

Biougljen - održivi materijal za uklanjanje zagađivala iz otpadnih voda tekstilne industrije

Pranjić, Ivona

Undergraduate thesis / Završni rad

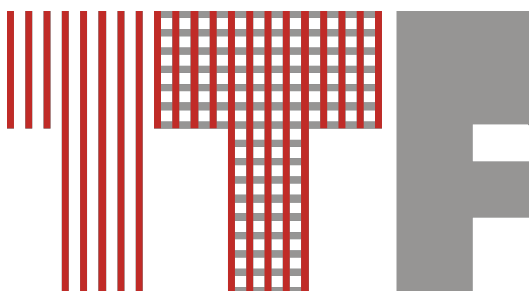
2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Textile Technology / Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:201:876337>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-10-09**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Textile Technology University of Zagreb - Digital Repository](#)





SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO – TEHNOLOŠKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

Biogljen – održivi materijal za uklanjanje zagađivala iz otpadnih
voda tekstilne industrije

Ivona Pranjić

Zagreb, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO – TEHNOLOŠKI FAKULTET
Zavod za primjenjenu kemiju

ZAVRŠNI RAD

Biogljen – održivi materijal za uklanjanje zagađivala iz otpadnih
voda tekstilne industrije

Mentor:

Prof.dr.sc. Branka Vojnović

Student:

Ivona Pranjić

Zagreb, rujan 2020.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Institucija u kojoj je izrađen završni rad:

Sveučilište u Zagrebu

Tekstilno–tehnološki fakultet

Zavod za primijenjenu kemiju

Jezik teksta: hrvatski

Broj stranica: 60

Broj slika: 16

Broj tablica: 3

Broj matematičkih formula: 0

Broj kemijskih formula: 2

Broj literaturnih izvora: 25

Voditelj završnog rada: prof. dr. sc. Branka Vojnović

Članovi povjerenstva:

Prof.dr.sc Mario Cetina, predsjednik

Izv.prof.dr.sc. Ana Sutlović, članica

Prof.dr.sc Branka Vojnović, članica

Izv.prof.dr.sc. Sanja Ercegović-Ražić, zamjenica člana/ice

Datum predaje:

Datum obrane rada:

Ovaj završni rad sam izradila samostalno služeći se stečenim znanjem i pomoću navedene literature.

SAŽETAK

Prisutnost zagađivala u otpadnim vodama predstavlja okolišni problem, između ostalog i zbog nastajanja opasnih nusprodukata. Smjernice održivog razvoja zahtijevaju razvoj novih tehnologija za smanjenje potrošnje vode, kao i smanjenje negativnog utjecaja ispuštenih otpadnih voda na okoliš. Navedeni zahtjevi odnose se na sve industrijske grane s naglaskom na tekstilnu industriju koje je jedna od vodećih industrijskih grana po količinama i stupnju onečišćenja otpadnih voda. Zato je potrebno razvijati nove i održive tehnologije kojima će se smanjiti koncentracija štetnih tvari u otpadnim vodama. U ovome radu dat će se pregled svojstava biougljena, izvora iz kojih se dobiva, metoda njegove karakterizacije te mogućnosti primjene biougljena u zaštiti okoliša s naglaskom na održivo pročišćavanje otpadnih voda tekstilne industrije.

Ključne riječi: zagađivala, održivi razvoj, tekstilna industrija, biougljen, zaštita okoliša

ABSTRACT

The presence of pollutants in wastewater is an environmental problem, among other things due to the formation of hazardous by-products. Guidelines for sustainable development require the development of new technologies to reduce water consumption, as well as reduce the negative impact of wastewater on the environment. These requirements apply to all industries with emphasis on the textile industry, which is one of the leading industries. Therefore, it is necessary to develop new and sustainable technologies that will reduce the concentration of harmful substances in wastewater. This paper will provide an overview of the properties of biochar, sources from which it is obtained, the method of its characterization and the possibility of using biochar in environmental protection with emphasis on sustainable treatment wastewater of the textile industry.

Key words: pollutants, sustainable development, textile industry, biochar, environment protection

SADRŽAJ

1. UVOD	Error! Bookmark not defined.
2. ODRŽIVI RAZVOJ I NJEGOVI CILJEVI	Error! Bookmark not defined.
2.1. Europski zeleni plan	Error! Bookmark not defined.
3. ČVRSTE OTPADNE TVARI	Error! Bookmark not defined.
4. OTPADNE VODE	Error! Bookmark not defined.
4.1. Općenito o otpadnim vodama	Error! Bookmark not defined.
4.2. Otpadne vode tekstilne industrije	Error! Bookmark not defined.
4.3. Pročišćavanje otpadnih voda tekstilne industrije	Error! Bookmark not defined.
5. BIOUGLJEN	Error! Bookmark not defined.
5.1. IZVORI SIROVINA ZA PROIZVODNJU BIOUGLJENA	Error! Bookmark not defined.
5.1.1. Čvrsti komunalni otpad	Error! Bookmark not defined.
5.1.2. Biokrutine	Error! Bookmark not defined.
5.1.3. Stajski gnoj	Error! Bookmark not defined.
5.1.4. Papir	Error! Bookmark not defined.
5.1.5. Ostali organski otpad	Error! Bookmark not defined.
6. PROIZVODNE TEHNOLOGIJE BIOUGLJENA	Error! Bookmark not defined.
6.1. Predobrada	Error! Bookmark not defined.
6.2. Tehnike termičke obrade	Error! Bookmark not defined.
6.2.1. Proliza	Error! Bookmark not defined.
6.2.2. Torefakcija	Error! Bookmark not defined.
6.2.3. Gasifikacija (rasplinjavanje)	Error! Bookmark not defined.
6.2.4. Hidrotermalna karbonizacija	Error! Bookmark not defined.
6.3. Naknadna obrada	Error! Bookmark not defined.
6.3.1. Obrada za postizanje magnetskih svojstava	Error! Bookmark not defined.
6.3.2. Kuglični mlin	Error! Bookmark not defined.
6.3.3. Kemijska obrada korozivnim kemikalijama	Error! Bookmark not defined.
7. KARAKTERIZACIJA BIOUGLJENA	Error! Bookmark not defined.
8. PRIMJENA BIOUGLJENA U ZAŠTITI OKOLIŠA	Error! Bookmark not defined.
8.1. Utjecaj dodatka biougljena na tlo	Error! Bookmark not defined.
8.2. Interakcija onečišćivala i biougljena	Error! Bookmark not defined.
8.3. Onečišćivala u okolišu	Error! Bookmark not defined.
8.3.1. Organska zagađivala	Error! Bookmark not defined.
8.3.1.1. Pesticidi i herbicidi	Error! Bookmark not defined.

8.3.2. Utjecaj mikrobiološke aktivnosti/biodegradacije organskih onečišćivala....	Error! Bookmark not defined.
8.3.3. Anorganska zagađivala	Error! Bookmark not defined.
9. ČVRSTI KOMUNALNI OTPAD – SIROVINA ZA PROIZVODNJU BIOUGLJENA	Error! Bookmark not defined.
9.1. Stvaranje komunalnog otpada i vrste odlagališta	Error! Bookmark not defined.
9.1.1. Otvorena odlagališta i onečišćenje okoliša	Error! Bookmark not defined.
9.2. Postupak proizvodnje biouglijena iz čvrstog komunalnog otpada..	Error! Bookmark not defined.
9.2.1. Svojstva sirovine	Error! Bookmark not defined.
9.2.2. Tehnološki aspekti pripreme sirovine za dobivanje biouglijena	Error! Bookmark not defined.
9.2.3. Termički postupci	Error! Bookmark not defined.
9.2.4. Faze razgradnje organske tvari iz otpada	Error! Bookmark not defined.
9.3. Primjena biouglijena proizvedenog od čvrstog komunalnog otpada.....	Error! Bookmark not defined.
9.3.1. Biougljen proizveden od čvrstog komunalnog otpada - adsorbent i osnova za pokrov odlagališta	Error! Bookmark not defined.
9.3.2. Biougljen proizveden od čvrstog komunalnog otpada - uklanjanje teških metala i organskih zagađivala	Error! Bookmark not defined.
9.3.3. Biougljen proizveden od čvrstog komunalnog otpada – potencijalna primjena za permeabilne (propusne) reaktivne barijere	Error! Bookmark not defined.
9.3.4. Sprječavanje onečišćenjaza i tla pokrivanjem odlagališta..	Error! Bookmark not defined.
9.4. Prednosti i nedostaci biouglijena dobivenog iz čvrstog komunalnog otpada	Error! Bookmark not defined.
10. TEKSTILNA VLAKNA - SIROVINA ZA PROIZVODNJU BIOUGLIJEN	Error! Bookmark not defined.
10.1. Tekstil i recikliranje.....	Error! Bookmark not defined.
10.2. Proizvodnja biouglijena iz tekstilnih materijala	Error! Bookmark not defined.
10.3. Utjecaj vrste vlakna na svojstva biouglijena.....	Error! Bookmark not defined.
11. TEHNOLOGIJA BIOUGLJENA U PROČIŠĆAVANJU OTPADNIH VODA....	Error! Bookmark not defined.
11.1. Pročišćavanje industrijskih otpadnih voda	Error! Bookmark not defined.
11.2. Pročišćavanje komunalnih otpadnih voda	Error! Bookmark not defined.
11.3. Pročišćavanje poljoprivrednih otpadnih voda.....	Error! Bookmark not defined.
11.4. Pročišćavanje oborinskih voda	Error! Bookmark not defined.
12. ZAKLJUČAK.....	Error! Bookmark not defined.
13. LITERATURA.....	Error! Bookmark not defined.

1.UVOD

Razvojem ekonomije i globalno rastuće populacije dolazi do sve većeg i često štetnog utjecaja na okoliš, koji je osnova za život. Zbog toga bi u budućnosti trebali što više smanjiti štetan utjecaj, ponajprije upotrebom manje količine fosilnih goriva, razumnim korištenjem vode i energije [1]. Ovi se zahtjevi postavljaju pred sve industrijske grane a posebno na tekstilnu industriju koja je dokazano jedan od najvećih onečišćivača okoliša. Potražnja za tekstilnim proizvodima neprestano raste, trend koji se i dan danas nastavlja zbog rastućeg broja stanovništva i gospodarskog razvoja. U međuvremenu se tekstilna industrija suočava s ogromnim izazovima u području zaštite okoliša i potrošnje resursa. Postupci mokrih obrada (npr. tisak, dorada, bojadisanje itd.), glavni su izvori toksičnih emisija u okoliš – vodu, zrak i tlo. Proizvodnja pređe, tkanina i/ili pletiva najčešće se oslanjaju na upotrebu energije, dobivene iz fosilnih izvora, uzrokujući pritom emisiju CO₂ u atmosferu. To sugerira da su glavni okolišni problemi s kojima se tekstilna industrija suočava emisija stakleničkih plinova, upotreba velikih količina vode, upotreba širokog spektra štetnih i toksičnih kemikalija ali i onih koje nisu štetne ali se koriste u velikim količinama te proizvodnja čvrstog otpada. Danas postoje sve veći interesi za ponovnom upotrebom i recikliranjem tekstila. Takvim načinom rada može se potencijalno smanjiti proizvodnja novih tekstilnih vlakana kao i unaprijediti tehnološki procesi pri obradi, što će posljedično pozitivno utjecati na okoliš [2]. Mnoge operacije pri obradi tekstila stvaraju velike količine zagađivala te predstavljaju prijetnju okolišu ako nisu obrađena na odgovarajući način [3].

Potreba za hranom svaki dan je sve veća, a uzimajući u obzir klimatske promjene uz veću ekološku osviještenost stanovništva, proizvodnja hrane postaje velika prepreka te iziskuje brzu reakciju. Sukladno tome, znanstvenici veliku pažnju pridaju sustavima održive proizvodnje s ciljem pronalaska odgovarajućih sredstava koja bi pozitivno djelovala na ekonomske, ekološke, agronomske i sociološke probleme. U današnje vrijeme svjedočimo sve većim globalnim problemima kao što su klimatske promjene, siromaštvo, manjak poljoprivrednih dobara te pitke vode, pri čemu se stvara potreba za pronalaskom rješenja koja će biti primjenjiva u bliskoj budućnosti. Predložena rješenja danas neminovno moraju biti usklađena sa smjernicama i ciljevima održivog razvoja jer bez unaprjeđenja socijalne,

ekonomske i okolišne politike, trošenje resursa koji su neophodni za život postaje neprihvatljivo.

