

Priprema biougljena iz ljuski pistacia

Varenina, Ivan

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:090035>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-26**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PRIPREMA BIOUGLJENA IZ LJUSKI PISTACIJA

DIPLOMSKI RAD

IVAN VARENINA

Matični broj: 301

Split, listopad 2022.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
MATERIJALI

PRIPREMA BIOUGLJENA IZ LJUSKI PISTACIJA

DIPLOMSKI RAD

IVAN VARENINA

Matični broj: 301

Split, listopad 2022.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
MATERIALS

BIOCHAR PREPARATION FROM PISTACHIO SHELLS

DIPLOMA THESIS

IVAN VARENINA
Parent number: 301

Split, October 2022

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Diplomski studij kemijske tehnologije, smjer: Materijali

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 25. izvanrednoj sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj 25. ožujka 2022.

Mentor: doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek

PRIPREMA BIOUGLJENA IZ LJUSKI PISTACIJA

Ivan Varenina, 301

Sažetak: Pripremljeni su uzorci biougljena karbonizacijom ljuski pistacija pri tri različite temperature (350°C, 450°C i 550°C). Na pripremljenim uzorcima biougljena provedena je djelomična analiza s ciljem određivanja udjela vlage, pepela te isparljive i stalne tvari te su ispitana njihova adsorpcijska svojstva. Porast temperature je doveo do smanjenja prinosa na uzorcima biougljena te je sukladno tome najmanji prinos na uzorku biougljena pripremljenom pri temperaturi karbonizacije od 550°C. Također, udio isparljivih tvari se smanjuje s porastom temperature. Sadržaj stalne tvari raste s porastom temperature karbonizacije, kao i udio pepela i vlage. Najzastupljenije čestice su one koje pripadaju frakciji 90-100 µm kod svih pripremljenih uzoraka biougljena. U uzorcima biougljena pripremljenim pri dvije više temperature (450°C i 550°C) uočavaju se sitne svjetlije čestice koje bi mogle pripadati ostacima sagorene organske tvari. Količina adsorbiranih bakrovih iona, kao i učinak adsorpcije rastu porastom temperature pri kojoj je pripremljen biougljen.

Ključne riječi: ljuske pistacija, biougljen, približna analiza, adsorpcija

Rad sadrži: 41 stranicu, 29 slika, 2 tablice, 15 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Sandra Svilović	predsjednica
2. Doc. dr. sc. Franko Burčul	član
3. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek	član-mentor

Datum obrane: 26. listopada 2022.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Graduate study of Chemical Technology, Orientation: Materials

Scientific area: Technical sciences

Scientific field: Chemical engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 25.
(March 25th, 2022)

Mentor: Mario Nikola Mužek, PhD, assistant professor

BIOCHAR PREPARATION FROM PISTACHIO SHELLS

Ivan Varenina, 301

Abstract: Biochar samples were prepared by carbonizing pistachio shells at three different temperatures (350°C, 450°C and 550°C). Proximate analysis was performed on the prepared biochar samples in order to determine moisture content, ash, and mobile and resident matter, and their adsorption properties were tested as well. The increase in temperature led to a decrease in the yield of the biochar samples and, accordingly, the lowest yield was on the biochar sample prepared at a carbonization temperature of 550°C. Also, the content of volatile substances decreases with the temperature increase. The content of resident matter increases with the increase in carbonization temperature, as well as the content of ash and moisture. The most abundant particles fall into the 90-100 µm fraction in all prepared biochar samples. In the biochar samples prepared at two higher temperatures (450°C and 550°C), tiny light-pale particles can be observed, which could be the remains of burned organic matter. The amount of adsorbed copper ions, as well as the adsorption efficiency, increase with the temperature at which the biochar was prepared.

Keywords: pistachio shells, biochar, proximate analysis, adsorption

Thesis contains: 41 pages, 29 pictures, 2 tables, 15 literary references

Original in: Croatian

Defence Committee:

- | | |
|---|--------------|
| 1. Sandra Svilović, PhD, full prof. | chair person |
| 2. Franko Burčul, PhD, assistant prof. | member |
| 3. Mario Nikola Mužek, PhD, assistant prof. | supervisor |

Defence date: October 26th, 2022

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

*Diplomski rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju
Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Marija Nikole
Mužeka u razdoblju od svibnja do rujna 2022. godine.*

*Zahvaljujem se svojoj obitelji i prijateljima koji su uvijek bili tu kad je bilo potrebno.
Zahvaljujem se Zavodu za Anorgansku Tehnologiju, posebno mentoru Mariju Nikoli
Mužeku na uloženom vremenu i trudu.*

"Nisu svi koji lutaju izgubljeni"

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Pripremiti uzorke biougljena pri tri različite temperature karbonizacije: 350°C, 450°C i 550°C.
- Pripremiti otopinu bakrovog(II) nitrata u ultračistoj vodi.
- Izvršiti približnu analizu pripremljenih uzoraka biougljena.
- Ispitati utjecaj promjene temperature pripreme biougljena na sorpcijski kapacitet.

SAŽETAK

Pripremljeni su uzorci biougljena karbonizacijom ljuski pistacija pri tri različite temperature (350°C, 450°C i 550°C). Na pripremljenim uzorcima biougljena provedena je djelomična analiza s ciljem određivanja udjela vlage, pepela te isparljive i stalne tvari te su ispitana njihova adsorpcijska svojstva. Porast temperature je doveo do smanjenja prinosa na uzorcima biougljena te je sukladno tome najmanji prinos na uzorku biougljena pripremljenom pri temperaturi karbonizacije od 550°C. Također, udio isparljivih tvari se smanjuje s porastom temperature. Sadržaj stalne tvari raste s porastom temperature karbonizacije, kao i udio pepela i vlage. Najzastupljenije čestice su one koje pripadaju frakciji 90-100 μm kod svih pripremljenih uzoraka biougljena. U uzorcima biougljena pripremljenim pri dvije više temperature (450°C i 550°C) uočavaju se sitne svjetlije čestice koje bi mogle pripadati ostacima sagorene organske tvari. Količina adsorbiranih bakrovih iona, kao i učinak adsorpcije rastu porastom temperature pri kojoj je pripremljen biougljen.

Ključne riječi: ljuske pistacija, biougljen, približna analiza, adsorpcija

SUMMARY

Biochar samples were prepared by carbonizing pistachio shells at three different temperatures (350°C, 450°C and 550°C). Proximate analysis was performed on the prepared biochar samples in order to determine moisture content, ash, and mobile and resident matter, and their adsorption properties were tested as well. The increase in temperature led to a decrease in the yield of the biochar samples and, accordingly, the lowest yield was on the biochar sample prepared at a carbonization temperature of 550°C. Also, the content of volatile substances decreases with the temperature increase. The content of resident matter increases with the increase in carbonization temperature, as well as the content of ash and moisture. The most abundant particles fall into the 90-100 µm fraction in all prepared biochar samples. In the biochar samples prepared at two higher temperatures (450°C and 550°C), tiny light-pale particles can be observed, which could be the remains of burned organic matter. The amount of adsorbed copper ions, as well as the adsorption efficiency, increase with the temperature at which the biochar was prepared.

Keywords: pistachio shells, biochar, proximate analysis, adsorption

SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO.....	3
1.1. BIOUGLJEN.....	4
1.1.1. Priprema biougljena	4
1.1.1.1. Sirovina za pripremu biougljena	5
1.1.1.2. Temperatura pirolize	6
1.1.1.3. Opskrba kisikom, vrijeme trajanja i brzina zagrijavanja.....	7
1.1.2. Priprema kompozita na bazi biougljena	8
1.1.2.1. Faze pripreme biougljena	8
1.1.2.1.1. Predobrada	8
1.1.2.1.2. Faza naknadne obrade.....	9
1.1.2.2. Materijali za modificiranje	9
1.1.2.2.1. Prijelazni metali i njihovi spojevi	9
1.1.2.2.2. Nemetalni materijali	10
1.1.2.2.3. Ko-dopiranje	10
1.1.3. Praktična primjena u pročišćavanju otpadnih voda	10
1.2. Izvori zagađenosti okoliša	12
1.2.1. Trikloretilen (TCE)	12
1.2.2. Metilen plavo	13
1.2.3. Teški metali.....	14
1.3. Adsorpcija.....	16
2. EKSPERIMENTALNI DIO	18
2.1. MATERIJAL I KEMIKALIJE.....	19
2.2. INSTRUMENTI.....	20
2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA.....	25
2.3.1. Piroliza biomase za pripremu biougljena.....	25
2.3.2. Karakterizacija biougljena	26
2.3.2.1. Djelomična analiza	26
2.3.2.2. Granulometrijska analiza.....	27
2.3.2.3. Mikroskopska analiza	27
2.3.3. Ispitivanje adsorpcije na pripremljenim uzorcima biougljena.....	27

2.3.3.1.	Količina adsorbiranih bakrovih iona i učinkovitost adsorpcije.....	28
3.	REZULTATI I RASPRAVA	30
3.1.	KARAKTERIZACIJA PRIPREMLJENIH UZORAKA BIOUGLJENA ..	31
3.1.1.	Rezultati djelomične analize	31
3.1.2.	Rezultati granulometrijske analize	32
3.1.3.	Rezultati mikroskopske analize.....	34
3.2.	KOLIČINE ADSORBIRANIH BAKROVIH IONA I UČINKOVITOSTI ADSORPCIJE NA UZORCIMA BIOUGLJENA	36
4.	ZAKLJUČAK	37
5.	LITERATURA.....	39

