

**REMEDIJACIJA OTPADNE VODE OPTEREĆENE FOSFOROM POMOĆU  
FUNKCIONALIZOVANOG AKTIVNOG UGLJA****REMEDICATION OF WASTEWATER LOADED WITH PHOSPHORUS USING  
FUNCTIONALIZED ACTIVE CARBON**Dušan Popara, Sanja Radović, Maja Turk Sekulić; *Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad***Oblast: ZAŠTITA ŽIVOTNE SREDINE**

**Sažetak** – U radu je prikazano ispitivanje efikasnosti adsorpcije ortofosfata iz modelovanih rastvora primenom funkcionalizovanog aktivnog uglja sintetisanog od lignoceluloznog prekursora iz poljoprivrednog organskog otpada. Eksperimenti su izvedeni u šaržnim laboratorijskim uslovima, pomoću aktivnog uglja dobijenog od koštica kajsije. Efikasnost adsorpcije je određena u funkciji početne mase koncentracije ortofosfata, kontaktnog vremena, pH vrednosti modelovanih rastvora sa ortofosfatima i upotrebene doze adsorbenta. U radu su prikazani uticaj funkcionalizacije adsorbenta na efikasnost adsorpcije ciljanih polutanata iz otpadnih voda i mogućnosti primene zasićenih adsorbenata kao đubriva.

**Ključne reči:** aktivni ugalj, adsorpcija, fosfor, ortofosfati, low-cost adsorbenti, remedijacija otpadnih voda, alternativna đubriva

**Abstract** – The paper provides an examination of the orthophosphate adsorption efficiency from model solutions using functionalized activated carbon based on lignocellulosic precursor from agricultural organic waste. The experiments were performed in batch laboratory conditions, using activated carbon synthesized from apricot kernels. Adsorption efficiency was determined as a function of the initial mass concentration of orthophosphate, contact time, pH value of orthophosphates model solutions and the dose of adsorbent used. The paper presents the influence of adsorbent functionalization on targeted pollutants adsorption efficiency from wastewater. Enhanced adsorption of orthophosphates has a double value: it improves wastewater treatment and there is the possibility of using saturated adsorbents as the fertilizers.

**Key words:** activated carbon, adsorption, phosphorus, orthophosphates, low-cost adsorbents, wastewater remediation, alternative fertilizers

**1. UVOD**

Fosfor je značajan neobnovljivi resurs čije se zalihe ubrzano troše usled široke primene u privredi. Korišćenje retkih mineralnih resursa fosfatne stene i eutrofikacija u prirodnim vodnim telima pokazuju da je jednosmerna upotreba fosfora od strane čovečanstva neodrživa. Odlaganje iscrpljivanja rezervi fosfora jedan je od ciljeva održive poljoprivrede. Posledice problema nestašice fosfora mogu se

**NAPOMENA:**

Ovaj rad proistekao je iz master rada čiji mentor je bila dr Maja Turk Sekulić, redovni profesor.

delimično ublažiti razvijanjem i usavršavanjem tehnologija za rekuperaciju fosfora iz različitih otpadnih tokova (kanalizacioni mulj, čvrsti otpad, otpadne vode). Adsorpcija se smatra najisplativijom i najefikasnijom metodom, kao jedna od koraka u celokupnom tretmanu otpadnih voda. Rekuperacija fosfora adsorpcijom na funkcionalizovane otpadne materijale će omogućiti generisanje proizvoda koji je bogat fosforom, sa niskim udelom drugih adsorbovanih kontaminanata i kao takav može biti iskorišćen kao sekundarno fosfatno đubrivo ili suplement za obradive površine [1].