Jedno od mogućih rješenja je primjena biougljena. Biougljen je vrlo efektivno sredstvo koje utječe na zdravlje tla i povećava njegovu produktivnost te ima mogućnost vezanja atmosferskog ugljika, pohranjivanjem u tlo čime se sprječava globalno zatopljenje. U posljednje vrijeme sve je veća zainteresiranost za primjenu biougljena zbog njegovih povoljnih utjecaja na plodnost tla.

Ovaj rad je inspiriran idejom raznolike primjene biougljena te njegovog pozitivnog utjecaja na okoliš. U radu je opisano značenje samog pojma biougljena te njegova svojstva. Cilj je također bio opisati izvore iz koji se dobiva, metode njegove karakterizacije te mogućnost primjene biougljena u zaštiti okoliša s naglaskom na održivo pročišćavanje otpadnih voda tekstilne industrije.

2. ODRŽIVI RAZVOJ I NJEGOVI CILJEVI

Jačanjem gospodarskih aktivnosti dovodi se u pitanje napredak civilizacije. Zbog toga čovječanstvo utječe na pronalazak novog, održivog modela koji će povezati prirodne zakonitosti sa dugoročnim razvojem društva [4]. Danas se u suvremenom svijetu sve više pristupa ideji održivog razvoja, gdje se javlja sve veća svjesnost ljudi da današnjim načinom života štetno utječemo na okoliš. Ova ideja sugerira da razvoj ne bi trebao utjecati na buduće naraštaje i okoliš. Sama definicija održivog razvoja koju je dala Svjetska komisija za okoliš i razvoj, definira održivi razvoj kao razvoj koji zadovoljava potrebe sadašnjih generacija bez ugrožavanja potreba budućih generacija [5].

Položaj tekstilne industrije u današnjem vremenu nije povoljan u odnosu na sam koncept održivog razvoja. Razlog tome je taj što tekstilna industrija vrlo štetno utječe na okoliš, te otpadni tekstil postaje sve veći ekološki problem. Uzrok problema predstavlja rastući razvoj tekstilne industrije, pri čemu se posljednjih godina ulagalo u razvoj tehnologije sa ciljem stvaranja ekonomski prihvatljivog proizvoda, pri čemu se nije pridavalo dovoljno pažnje zaštiti okoliša [5].

Tekstilna industrija koristi različite proizvodne procese pri kojima nastaju proizvodi s različitim utjecajem na okoliš. Takvi proizvodni procesi uključuju predobradu, bojadisanje, tisak te oplemenjivanje. Otpadne vode kao takve predstavljaju jedan od najvećih problema u takvim procesima proizvodnje, zbog njihovog štetnog utjecaja na okoliš. Tijekom procesa proizvodnje koriste se velike količine vode koje sadrže različite organske i anorganske kemikalije. Nepravilnom obradom otpadnih voda prije ispuštanja u vodotokove, dolazi do onečišćenja okoliša s posljedičnim negativnim učinkom na eko-sustave. Pročišćavanjem takvih voda nastaju veće količine otpadnog mulja koji se treba na odgovarajući način zbrinuti a proizvodnja biougljena je jedna od mogućih alternativa [6].

Ciljevi održivog razvoja u razdoblju 2015. do 2030. godine jesu iskorijeniti siromaštvo i glad, te postići što veću opskrbu hranom u svijetu. Ovime se želi osigurati bolja zdravstvena zaštita te učinkovite lijekove za sve ljude. Potrebno je poticati cjeloživotno učenje tj. osigurati što većem broju ljudi odgovarajuće obrazovanje. Cilj je smanjiti diskriminaciju žena u poslovnom svijetu te smanjiti način bilo kakvog iskorištavanja bilo ono privatno ili javno. Glavni cilj ovog koncepta je zaštita pitke vode diljem svijeta. Danas na svijetu milijuni ljudi umiru od bolesti koje su uzrokovane niskim sanitarnim i higijenskim uvjetima. Jedan od

ciljeva je i obnova ekosustava, koji su usko povezani s vodom te je potrebno uključivati samu zajednicu.

Sve veća upotreba fosilnih goriva dovodi do povećanje emisije stakleničkih plinova. Povećanjem broja stanovništva raste i potražnja za energijom, što za posljedicu ima štetan utjecaj na klimu. Održivi razvoj provodi inicijativu "Održiva energija za sve" odnosno sve veća primjena obnovljivih izvora energije. Svrha samog održivog razvoja gospodarstva je omogućavanje normalnih radnih uvjeta i žena i muškaraca, a posebice djece te manje štetan utjecaj na okoliš. Smanjivanje nejednolikost između država, učiniti gradove i zajednice održivima uz održive oblike proizvodnje i potrošnje. Ovakvim načinom rada se potiče održivo upravljanje i korištenje prirodnih resursa. Potrebno se je što više uključiti u pitanja klimatskih promjena koje predstavljaju sve veći globalni problem. Potrebna je cjelokupna zaštita oceana, mora, morskih resursa te kopnenih ekosustava (šume, močvare, planine). Društvo se u cjelini mora uključiti u održivi razvoj te ojačati globalno partnerstvo za održivi razvoj [4].

2.1. Europski zeleni plan

Danas građani EU-a uživaju neke od najviših standarda zaštite okoliša u svijetu. EU i nacionalne vlade utvrdili su jasne ciljeve prema kojima će se oblikovati europska politika zaštite okoliša do 2020. i viziju onog što se treba postići do 2050. s pomoću posebnih istraživačkih programa, zakonodavstva i financiranja. To uključuje:

- zaštitu, očuvanje i povećanje prirodnog kapitala EU-a
- prelazak EU-a na resursno učinkovito, zeleno i konkurentno gospodarstvo s niskom razinom emisija ugljika
- zaštitu građana EU-a od pritisaka i opasnosti za njihovo zdravlje i dobrobit koji su povezani s okolišem.

Osnovni temelj politike EU-a kroz više aktivnosti ali ponajprije kroz Europski zeleni plan, donesen u prosincu 2019. godine jest zeleni rast jer gospodarski rast mora biti ekološki održiv. EU ima ključnu ulogu i u promicanju održivog razvoja na globalnoj razini [7]. Politikom EU-a štiti se okoliš i nastoji se smanjiti rizike od klimatskih promjena te rizike za zdravlje ljudi i biološku raznolikost.

Cilj Europskog zelenog plana je pretvoriti Europu u prvi ugljično neutralan kontinent, što će se dijelom ostvariti razvojem čistih izvora energije i zelenih tehnologija. Europski zeleni plan uključuje:

- Čistu energiju
 - Dekarbonizacija energetskeg sustava EU-a ključna je za postizanje klimatskih ciljeva
- Održivu industriju
 - nužna je nova industrijska politika utemeljena na kružnom gospodarstvu. Komisija će predstaviti politiku „održivih proizvoda”, koja će se posebno usmjeriti na smanjenje uporabe i ponovnu uporabu materijala prije njihova recikliranja. Utvrdit će se minimalni zahtjevi kojima bi se spriječilo da se na tržište EU-a stavljaju proizvodi štetni za okoliš. Raskrinkat će se lažne tvrdnje o prihvatljivosti proizvoda za okoliš. Rad će se prvenstveno usmjeriti na sektore u kojima se resursi intenzivno troše, kao što su: **tekstilna industrija**, građevinska industrija, elektronika, sektor proizvodnje plastike
- Izgradnju i obnovu
 - Izgradnja, upotreba i obnova energetske učinkovite zgrade zahtijeva znatna ulaganja energije i sirovina, kao što su pijesak, šljunak i cement a projektiranje zgrade trebalo bi biti u skladu s kružnim gospodarstvom
- Održivu mobilnost
 - Europa mora jače i brže smanjivati emisije iz prometa. Automatizirani sustavi za mobilnost i pametno upravljanje prometom učinit će promet učinkovitijim i čistijim. Razvit će se pametne aplikacije i rješenja „mobilnosti kao usluge”. Zeleni plan bit će usmjeren i na emisije, gradsko zagušenje i poboljšanje javnog prijevoza.
- Biološku raznolikost
 - Strategija za bioraznolikost omogućit će da se europski okoliš do 2030. počne oporavljati. Obnova šuma, tla i močvara te stvaranje zelenih površina u gradovima preduvjet su za ublažavanje posljedica klimatskih promjena do 2030.
- Od polja do stola
 - Europska hrana mora ostati sigurna, bogata hranjivim tvarima i kvalitetna. Mora se proizvoditi uz minimalan utjecaj na prirodu. Strategija „od polja do stola” pomoći će u borbi protiv prijevara povezanih s hranom sprečavanjem, otkrivanjem i borbom u koordinaciji s državama članicama i trećim zemljama. Uvezeni prehrambeni proizvodi iz trećih zemalja moraju biti u skladu s ekološkim standardima EU-a. Strategija „od

polja do stola” doprinijet će ostvarenju kružnog gospodarstva – od proizvodnje do potrošnje.

– Uklanjanje onečišćenja

- Kako bi se zaštitili europski građani i ekosustavi, Komisija će donijeti akcijski plan za osiguravanje nulte razine onečišćenja radi sprečavanja onečišćenja zraka, vode i tla. U tu svrhu će se poduzeti brojne aktivnosti: Očuvati biološku raznolikost u našim jezerima, rijekama i močvarnim područjima. Smanjiti onečišćenje uzrokovano viškom hranjivih tvari zahvaljujući strategiji „od polja do stola”. Smanjiti posebno štetno onečišćenje uzrokovano mikroplastikom i farmaceutskim proizvodima. Preispitati standarde kvalitete zraka u skladu sa smjernicama Svjetske zdravstvene organizacije. Zaštititi građane od opasnih kemikalija novom strategijom za kemikalije za održivost radi netoksičnog okoliša. Povezati bolju zdravstvenu zaštitu sa sve većom globalnom konkurentnošću. Smanjiti onečišćenje iz velikih industrijskih postrojenja. Pružiti potporu lokalnim tijelima u osiguravanju čisteg zraka za naše građane. Razviti više održivih alternativnih rješenja. Poboljšati pravila za procjenu sigurnosti tvari koje se stavljaju na tržište. Povećati prevenciju industrijskih nesreća

– Klimatsku politiku

- Djelovanje u području klime u središtu je europskog zelenog plana, ambicioznog paketa mjera koje obuhvaćaju sve od ambicioznog smanjenja emisija stakleničkih plinova do ulaganja u najsuvremenija istraživanja i inovacije te očuvanja prirodnog okoliša Europe.
- Prve inicijative za djelovanje u području klime u okviru zelenog plana uključuju: europski propis o klimi, kako bi se cilj klimatske neutralnosti do 2050. ugradio u pravo EU-a te europski sporazum o klimi, kako bi se građani i svi segmenti društva uključili u djelovanje u području klime.

Za borbu protiv klimatskih promjena i ostvarivanje klimatski neutralnog društva te pretvaranje Europe u ugljično neutralni kontinent bit će potrebna znatna ulaganja, istraživanja i inovacije, novi načini proizvodnje i potrošnje te promjene načina na koji radimo, upotrebljavamo prijevozna sredstva i zajedno živimo [8].

Stoga je i ovaj rad mali doprinos tome da se opišu mogućnosti iskorištavanja čvrstog otpada različitog porijekla, kao resursa s kojim će se recikliranjem proizvesti novi materijali dodane vrijednosti a koji će doprinijeti ostvarenju ambicioznog Europskog zelenog plana.