UVOD

Aktivni ugljen je poznat po tome što ima veliki adsorpcijski kapacitet. Pošto aktivni ugljen ipak ima manu u visokoj cijeni doskočilo se ekonomičnijim rješenjima.¹

Biougljen je je crni ugljik dobiven iz biomase, koji je nedavno prepoznat kao višenamjenski materijal povezan sa sekvestracijom (izolacijom) ugljika, imobilizacijom metala i gnojidbom tla.¹

Biougljen ili biočar je vrsta ugljika koji se u novije vrijeme pokušava primijeniti i kao sorbens.² Svakodnevna upotreba uključuje filtriranje pitke vode, sanaciju ljudskog i kuhinjskog otpada te kao sredstvo za kompostiranje. U industriji upotreba mu je višestruka. Može služiti kao adsorber u funkcionalnoj odjeći, izolator u građevinskoj industriji, kao ugljične elektrode u superkondenzatorima za pohranu energije, sorbens u pročišćavanje otpadnih voda i zraka, sredstvo za silažu ili dodatak hrani.³

S obzirom da voda i tlo sadrže prekomjerne količine teških metala koji imaju štetan utjecaj na zdravlje svih živih bića cilj diplomskog rada je bio ispitati mogućnosti i kapacitet adsorpcije bakrovih iona iz bakrovog(II) nitrata kao izvora teškog metala na biougljenu kao adsorbensu, koji je pripremljen iz ljuski pistacija.

1. OPĆI DIO

1.1. BIOUGLJEN

Biougljen (slika 1.1.) je materijal bogat ugljikom koji se može dobiti pirolizom krutog otpada (npr. krutog poljoprivrednog otpada te mulja iz postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda). Biougljen ima nisku cijenu, veliku specifičnu površinu i veliki kapacitet adsorpcije. Novi kompoziti na bazi biougljena mogu se proizvesti modifikacijom i nanošenjem nano čestica na biougljen. Biougljen može pridonijeti disperziji i stabilizaciji nano čestica. Osim toga, nano čestice mogu povećati broj površinski aktivnih mjesta, što poboljšava fizikalno-kemijska svojstva materijala. Biougljen i kompoziti na bazi biougljena naširoko su primijenjeni u pročišćavanju otpadnih voda, i značajno pridonose poboljšanoj učinkovitosti obrade Fentonovim procesima kao naprednim oksidacijskim procesima za uklanjanje organskih tvari i dekontaminaciju otpadnih voda.⁴



Slika 1.1. Biougljen

1.1.1. Priprema biougljena

Biougljen je čvrsti proizvod koji nastaje pirolizom biomase u anaerobnim uvjetima na 300-800°C.⁴ Proces pripreme biougljena prikazan je na slici 1.2.

U prvom koraku se sirovina podvrgava određenim postupcima predobrade (odvodnjavanje/sušenje na zraku, drobljenje te prosijavanje, itd.) nakon čega se provodi piroliza.⁴



Slika 1.2. Proces pripreme biogljena⁵

Pirolize se mogu kategorizirati prema vremenu i temperaturi pirolize kao spore, srednje i brze pirolize. Tijekom spore pirolize (vrijeme trajanja > 1 h), biogljjen je glavni proizvod, ali se proizvode i male količine sintetskog plina (uključujući CO, H₂ i CH₄), a također i bio-ulja. Tijekom brze pirolize (vrijeme trajanja < 2 s), prinosi biogljjena, sintetskog plina i bio-ulja su redom 12%, 13%, odnosno 75%. Sintetski plin se može reciklirati za korištenje kao čisto gorivo. Molekulska masa i povezana svojstva bio-ulja su u osnovi ista kao ona kod dizel goriva te se bio-ulje (također poznato i kao biodizel) smatra ekološki prihvatljivom alternativom tradicionalnom dizelskom gorivu. Stoga, sva tri proizvoda dobivena pirolizom biomase na visokoj temperaturi imaju veliku vrijednost oporavka. Učinak adsorpcije i učinkovitost aktivacije biogljjena ovise o fizikalno-kemijskim svojstvima materijala, koja se jako razlikuju ovisno o sirovini i uvjetima proizvodnje. Stoga je važno razumjeti kako procesi proizvodnje i kontrolni parametri utječu na fizikalno-kemijska svojstva dobivenog biogljjena.⁴

1.1.1.1. Sirovina za pripremu biogljjena

Sastav biomase utječe na prinos, sadržaj elemenata i mikrostrukturu biogljjena. Općenito, visok sadržaj lignina u biljnim sirovinama rezultira visokim prinosom biogljjena. Međutim, prinos biogljjena iz krutog otpada, kao što su životinjsko gnojivo i mulj, relativno je veći u usporedbi s onim iz žetvenih ostataka i drvene biomase zbog činjenice da potonja sadrži više anorganskih komponenti. Cantrell i sur.⁶ su zaključili da je prirodni sadržaj metala u životinjskom izmetu spriječio gubitak hlapljive tvari u određenoj mjeri. Oslobođanje isparljivih tvari doprinosi formiranju cjelovite i uređene mikro i mezoporozne strukture unutar biogljjena, čime se povećava specifična površina i broj aktivnih mjesta.⁴

Međutim, kada sirovina sadrži previše mineralnog pepela, iako se prinos povećava, površinska struktura i reakcijska svojstva biougljena se mogu značajno smanjiti. Elementarni sadržaj biougljena može odražavati prisutnost funkcijskih skupina na površini, gdje su dvostrukom vezom vezane kisikove i dušikove funkcijske skupine usko povezane s adsorpcijom i aktivacijskim svojstvima biougljena. Naročito će se sadržaj elemenata u sirovini promijeniti nakon visoke temperature pirolize. Ova se promjena uglavnom očituje povećanjem u sadržaju C i smanjenju sadržaja H i O, što rezultira povećanjem u aromatskim svojstvima i smanjenju polarnosti biougljena. Općenito, biougljen na bazi biljaka ima veći sadržaj C i O od biougljena iz krutog otpada, dok biougljen nastao iz stočnog gnoja i kanalizacijskog mulja ima relativno visok sadržaj N i S.⁴

1.1.1.2. Temperatura pirolize

Temperatura pirolize je važan čimbenik koji utječe na fizikalno-kemijska svojstva i strukturne karakteristike biougljena, a posebno na sadržaj C. Točnije, što je veća temperatura pirolize, veće su količine otpuštenih isparljivih komponenti iz sirovina i manji je prinos biougljena. Povećanje temperature pirolize ubrzava stvaranje pora unutar strukture biougljena i pomaže povećati specifičnu površinu.⁴

Dok sadržaj C u biougljenu raste s porastom temperature, sadržaj H i O kontinuirano opada. Osim toga, kisele funkcijske skupine na površini postupno nestaju, kao što su eterske veze (C-O-C), karbonil (-C=O-), metil (-CH₃) i metilen (-CH₂-). Omjeri H/C, O/C i (N + O)/C se smanjuju, a pH se povećava. Hidrofilnost i polarnost površine biougljena također slabe kako se temperatura pirolize povećava, a stupanj aromatizacije i stabilnost su poboljšani.⁴

Općenito, biougljen pripremljen na visokim temperaturama (> 500°C) je vrlo aromatičan i sadrži dobru raspodjelu slojeva prikladnu za sekvencijalnu adsorpciju ugljika. Nadalje, struktura pora biougljena je relativno netaknuta, a postoji i dovoljno aktivnih mjesta za uklanjanje organskih tvari. Međutim, zbog malog broja funkcijskih skupina na površini, biougljen može imati relativno nizak kapacitet ionske izmjene. U usporedbi s biougljenom proizvedenim na visokim temperaturama, biougljen pripremljen na niskim temperaturama (< 300°C) ima raznovrsnija svojstva i bogat je strukturom sličnoj celuloznoj i raznim površinskim funkcijskim skupinama (-COOH, -C=O, -OH, itd.).

