

ZNAČAJ BIOUGLJA U ODRŽIVOM RAZVOJU: TRETMAN VODE, REMEDIJACIJA ZEMLJIŠTA, SKLADIŠTENJE ENERGIJE I SEKVESTRACIJA UGLJENIKA**SIGNIFICANCE OF BIOCHAR IN SUSTAINABLE DEVELOPMENT: WATER TREATMENT, SOIL REMEDIATION, ENERGY STORAGE AND CARBON SEQUESTRATION**Dea Blanuša, Sanja Radović, Maja Turk Sekulić, *Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad***Oblast – TRETMAN I ZAŠTITA VODA**

Kratka sadržaj – U radu je dat pregled i analiza značaja primene biouglja sa aspekta održivog razvoja. Za biouglj, koji se proizvodi od različitih sirovina/biomase, dat je prikaz osnovnih svojstava - kao materijala značajne i kompleksne primene u domenu održive poljoprivrede, anaerobne digestije, tretmana otpadnih voda, remedijacije zemljišta, građevinarstva, skladištenja energije i procesa sekvestracije ugljenika.

Ključne reči: sekvestracija ugljenika, održivi razvoj, primena biougljeva, remedijacija životne sredine

Abstract – The paper provides an overview and analysis of the importance of the application of biochar from the aspect of sustainable development. For biochar, which is produced from various raw materials/biomass, the basic properties are presented - as a material of significant and complex application in the field of sustainable agriculture, anaerobic digestion, wastewater treatment, soil remediation, construction, energy storage and sequestration processes carbon.

Keywords: carbon sequestration, sustainable development, biochar application, environmental remediation

1. UVOD

Sa razvojem industrije i tehnološkim napretkom, rastu i problemi vezani za zagađenje životne sredine. Važno mesto u rešavanju pomenutih problema zauzima upotreba biouglja.

Biouglj predstavlja stabilan materijal bogat ugljenikom, dobijen termohemijskom konverzijom lako dostupne biomase (otpadna poljoprivredna biomasa, industrijski i komunalni čvrsti otpad, kanizacioni mulj) u odsustvu kiseonika na visokim temperaturama. Struktura i svojstva biouglja zavise od karakteristika sirovine i procesnih parametara obrade. Međutim, stabilnost i otpornost na degradaciju su osobine materijala koje karakterišu većinu biougljeva, što čini premisu za njihovu uspešnu implementaciju u domenu separacije polutanata (organskih i neorganskih) iz vode i zemljišta, sekvestracije ugljenika (proces zadržavanja atmosferskog ugljenika), poboljšanja kvaliteta zemljišta, anaerobne digestije i građevinarstva (aditivi kojima se poboljšava

funkcionalnost i primena materijala za civilnu infrastrukturu) [1].

2. TEORIJSKE OSNOVE**2.1 Karakteristike biouglja**

Standardni tip biouglja ne postoji, a osnovni parametri za definisanje kvalitativnih i kvantitativnih osobina biouglja uključuju sadržaj postojećih elemenata sa različitim masenim procentima (C, H, O, N, Si, Fe i drugi), prisutne funkcionalne grupe (hidroksilne, karboksilne, amini, estri, fenolni itd.), poroznost, veličina pora, površinsko naelektrisanje i pH vrednost površine biouglja, sadržaj isparljivih materija i pepela. Tipičan biouglj ima veoma heterogenu strukturu, često negativno naelektrisanu površinu sa velikim brojem funkcionalnih grupa, i visoku poroznost [1]. Biouglj najčeće treba dodatno modifikovati u skladu sa željenom namenom.

2.3 Primena biouglja**2.3.1 Agronomija**

U agronomiji, primena biouglja doprinosi poboljšanju kruženja i količine dostupnih hranljivih materija, povećava zadržavanje vode, produktivnosti useva i kvalitet zemljišta, smanjujući emisije gasova sa efektom staklene bašte [2]. Utvrđena su različita pozitivna dejstva biouglja na fizička, hemijska i biološka svojstva zemljišta. Međutim, kao jedno od najznačajnijih svojstava u oblasti poljoprivrede javlja se mogućnost primene đubriva na bazi biouglja koje postepeno otpušta hranljive materije u zemljište, što rezultira značajnim smanjenjem gubitka hranljivih materija usled ispiranja ili isparavanja i povećanjem efikasnosti njihovog ukupnog iskorišćenja [1].