3. ČVRSTE OTPADNE TVARI

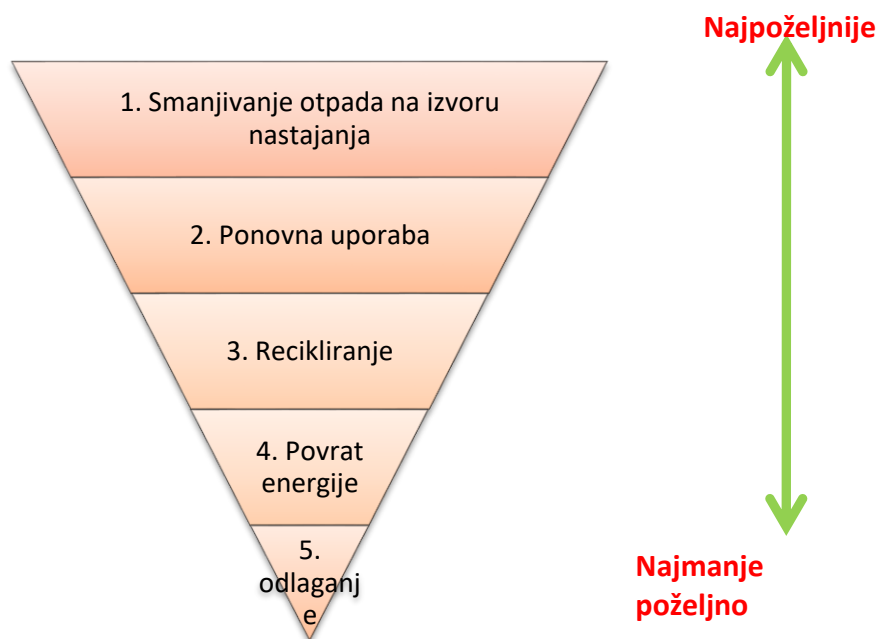
Čvrste otpadne tvari su sve one tvari koje se ne mogu odvoditi kanalizacijskim sustavom te se moraju obraditi drugim postupkom. Iako se u današnje vrijeme tehnološki procesi nastoje provoditi “zatvorenim postupkom” s malo ili bez otpada, globalna količina otpada raste. Tako se u drugoj polovici 20. stoljeća masa čvrstog otpada povećala pet puta u odnosu na prvu polovicu 20. stoljeća ali se ukupan broj svjetske populacije nije upeterostručio [9].

U nerazvijenim zemljama i zemljama u razvoju čvrste otpadne tvari se još uvijek odlažu na otvorena odlagališta što za posljedicu ima nastajanje CO₂ i CH₄ (staklenički plinovi), dolazi do požara i eksplozija, štetne tvari prodiru u vodu, zrak i tlo, glodavci koji žive na odlagalištima mogu prenositi zarazne bolesti, vjetar raznosi otpad što je estetski neprihvatljivo i šire se neugodni mirisi.

Značajno povećanje mase čvrstog otpada za posljedicu ima sve manje lokacija za odlaganje otpada. Europska unija je prepoznala ovaj problem te je od 1973., pa do danas donijela čak šest akcijskih programa o okolišu u kojima se neprestano mijenjao i poboljšavao pristup: od praćenja onečišćenja okoliša, sprječavanja onečišćenja pa do održivog razvoja. Kao jedan od glavnih pristupa zaštiti okoliša ističe se hijerarhijski pristup upravljanju otpadom (Slika 1.), što ujedno predstavlja i dugoročnu strategiju EU.

Hijerarhija gospodarenja otpadom u EU podrazumjeva:

1. Smanjivanje nastajanja otpada na samom izvoru (industrija i ostale djelatnosti) – izbjegavanje i smanjivanje otpada
2. Ponovna uporaba odbačenog proizvoda, bez obrade (npr. stari namještaj, stari odjevni predmeti)
3. Odvojeno sakupljanje otpada (recikliranje i kompostiranje)
4. Obnavljanje ali uz povrat energije - mineralizacija ostataka (termička obrada) kako bi se smanjila masa i volumen i iskoristila toplinska energija
5. Minimalno odlaganje na uređena odlagališta



Slika 1. Hijerarhija upravljanja otpadom [10]

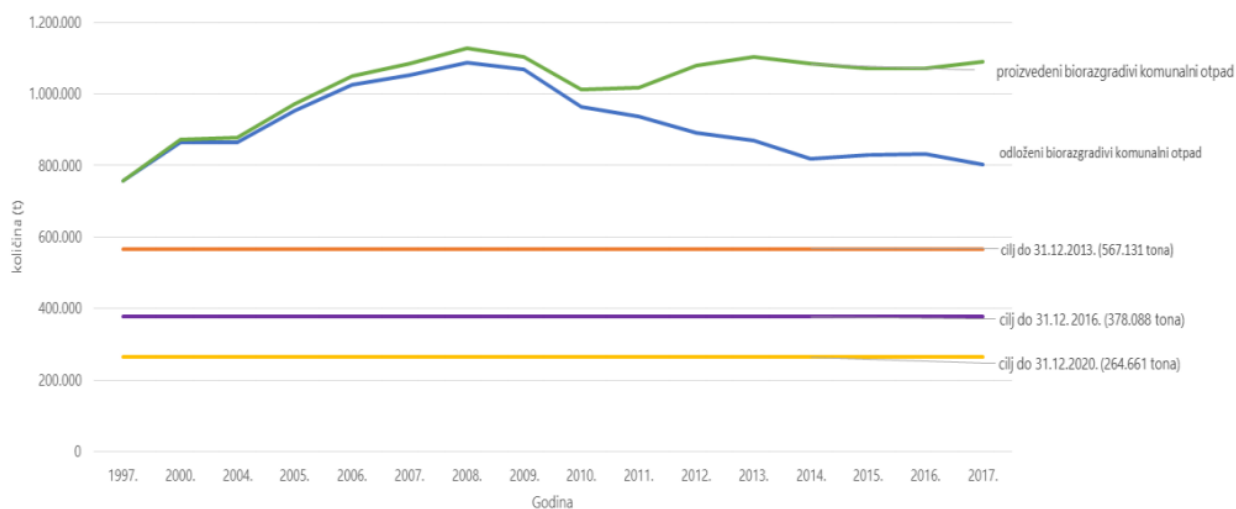
Peti i šesti Akcijski programi o okolišu uključuju održivi razvoj u sva glavna područja politike EU. Jedan od glavnih ciljeva šestog Akcijskog programa o okolišu je usmjeren na održivi razvoj prirodnih resursa i smanjenje odlaganja otpada na odlagališta. Politika upravljanja otpadom EU-a ugrađena je u strategiju upravljanja otpadom a samim time i u sve zakonodavne mjere (direktive, uredbe, odluke) i obvezujuće su za sve države članice te su ih one ugradile u svoje zakonodavstvo.

U EU-u su u posljednjih 20 godina na snazi brojni akti koji opisuju postupanje sa specifičnim vrstama otpada. Tako je prema Okvirnoj direktivi o otpadu 2008/98/EZ cilj do 2020. god. smanjiti otpad u odlagalištima za 50 % smanjivanjem odlaganja kućanskog otpada i otpada sličnog kućanskom na sanitarna odlagališta te potaknuti što veći udio izdvajanja i recikliranja čvrstog otpada. Koristi od ovakvog upravljanja otpadom su višestruke:

1. reciklirani otpad je dobar izvor sekundarnih sirovina pa se štite prirodni resursi
2. smanjuje se pritisak otpada na okoliš
3. smanjuje se emisija stakleničkog plina CH_4 koji nastaje na odlagalištima otpada [11].

U Republici Hrvatskoj se je do 2000. godine gotovo sav prikupljeni biorazgradivi otpad odlagao na odlagališta. U biorazgradivi komunalni otpad, osim ostataka hrane, ubraja se i papir, karton, biootpad, tekstil i drvo. Prema Zakonu o održivom gospodarenju otpadom (NN

NN 94/13, 73/17, 14/19, 98/19) cilj je do kraja 2020. godine odložiti nešto manje od 264 000 tona biorazgradivog otpada (Slika 2.).



Slika 2. Proizvedeni i odloženi biorazgradivi komunalni otpad za razdoblje od 1997. do 2017. u odnosu na ciljane količine propisane Direktivom o odlaganju otpada [12].

4. OTPADNE VODE

4.1. Općenito o otpadnim vodama

Učinak onečišćenja otpadnih voda može biti fizički, kemijski, fizikalno-kemijski te biološki. Boja, zamućenje, okus i miris te ostali fizikalni i fizikalno-kemijski parametri značajno utječu na stupanj onečišćenja vode, čime voda postaje neupotrebljiva za kućanstva i industrijsku potrošnju. Ukupni sadržaj soli čini vodu korozivnom pri industrijskoj upotrebi, a to se posebno odnosi na sadržaj klorida i sulfata. Razne organske tvari utječu na količinu kisika tj. dovode do smanjenja količine dostupnog kisika. Nedostatak kisika često dovodi do uginjanja različitih oblika života u vodenim sustavima. U takvom okruženju (nedostatak kisika) započinje anaerobni proces razgradnje organske tvari, pri čemu se posljedično javlja neugodni miris, okus i boja koji smanjuju kvalitetu vode i ograničavaju njenu upotrebu. Najvažniji hranjivi sastojci poput dušika i fosfora se smatraju zagađivalima jer potiču prekomjerni rast biljaka, posebice algi [13].

4.2. Otpadne vode tekstilne industrije

Otpadne vode tekstilne industrije nastaju pri proizvodnji vlakana (prirodnih i sintetskih), plošnih proizvoda (pletiva, tkanine), gotovih tekstilnih proizvoda (razne vrste tekstila) ali i tijekom održavanja i njege tekstila. Onečišćenje nastaje kada tvornice nekontrolirano ispuštaju zagađivala u vodu bez odgovarajuće ili ikakve prethodne obrade. Takav pristup značajno utječe na biljni i životinjski svijet u vodenim ekosustavima a samim time i na kvalitetu vode. Površinske i podzemne vode imaju svojstvo tzv. samopročišćavanja ali to je moguće samo ukoliko su prisutne tvari u manjim količinama i ukoliko su biorazgradive. Dodatno, podzemne se vode prirodno filtriraju, ali dio zagađivala ipak zaostaje u njima. Stoga je potrebno otpadne vode prije ispuštanja u prirodne prijemnike pročititi u skladu sa zakonskom regulativom. Najveća onečišćenja prirodnih voda nastaju zbog otpadnih voda iz industrijskih grana koje ispuštaju otpadne vode bez odgovarajuće a ponekad i nikakve prethodne obrade. Zbog raznovrsnosti sastava takvih voda, pročišćavanje je neophodno. Mnoge korporacije premještaju svoje tvornice u siromašnije zemlje, zbog blažih zakona po pitanju zaštite okoliša, te zbog ekonomskih prilika a nije niti nepoznato da radni uvjeti nisu odgovarajući (npr. zapošljavanjedjece). U takvim zemljama dopušteno je korištenje opasnih

toksičnih kemikalija tijekom pranja, bojadisanja, tiskanja i dorade. Takve vode predstavljaju prijetnju za sav okoliš koji nas okružuje a samim time i na zdravlje čovjeka [14].

Tekstilna industrija, kao vodeći onečišćivač okoliša (i to ne samo voda) za svoje procese koristi velike količine vode kao i velike količine raznovrsnih kemikalija od kojih su neke dokazano štetne, opasne pa čak i toksične za okoliš. Upravo su te upotrijebljene a neiskorištene kemikalije glavni uzročnik onečišćenja voda. Procesi tekstilne industrije kao i vrsta sirovine koje se koriste značajno utječu na karakteristike otpadnih voda. Količina vode ovisi o vrsti procesa; tako se u procesu tkanja, predenja i izrade odjeće ne koriste značajne količine vode, dok se u postupcima bijeljenja, pranja i bojadisanja koriste velike količine vode [15]. Iz tog je razloga gotovo nemoguće jednoznačno okarakterizirati otpadne vode tekstilne industrije ali može se općenito navesti da imaju širok raspon pH vrijednosti, veliki sadržaj soli i suspendirane tvari, da su obojene, zamućene i povišene temperature. Karakterizira ih visok sadržaj organske tvari ali visok udio metala. U Tablici 1. su prikazane karakteristike otpadnih voda nakon tekstilno-kemijskih procesa.

Tablica 1. Otpadne vode iz kemijskih tekstilnih procesa [15].