Prinos je također veći. Biougljen pripremljen na niskim temperaturama obično se koristi za sanaciju poljoprivrednog tla.⁴

1.1.1.3. Opskrba kisikom, vrijeme trajanja i brzina zagrijavanja

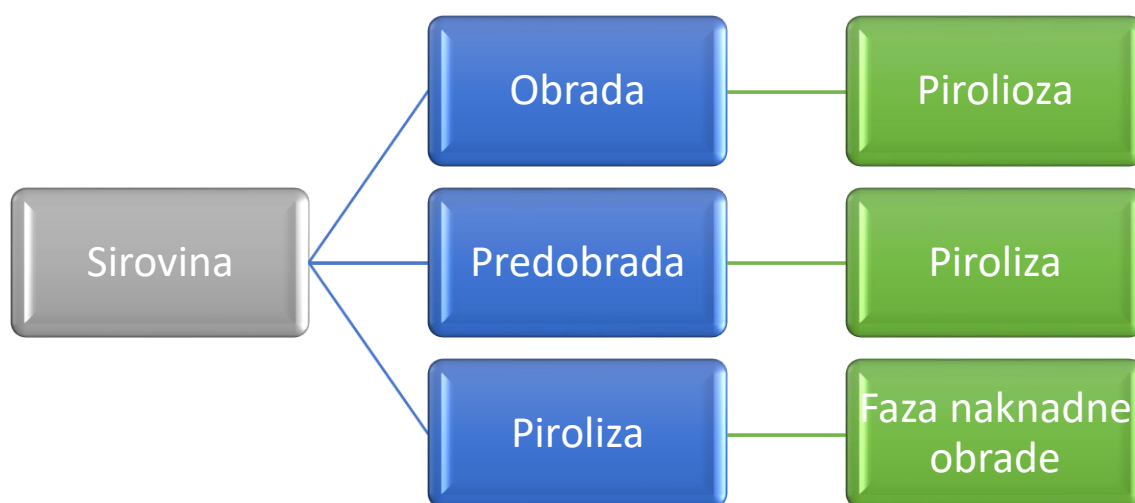
Opskrba kisikom, vrijeme zadržavanja i brzina zagrijavanja tijekom pirolize također utječu na strukturalna i fizikalno-kemijska svojstva nastalog biougljena. Međutim, opskrba kisikom ima mnogo veći utjecaj na učinak biougljena od druga dva čimbenika. Poznato je da tijekom pirolize različiti teški metali pokazuju različito ponašanje. Na primjer, ako temperatura pirolize raste u rasponu 500-600°C, koncentracija Cr³⁺ iona u dobivenom biougljenu iz mulja se smanjuje, povećava se koncentracija Pb²⁺ iona, a koncentracija Zn²⁺ iona varira. Dakle, dulje vrijeme trajanja pirolize drukčije djeluje na različite teške metale. Jie i sur. su kao sirovinu koristili pšeničnu slamu i lignin sulfonat za pripremu biougljena pri različitim uvjetima pirolize te su otkrili dosljedno nizak (21,76%) gubitak mase sirovine pri temperaturi od 200°C i povećanju trajanja pirolize s 1 h na 4 h. Nakon što se temperatura povećala na 600°C, gubitak mase sirovine je iznosio čak 47,01% nakon samo 1 h. Stoga povećanje vremena trajanja više nije pridonosilo pirolizi sirovinskog materijala.⁴

Williams i Besler su sugerirali da na temperaturi pirolize nižoj od 400°C sadržaj C u biougljenu raste s produljenim vremenom trajanja. Međutim, kada je temperatura pirolize bila viša od 500°C, proces formiranja biougljena maksimalno je napredovao u kratkom vremenu pa se svojstva biougljena nisu mijenjala s vremenom trajanja pirolize. Ovi rezultati pokazuju da je utjecaj vremena trajanja pirolize povezan s temperaturom pirolize.⁴

Učinak brzine zagrijavanja na raspored pora u strukturi biougljena je značajan. Kada je brzina zagrijavanja niska i vrijeme trajanja dugo, proces pirolize također će biti spor, tako da se organska tvar može u potpunosti karbonizirati, stjenke između pora u biougljenu će se perforirati, a broj mikro pora će se smanjivati. Previsoka brzina zagrijavanja dovest će do gubitka velike količine isparljivih tvari iz sirovine u kratkom vremenu, a proces pirolize bit će previše nagao da bi se formirala dobro razvijena struktura pora.⁴

1.1.2. Priprema kompozita na bazi biougljena

Kompoziti na bazi biougljena mogu se namjenski sintetizirati prilagođavanjem povoljnih sirovina i faza pripreme za određenu inženjersku primjenu (slika 1.3.). Priprema se može podijeliti na predobradu i fazu naknadne obrade prema redoslijedu procesa, tj. uvođenje ciljanog elementa tijekom pripremne faze biougljena, odnosno daljnji tretman nakon pripreme biougljena.⁴



Slika 1.3. Faze pripreme biougljena

1.1.2.1. Faze pripreme biougljena

1.1.2.1.1. Predobrada

U predobradi se obično koriste dvije metode pripreme biougljena. Prva metoda sastoji se od uzgoja sadnica biljaka ili dugotrajnog navodnjavanja biljaka otopinama koje sadrže poželjne elemente tako da se ciljani elementi prirodno akumuliraju u biomasi kroz proces biokoncentriranja.⁴

Druga metoda uključuje prethodnu obradu sirovinske biomase prije pirolize, kao što je impregnacija s AlCl_3 , CaCl_2 , MgCl_2 , KMnO_4 , ZnCl_2 i drugim otopinama, što dovodi do

stvaranja nanočestica kao što su Al_2O_3 , AlOOH , CaO , MgO , MnO_x i ZnO na površini biougljena nakon pirolize.⁴

1.1.2.1.2. Faza naknadne obrade

Naknadna obrada se odnosi na daljnju obradu biougljena nakon pirolize biomase kako bi se biougljen oplemenio dodatnim materijalom. Uobičajeno korištene metode naknadne obrade uključuju impregnaciju, isparavanje i zagrijavanje. Miješanjem biougljena s otopinom željezovog klorida i natrijevog borohidrida i ponovnom pirolizom, može se proizvesti modificirani kompozit na bazi biougljena oplemenjen željezom koji se može učinkovito primijeniti za uklanjanje Cr^{6+} iona iz vode. Biougljen pripremljen pirolizom od goveđe kosti, a potom korišten za sintezu mikro/nano biougljena koji sadrži dušik je u usporedbi sa nemodificiranim biougljenom pokazao uvećanje adsorpcijskog kapaciteta za 93,91% kod uklanjanja Cd^{2+} , Cu^{2+} i Pb^{2+} iona.⁴

U usporedbi s predobradom biomase, naknadna obrada može poboljšati učinkovitost nanočestica na biougljenu na učinkovitiji i precizniji način. Međutim, naknadna obrada zahtijeva stabilnost nemodificiranog biougljena, a modificirani biougljen može predstavljati mogući rizik za okoliš i izvor ekotoksičnosti.⁴

1.1.2.2. Materijali za modificiranje

1.1.2.2.1. Prijelazni metali i njihovi spojevi

Mnogi prijelazni metali i njihovi spojevi (npr. Fe , Fe_3O_4 , Mn , MnO_2 , Cu , CuO , Co , CoFeO_4 , itd.) imaju izvrsna katalitička svojstva. Međutim, kada se ti materijali koriste pojedinačno u pročišćavanju otpadnih voda, aglomeriraju se u relativno velike mase koje sprečavaju potpuno postizanje stvarne reaktivnosti materijala. Osim toga, predstavljaju i potencijalni rizik od sekundarnog onečišćenja. Biougljen je jeftin, stabilan, čvrst materijal sa značajnim kapacitetom adsorpcije, i naširoko se koristi kao podloga za dopiranje metalnim ionima/metalnim oksidima što ima primjenu u pročišćavanju otpadnih voda.⁴

1.1.2.2.2. Nemetalni materijali

Neizbježno, određeni procesi koji koriste metalne materijale potencijalno mogu dovesti do sekundarnog zagađenja zbog izlučivanja metala. S obzirom na navedeno, tehnike pročišćavanja otpadnih voda bez upotrebe metala posljednjih godina dobivaju sve veću pozornost, kako u sintezi te u primjenama za provedbu procesa adsorpcije i katalitičke razgradnje. Proces se smatraju jeftinim i ekološki prihvatljivim. Što se tiče biougljena, heteroatomske dopiranje elementima kao što su N, S, B i P mijenja kemijska svojstva i aktivna mjesta unutar strukture biougljena, čime se povećava učinkovitost adsorpcije i katalitičke razgradnje materijala.⁴