**2. TEORIJSKE OSNOVE****2.1 Primena adsorpcije u tretmanu otpadnih voda**

Fosfati spadaju u neorganske polutante, a njihovo uklanjanje se realizuje tokom sekundarnog ili tercijarnog tretmana otpadnih voda, u cilju postizanja propisanog kvaliteta tretirane otpadne vode. Najefikasnijom i najisplativijom metodom za uklanjanje fosfata iz tečne faze smatra se adsorpcija na materijale sa razvijenom aktivnom površinom i izraženim adsorpcionim osobinama [2]. U tehnologiji tretmana voda, adsorpcija se odnosi na uklanjanje zagađujućih materija (adsorbat) vezivanjem za površinu čvrstih materijala (adsorbent). Promenom uslova fluidne faze (koncentracije, temperature, pH vrednosti i dr.) može doći do desorpcije - otpuštanja čestice adsorbata sa površine adsorbenta. Parametri koji utiču na efikasnost adsorpcije su osobine adsorbenta i adsorbata, kao i procesni parametri.

Sorpcione procese karakteriše lakoća vođenja procesa, jednostavnost dizajna opreme, implementacije i održavanja, odsustvo proizvodnje dodatnog otpada, dostupnost širokog spektra adsorbenata, ekonomičnost i velika efikasnost uklanjanja fosfora pri niskim koncentracijama. Troškovi primene sorpcionih tehnologija se mogu redukovati, ukoliko je precursor jeftin ili nema vrednost na tržištu.

**2.2 Karakteristike procesa adsorpcije (adsorpciona ravnoteža i kinetika adsorpcije)**

Adsorpcionim izotermama se opisuje adsorpciona ravnoteža kada je temperatura sistema konstantna i one predstavljaju zavisnost između količine adsorbovane supstance na adsorbentu,  $q_e$  (mg/g) i njene ravnotežne koncentracije u rastvoru,  $C_e$  (mg/l) koji je u kontaktu sa adsorbentom. Ravnotežni parametri adsorpcije su neophodni za procenu potencijala adsorpcije određenog polutanta iz vode na selektovanom adsorbentu, kao i za projektovanje kontaktnih reaktora i adsorbera.

Kinetika adsorpcije opisuje uticaj vremena na proces adsorpcije i ispituje se radi utvrđivanja brzine procesa transfera mase i potrebnog kontaktnog vremena u reaktorima u kojima se odvija proces adsorpcije.

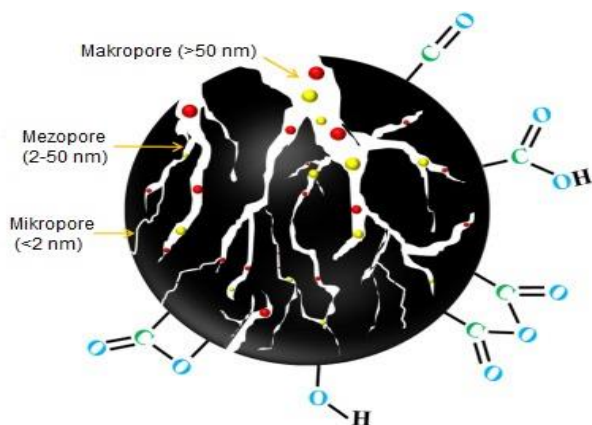
Adsorpciona kinetika zavisi od karakteristika adsorbenta, adsorbata i procesnih parametara (temperature, pH vrednosti sredine i hidrodinamičkih uslova). Kinetički modeli adsorpcije se koriste za analizu eksperimentalnih rezultata sa ciljem da se odredi mehanizam adsorpcije i parametri koji određuju brzinu procesa.

### 2.3 Low-cost alternativni aktivni ugljevi

Aktivni ugalj je mikrokristalan ugljeni material koji se dobija iz prirodnih sirovina bogatih ugljenikom i značajan je adsorpcioni medijum zbog svoje hemijski aktivne i visokoporozne površine.

Mikrokristalna porozna struktura aktivnog uglja nastaje tokom procesa karbonizacije i u njoj su prisutne šupljine koje zavise od nečistoća u prekursoru i same metode proizvodnje, dok veličina mikrokristala najviše zavisi od temperature karbonizacije [3].