Podrijetlo	Karakteristike otpadne vode
škrobljenje	Bogate škrobom, obojene, visoka BPK vrijednost, visok sadržaj suspendirane krute tvari, neugodnog mirisa; sadrže i polivinilalkohol (PVA), omekšivače te masti i ulja
odškrobljavanje	niže pH vrijednosti; sadrže i škrob, polivinilalkohol (PVA), hidrolizirane pektine, enzimi, soli
pranje	Povišene pH vrijednosti, visok sadržaj ukupne otopljene tvari i suspendirane krute tvari, visoke KPK vrijednosti; sadrže i lužine, površinski aktivne tvari, saponificirana ulja, hidrolizirane pektine, proteine, ulja, silikate, prirodna onečišćenja
mercerizacija	Imaju visoke pH vrijednosti, visok sadržaj suspendirane krute tvari i visok sadržaj ukupne otopljene tvari
bijeljenje	Imaju visok sadržaj suspendirane krute tvari; sadrže i klor, hipoklorite, lužinu, peroksidi, silikate, masne alkohole
bojadanje	Imaju visok sadržaj ukupne otopljene tvari, visoke KPK i BPK vrijednosti; sadrže i bojila, veće količine soli, lužine, kiseline, površinski aktivne tvari, metale (krom, bakar i sl.)
tisak	Imaju visoke KPK i BPK vrijednosti; sadrže i bojila, lužine, kiseline, metale (krom, bakar), površinski aktivne tvari, voskove, ulja i masne alkohole
dorada	Imaju visok sadržaj suspendirane krute tvari i visok sadržaj ukupne otopljene tvari; sadrže i silikone, kationske i anionske tenzide
čišćenje vune	Povišene su temperature, visoko obojene, visoke KPK i BPK vrijednosti, visok sadržaj ukupne otopljene tvari i suspendirane krute tvari; sadrže i masti, sapune i lužine
degumiranje svile	Imaju visok sadržaj suspendirane krute tvari i visok sadržaj ukupne otopljene tvari, visoko su zamućene, neugodnog su mirisa

Prije ispuštanja otpadnih voda u prirodne prijemnike, neophodno je otpadne vode, koje sadrže neprihvatljive tvari, ukloniti i/ili svesti na zakonski propisane granične vrijednosti. Postoje različiti parametri koji karakteriziraju otpadne vode tekstilne industrije. Na temelju pravilno izvedenog postupka karakterizacije otpadne vode, odabire se i odgovarajuća metoda pročišćavanja i obrade otpadne vode. Zbog kompleksnosti i složenosti uzoraka otpadnih voda tekstilne industrije, prvenstveno treba voditi računa o pravilnom uzorkovanju a posebnu

pažnju treba obratiti na pripremu uzorka za analizu kao i na brojne interferencije, ponajprije na mutnoću, intenzivnu obojenost i prisutnost veće količine suspendirane tvari [15].

4.3. Pročišćavanje otpadnih voda tekstilne industrije

Današnji sustavi za pročišćavanje otpadnih voda proizvode i ogromne količine otpadnog mulja. Otpadni mulj je ne željeni ostatak tehnoloških procesa obrade vode a koji na kraju završi ili na odlagalištima otpada ili dobiva neku drugu namjenu (npr. koristi se kao poboljšivač tla u poljoprivredi, ukoliko nema štetnih i opasnih tvari). Neodgovarajućim odlaganjem otpadnog mulja onečišćuje se i zrak i voda i tlo. Na nekontroliranim odlagalištima stvaraju plinovi poput CH₄, CO₂ i hlapljivih organskih tvari, koji dodatno podupiru procese globalnog zagrijavanja. Također, dugim stajanjem otpada na tlu, djelovanjem vanjskih utjecaja, otpad se postepeno ispire kroz zemlju i prodire do lokalne podzemne vode. Stoga je smanjenje količine otpadnog mulja jedan korak i prema učinkovitom i održivom upravljanju otpadnim vodama. Postupak kemijske koagulacije i drugi uobičajeni postupci obrade otpadne vode doprinose stvaranju velikih količina otpadnog mulja. Stoga se u okvirima održivosti procesa preporuča da se takvi postupci zamjene npr. naprednim, inovativnim i održivim procesima, kakav je npr. proces adsorpcije na održivim i zelenim adsorbentima (kao npr. biougljen).

Jedna od najvećih prijetnji okolišu je, kao posljedica tekstilne industrije, nastajanje otpadne vode nakon procesa bojadisanja tekstilija. Prosječna količina bojila, preostalog a neutrošenog nakon procesa bojadisanja, kreće se u rasponu od čak 0,6 – 0,8 g dm⁻³ [16]. Iz toga slijedi da je uklanjanje bojila jedan od prioriteta obrade otpadnih voda. Kako bi uklonili bojila iz otpadnih voda tekstilne industrije koriste se metode poput oksidacije, koagulacije i flokulacije, membranskih procesa, te aerobna i anaerobna razgradnja.

U cilju zaštite okoliša, danas se u postupcima obezbojavanja otpadnih voda najčešće koristi postupak adsorpcije koja je jedna od najučinkovitijih i najraširenijih metoda pročišćavanja otpadnih voda. Metoda adsorpcije je bolja od drugih metoda jer učinkovito uklanja bojila, jednostavna je za rad, oprema nije skupocjena, pogotovo ukoliko koristi održive i zelene ne toksične adsorbente. Glavni kriteriji za odabir odgovarajućeg adsorbenta za uklanjanje organskih spojeva iz otpadne vode su ekonomičnost, dostupnost, velika adsorptivna svojstva (što se naročito odnosi na netoksične i zelene adsorbente) te velika površina za postupak adsorpcije.

Biogljen, kao potencijalni adsorbent za pročišćavanje otpadnih voda tekstilne industrije, zadovoljava sve navedene karakteristike te će se u nastavku opisati njegova svojstva, način dobivanja kao i potencijalna upotreba u postupcima zaštite okoliša, obrade otpadnih voda, s naglaskom na tekstilnu industriju.

5. BIOUGLJEN

Biougljen (BU) je spoj bogat ugljikom, dobiven termičkim raspadom organske biomase, bez prisutnosti kisika i pri relativno niskoj temperaturi ($< 700\text{ }^{\circ}\text{C}$). U zadnje vrijeme dobiva sve veći značaj zbog svojih jedinstvenih svojstava te pronalazi sve veću primjenu u zaštiti okoliša i održivom gospodarenju resursima. Poznato je da prisutnost biouglijena smanjuje gubitak dušika iz tla (emisija dušikova oksida N_2O te isparavanja amonijaka NH_3), povećavajući kapacitet zadržavanja hranjivih sastojaka u tlu, poboljšava strukturne i kemijske značajke tla te pozitivno utječe na rast biljaka i njihovu produktivnost [3]. Pored navedenog, biougljen ima još jednu veliku prednost, a to je da se njegovom primjenom u tlo vrši sekvestracija ugljika, jer je biougljen vrlo otporan na mikrobiološku razgradnju i mineralizaciju te se u tlu može zadržati i do tisuću godina.

Biootpad kao što su biokrutine, komunalni otpad, papir su odlična sirovina za proizvodnju biouglijena. Ovi su materijali bogati nutrijentima a biougljen dobiven od ovih sirovina vrlo je efikasan u poljoprivredi i obnovi okoliša.

Koristi se kao adsorbens za uklanjanje organskih zagađivala, toksičnih metala i hranjivih tvari iz otpadnih voda.

Korištenje biouglijena seže još daleko u prošlost. Današnji inženjerski oblikovani biougljen ima puno veću specifičnu površinu, veću adsorpcijsku moć, više prisutnih funkcijskih skupina na površini. Upravo tako pripravljen biougljen predstavlja novu vrstu ugljičnog materijala s velikim izgledima za primjenu u raznim obradama otpadnih voda [1]. Riječ "ugljen" predstavlja bilo koju čvrstu ugljikovu tvar koja se obrađuje termičkim raspadanjem bez ili uz malu prisutnost kisika. Izgled različitih formi biouglijena prikazan je na slici 3.



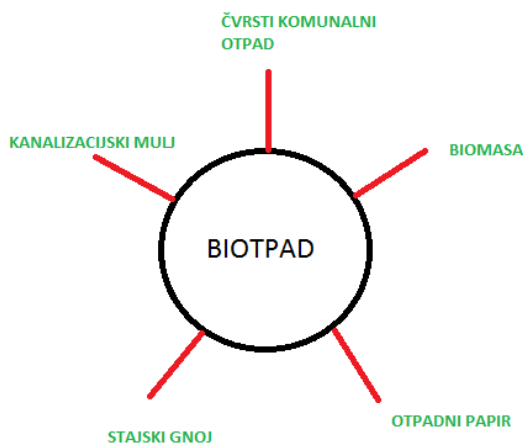
Slika 3. Različiti oblici biougljena[3]

Biougljen je privukao pažnju zbog svojeg pozitivnog utjecaja na ublažavanje klimatskih promjena, što uključuje i nadzor nad emisijom ugljikova dioksida i stakleničkih plinova. Upotreba biougljena ima dvije prednosti: smanjenje emisije štetnih plinova te smanjenje otpadne mase. Do smanjenja emisije dolazi jer se ugljik u biougljenu skladišti u stabilnom obliku. Biougljen je također vrlo djelotvoran, jeftin i ekološki prihvatljiv adsorbens. Danas zbog toga biougljen postaje sve važniji kao rješenje za globalne probleme, poput klimatskih promjena i onečišćenja tla i okoliša [3].

5.1. IZVORI SIROVINA ZA PROIZVODNJU BIOUGLJENA

Sirovina za proizvodnju biougljena uključuje otpadni materijal organskog podrijetla kao npr. čvrsti komunalni otpad (ČKO), bio-krutine (kanalizacijski mulj), stajski gnoj, otpadni papir, biljne ostatke-zeleni otpad (ljuske od lješnjaka, slama nakon žetve pšenice, ostaci nakon branja kukuruza, kolač nakon proizvodnje ulja itd.) i drugo, kao što je prikazano na slici 6. Istraživanja pokazuju da se u 2008. godini proizvelo oko 1,7 bilijuna tona čvrstog komunalnog otpada, a samo se mali dio toga reciklira [3]. Iskorištavanje tvari bogatih organskim ugljikom iz otpada, npr. putem pirolize, jedna je od značajnih tehnologija proizvodnje obnovljivih izvora energije čiji je glavni cilj zamjena fosilnih goriva, a time i smanjenje globalnog zatopljenja. Ujedno se smanjuje i volumen čvrstog otpada.

U nastavku će se dati sažeti pregled tvari bogatih organskim ugljikom koji su potencijalni izvori za dobivanje biougljena.



Slika 4. Neki izvori sirovina za proizvodnju biougljena

5.1.1. Čvrsti komunalni otpad

Čvrsti komunalni otpad (ČKO) obuhvaća zeleni otpad (granje, lišće, trava, agrootpad), ostatke hrane te ostale vrste raznih proizvoda kao što su koža, tekstil i ostaci minerala. Većina tog otpada nažalost završi na odlagalištima, a tek se mala količina iskoristi za proizvodnju komposta, biougljena ili kao hrana za životinje. U zadnje vrijeme se sve više upotrebljava za regeneraciju tla i gnojdbu. Kompost dobiven od čvrstog komunalnog otpada sadrži veliku količinu dušika i fosfora, no to može posljedično imati i negativne učinke kao što su povišena količina teških metala i visoka koncentracija soli što utječe na kvalitetu tla [17].

U ovome radu će se najveća pažnja usmjeriti prema ovoj kategoriji sirovine za dobivanje biougljena.

5.1.2. Biokrutine

Biokrutine sadrže 40-70% organske tvari, sa sadržajem organskog ugljika (C) od 20-50%, dok N, P i K ima u puno manjim količinama od 0,3 do 3,2%. Prisutni su i metali kao što su cink, bakar, olovo te nikal. Zbog potencijalnih štetnih utjecaja na zdravlje, danas se izbjegava njegova upotreba iako pokazuje dobre utjecaje na regeneraciju tla [3].

5.1.3. Stajski gnoj

Stajski gnoj ima gotove sve bitne sastojke koje su potrebne biljkama. Česti dodatak aditiva u stočnu hranu koji su bogati metalima kao što su arsen, kobalt, bakar, željezo, magnezij i selen ali i antibiotici, imaju veliki značaj pri uzgoju stoke jer smanjuju razvoj raznih bolesti, utječu na povećanje mase te bolju produkciju jaja kod peradi. Upotrebom ovakvih aditiva, u konačnici se negativno utječe na podzemne vode i sam okoliš u cjelini [3].