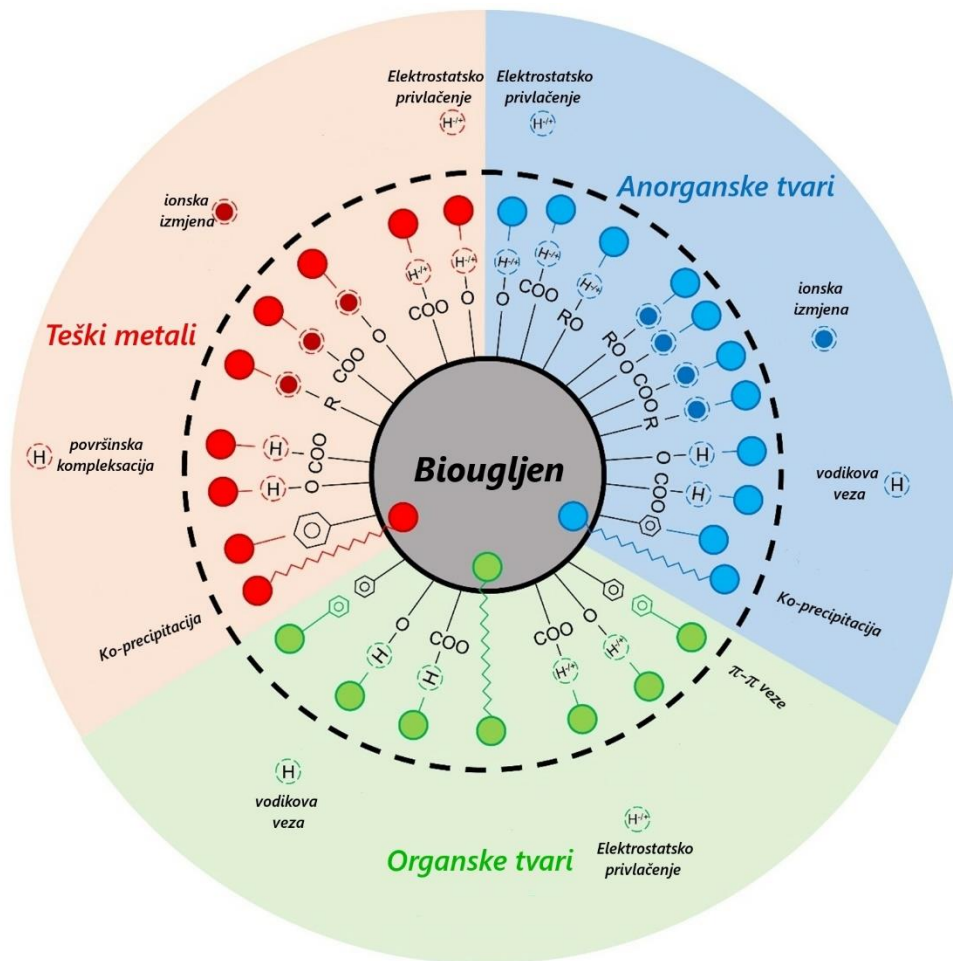
1.1.2.2.3. Ko-dopiranje

Posljednjih se godina sve veći broj istraživača usredotočuje na ko-doping sintezu biougljena s različitim elementima, uključujući ko-dopiranje metala na metal, metala na nemetal i nemetala na nemetal, kao što su Fe-Cu, Fe-S i N-S. Najraširenija tehnika je ko-dopiranje metala i nemetala jer nudi nekoliko prednosti. S jedne strane, oplemenjivanje oksidima prijelaznih metala obogaćuje aktivna mjesta biougljena i poboljšava katalitičku učinkovitost. S druge strane, dopiranje i premazivanje nemetalnih elemenata može smanjiti ispiranje metalnih iona i izbjeći sekundarno zagađenje.⁴

1.1.3. Praktična primjena u pročišćavanju otpadnih voda

Sve veća pozornost posvećuje se proizvodnji i primjeni biougljena i njegovih kompozitnih materijala, a posebno na stabilnost i biotoksičnost tih materijala. Istraživanja se moraju usmjeriti na interakciju kompozita na bazi biougljena s okolišem i mora se razjasniti moguća ekotoksičnost. Većina trenutnih studija ograničila je primjenu kompozita na bazi biougljena na simulirane (tj. umjetne) otpadne vode, dok su istraživanja o njihovoj primjeni u pročišćavanju realnih otpadnih voda rjeđa. S obzirom na složenost onečišćenja u realnim otpadnim vodama, selektivno uklanjanje zagađivača biougljenom se tek treba dobro istražiti, kao i tehnike za postizanje učinkovitog i istovremenog uklanjanja nekoliko zagađivača iz realnih otpadnih voda.⁴

Na slici 1.4. prikazani su adsorpcijski mehanizmi biougljena kao adsorbensa za uklanjanje zagađivača kao što su teški metali te razne organske i anorganske tvari.



Slika 1.4. Adsorpcijski mehanizmi biougljena⁴

1.2. Izvori zagađenosti okoliša

Pretjerana proizvodnja biootpada ima svoje nedostatke u smislu zagađenja okoliša. Paljenje ostataka nakon obrade na žitnim poljima i njihovo sagorijevanje (slika 1.5.) ispušta veliku količinu opasnih tvari u atmosferu ako se taj proces izvodi na licu mjesta ili ako se ostaci bacaju u more i oceane ili plodnu zemlju. Također, tvornice u svojim procesima proizvode veliku količinu zagađivača kao što su ispušni plinovi te otpadne vode koje sadrže tvari organskog i anorganskog podrijetla.¹



Slika 1.5. Spaljivanje polja⁷

1.2.1. Trikloretilen (TCE)

Otpuštanje kloriranih ugljikovodika stalna je prijetnja podzemnim vodama. Trikloretilen (TCE), klorirani ugljikovodik postoji kao gusta tekućina bez vodene faze. TCE je topiv u vodi s topljivošću od $1,1 \text{ kg m}^{-3}$ na 25 C° i uobičajeno se koristi kao industrijsko otapalo. Izlijevanje TCE-a ili njegovo nepravilno otpuštanje se ne može brzo isprati zbog njegove visoke relativne gustoće (1460 kg m^{-3}), čime se uzrokuje ozbiljno onečišćenje tla i podzemnih voda. Štoviše, visoka otpornost TCE-a na biološku razgradnju može pogoršati zagađenje okoliša. Visoke razine ostataka TCE-a često se otkrivaju i prijavljuju u podzemnim vodama blizu industrijskih ili urbanih područja u

Koreji. Shodno tome, korejsko Ministarstvo okoliša se usredotočilo na razvoj tehnologija za uklanjanje TCE-a u podzemnim vodama.¹

1.2.2. Metilen plavo

Prema posljednjim informacijama, više od 100 tisuća komercijalno proizvedenih boja je ispušteno u okoliš. Tekstilna industrija najviše je pridonijela onečišćenju vode, slijede industrija boja, papira, kože i tiskarstvo. Odlaganje boje u okoliš štetno je ne samo za vodene ekosustave, već i za ljudsko zdravlje (slika 1.6.). Posljedice mogu biti u vidu estetskih poremećaja, kao primjerice obojenje i stvaranje voda neugodnog mirisa, kao i poremećaj životnog ekosustava vode zbog smanjenja prodora sunčeve svjetlosti i iscrpljivanja razine kisika u vodi. Rizik za ljudsko zdravlje, od onečišćenja vode bojom, uključuje pojavu kožnih bolesti nakon kontakta sa zagađenom vodom i probavne poremećaje od konzumacije vode što može dovesti do potencijalnog rizika od raka. Metilen plavo, koje se koristi u industriji za bojanje papira, pamuka, svile, vune i za bojanje kose, predstavlja rizik za ljudsko zdravlje jer može uzrokovati probleme sa vidom, respiratorne i probavne probleme te mentalne poremećaje.²



Slika 1.6. Onečišćenje ekosustava sa bojom⁸

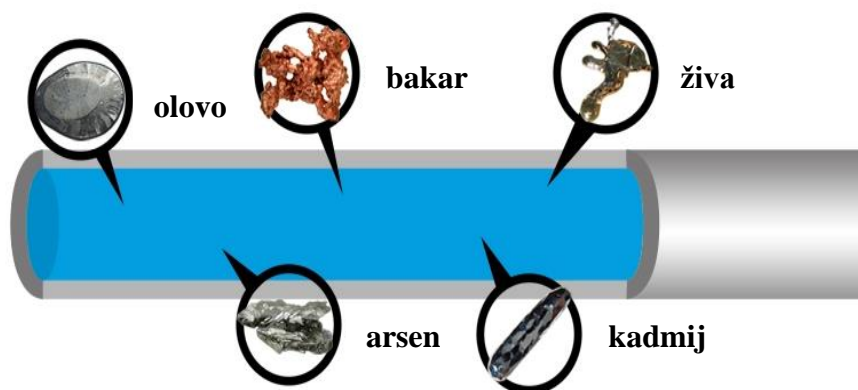
1.2.3. Teški metali

To su anorganski elementi koji imaju gustoću veću od 5 g cm^{-3} . Primjeri uobičajenih teških metala su krom (Cr), olovo (Pb), kadmij (Cd), živa (Hg), bakar (Cu) i cink (Zn). Arsen (As) je također uključen u ovu skupinu zbog sličnosti u fizikalno-kemijskim svojstvima. Manje uobičajeni teški metali uključuju željezo (Fe), kobalt (Co) i mangan (Mn).⁹

Teški metali svrstani su u dvije skupine na temelju njihove toksičnosti: esencijalne i neesencijalne teške metale. Esencijalni teški metali su bezopasni ili relativno manje opasni u niskoj koncentraciji (Zn, Cu, Fe i Co). Neesencijalni metali su vrlo toksični čak i pri niskoj koncentraciji (kao što su Cd, Hg, As i Cr).⁹

Esencijalni teški metali su kofaktori u različitim biološkim procesima. Primjerice, Cu, Zn, Fe i Co imaju vitalnu ulogu u iskorištavanju kisika, rastu stanica, brojnim enzimskim reakcijama, biomolekulske sintezi i imunitetu tijela. Željezo se nalazi u hemoglobinu, mioglobinu, citokromima, katalazi, akonitazi, sukcinat-dehidrogenazi, aldehyd-oksidazi, peroksidazama, triptofan-2,3-dioksigenazi i mnogim drugim enzimima. Bakar je potreban za tirozinazu, superoksid-dismutazu, citokrom-C-oksidadu, ceruloplazmin i dopamin- β -hidroksilazu. Cink je potreban za konformaciju proteina, konformacijske i konfiguracijske promjene i aktivnost, kao i za sintezu DNK, mušku plodnost i hormon rasta. Kobalt je neophodan za sintezu vitamina B12.⁹

Onečišćenje vode (slika 1.7.) i tla teškim metalima naglo se povećalo tijekom posljednjih nekoliko desetljeća zbog elektroničkog otpada, izgaranja fosilnih goriva, odlaganja komunalnog otpada, rudarstva i taljenja te primjene gnojiva, pesticida i kanalizacije.⁹