Konverzija različitih otpadnih sirovina organskog porekla u medijume koji se u okviru tehničko-tehnološkog postupka prečišćavanja efikasno koriste za separaciju određenih polutanata iz otpadnih voda zahteva složen proces izbora, mehaničke obrade, termohemijske aktivacije i karakterizacije prekursora. Karbonizacijom i različitim metodama aktivacije lignoceluloznih materijala dobijaju se aktivni ugljevi velike poroznosti i visokog adsorpcionog kapaciteta [4]. Pore u aktivnom uglju su prema dimenzijama klasifikovane u mikropore, mezopore i makropore (Slika 1).



Slika 1. Unutrašnja struktura aktivnog uglja (Sultana i dr, 2022)

Osobine sintetisanog aktivnog uglja u velikom meri zavise od vrste polazne sirovine (prekursora), a glavni kriterijumi za odabir prekursora su potencijal za dobijanje aktivnog uglja velike gustine, tvrdoće i adsorpcionog kapaciteta, nizak udeo neorganske materije, ekonomska isplativost, dostupnost velikih količina i prinos finalnog proizvoda (preko 50%) [5].

Cilj savremenih istraživanja u datoj oblasti jeste pronalazjenje odgovarajućih sirovina i usavršavanje postupaka sinteze adsorbenata sa značajnim regenerativnim potencijalom.

## 3.EKSPERIMENTALNI DEO

### 3.1 Materijal i metoda sinteze adsorbenta

U okviru master rada, kao prekursor za sintezu adsorbenata korišćene su koštice kajsije (*Prunus armeniaca*). (Slika 2). Otpadna poljoprivredna biomasa sakupljena je iz domaćinstava sa teritorije AP Vojvodine.



Slika 2. Sinteza alternativnog adsorbenta

### 3.2.1 Uticaj doze adsorbenta na efikasnost separacije ortofosfata

Zavisnost stepena redukcije koncentracionih nivoa ortofosfata od primenjene doze adsorbenta, ispitivana je primenom sledećih doza: 1.25, 2.5, 5, i 12.5 g/L. U cilju utvrđivanja rezidualne koncentracije ortofosfata, korišćena je standardna EPA 365.3 metoda sa askorbinskom kiselinom.

### 3.2.2 Uticaj pH vrednosti sistema na efikasnost separacije ortofosfata

Uticaj pH vrednosti na adsorpciju ortofosfata pomoću sintetisanog adsorbenta je ispitivan pri sledećim pH vrednostima: 2, 4, 6, 8, i 10. pH vrednost je podešavana pomoću 0.1 M NaOH i 0.1 M HCl. Početna koncentracija ortofosfata bila je 10 mg/L, zapremina sistema 50ml, a doza aktivnog uglja 5 g/L.

### 3.2.3 Uticaj kontaktnog vremena na efikasnost separacije ortofosfata

Ispitivanje uticaja kontaktnog vremena (5-1440 min) na uklanjanje ortofosfata iz pripremljenog model rastvora, realizovano je pri početnoj koncentraciji ortofosfata od 10 mg/L, pH vrednosti od 6,5 i dozi adsorbenta od 5 g/L (masa adsorbenta na 200 mL rastvora iznosi 1 g).

### 3.2.4 Uticaj početne koncentracije ortofosfata na efikasnost separacije

U svrhu ispitivanja uticaja inicijalne koncentracije ortofosfata na njihovo uklanjanje pomoću sintetisanog *low-cost* adsorbenta, pripremljeni su rastvori sa različitim početnim koncentracijama ortofosfata: 0.1, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 30, 40 i 50 mg/l.