2.3.2 Anaerobna digestija

Neki od osnovnih ciljeva primene biouglja u procesima anaerobne digestije jesu otklanjanje inhibitornih efekata različitih specija poput vodonik sulfida, amonijaka ili teških metala, poboljšanje mikrobne aktivnosti i skraćivanje operativne faze kašnjenja, što rezultira povećanjem stvaranja metana kao glavne komponente biogasa [1].

2.3.3 Tretman otpadnih voda i remedijacija vode

Vode i otpadne vode predstavljaju visokoheterogene sisteme u kojima se često nalazi veliki broj zagađujućih materija, koje potiču iz različitih izvora. Primena biouglja u oblasti voda odnosi se najčešće na istraživanja vezana

NAPOMENA:

Ovaj rad proistekao je iz master rada čiji mentor je bila dr Maja Turk-Sekulić, red. prof.

za interakciju raznih zagađujućih materija sa biougljem putem različitih mehanizama [3].

Generalno, na tehničku efikasnost tehnologija na bazi primene biougla za prečišćavanje vode snažno utiču procesni parametri kao što su jednostavnost primene, efikasnost tretmana, robusnost procesa, skalabilnost i pogodnost za integraciju sa drugim tehnologijama za prečišćavanje vode [4]. Sorpcioni potencijal biougla se pripisuje njegovim jedinstvenim fizičko-hemijskim osobinama, uključujući specifičnu površinu, kapacitet izmene jona, mikroporoznost i kapacitet opterećenja [1].

2.3.4 Remedijacija zemljišta

Kopneni rezervoar ugljenika, zemljište, doprinosi procesu sekvenciranja ugljenika. Međutim, pomenuti medijum životne sredine je često izložen različitim negativnim uticajima spoljašnje sredine, najčešće antropogenog karaktera. Shodno tome, remedijacija zemljišta predstavlja značajan izazov, a primena biougla se kroz različite studije javlja kao jedno od mogućih rešenja. Remedijacija zemljišta obuhvata uklanjanje organskih i neorganskih zagađujućih materija.

Primena biougla u zemljištima kontaminiranim organskim zagađujućim materijama poput PAHs, PCBs, herbicida i pesticida dovodi do njihove olakšane biorazgradnje [5] putem fizičkih i hemijskih mehanizama sorpcije [6-7]. Neorganske zagađujuće materije u zemljištu nisu biorazgradljive i potrebno je izvršiti njihovu stabilizaciju i konverziju u manje rastvorljive i biodostupne oblike, kako bi se smanjio negativan uticaj na živi svet [6].

2.3.5 Građevinarstvo

Razlog primene biougla u građevinarstvu je smanjenje emisija ugljen-dioksida tokom prerade sirovina, proizvodnje cementa i izgradnje civilne infrastrukture, a koristi se kao cementni aditiv u betonu i malteru, zbog njegove velike hemijske stabilnosti, niske zapaljivosti i niske toplotne provodljivosti (npr. u cementnim materijalima dodavanje doze biougla od 5–8%, proizvedenog na visokim temperaturama, rezultira čvršćom mešavinom maltera) [8].

Primena biougla daje značajna poboljšanja kod hidratacije, mehaničkih izolacionih svojstva, regulacije vlage i zaštite od elektromagnetnog zračenja [1].

2.3.6 Skladištenje energije

Još jedna od primena biougla obuhvata skladištenje energije u superkondenzatorima i baterijama. Morfološka površina biougla utiče na neke od ključnih performansi superkondenzatora poput sposobnosti brzog punjenja/praznjenja, stabilnosti ciklusa i sl. [8].

Biougalj se, na primer, kao anodni materijal, usled velike površine i poroznosti, koristi za izradu litijum-jonske baterije.

Istraživanja primene biougla sintetisanog od različite biomase poput koštica manga, lanenog semena, klipa kukuruza i dr, posle aktivacije natrijum-hidroksidom, su pokazala da tako modifikovani biougalj poseduje veoma dobre performanse skladištenja energije odlikovane visokim kapacitetima i stabilnošću [1].

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1 Materijal i metoda pripreme adsorbenta

Kao polazna biomasa za sintezu adsorbenta, u okviru master rada, korištene su suncokretove ljuske (*Helianthus annuus*) (Slika 1), otpadna biomasa iz uljarske industrije. Priprema ljuski za analizu podrazumevala je njihovo pranje česmenskom vodom, sušenje, mlevenje i prosejavanje, nakon čega je za dalju sintezu korištena frakcija prečnika od 800 – 2.000 μm .