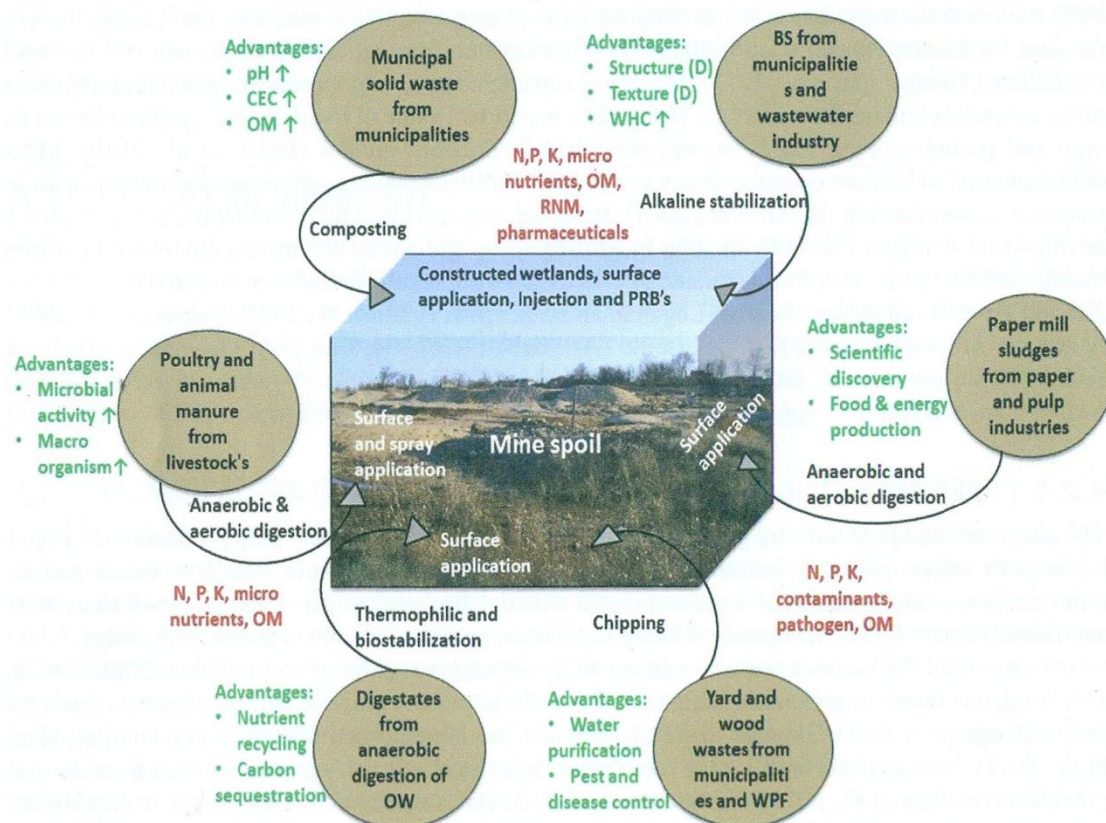
5.1.4. Papir

Tvornica papira je nakon naftne industrije, industrije cementa, kože, tekstila i metala jedan od najvećih onečišćivača okoliša. U papiru je prisutno oko 60-94% organskog ugljika te zato ima potencijal za sanaciju onečišćenog tla. Sam papir iako ima dosta organske komponente, sadrži manje dušika i fosfora nego biokrutine i kompost, zbog čega je često potreban dodatak nutrijenata. Prerađeni otpadni papir se često koristi za proizvodnju komposta, rekultivaciju zemlje, kao dodatak u opekama i u industriji cementa [3].

5.1.5. Ostali organski otpad

U ovu vrstu otpada ulaze biorazgradiv otpad iz vrtova, parkova, drveni otpad, hrana i kuhinjski otpad iz kućanstava, restorana, ugostiteljskih objekata i sl. a koji se može razgraditi biološkim aerobnim ili anaerobnim postupkom. Takav je otpad bogat organskom komponentom, dušikom i fosforom. Drveni otpad nastaje pri preradi drveta te se koristi isključivo kao gorivo za industrijske kotlove. Na slici 5. su prikazane moguće iskorištavanje biootpada za sanaciju osiromašenog otpada nastalog nakon vađenja ruda.

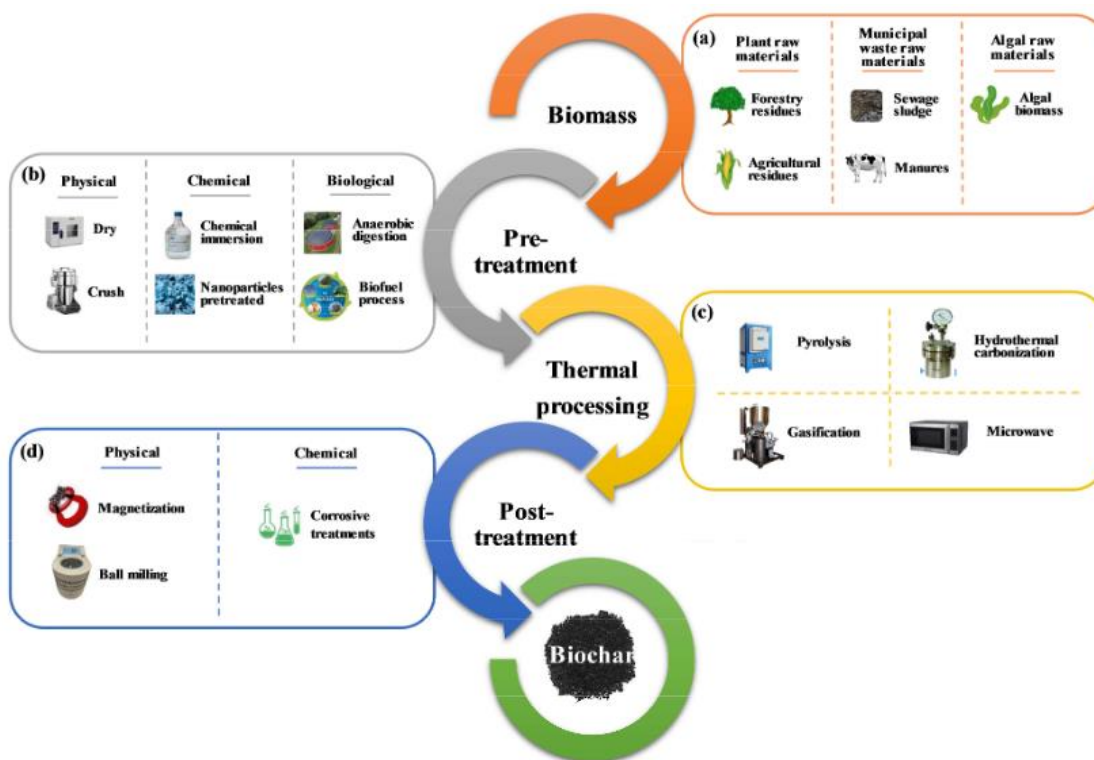
Ovaj se tip otpada često kompostira ili se proizvodi drvni sječka koji će poslužiti za proizvodnju goriva, malča ili komposta [3].



Slika 5. Pristupi korištenju različitih biootpada za sanaciju rudarskog otpada (otpad zaostao nakon vađenja rude) (BS-biokrutine; D-u razvoju; CEC-kationski izmjenjivački kompleks; WHC-kapacitet zadržavanja vode; OM-organska tvar; RNM-reaktivni nano materijali; PRB-propusna reaktivna barijera; OW-organski otpad; WPF-postrojenja za preraadu drveta) [3].

6. PROIZVODNE TEHNOLOGIJE BIOUGLJENA

Proizvodnja biougljena se može shematski prikazati kao na slici 6. što uključuje više koraka: prikupljanje biomase (a), predobrada (b), termička obrada predobrađene biomase (c) i naknadna obrada (d).



Slika 6. Shematski prikaz postupaka proizvodnje biougljena [17].

6.1. Predobrada

Predobrada je prvi korak u postupku proizvodnje biougljena iz različitih sirovina. Ona obuhvaća fizičku, kemijsku i biološku predobradu.

a) **Fizička predobrada** obično uključuje sušenje, usitnjavanje, prosijavanje te pranje same sirovine za biomasu. Sirovine bogate lignocelulozom (biljke) se suše na temperaturama oko 105 °C, do postizanja konstante mase. Potom slijedi usitnjavanje na manje komade upotrebom specijaliziranih strojeva te izrezivanje na dijelove. Odvojeni postupak sušenja provodi se za neke biljne sirovine, jer mogu sadržavati različitu količinu vlage. Fizička predobrada je vezana uz svojstva sirovine iz koje će se dobiti biougljen. Tako se otpadni mulj iz procesa obrade otpadnih voda se često suši u sušionicima preko noći, potom se

usitnjava, prosijava te se sprema u za to predviđene kontejnere. Papir i karton se obično usitnjavaju u smjesu nalik kaši. Otpadni papir se pere u kiselini, a potom se ispire destiliranom vodom. Alge se zbog svoje alkalnosti ispiru čistom vodom, nakon čega slijedi usitnjavanje prije samog procesa pirolize [17].

b) **Kemijska predobrada** se oslanja na kemijske reakcije, pomoću kojih se mijenjaju svojstva sirovina. Tijekom obrade sirovina, biomasa je uronjena u koloidnu suspenziju ili otopinu, a posljedično slijedi proces sušenja prije proizvodnje biougljena i bioplina. Nakon obrade s metalnim solima (poput FeCl_3 , AlCl_3 , MgCl_2), dolazi do uspješne pretvorbe biomase u nanokompozite na bazi ugljena s metalnim oksidom (Fe_3O_4 , MgO). Ovakvom vrstom predobrade nastaje umjetno proizvedeni biougljen sa stabilnim nanočesticama i porama na površini. Osim opisanog postupka predobrade, ona se može još provoditi karbonskim nanocjevčicama, grafenom i glinom. Korozivne kemikalije (kiseline, alkalije, oksidansi) također omogućuju stvaranje biougljena koji se ističe većom površinom, specifičnom strukturom pora i dr. [17].

c) **Biološka predobrada** je relativno novi postupak predobrade koji koristi biološke procese za poboljšanje biomase koja potom služi za proizvodnju biougljena. Postoje razni materijali kao npr. jalovina šećerne repe, mulj, životinjski otpad koji se izlažu anerobnoj digestiji, a zatim dolazi do pretvorbe postupkom spore pirolize. Tako dobiveni biougljen ima veću specifičnu površinu i veću adsorpcijsku moć. Ovakav postupak donosi i prednosti: smanjuju se troškovi odlaganja i bioenergija postaje ekološki prihvatljivija [17].

6.2. Tehnike termičke obrade

Toplinski procesi za pretvaranje biomase u biougljen obuhvaćaju pirolizu, gasifikaciju (rasplinjavanje), hidrotermalnu karbonizaciju [17].

6.2.1. Piroliza

Piroliza je termokemijska razgradnja organske tvari u inertnom okruženju u nekondenzirane plinove, kondenzirane tekućine i čvrste preostale koprodukte biougljen ili drveni ugljen (Tablica 2.). Konačni produkt pirolize može biti kontroliran optimiziranjem parametara pirolize kao što su temperatura i vrijeme. Sama visina temperature utječe na brzinu pirolize, a

ona posljedično utječe na karakteristike biougljena, prinose bioulja i/ili bioplina. Produljeno vrijeme zadržavanja omogućuje potpuniju razgradnju biomase, ali i smanjeni prinos biougljena [17].

Spora piroliza je piroliza pri niskoj temperaturi, gdje je biomasa manje fino usitnjena te je podvrgnuta stupnjevitom zagrijavanju, radi dobivanja velike količine biougljena, pri čemu nastaje i velika količina bioulja [3].

U **brzoj pirolizi** sirovina je fino samljevena kako bi se omogućio brzi prijenos topline. Ovakva fino samljevena sirovina podvrgava se umjerenoj temperaturi s kraćim vremenom zadržavanja, kako bi se dobio visokokvalitetan plin bogat etilenom [3].

Piroliza potpomognuta mikrovalovima (MAP) smatra se održivom metodom za dobivanje bio-energetskih produkata, uključujući bioplin, bioulje, biougljen. Usporedbom s drugim tehnikama, ova metoda omogućuje kraće vrijeme obrade, manju potrebu za energijom, učinkovitiji prijenos topline, bolje selektivno grijanje. Prinosi biougljena su manji s porastom mikrovalne snage, jer dolazi do povećanja temperature [17].

6.2.2. Torefakcija

Torefakcija je modificirana piroliza gdje se biomasa sporo zagrijava na određenoj temperaturi u određenom vremenu, pri određenoj zasićenosti kisikom ili bez prisutnosti kisika [3].

6.2.3. Gasifikacija (rasplinjavanje)

Rasplinjavanje je proces pretvaranja biomase u gorivo pomoću sredstva za uplinjavanje. Odvija se na temperaturi većoj od 800 °C (Tablica 2.). Biougljen proizveden na ovaj način ima prisutne alkalne soli i alkalne minerale. Takva struktura omogućuje adsorpciju teških metala na svoju površinu, čime se omogućuje sanacija onečišćenog tla. Procesom rasplinjavanja se mijenja molekularna struktura krutine ili tekućine kako bi primarno nastalo gorivo a kao sekundarni produkt nastaje tekućina ili ugljen. Da bi se omogućila promjena strukture potrebna je para, zrak ili kisik [17].