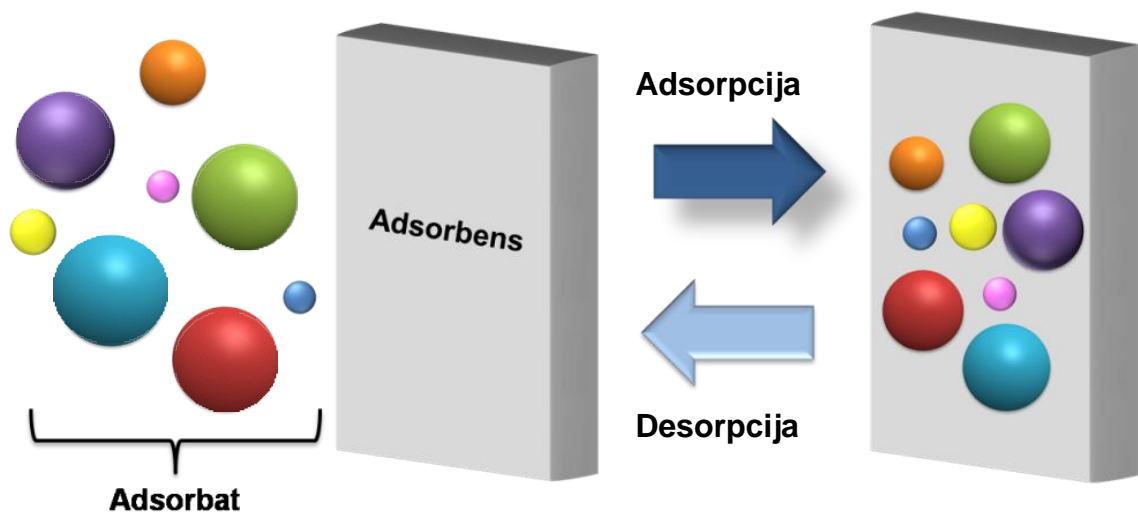


Slika 1.7. Teški metali u otpadnoj vodi¹⁰

Teški metali nisu biorazgradivi zagađivači pa čak i niske koncentracije neesencijalnih teških metala (As, Hg, Pb, i Cd) mogu biti smrtonosne za sva živa bića. Esencijalni metali kao što su Zn, Cu i Fe mogu postati otrovni ako su prisutni na razinama iznad svojih graničnih vrijednosti. Američka Agencija za zaštitu okoliša (U.S. EPA) je navela Cr, Cd, Hg, Cu, Pb i As kao zagađivače koji se moraju ukloniti iz okoliša i čija se emisija mora smanjiti zbog njihove postojanosti i nepovratnih toksičnih svojstava.⁹

1.3. Adsorpcija

Adsorpcija (slika 1.8.) je tehnološka operacija kod koje se na graničnoj površini između krute ili tekuće faze, odnosno plinovite ili tekuće faze nakuplja neka tvar iz plinske ili tekuće faze u koncentraciji većoj od koncentracije te tvari u plinskoj ili tekućoj smjesi. Predstavlja nakupljanje neke tvari iz plina ili tekućine na površini krute faze.¹¹ Tvar koja se adsorbira naziva se adsorptiv ili adsorbat, a tvar na kojoj se vrši adsorpcija naziva se adsorbens.¹¹



Slika 1.8. Adsorpcija¹²

Količina adsorbirane tvari na površini adsorbensa ovisi o:¹³

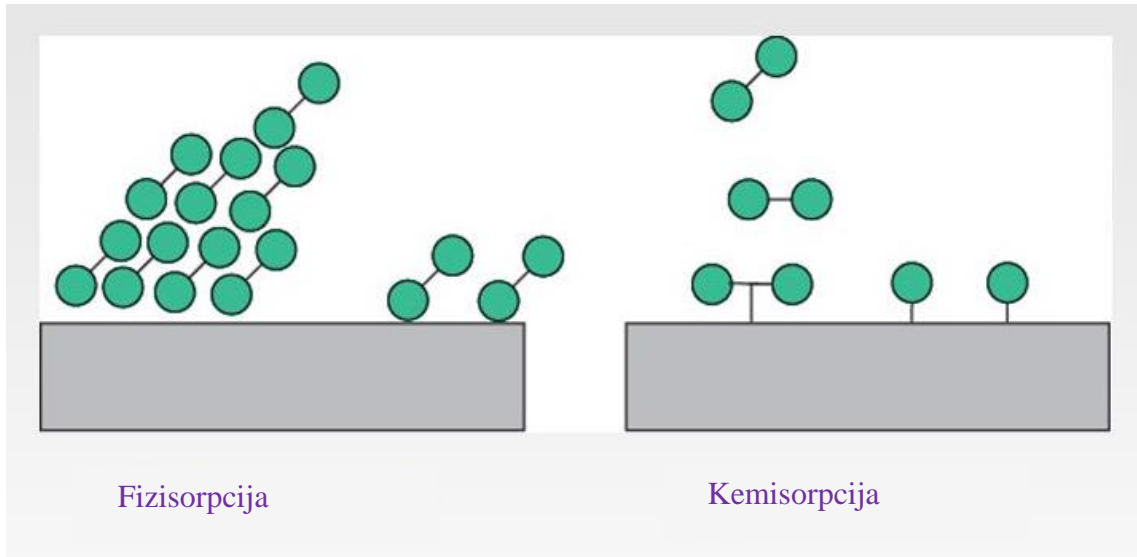
- specifičnim svojstvima površine adsorbensa
- svojstvima molekula koje se adsorbiraju
- koncentraciji otopine tj. tlaku plina
- temperaturi.

Ovisno o privlačnim silama kojima se adsorbat veže na adsorbens postoje:¹³

- kemijska adsorpcija (kemisorpcija)
- ionska ili elektrostatska adsorpcija
- fizikalna adsorpcija (fizisorpcija).

Kod procesa kemisorpcije molekule se vežu na površinu adsorbensa kemijskim vezama pri čemu se oslobađa toplina, a i ravnoteža se postiže razmjerno sporo. U slučaju

fizisorpcije adsorpcijska ravnoteža se postiže brzo uz oslobađanje male količine topline, a sile koje djeluju su Van der Waalsove sile (slika 1.9.). Kod ionske adsorpcije nastaju ionske veze između adsorbata i adsorbensa te se oslobađa manja količina topline.¹³



Slika 1.9. Fizikalna i kemijska adsorpcija¹⁴

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. MATERIJAL I KEMIKALIJE

Kao polazni materijal za pripremu biougljena korištene su usitnjene ljuške pistacija, promjera čestica 1-4 mm (slika 2.1.),.



Slika 2.1. Usitnjene ljuške pistacija

Kao izvor bakrovih iona korištene su vodene otopine bakrovog(II) nitrata, proizvođača Kemika d. d., Hrvatska.

2.2. INSTRUMENTI

U radu su korišteni sljedeći instrumenti:

- ✓ Tehnička vaga Kern KB 3600-2N, Kern & Sohn GmbH, Balingen, Njemačka (slika 2.2.).



Slika 2.2. Tehnička vaga

- ✓ Analitička vaga Kern ALJ 220-4, Kern & Sohn GmbH, Balingen, Njemačka (slika 2.3.).



Slika 2.3. Analitička vaga

- ✓ Analitička vaga Ohaus Explorer EX125D, OHAUS Europe GmbH, Nänikon, Švicarska (slika 2.4.).



Slika 2.4. Analitička vaga

- ✓ Peć Demiterm Easy, Elektrosanitarij, Hrvatska (slika 2.5.).



Slika 2.5. Peć

- ✓ Sušionik SP-105, Kambič, Semič, Slovenija (slika 2.6.).



Slika 2.6. Sušionik

- ✓ Tresilica Retsch AS 200, Verder, Beč, Austrija (slika 2.7.).



Slika 2.7. Tresilica

- ✓ Vodena kupelj s trešnjom Julabo SW22, Seelbach, Njemačka (slika 2.8.).



Slika 2.8. Vodena kupelj s trešnjom

- ✓ A13.0908-B Metalurški mikroskop sa svijetlim i tamnim poljem (slika 2.9).



Slika 2.9. Mikroskop

- ✓ UV/VIS spektrofotometar Lambda 25, Perkin Elmer, Waltham, MA, USA (slika 2.10.).



Slika 2.10. Spektrofotometar

2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA

2.3.1. Piroliza biomase za pripremu biougljena

Prikupljene i usitnjene ljuske pistacija, promjera čestica 1-4 mm, služile su kao sirovina za pripremu biougljena. Prethodno osušene usitnjene ljuske pistacija smještene su u metalni lončić s poklopcem te stavljene u mufolnu peć kako bi se izvršila piroliza u uvjetima ograničenog pristupa kisika (slika 2.11.).



Slika 2.11. Lončići u mufolnoj peći

Odabrane su tri temperature: 350°C, 450°C i 550°C za karbonizaciju usitjenih ljuski pistacija, odnosno za njihovu pretvorbu u biougljen. Piroliza je pri sve tri temperature trajala 4 h te su nakon isteka 4 h metalni lončići ostavljeni u mufolnoj peći do hlađenja na sobnu temperaturu. Pripremljeni uzorci biougljena su pohranjeni u hermetički zatvorene spremnike.

2.3.2. Karakterizacija biougljena

2.3.2.1. Djelomična analiza

Modificirane metode toplinske analize autora McLaughlina i sur.¹⁵ korištene su za karakterizaciju pripremljenih uzoraka biougljena. Udio vlage se izračunao na temelju gubitaka mase pripremljenih uzoraka biougljena nakon sušenja u sušioniku na 105°C tijekom 24 h do stalne mase.

