jona na komercijalnim aktivnim ugljevima i zeolitu: kinetička i ravnotežna studija procesa. *Zbornik radova Fakulteta tehničkih nauka*, 11 (2015) 2093-2097.
- A. Babić, **S. Pap**, M. Turk Sekulić, Adsorpcija organske materije na komercijalnim aktivnim ugljevima i zeolitu: kinetička i ravnotežna studija procesa. *Zbornik radova Fakulteta tehničkih nauka*, 11 (2015) 2097-2101.

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini (M33)

- M. Đogo, I. Mihajlović, M. Brborić, **S. Pap**, V. Bežanović, D. Ubavin, Application of commercial adsorbents for landfill leachate treatment on sanitary landfill in developing country, *IWA 8th Eastern European Young Water Professionals Conference*, Gdansk, Poljska, 55-61, 12-14 May. 2016 Proceedings.
- M. Novaković, **S. Pap**, V. Bežanović, I. Mihajlović, M. Đogo, J. Radonić, M. Turk Sekulić, Efficacy evaluation of biosorption of anti-epileptic drug – carbamazepine onto low - cost adsorbent prepared from apricot stones, *IWA 8th Eastern European Young Water Professionals Conference*, Gdansk, Poljska, 231-241, 12-14 May. 2016 Proceedings.
- S. Pap**, N. Bosković, J. Radonić, D. Adamović, M. Sremački, O. Paunović, M. Turk Sekulić, Kinetic and equilibrium studies of Cd²⁺ adsorption onto low-cost adsorbent prepared from plum kernels, *International Conference „Ecology of Urban Areas 2016“*, Zrenjanin, Srbija, 143-150, 30 September. 2016 Proceedings.
- S. Pap**, S. Kolaković, J. Radonić, D. Adamović, M. Vojinović-Miloradov, M. Prica, M. Turk Sekulić, Preparation, surface and porous characterization of eco-friendly activated carbon produced from apricot stones, *22th International Symposium on Analytical and Environmental Problems*, Szeged, Hungary, 247-250, 10 October. 2016 Proceedings.
- S. Pap**, N. Dzolev, D. Adamović, J. Radonić, D. Ubavin, G. Vujić, M. Vojinović-Miloradov, M. Turk Sekulić, Evaluating biosorption for ion species and organic matter removal from landfill leachate, *ISWA World congress*, Novi Sad, Srbija, 1934-1944, 19-21 September, 2016 Proceedings.
- S. Pap**, M. Brborić, J. Radonić, M. Vojinović-Miloradov, M. Turk Sekulić, Production, characterization and sorption efficiency study of activated carbon from cherry/sweet

cherry stones, International Eco-conference Environmental Protection of Urban and Suburban Settlements, Novi Sad, Serbia, 213-219, 23-25 September, 2015 Proceedings.

- S. Pap**, J. Radonić, D. Adamović, I. Mihajlović, M. Vojinović Miloradov, B. Nakomčić, M. Turk Sekulić, Kinetic and equilibrium studies of Pb^{2+} adsorption on low-cost adsorbent prepared from plum and apricot kernels shell, Conference Engineering of Environment Protection-TOP2014, Bratislava, Slovakia; 349-356, 10-12 Jun, 2014 Proceedings.
- D. Adamović, I. Mihajlović, **S. Pap**, M. Vojinović-Miloradov, J. Radonić, M. Turk-Sekulić, S. Adamović, Application of adsorption process in the treatment of meat industry waste water, 19th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, Hungary, 241-244, 23 September, 2013 Proceedings.

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M₃₄)