Slika 1. Sinteza biougla na bazi suncokretovih ljuski

Priprema adsorbenta je vršena impregnacijom polazne sirovine u rastvoru gvožđe-sulfata i termičkom obradom u peći za žarenje. Pre svega je napravljen rastvor gvožđe-sulfata, rastvaranjem gvožđe-sulfata heptahidrata ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) u destilovanoj vodi. Nakon toga, određena količina biomase je potpoljena u pomenuti rastvor i mešana na mešalici u toku 2 h pri brzini od 180 obrtaja u minuti (180 rpm). Dobro promešana suspenzija je ostavljena na sušenje u sušnicu na 105°C tokom noći. Dehidratirani uzorak je dalje stavljen u peć za žarenje i žaren na određenoj temperaturi u polukontrolisanim uslovima. Nakon žarenja, dobijen je biougalj koji je ispiran destilovanom vodom do pH blizu neutralne, kako bi se otklonili zaostali joni i nečistoće i omogućio pun adsorpcioni potencijal biougla. Nakon pranja, biougalj je osušen na 105°C i pakovan u zip-vrećice. Sintetisani biougalj je korišten u praškastoj formi.

3.1. Adsorpcioni testovi i analiza rezultata

Sintetisani biougalj testiran je u svrhu uklanjanja ortofosfata iz prethodno pripremljene model vode. Adsorpcioni testovi rađeni su u šaržnom režimu. U zapreminu od 50 mL model vode inicijalne koncentracije 10 mg/L ortofosfata odmerena je doza adsorbenta od 2 g/L i ostavljena na mešanje u toku 2 h na mešalici. Brzina mešanja iznosila je 180 rpm. Nakon adsorpcije, uzorci su profiltrirani kroz filter hartiju i pripremljeni za analizu na UV-VIS spektrofotometru.

3.2. Metoda odzivne površine (*Response surface methodology*)

U cilju postizanja optimalnih uslova sinteze adsorbenta i dostizanja maksimalne efikasnosti rada biougla, u okviru master rada korišteni su matematičko-statistički modeli obrade rezultata. Metoda odzivne površine (RSM) se pokazala kao efikasan alat za pomenutu namenu. RSM zapravo utvrđuje vezu između efekata i interakcije i grupe promenljivih ulaznih parametara nekog procesa.

Postupak dovodi do boljeg razumevanja minimalnog broja eksperimentalnih izvođenja potrebnih za procenu efekata datih promenljivih na proces koji se optimizuje, njihovih međusobnih interakcija i, na kraju, do identifikacije optimalnih uslova rada za dati proces [10].

3.2.1. Box-Behnken eksperimentalni dizajn

Jedan od pouzdanih eksperimentalnih dizajna koji se mogu kombinovati sa metodom odzivne površine, u cilju optimizacije eksperimenata i realnih procesa, je takozvani Box-Behnken dizajn (BBD), sa tri faktora, koji je primenjen u master radu.

U sprovedenom istraživanju BBD model radi na tri nivoa (-1, 0 i +1) i to za tri različita faktora (temperatura žarenja, vreme žarenja i impregnacioni odnos gvožđa i biomase).

Procesni parametri i njihovi kodirani nivoi korišteni za modelovanje BBD prikazani su u Tabeli 1. Uzimajući u obzir sve navedeno, BBD se sastoji od ukupno 15 eksperimenata od kojih 3 predstavljaju centralne tačke. Eksperimenti su izvođeni u poretku koji je predložen na osnovu BBD.

Tabela 1. Procesni parametri i njihovi kodirani nivoi korišteni za BBD

Ulazne promenljive	Kod	Merna jedinica	Kodirani nivoi		
			-1	0	+1
Temperatura žarenja	X ₁	°C	350	500	650
Vreme žarenja	X ₂	min	15	60	105
Impr.odnos	X ₃	wt %	5	20	35