### 3.2.5 Analiza rezidualne koncentracije ortofosfata na UV-Vis uređaju

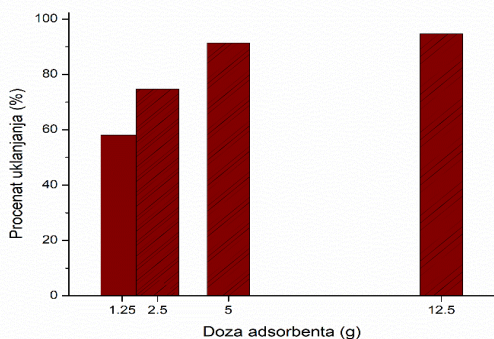
UV-Vis spektrofotometrija se primenjuje u analitičkoj hemiji za kvantitativno određivanje različitih analita. Upoređujući intenzitet propuštene svetlosti kroz uzorak sa referentnom vrednošću (blankom), utvrđuje se tačna koncentracija polutanta u ispitivanom uzorku. Metoda korištena za pripremu i analizu uzoraka na pomenutom uređaju je standardna kolorimetrijska metoda sa askorbinskom kiselinom propisana od strane Evropske agencije za životnu sredinu (EPA 365.3). Na Slici 3 prikazan je UV-Vis spektrofotometar.



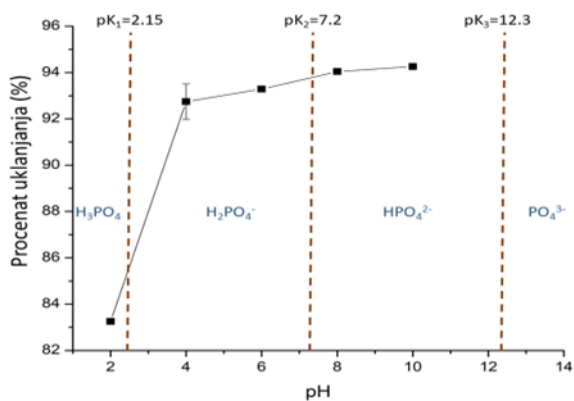
Slika 3. UV-Vis spektrofotometar

### 3.3. Rezultati i diskusija

Rezultati prikazani grafikom (Slika 4) potvrđuje očekivano – efikasnost uklanjanja veća je prilikom upotrebe većih količina aktivnog uglja (vrednost 5-12.5 g/L). Zaključeno je da je doza od 5 g/L najoptimalnija za dalje eksperimente. Definisane optimalnog odnosa između efikasnosti adsorpcionog procesa i količine upotrebljenog aktivnog uglja je važno sa ekonomskog aspekta i sa aspekta generisanja većih količina upotrebljenih adsorbenata.



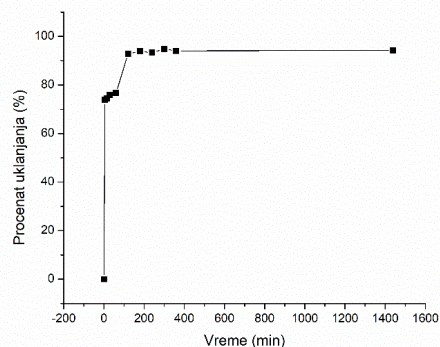
Slika 4. Uticaj doze adsorbenta na efikasnost adsorpcije ortofosfata



Slika 5. Uticaj pH vrednosti na efikasnost uklanjanja ortofosfata

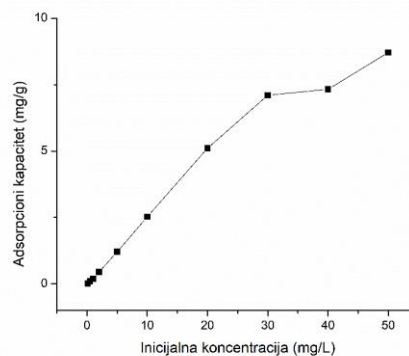
Sa grafika na Slici 5 vidi se da efikasnost separacije ortofosfata raste sa porastom pH vrednosti. Vrednost efikasnosti uklanjanja ortofosfata u opsegu pH od 4 do 10 je bila visoka i nije se značajno razlikovala u navedenom opsegu. Uzimajući u obzir inženjerski aspekt tretmana voda, dalji eksperimenti su izvođeni na neutralnoj pH vrednosti.