Udio isparljivih tvari (varijabilni dio tvari), koji predstavlja nekarbonizirani udio u pripremljenim uzorcima biougljena, određuje se kao gubitak mase nakon zagrijavanja pripremljenih uzoraka biougljena na 450°C u vremenskom periodu od 30 min.

Udio pepela također je određen i to kao ostatak zaostao nakon zagrijavanja pripremljenih uzoraka biougljena na 700°C u otvorenim lončićima u mufolnoj peći (slika 2.12.).



Slika 2.12. Određivanje udjela pepela u pripremljenim uzorcima biougljena

Udio pripremljenih uzoraka biougljena koji ne predstavlja udio pepela naziva se stalna tvar (nepromjenjivi dio tvari) i računa se oduzimanjem iznosa koji je dobiven za udio vlage, isparljivih tvari i pepela u pripremljenim uzorcima biougljena.

2.3.2.2. Granulometrijska analiza

Pripremljeni uzorci biougljena su prosijani kako bi se dobila raspodjela veličine čestica po masi. Prosijavanje je obavljeno kroz niz standardnih sita različitih veličina otvora (slika 2.13.) (200, 160, 125, 100, 90, 71, 63 i 40 μm) na laboratorijskoj tresilici s amplitudom 2,5.



Slika 2.13. Granulometrijska analiza pripremljenih uzoraka biougljena

2.3.2.3. Mikroskopska analiza

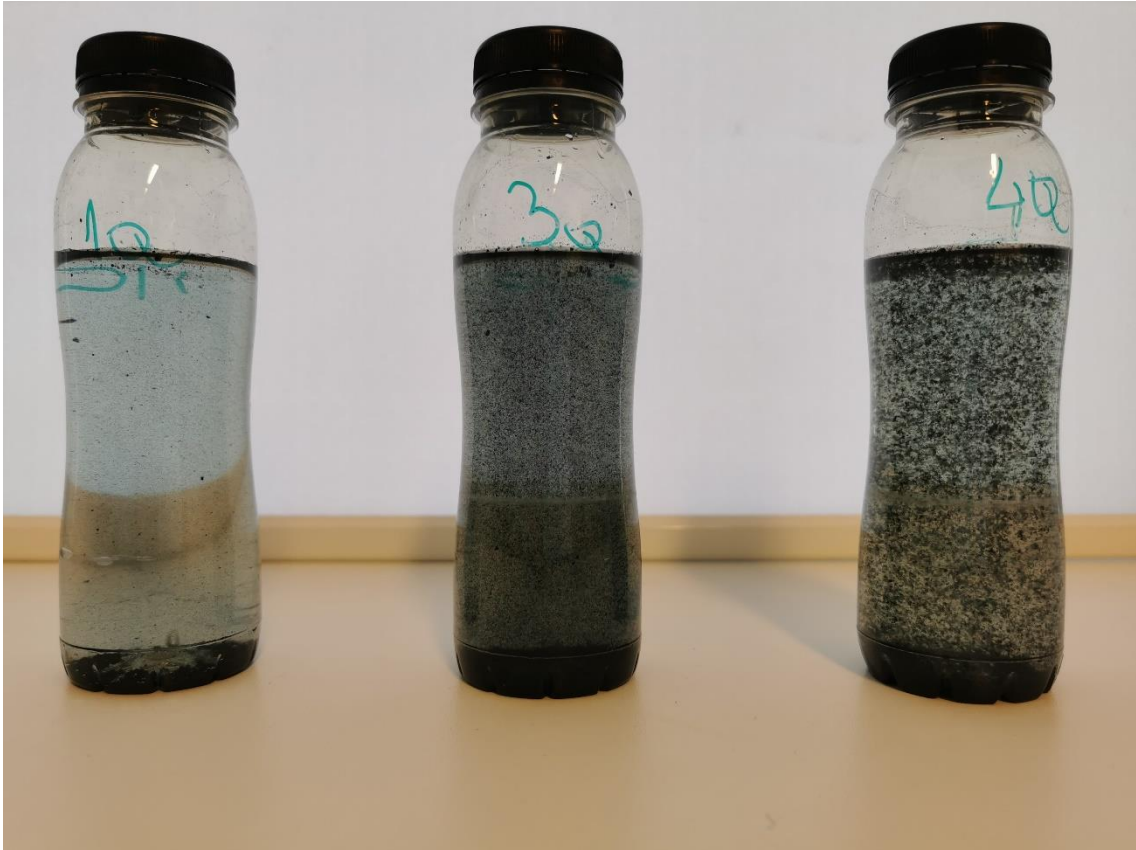
Uzorci biougljena su snimljeni na mikroskopu pri uvećanju od 50 puta kako bi se mogao dobiti bolji uvid u morfologiju čestica pripremljenih uzoraka biougljena, kao i mogući utjecaj odabranih temperatura pripreme.

2.3.3. Ispitivanje adsorpcije na pripremljenim uzorcima biougljena

Pripremljeni uzorci biougljena (350°C, 450°C i 550°C) ispitivani su za moguću primjenu kod uklanjanja teških metala u ulozi adsorbensa. Kao izvor teškog metala

korištena je vodena otopina bakrovih iona pripravljena otapanjem $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ u ultračistoj vodi, a čija je početna koncentracija iznosila $12,253 \text{ mmol dm}^{-3}$.

U tri zasebna šaržna reaktora pripravljena je suspenzija miješanjem 1 g biougljena s $0,200 \text{ dm}^3$ otopine bakrovih iona (slika 2.14.).



Slika 2.14. Pripremljene suspenzije

Miješanje suspenzije je izvođeno u vodenoj kupelji s trešnjom pri stalnoj temperaturi od 26°C te brzini okretaja od 200 okr min^{-1} u trajanju od 7 dana. Iz svakog šaržnog reaktora uzeli su se uzorci suspenzije u određenim vremenskim intervalima kako bi se odredio trenutak uspostave ravnoteže. Nakon filtriranja, koncentracija bakrovih iona u otopinama je određena pomoću UV/VIS spektrofotometra pri valnoj duljini od 815 nm .

2.3.3.1. Količina adsorbiranih bakrovih iona i učinkovitost adsorpcije

Količina adsorbiranih bakrovih iona na pripremljenim uzorcima biougljena se izračuna kao razlika početne koncentracije bakrovih iona u otopini i koncentracije bakrovih iona u otopini nakon uspostave ravnoteže jednadžbom:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \cdot V}{m} \quad (2.1.)$$

gdje je:

c_0 – početna koncentracija bakrovih iona u otopini, mmol dm^{-3}

c_e – ravnotežna koncentracija bakrovih iona u otopini, mmol dm^{-3}

V – volumen bakrovog(II) nitrata, $0,2 \text{ dm}^3$

m – masa biougljena, 1 g .

Učinkovitost adsorpcije bakrovih iona na pripremljenim uzorcima biougljena izračunata je prema jednadžbi:

$$\% = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \cdot 100 \quad (2.2.)$$

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. KARAKTERIZACIJA PRIPREMLJENIH UZORAKA BIOUGLJENA

3.1.1. Rezultati djelomične analize

Sadržaj vlage, pepela, udjela isparljivih tvari, stalne tvari, kao i prinos pripremljenih uzoraka biougljena pri tri različite temperature karbonizacije (350°C, 450°C i 550°C) su dani u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Prinos, sadržaj vlage, pepela, udjela isparljivih tvari te stalne tvari pripremljenih uzoraka biougljena

Uzorak	Prinos	Udio vlage	Udio pepela	Udio isparljivih tvari	Udio stalne tvari
350°C	31,54%	4,96%	8,13%	48,15%	38,76%
450°C	22,60%	5,01%	9,58%	35,03%	50,38%
550°C	18,76%	6,18%	12,54%	26,86%	54,42%

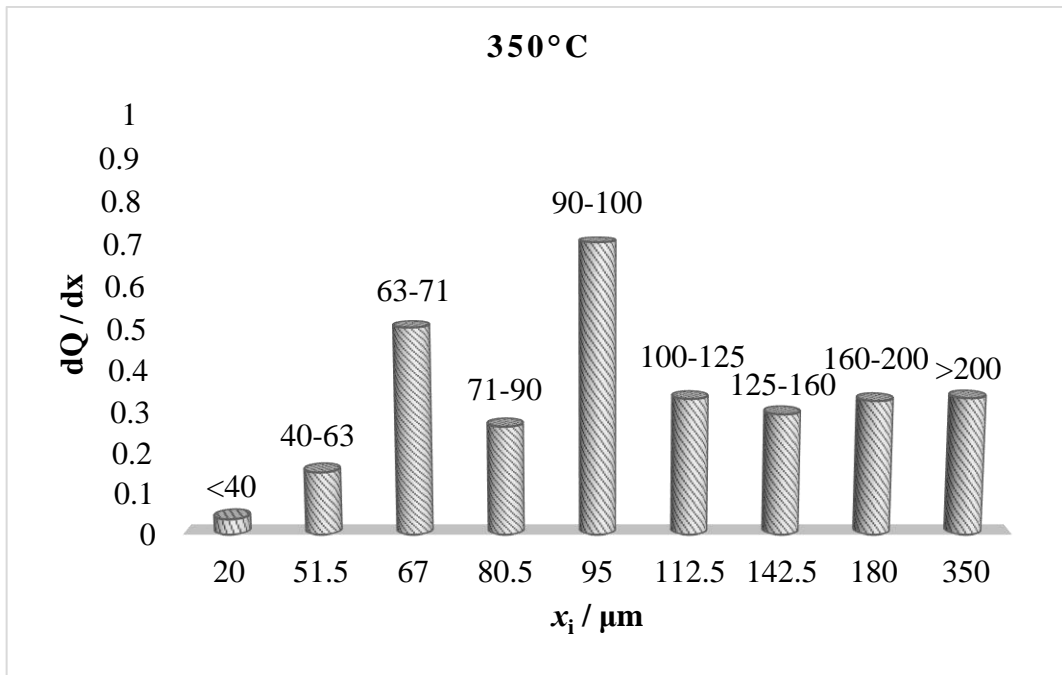
Porast temperature je doveo do smanjenja prinosa pripremljenog biougljena sa 31,54% na 18,76% što se može objasniti razgradnjom lignina i celuloze u sirovini.¹