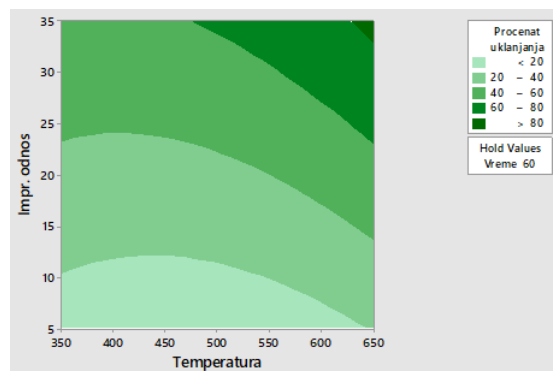
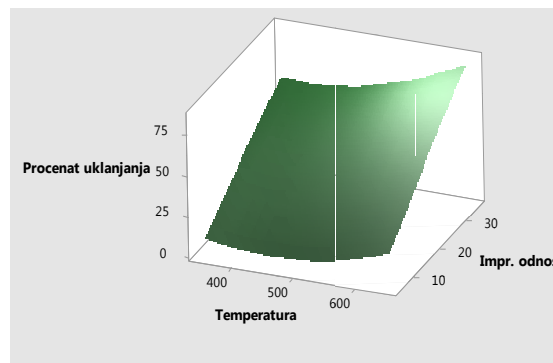
3.3. REZULTATI I DISKUSIJA

Slika 2, na kojoj su prikazani dijagrami metode odzivne površine i Venovi dijagrami, pokazuje kako vrednosti određenih parametara utiču na izgled odzivne površine, odnosno na procenat uklanjanja ortofosfata.

U slučaju kada se posmatra uticaj temperature i impregnacionog odnosa na efikasnost adsorpcije (Slika 2), možemo uočiti da pri nižim impregnacionim odnosima povećavanje temperature žarenja ima slabiji pozitivan uticaj na efikasnost adsorpcije, dok je taj trend malo očigledniji na višim impregnacionim odnosima. Maksimalno uklanjanje (>80%) ortofosfata postignuto je za maksimalne vrednosti oba parametra, dok je nešto niže uklanjanje (60-80%) ostvareno na temperaturama iznad 500°C i za impregnacioni odnos iznad 25 wt%.

Uticaj impregnacionog odnosa na efikasnost uklanjanja je najočiglednija, pa kao što se moglo i pretpostaviti, s obzirom na afinitet gvožđa za vezivanje fosfora, što je veći sadržaj gvožđa u adsorbentu, veći je i procenat uklanjanja pomenutog polutanta.

U Tabeli 2 prikazane su optimalne vrednosti parametara za sintezu adsorbenta dobijene na osnovu pretpostavljenog modela i modifikovane u skladu sa ostatkom rezultata.



Slika 2. Venovi i trodimenzionalni dijagrami odzivne površine za uticaj temperature i impregnacionog odnosa na procenat uklanjanja ortofosfata.

Tabela 2. Optimizovane vrednosti parametara za sintezu adsorbenta

Optimalne vrednosti parametara	Temperatura (°C)	Vreme (min)	Impregnacioni odnos (wt %)	Procenat uklanjanja (%)
Predviđene modelom	650	48.64	35	84.3
Modifikovane u skladu sa svim rezultatima	650	15	35	90.32

Procenat uklanjanja od 84,3 % predviđen je u slučaju kada se kao optimalne vrednosti sinteze adsorbenta koriste temperatura od 650°C, vreme od 48,64 min i 35 wt % kao impregnacioni odnos. Sa druge strane, 90,32 % uklanjanja je vrednost dobijena eksperimentalnim putem, kada je kao adsorbent korišten bioogalj žaren na temperaturi 650°C u toku 15 min, za impregnacioni odnos od 35 wt%. Smanjenje trajanja žarenja primenjeno je zbog rezultata analize varijansi. S obzirom na visoke p vrednosti za vreme žarenja, navedeni parametar se smatra nesignifikatnim i sa njim se najviše manipuliralo tokom procesa optimizacije. P vrednost (koja ukazuje na signifikantnost nekog parametra) bila je najmanja, a ujedno i jedina manja od 0,05, za parametar X₃ – impregnacioni odnos, u okviru linearnog modela, što znači da je pomenuti parametar značajan za proces adsorpcije. Temperatura i vreme žarenja su, na osnovu modela, pretpostavljeni kao nesignifikatni parametri (p>0.05). Međutim, kako je p vrednost za temperaturu znatno niža nego za vreme, pretpostavljeno je da temperatura žarenja ipak može imati uticaj koji bi, u određenoj meri, bio značajan pri dizajniranju procesa sinteze.