Vreme od 2h mešanja je izabrano kao optimalno i primenjeno u daljim eksperimentima zbog evidentnog skoka u efikasnosti i približno sličnih rezultata postignutih sa nastavkom mešanja (Slika 6).



Slika 6. Uticaj vremena mešanja na uklanjanje ortofosfata

Početna koncentracija polutanata je važan difuzioni parametar koji predstavlja pogonsku silu za proces transporta mase između tečne faze i adsorbenta, a utiče i na dinamiku vezivanja polutanata za adsorbent. Na osnovu eksperimenta, zaključeno je da se, i u ovom adsorpcionom sistemu, maksimalni adsorpcioni kapacitet postiže pri najvišoj početnoj koncentraciji ortofosfata (Slika 7).

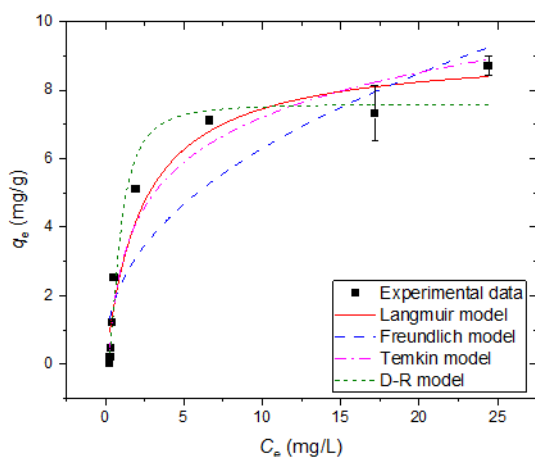


Slika 7. Uticaj inicijalne koncentracije ortofosfata na adsorpcioni kapacitet

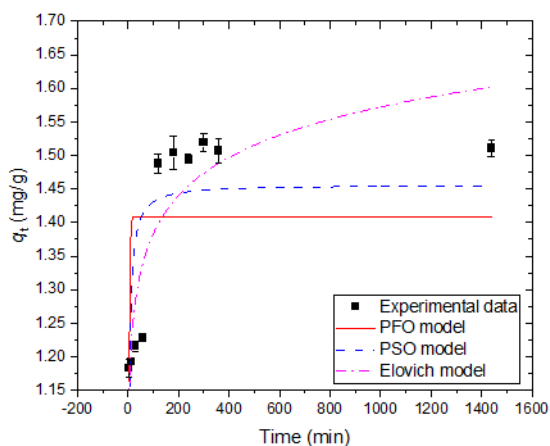
#### 3.3.1. Modelovanje adsorpcionog procesa (kinetička i ravnotežna studija)

Prilikom modelovanja adsorpcionog procesa korišćeni su ravnotežni (Langmirova, Frojndlihova, Temkinova i Dubinin-Raduškevičova) i kinetički modeli (Lagergrenov model pseudo-prvog reda (LMPR), Ho-Mekejev model pseudo-drugog reda (HMMDR) i Elovičev model), čiji su dijagrami prikazani na Slikama 8 i 9, respektivno.





Slika 8. Adsorpcione izoterme



Slika 9. Kinetički adsorpcioni modeli

Da bi se proverila tačnost modeliranja, koriste se sledeće funkcije greške: koeficijenti determinacije ( $R^2$ ), srednja kvadratna greška (RMSE), zbir kvadrata reziduala (SSE) i nelinearni hi-kvadrat test ( $\chi^2$ ):

$$R^2 = \frac{(q_e^{exp} - q_e^{cal})^2}{\sum (q_e^{exp} - q_e^{cal})^2 + (q_e^{exp} - q_e^{cal})^2} \quad (1)$$