6.2.4. Hidrotermalna karbonizacija

Hidrotermalna karbonizacija (HTC) je postupak pretvorbe vlažne sirovine na temperaturi od 120-260 °C u biougljen bez prethodnog sušenja (Tablica 2.). Vlažna biomasa se zagrijava pod pritiskom (2-10MPa) u vremenu od 5-240 min, pri čemu nastaje produkt biougljen, koji u ovom slučaju nosi naziv hidrougljen. Povećanjem temperature hidrougljena, na njegovoj površini nastaje veća količina kiselih funkcijskih skupina, što pogoduje adsorpciji kontaminanta [17].

Tablica 2. Prikaz postupaka termičke karbonizacije

POSTUPAK TERMIČKE KARBONIZACIJE	VISINA TEMPERATURE	VRIJEME ZADRŽAVANJA	ŽELJENI PRODUKT	PREDNOSTI
PIROLIZA	300-850 °C	1-3 h	Biougljen	Jednostavan, snažan i isplativ
PIROLIZA UZ POMOĆ MIKROVALNE ENERGIJE	400-500 W	1-10 min	Biougljen i bioulje	Brzo, učinkovito i selektivno grijanje
HIDROTERMALNA KARBONIZACIJA	120-260 °C	1-16 h	Hidrougljen	Pogodniji za sirovine s većom količinom vlage
RASPLINJAVANJE (GASIFIKACIJA)	> 800 °C	10-20 s	Sintetički plin	Velika koncentracija alkalnih soli (npr. Ca, Mg itd.)

6.3. Naknadna obrada

Naknadnom obradom se provodi kemijska ili fizička modifikacija biougljena. Tako obrađeni biougljen ima veću specifičnu površinu, veći volumen pora, veću kemijsku reaktivnost površine te funkcionalne posrednike (SFG i složene nanočestice). Tri su metode naknadne obrade: magnetska obrada, kuglični mlin te korozivnim kemikalijama (kiseline, oksidansi) [17].

6.3.1. Obrada za postizanje magnetičkih svojstava

Magnetizacija je metoda kojom dolazi do pretvorbe biougljena u magnetični materijal koji je obogaćen željeznim oksidima kao Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Tako npr. biougljen, dobiven iz kikirikija

na 800 °C, ima visoku stopu uklanjanja Cr^{6+} iona. Veća stopa uklanjanja nastaje kao posljedica velike specifične površine (SSA), većeg volumen pora i dodatka željeza [17].

6.3.2. Kuglični mlin

Kuglični mlin je vrlo jednostavna i naprava koja koristi kinetičku energiju za pomicanje kuglica unutar mlina. U mlinu se nalazi i tvar koju treba usitniti/aktivirati. Takav način rada dovodi do prekida kemijskih veza, promjena oblika veličine samih čestica te na kraju do stvaranje nanočestica. Ovakvom obradom dolazi do poboljšanja nekih svojstava kao što su specifična površina, volumen pora, negativni zeta potencijal, prisutnost funkcijskih skupina koje sadrže kisik te bolja adsorpcija. Tako biougljen obrađen u kugličnom mlinu ima veću učinkovitost pri uklanjanju npr. Ni^{2+} iona nego neobrađeni. Takvi ioni se lako uklanjaju zbog povećanja unutarnje i vanjske površine biouglena te dolazi do izlaganja njegove grafitne strukture i funkcionalnih skupina koje sadrže kisik. Biougljen pod utjecajem dušika uspješno je sintetiziran mljevenjem neobrađenog biouglena s amonijevim hidroksidom, gdje prisutne N skupine poboljšavaju adsorpcijsku moć.

Ovakvim pristupom dolazi do pojačanih fizikalno-kemijskih i adsorpcijskih svojstava, što omogućuje raznoliku primjenu u području zaštite okoliša [17].

6.3.3. Kemijska obrada korozivnim kemikalijam

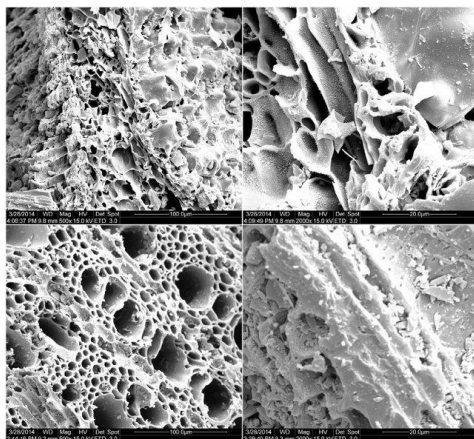
Najčešća sredstva koja se koriste u ovom koraku su sredstva s kiselim, alkalnim i oksidacijskim svojstvima, pomoću kojih dolazi do promjene površinske kemije biouglena. Kemikalije koje se koriste za modifikacije biouglena su HCl , HNO_3 , KOH , KMnO_4 i H_2O_2 . Kemijski modificirani bioplin ima veću SSA (specifičnu površinu), bolju mikroporoznost, više funkcionalnih skupina te veću sorpcijsku moć.

Kombinacijom lužine (NaOH) i kiseline (HNO_3), dolazi do povećanja BET površine, poroznosti i prisutnosti funkcionalnih skupina koje sadrže kisik. Vodikov peroksid je jak oksidans za modificiranje biouglena, koji učinkovito uklanja teške metale zbog povećanog sadržaja kisika i prisutnih karboksilnih skupina.

Naknadne obrade biougljena, predstavljaju relativno novo područje istraživanja. Dolazi do značajnih promjena u svojstvima biougljen (npr. veći adsorpcijski kapacitet, veća specifična površina SSA i dr.). Takav modificirani biougljen postaje vrlo isplativ, ekološki prihvatljiv i održiv materijal s velikim potencijalom za primjenu u raznim poljima [17].

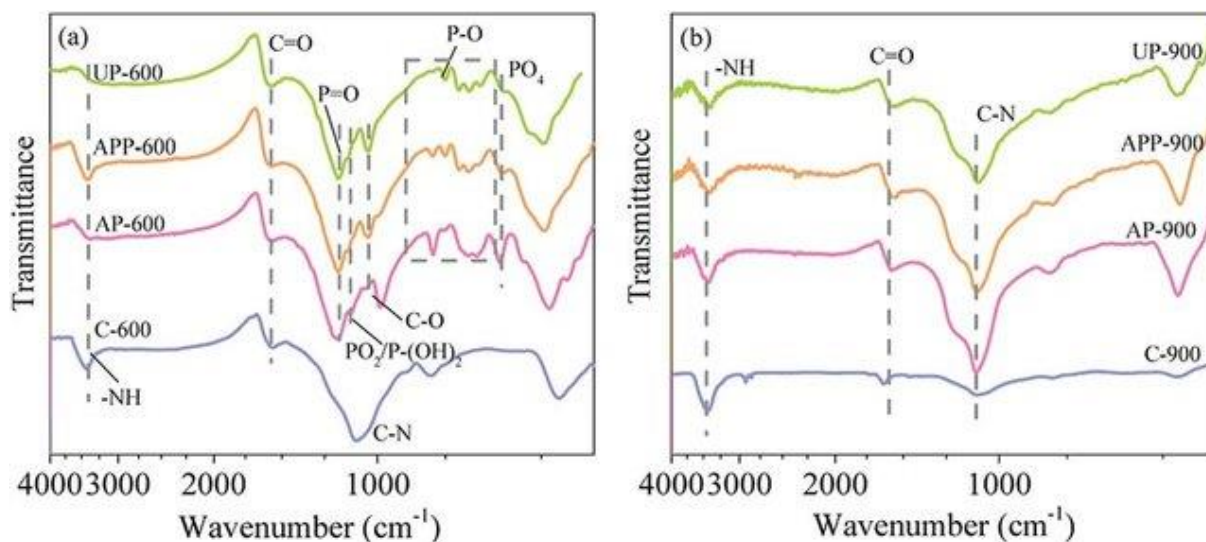
7. KARAKTERIZACIJA BIOUGLJENA

Fizička i kemijska svojstva biougljena ovise o karakteristikama same sirovine i parametrima proizvodnje kao što su temperatura pirolize, vrijeme zadržavanja te brzina reakcije. Razina reakcije između biougljena i tla ovisi o površini samog biougljena. Površinska svojstva biougljena ovise o uvjetima pirolize, što uključuje temperaturu, protok plina, prisutnost/odsutnost zraka. Poroznost biougljena je definirana kao ukupni volumen pora u odnosu na ukupni volumen biougljena. Naprimjer, mikropore (manje od 2 nm) imaju visoku adsorpcijsku moć za male molekule kao što su plinovi i otapala. Struktura pora također ovisi o temperaturi. *Pretražna elektronska mikroskopija* (SEM) je potencijalna tehnologija za proučavanje fizičke strukture pora (Slika 7.), dok se određivanjem *BET površine* (Brunauer-Emmet-Teller metoda određivanja specifične površine) može odrediti i volumen i veličina pora (mikro pore, mezo pore i makro pore).



Slika 7. Prikaz pora biougljena dobivenog iz drvnog biougljena te biougljena iz rižinih ljušaka, primjenom SEM mikroskopa ,pri uvećanju od 100, 500 and 2000× [19].

Spektrometrijom u infracrvenom području s Fourierovom transformacijom (FTIR) određuju se glavne funkcijske skupine, koje daju konačna svojstva samom biougljenu (Slika 8.).



Slika 8. FTIR spektar biougljena priređenog pri 600 °C (a) i 900 °C (b) [20].

Standardnim laboratorijskim pH metrom mogu se odrediti *kisela i/ili bazična svojstva* biougljena. Porastom temperature za vrijeme trajanja pirolize može doći do smanjenja ili povećanja kiselosti, smanjenja prinosa bioplina, povećanja specifične površine, poroznosti, udjelu aromatičnosti, porasta sadržaja pepela i veće količina fiksiranog ugljika. Aromatizacija biougljena se smanjuje smanjenjem temperature termičke obrade [3]. Određivanjem kiselih i alkalnih funkcijskih grupa biougljena *Boehmovom titracijom*, mogu se predvidjeti i mehanizmi vezanja zagađivala na biougljen (npr. ionsko izmjenjivačka svojstva biougljena). Tu također može dobro doći i podatak o točki nul-naboja (PZC).

Prilikom karakterizacije biougljena, potrebno je odrediti *sadržaj vlage i elementarni sastav* kao i omjere H/C i O/C, koji su osnova za iskorištavanje biougljena kao potencijalnog energenta tj. goriva. Poželjno je odrediti i *kalorijsku vrijednost nastalog biougljena*, ukoliko će se upotrebljavati u energetske svrhe (Tablica 3.).

Tablica 3. Karakteristike biougljena [19].