4. ZAKLJUČAK

Najveći deo istraživanja vezanih za primenu biouglja pokazuje ključan efekat pri ublažavanju klimatskih promena kroz sekvencijalnu ugljenika, smanjenju emisija gasova staklene bašte, eliminisanju problema kvaliteta zemljišta specifičnih za lokaciju i smanjenju zagađenja organskim i neorganskim materijama koji imaju negativan uticaj na proizvodnju i bezbednost hrane u mnogim zemljama u razvoju. Evidentna je i primena biougljeva u dekontaminaciji akvatičnih medijuma uključujući otpadne vode koje predstavljaju globalni izazov s obzirom na sve veći broj emergentnih i perzistentnih polutanata koji se ne mogu potpuno ukloniti iz otpadnih voda konvencionalnim tehnologijama.

Sa druge strane, neophodno je imati na umu da kroz različite primene biouglja, uključujući tretman voda, postoji veliki značaj njegove modifikacije u skladu sa predviđenom namenom.

Primena matematičkih i statističkih modela, uključujući Metodu odzivne površine, predstavlja značajan iskorak u istraživanjima koji olakšava i optimizuje modifikaciju biouglja. Kao što se može videti i iz eksperimentalnog dela master rada, uz pomoć Box Behnken dizajna i Metode odzivne površine postignuti su optimalni uslovi sinteze adsorbenta za maksimalan učinak uklanjanja ortofosfata iz vode.

Primena modela minimizovala je i korišćenje resursa i utrošak vremena, predlažući minimalni, potreban i dovoljan broj eksperimenata za modelovanje i predikciju optimalnih uslova sinteze biouglja.

5. LITERATURA

- [1] Osman, A. I., Fawzy, S., Farghali, M., El-Azzazy, M., Elaparahy, A. M., Fahim, R. A., Maksoud . M. I. A. Abdel, Ajlan A.A, Yousry M , Saleem Y, Rooney D.W. 2022. Biochar for agronomy, animal farming, anaerobic digestion, composting, water treatment, soil remediation, construction, energy storage, and carbon sequestration: a review. *Environmental Chemistry Letters* Sowney, David N.;, 1-105
- [2] Fawzy S, Osman A, Doran J, Rooney D. 2020. Strategies for mitigation of climate change: a review. *Environmental Chemistry Letters* 18:2069–2094.
- [3] Granada Luana, Sousa Nádia, Lopes Sofia, Lemos M F.L. 2016. Is integrated multitrophic aquaculture the solution to the sectors' major challenges? — a review. *Reviews in Aquaculture* 8:283–300.
- [4] Kamali, M., Appels, L., E.Kwon, E., Tejraj M.Aminabhavi, T., Dewil, R. 2021. Biochar in water and wastewater treatment — a sustainability assessment. *Chemical Engineering Journal* 129946

[5] Abbas Z, Ali S, Rizwan M, Zaheer I.E, Malik A, Riaz M.A, Shahid M.R, Rehman M.Z, Al-Wabel M. I. 2018b. A critical review of mechanisms involved in the adsorption of organic and inorganic contaminants through biochar. *Arabian Journal of Geosciences* 11:448: 1-23.

[6] Ji M, Wang X, Usman M, Liu F, Dan Y, Zhou L, Campanaro S, Luo G, Sang W. 2022. Effects of different feedstocks-based biochar on soil remediation: a review. *Environmental Pollution* 294:118655: 1-7.

[7] Guo M, Song W, Tian J. 2020b. Biochar-facilitated soil remediation: mechanisms and efficacy variations. *Frontiers in Environmental Science*.

[8] Gupta S, Kua H.W, Pang S.D. 2018a. Biochar-mortar composite: Manufacturing, evaluation of physical properties and economic viability. *Construction and Building Materials* 167:874–889.

[9] Li Y, Zhang X, Deng J, Yang X, Wang J, Wang Y.2020f. Hierarchical porous biochar derived from cotinus coggygria flower by using a novel composite activator for supercapacitors. *Chemical Physics Letters*747 (5):137325 (1-7).

[10] Das S., Mishra S. 2017. Box-Behnken statistical design to optimize preparation of activated carbon from Limonia acidissima shell with desirability approach. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5: 588–600

Kratka biografija:



Dea Blanuša rođena je u Vinkovcima, 1991. god. Master rad na Fakultetu tehničkih nauka iz oblasti Inženjerstva tretmana i zaštita voda odbranila je 2022.god.
kontakt: deabp123@gmail.com



Sanja Radović rođena je u Novom Sadu 1994. 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. Diplomirala na Tehnološkom fakultetu 2003. godine. Doktorirala 2009. godine na Fakultetu tehničkih nauka. Uža oblast interesovanja – Zelene tehnologije tretmana u domenu inženjerstva zaštite životne sredine.