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

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(q_e^{exp} - q_e^{cal})^2}{q_e^{cal}} \quad (3)$$

gde je  $q_e^{exp}$  eksperimentalno dobijeni adsorpcioni kapacitet;  $q_e^{cal}$  je procenjen modelom,  $N$  je broj posmatranja. Što su manje vrednosti RMSE, SSE i  $\chi^2$  to je bolje uklapanje krive.  $R^2$  treba da ima vrednost blizu 1 ( $R^2 \approx 1$ ). Poređenjem koeficijenata korelacije ( $R^2$ ) primećuje se da se kinetika adsorpcije odvija po Elovičevom modelu, za koji je  $R^2$  vrednost najviša i iznosi 0.79. Poređenjem korelacionih koeficijenata za izoterme, zaključuje se da se adsorpcija najbolje opisuje Langmuir-ovom izotermom ( $R^2$  iznosi 0.95). Postignut maksimalni adsorpcioni kapacitet aktivnog uglja za ortofosfate je 9.21 mg/g. Na osnovu dobijenih rezultata, zaključeno je da se sintetisani aktivni uglj može uspešno koristiti za redukciju koncentracionih nivoa ortofosfata iz otpadnih voda.

## 4. ZAKLJUČAK

Usled izuzetne efikasnosti uklanjanja različitog spektra zagađujućih materija, komercijalni adsorbenti imaju široku primenu u tretmanu otpadnih voda. Međutim, visoka cena datih separacionih medijuma, naročito za domen tretmana otpadnih tokova, naučnoj zajednici je postavila zadatak dizajniranja ekonomičnijih alternativnih adsorbenata koji će se primenjivati u punom obimu, uz iste ili bolje rezultate. Upotrebom otpadnih materijalnih tokova i njihovim ponovnim vraćanjem u proizvodni proces, nove tehnologije bi dale određen doprinos pomeranju linearnih ka cirkularnim ekonomijama. Unapređeni tretmani otpadnih voda, primenom specifično funkcionalizovanih adsorbenata, mogu u značajnoj meri omogućiti eksploataciju tečne faze u cilju rekuperacije fosfora i ispunjavanje zakonskih obaveza u pogledu dozvoljenih koncentracija fosfata u efluentima.

## 5. LITERATURA

- [1] Shepherd, J. G., Sohi, S. P., & Heal, K. V. (2016) Optimising the recovery and re-use of phosphorus from wastewater effluent for sustainable fertiliser development. *Water Research*, 94, 155 – 165
- [2] Pap, S., Kirk, C., Bremner, B., Turk Sekulic, M., Gibb, S. W., Maletic, S., & Taggart, M. A. (2020). Synthesis optimisation and characterisation of chitosan-calcite adsorbent from fishery-food waste for phosphorus removal. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(9), 9790 – 9802
- [3] Bandosz, T.J., Ania, C.O. (2006). Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation, *Interface Science and Technology* 7, 159 – 229
- [4] Pap, S. (2017). Novi adsorpcioni medijumi za separaciju neorganskih polutanata otpadnih voda bazirani na termohemijskoj konverziji biomase, Novi Sad.
- [5] Cagnon, B., Py, X., Guillot, A., Stoeckli, F., Chambat, G. (2009), Contributions of hemicelluloses, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from lignocellulosic precursors, *Bioresource Technology* 100 (1):298-8

### Kratka biografija:



**Dušan Popara** rođen je u Kotoru, 1992. godine. Master rad na Fakultetu tehničkih nauka iz oblasti Inženjerstvo zaštite životne sredine odbranio je 2023. godine.

Kontakt: [dusanpopara1231@gmail.com](mailto:dusanpopara1231@gmail.com)



**Sanja Radović** rođena je u Novom Sadu 1994. godine. Osnovne i master studije je završila na Fakultetu tehničkih nauka, gde je trenutno u okviru doktorskih studija zaposlena na poziciji istraživač saradnik.



**Maja Turk Sekulić** rođena je u Novom Sadu 1976. godine. Diplomirala je na Tehnološkom fakultetu 2003. godine i doktorirala na Fakultetu tehničkih nauka 2009. godine. Uža oblast interesovanja – Zelene tehnologije tretmana u domenu inženjerstva zaštite životne sredine.