PARAMETRI	MJERNA JEDINICA	DRVENI BIOUGLJEN	BIOUGLJEN OD RIŽINIH LJUSKI
BET površina	(m ² ·g ⁻¹)	273,63	10,995
Ukupni volumen pora	(cm ³ ·g ⁻¹)	0,176	0,038
Volumen mikropora	(cm ³ ·g ⁻¹)	0,1123	0,0044
Nasipna gustoća	(g·m ⁻¹)	0,4994	0,2980
EC	(μs cm ⁻¹)	411,0	299,8
pH	-	9,80	7,80
Pepeo	%	5,87	41,96
Hlapljive tvari	%	8,92	35,67
Fiksirani ugljik	%	80,2	17,34
ELEMENTARNI SASTAV			
Ugljik ^a	%	86,3	37,91
Vodik ^a	%	0,79	2,06
Dušik ^a	%	0,73	0,89
Sumpor	%	0,22	2,06
Kisik ^b	%	12,18	59,14
H/C ^c	-	0,0092	0,054
O/C ^c	-	0,141	1,560

a-procijenjeno na bazi pepela, b-procijenjeno kao razlika, c-procijenjeno prema masi

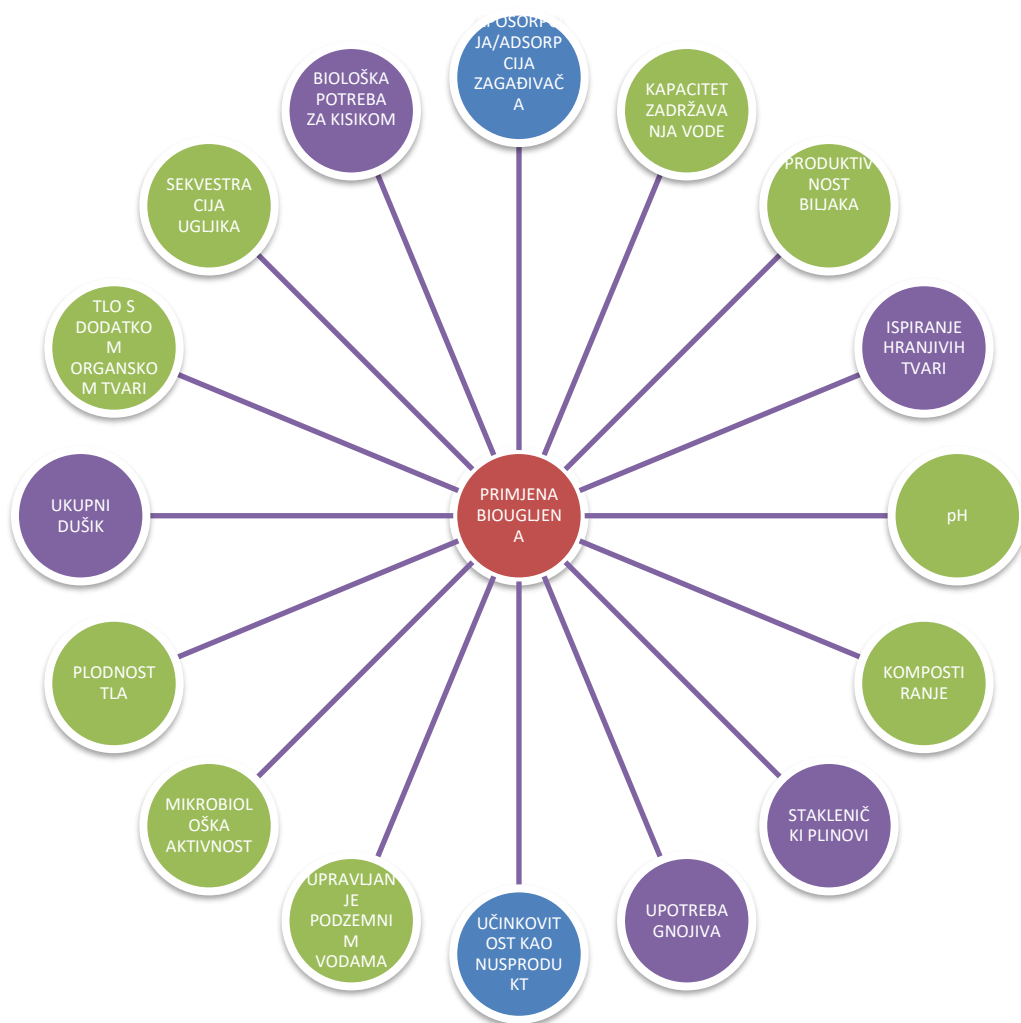
Navedena karakterizacija je važna jer primjerice dodatkom biougljena u tlo dolazi do porasta pH vrijednost te se time poboljšava imobilizacija teških metala (Cd²⁺, Cu²⁺ itd). Biougljen sa prisutnom većinski aromatskom strukturom je otporniji na oksidaciju i mikrobnu razgradnju.

Karakterizacijom biougljena određuju se i njegova primjenska svojstva.

8. PRIMJENA BIOUGLJENA U ZAŠTITI OKOLIŠA

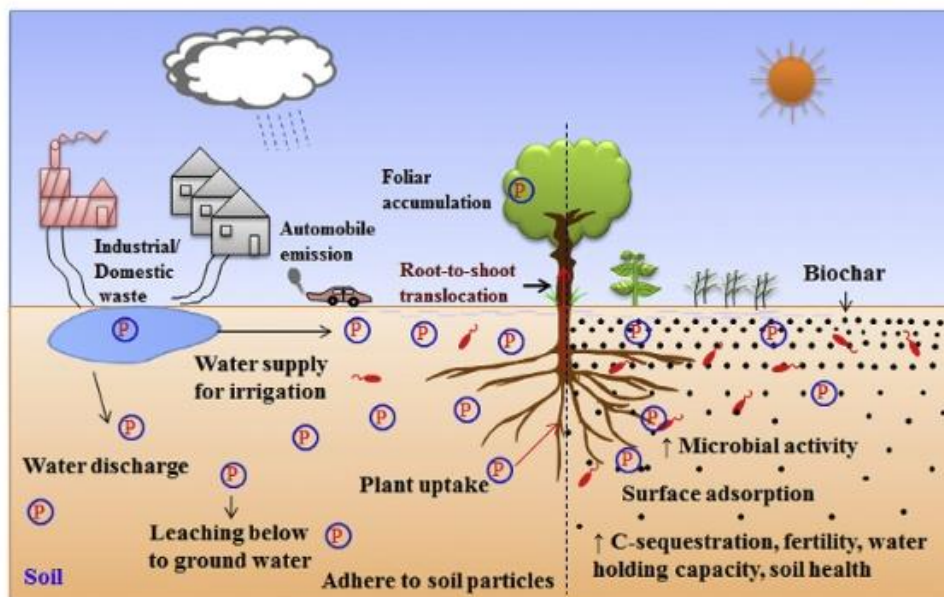
Biougljen je perspektivno sredstvo za pročišćavanje otpadnih voda, sanaciju tla te skladištenje plinova i separaciju (razdvajanje) zagađivala iz otpadnih tokova (voda, zrak). Biougljen se intenzivno koristi kao adsorbens za uklanjanje toksičnih metala, organskih onečišćenja i hranjivih tvari iz otpadnih voda. U usporedbi s neobrađenim biogorivom, inženjerski dizajnirano biogorivo (Poglavlje 6.) općenito ima veću površinu, jači adsorpcijski kapacitet ili veću količinu funkcijskih površinskih skupina (SFG), koje predstavlja novu vrstu ugljičnog materijala s velikim mogućnostima primjene u raznim industrijskim granama s naglaskom na zaštitu okoliša. Posebno je obećavajuća primjena biougljena u pročišćavanju različitih otpadnih voda, uključujući industrijske otpadne vode (bojila, baterije, prehrambena i mljekarska industrija), komunalne otpadne vode, poljoprivredne otpadne vode i oborinske vode.

Primjena biougljena je zaista raznovrsna: od zaštite okoliša pa do unaprjeđenja nekih procesa uključujući proizvodnju energije, poboljšanje plodnosti tla, kao dodatak stočnoj hrani, uklanjanje različitih onečišćivača iz vodenih otopina i drugo. Raznolikost primjene biougljena najbolje se uočava na slici 9. Primjenjuje se također i na onečišćenim tlima, slabe plodnosti s malo ili bez vegetacijskog pokrova. U zadnje vrijeme, veliki značaj se pridaje primjeni *in situ* dodacima na onečišćenim tlima zbog imobilizacije onečišćivala te poticanje rasta biljaka tj. ekološke obnove (ekoremedijacija). Temelj takvog postupka su dodaci bogati ugljikovim atomom, poput aktivnog ugljena (AC), koji se koristi za smanjenje bioraspoloživosti organski i anorganskih onečišćivala – fitoremedijacija [3].



Slika 9. Shematski prikaz primjene biouglijena obzirom na **poboljšanje** svojstva (↑) i **smanjenje** (↓) [3].

Dodavanjem biouglijena na onečišćena tla može se potencijalno utjecati na njegovu plodnost i imobilizaciju onečišćivala. Takav rezultat nastaje zbog sposobnosti biouglijena da poboljšava fizičko, kemijsko i biološko funkcioniranje tla, smanjuje se toksičnost uslijed prisutnosti zagađivala, potiče procese fitozadržavanja i fitostabilizacije. Također, povećava abiotsku stabilizaciju adsorpcijom i potiče biotsku i abiotsku razgradnju onečišćujućih ih tvari (Slika 10.).



Slika 10. Odnos utjecaja dodatka biougljena (desna strana) i bez biougljena (lijeva strana) kao poboljšivača tla (oznaka za zagađivalo je P) [3].

8.1. Utjecaj dodatka biougljena na tlo

Dodatak biougljena utječe na poboljšavanje svojstva tla i utjecaj stakleničkih plinova uz pomoć mineralnih i organskih hranjivih tvari uz izdvajanje ugljika. Biougljen poboljšava utjecaj organske tvari u tlu, kapacitet zadržavanja vode, otpornost usjeva na bolesti i plodnost tla. On utječe na zdravlje tla smanjujući njegovu potrebu za kisikom, zahtjevima za dušikom, i dodatnom upotrebom gnojiva. Pod njegovim utjecajem dolazi do olakšanog klijanja sjemena te rasta korijena duboko u tlo. Utječe na fizička svojstva tla kao npr. gustoća, sadržaj vlage i agregacija tla. Kada je biougljen proizveden iz biomase koja je bogata hranjivim tvarima to će u konačnici imati utjecaj bolje stanje tla, upravo zbog velike koncentracije hranjivih tvari [3].

8.2. Interakcija onečišćivala i biougljena

Biougljen je izvrstan adsorbens za različite vrste onečišćujućih tvari, a to adsorpcijsko ponašanje za određeno onečišćivalo ovisi o svojstvu biougljena i onečišćujuće tvari. Adsorpcija je tipično svojstvo biougljena, što je posebno važno kod adsorpcije organskih kontaminanata. Kisikove površinske kisele skupine (karboksilne, laktoni tj. ciklički esteri te fenolni ligandi) su važne pri adsorpciji metalnih onečišćivala, pri čemu se biougljen dobiva na

nižim temperaturama. Alkalni biougljen također će potpomagati smanjenje koncentracije metala kao rezultat taloženja netopljivih metalnih hidroksida, karbonata i fosfata [3].

Istraživanja obnovljivosti tla (remedijacija) pomoću biougljena pokazala su njegova odlična svojstva, upravo za tu primjenu. Terenski eksperiment proveden na riži onečišćenoj teškim metalima na području Kine, pokazao je značajne rezultate. Tijekom 3 godine (2010. - 2011.), znanstvenici su pratili utjecaj biougljena dobivenog iz pšenične slame na mobilnost kadmija i olova. Biougljen je nanesen u količini od 0-40 t ha⁻¹ i umiješan u tlo na dubini od 15 cm. Tako obrađenom zemljom, riža se uzgajala i brala svake godine. Za sve tri godine došlo je do značajnog smanjenja Cd i Pb u tlu, kao i u samoj riži. Analizom kontaminiranih uzorka biougljena dolazi se do zaključka da su kationska izmjena i taloženje glavni postupci imobilizacije teških metala poput olova i kadmija. Starenjem biougljena u tlu, dolazi do povećanja broja funkcionalnih skupina i ukupnog negativnog naboja, što rezultira dodatnim povećanjem u vezanju metala[20]. Postoje brojni radovi koji opisuju primjenska svojstva biougljena u obnovljivosti tla po pitanju oporavka tla ne samo od metala, već i u imobilizaciji PAH-ova (policiklički aromatski ugljikovodici) i PCB-a (poliklorirani bifenili). [3].

8.3. Onečišćivala u okolišu

Još od početka industrijskog doba, aktivnosti poput rudarstva i metalurške obrade ruda, upotrebe pesticida i široke upotrebe industrijskih otapala i naftnih ugljikovodika, u kombinaciji s nepravilnim skladištenjem, lošim postupkom odlaganja otpada te primjenom mulja iz otpadnih voda dovode do onečišćenja podzemnih voda i tla sa organskim i anorganskim onečišćivalima ali i zraka stakleničkim plinovima. Pri tome je glavni izazov uklanjanje raznih vrsta zagađivala istovremeno. Biougljen kao takav se pokazao dobrim za uklanjanje raznih zagađivala poput organskih, anorganskih te mikrobnih. Zbog svoje ekološke i ekonomske prednosti biougljen dobiva veliki značaj u smanjenju globalnog pritiska na odlaganje otpada.

Anorganska onečišćivala uključuju teške metale i metaloide poput kadmija, olova, žive, kroma, nikla, bakra, cinka i arsena. *Organska onečišćivala* uključuju ugljikovodike poput policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH), polikloriranih bifenila (PCB), halogeniranih ugljikovodika te ugljikovodika naftnog podrijetla kao što su benzen, toluen i ksilen (BTX).