- M. Turk Sekulić, **S. Pap**, N. Bošković, M. Milanović, J. Radonić, B. Obrovski, N. Grujić-Letić, Low-cost pharmaceutical removal from water using activated carbon prepared from cherry/sweet cherry kernels, SETAC Europe 27th Annual Meeting, Brussels, Belgium, 310, 7-11 May, 2017.
- S. Pap**, S. Kolalović, J. Radonić, I. Mihajlović, D. Adamović, M. Vojinović Miloradov, M. Turk Sekulić, Preparation and chemical characterization of low-cost activated carbon produced from plum kernels, International Conference "State-of-the-art technologies: challenge for the research in Agricultural and Food Sciences", Beograd, Srbija, 95, 18-20 April, 2016.
- M. Turk Sekulić, **S. Pap**, M. Brborić, M. Vojinović-Miloradov, M. Prica, Z. Đukić, J. Radonić, Activated carbons prepared from plum, apricot and cherry kernels: Influence of operational parameters and elemental composition on the maximum adsorption capacity of products, SETAC Europe 26th Annual Meeting, Nantes, France, 257-258, 22-26 May, 2016.
- M. Turk Sekulić, **S. Pap**, T. Šolević Knudsen, N. Bošković, M. Sremački, O. Paunović, J. Radonić, Conversion of fruit industrial processing waste to activated carbon sorbent and its efficiency for organic and inorganic micropollutants adsorption, The International Bioscience Conference and the 6th International PSU – UNS Bioscience Conference IBSC, Novi Sad, Srbija, 124-125, 19-20 September, 2016.
- S. Pap**, J. Radonić, D. Adamović, M. Prica, M. Vojinović-Miloradov, M. Turk Sekulić, Activated carbon from *Prunus armeniaca* biomass: Optimization of heavy metal removal, 17th European Meeting on Environmental Chemistry (EMEC17), Inverness, Scotland, 85, 30 November - 2 December, 2016.
- S. Pap**, J. Radonić, M. Vojinović-Miloradov, M. Brborić, D. Adamović, M. Sremački, M. Turk Sekulić, Chemical characterizations of the low-cost biosorbent prepared from cherry/sweet cherry kernels, 16th European Meeting on Environmental Chemistry (EMEC16), Torino, Italy, 158, 30 November - 3 December, 2015.
- S. Pap**, J. Radonić, M. Brborić, M. Vojinović-Miloradov, Z. Đukić, M. Turk Sekulić, Activated carbons prepared from plum, apricot and cherry kernels: Influence of operational parameters and elemental composition on the yield of product, SETAC Europe 25th Annual Meeting, Barcelona, Spain, 476, 3-7 May, 2015.

- S. Pap**, J. Radonić, M. Živančev, D. Adamović, I. Mihajlović, M. Vojinović Miloradov, M. Turk Sekulić, Process development for the removal of heavy metal ion species from landfill leachate using plum kernels as a new adsorbent, 15th European Meeting on Environmental Chemistry (EMEC15), Brno, Czech Republic, 73, 3-6 December, 2014.
- S. Pap**, I. Mihajlović, M. Đogo, M. Stupavski, M. Turk Sekulić, M. Vojinović Miloradov, J. Radonić, Reuse of wastewater from meat processing plants after final filtration with activated carbon, 14th European Meeting on Environmental Chemistry (EMEC14), Budva, Crna Gora, 124-125, 4-7 Decembar, 2013.

Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u izvodu (M₆₄)

- N. Bošković, **S. Pap**, O. Paunović, M. Turk Sekulić, Ispitivanje kinetike i ravnoteže adsorpcije naproksena na ekonomski isplativim adsorbentima od koštica kajsije, IV Konferencija mladih hemičara Srbije, Beograd, Srbija, 104-105, 5 Novembar, 2016.
- S. Pap**, J. Radonić, I. Mihajlović, M. Đogo, M. Brborić, V. Petrović, M. Turk Sekulić, Optimizacija procesa separacije Pb²⁺ iz vodenih rastvora primenom biosorbenta. 7. Simpozijum „Hemija i zaštita životne sredine – EnviroChem“, Palić, Srbija, 387-388, 9-12 Jun, 2015.



УНИВЕРЗИТЕТ
У НОВОМ САДУ



ФАКУЛТЕТ
ТЕХНИЧКИХ НАУКА

Трг Доситеја Обрадовића 6, 21000 Нови Сад, Република Србија
Деканат: 021 6350-413; 021 450-810; Централa: 021 485 2000
Рачуноводство: 021 458-220; Студентска служба: 021 6350-763
Телефакс: 021 458-133; e-mail: ftndean@uns.ac.rs

ИНТЕГРИСАНИ
СИСТЕМ
МЕНАџМЕНТА
СЕРТИФИКОВАНИ ОД:



IZJAVA

Ja, Sabolč Pap izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da doktorska disertacija predstavlja isključivo rezultate mog rada u saradnji sa mentorom, da se temelji na mojim naučno-stručnim saznanjima i istraživanjima i da se oslanja na popisanu i navedenu literaturu.

Izjavljujem da nijedan deo doktorske disertacije nije napisan na nedozvoljen i neetičan način, preuzimanjem ili prepisivanjem iz bilo kojeg ne citiranog rada, tuđih dela ili rezultata, koji bi bio u suprotnosti sa akademskom moralnošću.

Izjavljujem da su štampana i elektronska verzija doktorske disertacije istovetne.

Izjavljujem da sam saglasna da se doktorska disertacija može staviti na trajan uvid u elektronskom obliku.

Autorska prava svih rezultata i elemenata koji su dobijeni u doktorskoj disertaciji pripadaju Departmanu za inženjerstvo zaštite životne sredine i zaštite na radu, odnosno Fakultetu tehničkih nauka u Novom Sadu kao pravnom licu.

Potpis kandidata