Stalna tvar u biougljenu je onaj dio koji predstavlja stabilnu tvar u tlu, s obzirom da je biougljen važan za sekvestraciju C u tlu. Ona je također indikator potpuno karbonizirane organske tvari u pripremljenim uzorcima biougljena. Udio stalne tvari je porastao se porastom temperature karbonizacije. Iz tablice 3.1. može se uočiti slabiji porast s 50,38% na 54,42% ako se temperatura karbonizacije poveća s 450°C na 550°C. S druge strane, udio isparljivih tvari se smanjuje s porastom temperature karbonizacije sa 48,15% pri 350°C na 26,86% pri 550°C uglavnom zbog razgradnje organske tvari na višim temperaturama.

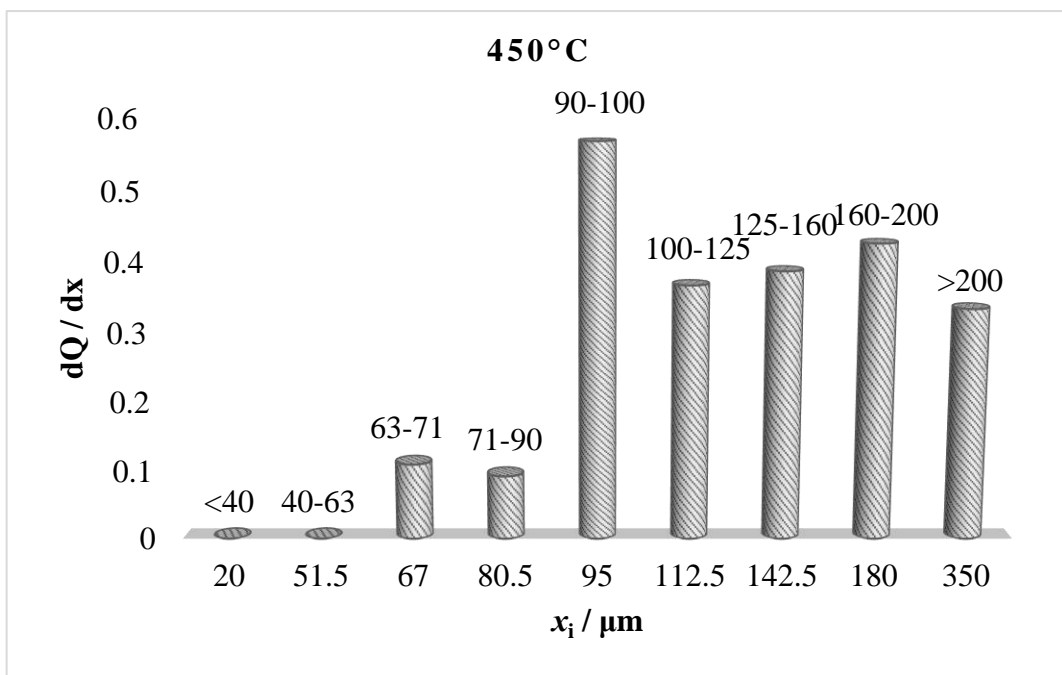
Udio pepela kretao se od 8,13-12,54%, odnosno, došlo je do porasta udjela pepela s porastom temperature zbog nakupljanja minerala i ostataka sagorijevanja organske tvari.¹

3.1.2. Rezultati granulometrijske analize

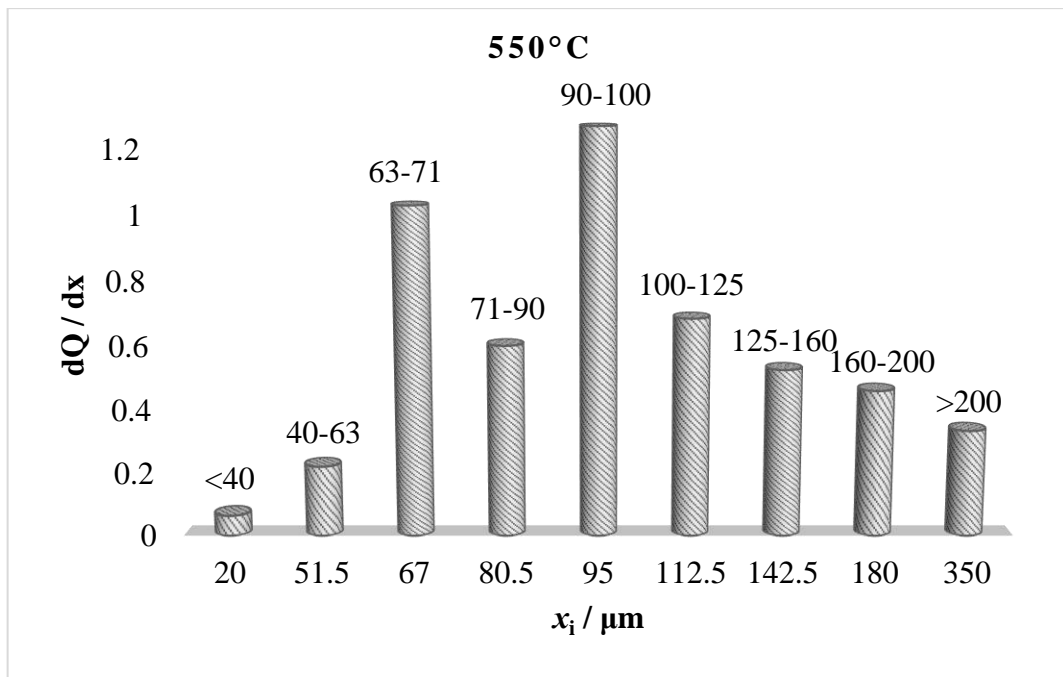
Pripremljeni uzorci biougljena su prosijani korištenjem tresilice sa sitima različite veličine otvora (200, 160, 125, 100, 90, 71, 63 i 40 μm) kako bi se dobila raspodjela veličine čestica po masi, koja je prikazana na slikama 3.1.-3.3.



Slika 3.1. Raspodjela veličina čestica biougljena pripremljenog pri 350°C



Slika 3.2. Raspodjela veličina čestica biougljena pripremljenog pri 450°C



Slika 3.3. Raspodjela veličina čestica biougljena pripremljenog pri 550°C

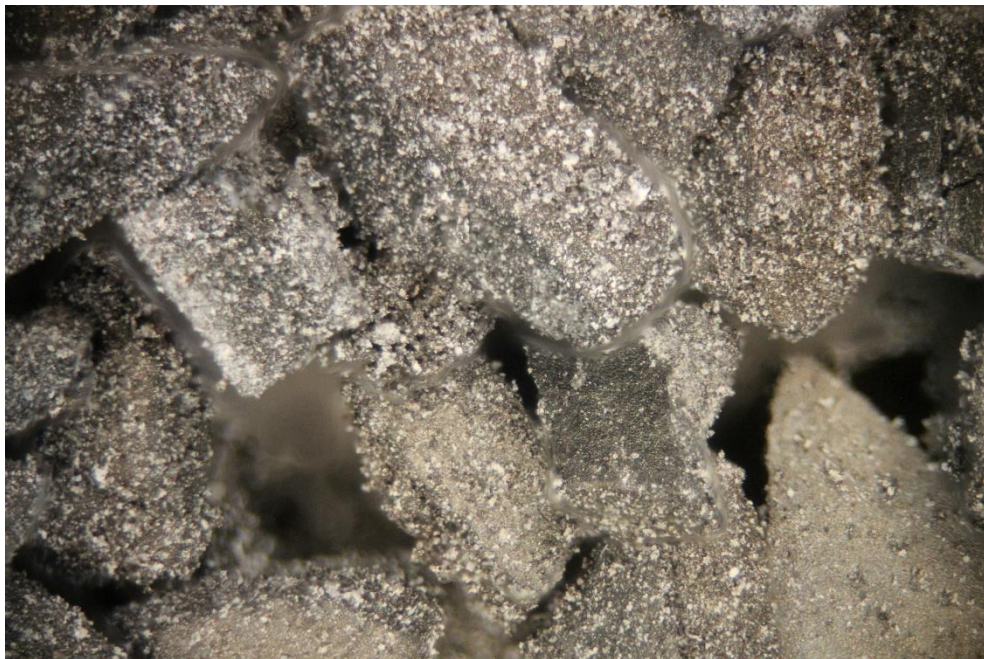
Uočava se slična raspodjela čestica pripremljenih uzoraka biougljena pri temperaturama od 350°C i 550°C. Zamjetna su dva maksimuma u distribuciji veličine čestica i to u frakcijama između 90-100 μm te 63-71 μm . Kod uzorka biougljena pripremljenog pri temperaturi od 450°C raspodjela čestica je nešto drugačija. Zamjetno je nešto više maksimuma (frakcije 90-100 μm , 160-200 μm , 125-160 μm , 100-125 μm te > 200 μm), ali i u ovom slučaju najveći maksimum ponovo obuhvaća frakciju 90-100 μm . Za razliku od uzoraka biougljena pripremljenih pri 350°C i 550°C, uzorak biougljena pripremljen pri 450°C je sadržavao zanemarivo male količine čestica frakcija < 40 μm te 40-63 μm .

3.1.3. Rezultati mikroskopske analize

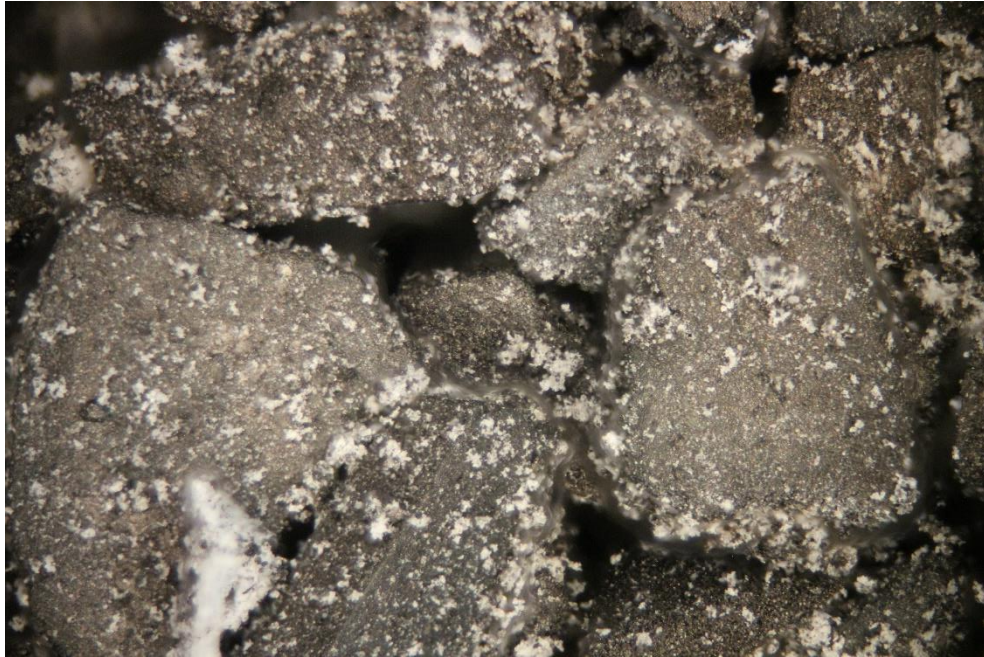
Slike 3.4.-3.6. prikazuju mikroskopske snimke pripremljenih uzoraka biougljena pri sve tri odabrane temperature (350°C, 450°C i 550°C) pri uvećanju od 50 puta.



Slika 3.4. Čestice biougljena pripremljenog pri 350°C



Slika 3.5. Čestice biougljena pripremljenog pri 450°C



Slika 3.6. Čestice biogljenja pripremljenog pri 550°C

Iz snimaka je vidljivo da je uzorak biogljenja pripremljen na 350°C nešto tamniji od uzoraka biogljenja pripremljenih pri višim temperaturama. Na uzorcima biogljenja pripremljenim pri višim temperaturama (450°C i 550°C), a posebno pri najvišoj odabranoj temperaturi (550°C) mogu se uočiti i sitne svijetlije čestice koje bi mogle pripadati ostacima sagorene organske tvari.

3.2. KOLIČINE ADSORBIRANIH BAKROVIH IONA I UČINKOVITOSTI ADSORPCIJE NA UZORCIMA BIOUGLJENA

Količine bakrovih iona iz otopina bakrovog(II) nitrata adsorbiranih na pripremljenim uzorcima biougljena računaju se prema jednadžbi (2.1.) dok su u tablici 3.2. prikazani eksperimentalni podatci za svaku suspenziju teškog metala (početna (c_0) i ravnotežna (c_e) koncentracija bakrovih iona), količina adsorbiranih bakrovih iona te učinkovitost adsorpcije.

Tablica 3.2. Eksperimentalni podatci dobiveni za adsorpciju bakrovih iona iz otopine bakrovog(II) nitrata na pripremljenim uzorcima biougljena

c_0 (mmol dm ⁻³)	12,25		
<i>uzorak</i>	350°C	450°C	550°C
c_e (mmol dm ⁻³)	11,45	11,01	10,78
q_e (mmol g ⁻¹)	0,17	0,25	0,29
<i>učinkovitost adsorpcije (%)</i>	6,53	10,12	12,00

U tablici 3.2. prikazane su vrijednosti količine adsorbiranih bakrovih iona (q_e) iz otopine bakrovog(II) nitrata na pripremljenim uzorcima biougljena, kao i učinak adsorpcije. Uočava se kako količina adsorbiranih bakrovih iona na pripremljenim uzorcima biougljena raste s povećanjem temperature pri kojoj je taj biougljen pripremljen te je, sukladno navedenom, najveća količina bakrovih iona adsorbirana na biougljenu koji je pripremljen pri najvišoj odabranoj temperaturi od 550°C.

Ono što se još može uočiti iz tablice 3.2. jest da učinkovitost adsorpcije također raste s porastom temperature pri kojoj je pripremljen biougljen. Najvišu učinkovitost je postigao biougljen pripremljen pri 550°C te ona iznosi 12,00%.

4. ZAKLJUČAK

Pripremljeni su uzorci biougljena karbonizacijom ljuški pistacija pri tri različite temperature (350°C, 450°C te 550°C). Na pripremljenim uzorcima biougljena provedena je približna analiza te su ispitana njihova adsorpcijska svojstva.

Na temelju eksperimentalnih i izračunatih podataka može se zaključiti:

- ✓ Porast temperature je doveo do smanjenja prinosa na uzorcima biougljena te je sukladno tome najmanji prinos na uzorku biougljena pripremljenom pri 550°C.
- ✓ S porastom temperature udio isparljivih tvari se također smanjuje.
- ✓ Sadržaj stalne tvari raste s porastom temperature karbonizacije, kao i udio pepela i vlage.
- ✓ Kod svih pripremljenih uzoraka biougljena najzastupljenije čestice su one koje pripadaju frakciji 90-100 µm.
- ✓ Na uzorcima biougljena pripremljenim pri višim temperaturama (450°C i 550°C) uočavaju se sitne svjetlije čestice koje bi mogle pripadati ostacima sagorene organske tvari.
- ✓ Porastom temperature pri kojoj je pripremljen biougljen raste i količina adsorbiranih bakrovih iona, kao i učinak adsorpcije.

5. LITERATURA

1. *M. Ahmad, S. S. Lee, X. Dou, D. Mohan, J.-K. Sung, J. E. Yang, Y. S. Ok*, Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water, *Bioresour. Technol.* **118** (2012) 536-544.
2. *E. Santoso, R. Ediati, Y. Kusumawati, H. Bahruji, D. O. Sulistiono, D. Prasetyoko*, Review on recent advances of carbon based adsorbent for methylene blue removal from waste water, *Mater. Today Chem.* **16** (2020) 100233.
3. *H. P. Schmidt, K. Wilson K*, The 55 uses of biochar, the *Biochar Journal* 2014, Arbaz, Switzerland.
4. *X. Pan, Z. Gu, W. Chen, Q. Li*, Preparation of biochar and biochar composites and their application in a Fenton-like process for wastewater decontamination: A review, *Sci. Total Environ.* **754** (2021) 142104.
5. *J. Tian*, The effect of biochar on bioretention hydrologic effect and nitrogen removal. Southwest Jiaotong University (2016).
6. *K. B. Cantrell, P. G. Hunt, M. Uchimiya, J. M. Novak, K. S. Ro*, Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresour. Technol.* **107** (2012) 419-428.
7. URL: <https://www.downtoearth.org.in/blog/agriculture/stubble-burning-a-problem-for-the-environment-agriculture-and-humans-64912> (15.9.2022.)
8. *A. J. Abdullah*, Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution Using Untreated Palm Seeds Powder, Master Thesis, Eastern Mediterranean University (2014).
9. *J. J. Kim, Y. S. Kim, V. Kumar*, Heavy metal toxicity: an update of chelating therapeutic strategies, *J. Trace Elem. Med. Biol.* **54** (2019) 226-231.
10. URL: <https://www.freedrinkingwater.com/water-education/quality-water-heavy-metal-page2.htm> (30.9.2022.)
11. URL: <http://www.pbf.unizg.hr/content/download/2616/25105/version/1/file/ADSORPCIJA.pdf> (15.10.2022.)
12. *I. Gavranović*, Uklanjanje Cu(II) iona iz vodenih otopina primjenom otpadne sačme, Završni rad, Metalurški fakultet, Sisak (2017).
13. URL: https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Adsorpcija_-_UVOD.pdf (15.10.2022.)
14. URL: https://www.emedicalprep.com/study-material/chemistry/surface-chemistry/adsorption/#_Chemical_Adsorption_or (15.10.2022.)

15. *H. McLaughlin, P. S. Anderson, F. E. Shields, T. B. Reed*, All biochars are not created equal and how to tell them apart. Presented at: North American Biochars Conference, 9-12 August, Boulder, CO., USA (2009).