Navedeni spojevi predstavljaju ozbiljnu prijetnju na urbani i ruralni razvoj, zbog sposobnosti akumulacije u tlu, čime se ozbiljno mogu naštetiti zdravlju okoliša.

Sanacija tla od organskih i anorganskih onečišćenja se može provesti *in situ* ili *ex situ* tehnologijom. *In situ* tehnologija uključuju aerobnu i anaerobnu bioremedijaciju i fitoremedijaciju, tehnologiju reaktivne barijere, napredne oksidacijske metode i drugo. *Ex situ* tehnologije uključuju zemljoradnju, toplinsku desorpciju, kemijske postupke kao što je ispiranje tla. Primjena ovih tehnologija je ekološki prihvatljiva te omogućuje primjenu otpada i biljne sirovine za sorpciju, stabilizaciju, smanjenje mogućnosti otpuštanja u prirodne prijamnike i razgradnju onečišćivala. [3].

Relativno nova tehnologija ispitana u prošlom desetljeću zbog svoje prikladnosti za *in situ* sanaciju onečišćenih tla je dodatak biougljena u tlo i izmjena tla s biougljenom. Biougljen se pokazao dobar za primjenu *in situ* jer je izvrstan adsorbent za mnoge organske i anorganske kemikalije, čime uzrokuje njihovu imobilizaciju. Uz navedeno, ima također i brojne koristi u tlu. Poboljšava svojstva tla zadržavanjem veće količine vlage i hranjivih tvari, povećanjem mikrobne aktivnosti i raznolikosti, što posljedično utječe na veću produktivnost tla i zdravlje samih biljaka. U usporedbi s drugim organskim dodacima, biougljen se razgrađuje postupno pa se time dulje zadržava u tlu [3].

8.3.1. Organska zagađivala

U organska zagađivala spadaju herbicidi, pesticidi, farmaceutici koji utječu na biljna i životinjska tkiva kao i na sam okoliš. Tragovi organskih onečišćivača mogu biti prisutni u vodi, zraku, hrani što će imati posljedično štetni utjecaj na samog čovjeka i zdravlje okoliša. Pretpostavlja se da će biougljen smanjiti njihovu toksičnost preko adsorpcije na samu površinu, sekvestracijom ili potpomognutom razgradnjom. Biougljen sa velikom specifičnom površinom i odgovarajućom veličinom pora je vrlo učinkovit u smanjenju organskih zagađivala iz tla. Ostali učinkoviti mehanizmi su π - π interakcije, kao i popunjavanje pora, i dokazano doprinose povećanju adsorpcije i smanjenju desorpcije organskih zagađivala, vezanih u/na biougljen.

Opće je prihvaćeno da je organska tvar u tlu najvažniji parametar koji regulira sorpciju/desorpciju, a time i transport organskih onečišćujućih tvari u tlima i sedimentima.

Studije su pokazale da adsorpcija na mineralnim površinama i kondenzacija u mikroporama tla mogu doprinosti ukupnom unosu onečišćivala.

Biougljen se razlikuje od AU (aktivnog ugljena) jer ovisno o sirovini, on može imati visoki sadržaj minerala, a njegova površina i poroznost se ne mogu povećati kemijskim ili fizikalnim procesima aktivacije. On kao takav ima niži sadržaj ugljika i posjeduje veći stupanj površinske heterogenosti, uz prisutnost različitih hidroksilnih, fenolnih i karboksilnih funkcionalnih skupina. Ova raznolika funkcionalnost znači da biougljen može biti prikladan adsorbens za organska onečišćivala sa različitim kemijskim karakteristikama. Na primjer, hidrofobni spojevi kao što su policiklički aromatski ugljikovodici (PAH), polikloriranibifenili (PCB) i halogenirani ugljikovodici (HHC) su najčešće proučavane skupine organskih onečišćivala. Studije su pokazale da bioraspoložive frakcije tih zagađivala daju bolji uvid u razumijevanje njihova utjecaja na okoliš nego njihova ukupna koncentracija. Biougljen smanjuje bioraspoloživu koncentraciju organskih zagađivala u tlu, a time se smanjuju i njihovi toksični učinci.

Biougljen smanjuje koncentraciju PAH, zbog snažne adsorpcije PAH-ova na površinu biougljena. Znanstvenici su otkrili da dodavanjem 0,5% i 1% (mase) biougljena, proizvedenog na niskoj temperaturi dolazi do veće (2-51 puta) adsorpcije fenantrena u usporedbi sa kontrolnim uzorcima tla. Dodatkom jednake količine biougljena dolazi do povećanja adsorpcije fenantrena i do 700 puta. Pokazalo se da je biougljen, zajedno s kompostom manje učinkovit u smanjivanju koncentracije onečišćujućih tvari nego sam biougljen. Iz toga se dalo zaključiti da je biougljen bolji adsorbens za organska i anorganska zagađivala nego samo kompost zelenog otpada. Ispitan je i utjecaj adsorpcije pirena, naftalena i fenantrena na biougljen koji je proizveden iz borovih iglica pri temperaturama od 100, 300, 400 i 700 °C. Ispitivanja su pokazala da viša temperatura pirolize povećava adsorpcijska svojstva biougljena. Imobilizacija biougljena se može promijeniti s vremenom, jer starenje biougljena može utjecati na fizikalno-kemijska svojstva biougljena. Rasipanje i hlapljenje heksaklorbenzena u tlu je bilo brza u prva dva tjedna i znatno se usporila nakon 4 tjedna, uz prisutnost biougljena (0% do 2%) nakon 24 tjedna inkubacije. Preostala koncentracija heksaklorbenzena u tlu se povećavala sa udjelom biougljena te je dolazilo do smanjenja hlapljivosti, povećanjem koncentracije biougljena. Iz dobivenih adsorpcijskih izoterma uočeno je da se je upojna moć tla znatno povećala s dodatkom biougljena i povećanjem njegove koncentracije. Dodatkom biougljena dolazi do smanjenja ekstarhiranihi bioraspoloživih PAH-ova u onečišćenom tlu. Ukupna frakcija koja se može izdvojiti

smanjena je za više od 50% za teške PAH-ove (4 i 5 prstena), te za oko 40% za lakše PAH-ove (dva i tri prstena). U jednoj studiji se proučavao utjecaj biougljena na PAH, tijekom 56 dana u vapnenastom onečišćenom tlu u prisutnosti ili odsutnosti glista. U prisutnost gliste(*E.fetida*), biougljen je smanjio koncentraciju PAH-a za 50% nakon 56 dana [3].

8.3.1.1. Pesticidi i herbicidi

Utjecaj biougljena na sorpciju i bioraspoloživost proizvoda za suzbijanje štetočina (poput herbicida, insekticida i fungicida) u poljoprivrednim tlima, od posebnog je značaja jer je biougljen često namijenjen za poboljšanje plodnosti tla. Biougljen dodan tlu može spriječiti ispiranje pesticida i smanjiti njihovu sklonost ka razgradnji. Tlo koje je sadržavalo 1% biougljena, sorbira je od 7 do 80 puta više herbicida nego čisto tlo. Dodatkom 0,5 % biougljena, diuron (inhibitor fotosinteze) postaje bioraspoloživ mikroorganizmima u tlu, pa je zbog toga njegova razgradnja smanjena. Desorpcija diurona biougljenom proizvedenim na višim temperaturama je manja zbog veće količine mikropora nastalih pri pirolizi na višoj temperaturi. Istraživanja su također pokazala da biougljen sa velikom SSA (specifičnom površinom) adsorbira herbicide u puno većoj količini nego biougljen sa niskim SSA. Primjena biougljena s visokom SSA u agronomske svrhe može se značajno utjecati na dostupnost pesticida u tlu, ovisno o sorpcijskoj moći pesticida. Biougljen s niskom SSA će najbolje poslužiti zahtjevima za suzbijanje štetočina.

Dieldrin, pesticid koje je zabranjen još 1975. godine , zbog svoje snažne stabilnosti još je i danas prisutan u tlu. Kod plodova krastavaca dolazi do smanjenja sadržaja pesticida(dieldrina) 9 do 10 puta pod utjecajem biougljena u usporedbi s neobrađenim tlom.

Istodobna imobilizacija herbicida atrazina i olova u tlu s dodatkom biougljena (2.5 i 5% stajskog gnoja) proizvedenog na temperaturi od 450 C°, pokazala je da se količina atrazina i olova nije promijenila tijekom 210 dana inkubacije. Koncentracija oba kontaminanta u tlu se smanjivala s povećanjem omjera biougljen/tlo i s vremenom inkubacije. Uz navedene činjenice i snažnu povezanost atrazina s organskim sadržajem ugljika u biougljenu sugerira se da je adsorpcija na organskom ugljiku(C) glavni čimbenik u imobilizaciji atrazina. Istraživao se utjecaj antibiotika sulfametoksazola u tlu uz dodatak biougljena iz zelenog otpada, piljevine te kukuruznog klipa. Biougljen iz piljevine je pokazao najbolju sorpciju antibiotika [3].

8.3.2. Utjecaj mikrobiološke aktivnosti/biodegradacije organskih onečišćivala

Dodavatak biougljena u tlo može imati značajni utjecaj na mikrobnu aktivnost tla i strukturu zajednice. Ova promjena mikrobne aktivnosti može utjecati na mineralnu hranjivost i transformaciju tj. razgradnju organskih i anorganskih zagađivala. Biougljen s velikom specifičnom površinom (SSA) predstavlja važno utočište za mikroorganizme u tlu kako bi se razmnožili i sakrili od grabežljivaca. Prisutnost tih pora omogućava zadržavanje vode kao i kisika te samih hranjivih sastojaka. Sam biougljen također može biti i izvor hrane za mikroorganizme. Navedeni aspekti utječu na cjelokupnu aktivnost mikroorganizama u tlu te imaju značajan utjecaj na biorazgradnju organskih onečišćenja. Eksperimenti s niskom početnom plodnošću i visokom plodnošću tla pokazala su da biorazgradnja herbicida simazina značajno veća u tlu visoke plodnosti te je značajno suzbijeno dodatkom biougljena. Ovaj primjer ukazuje da brzo i snažno vezanje simazina biougljenom, smanjuje njegovu mikrobnu dostupnost, samim time i biotičku razgradnju.

Različite vrste biougljena različito utječu na fiziologiju biljaka, kao i na njihove metaboličke uvjete na svim fazama razvoja biljke. Negativne učinke biougljena moguće je smanjiti dodavanjem mineralnih hranjivih i organskih tvari uz uključeno ko-kompostiranje.

Primjena biougljena može utjecati na zdravlje tla tako da utječe na pH vrijednost, EC(elektrovodljivost), kation izmjenjivački kapacitet (KIK, *eng.* CEC- cation exchange capacity), aktivnost mikroorganizama i sadržaja ugljika u tlu.

Strategija upravljanjem tlom (koje je bogato ugljikom) utječe na zdravlje tla kao i na sekvestraciju (vezanje/kompleksiranje) ugljika te ublažavanje klimatskih promjena. Biougljen je koristan kao sredstvo za poboljšanje svojstava tla i smanjenje pokretljivosti anorganskih i organskih zagađivala u tlu. Ipak, reakcije mogu biti različite zbog heterogene prirode biougljena, zbog raznovrsne sirovine od koje se proizvodi biougljen i zbor različite metode i temperature proizvodnje biougljena. Optimiziranjem sirovina i uvjeta pirolize utječe se na proizvodnju željenog produkta za određena mjesta i namjene. To je od velikog značaja na mješovito kontaminiranim mjestima na kojima postoji nekoliko mehanizma imobilizacije [3].

8.3.3. Anorganska zagađivala

Anorganska zagađivala poput metala i metaloida, imaju visoku toksičnost već u malim koncentracijama. U usporedbi s mnogim organskim onečišćivalima, anorganska su osjetljivija

na promjenu pH vrijednosti i redoks uvjete u tlu. Biougljen se pokazao učinkovitim pri imobilizaciji, adsorpciji i odvajanju metala poput Pb, Cd, Cr, Hg, Ni, Cu, Zn te metaloida As. Zbog svojih svojstva utječe na promjenu fizikalno-kemijskih svojstva tla, povećanjem pH vrijednosti te na kation izmjenjivački kapacitet (KIK) tla. Navedene promjene utječu na (ne)pokretljivost metala, čime se utječe na njihovu bioraspoloživost. Amfoterni karakter bio ugljenu daju kisele i bazične funkcijske skupine, uključujući karboksilne, piridinske, fenolne, s heterocikličkim dušikovim spojevima, bazičnim kisikovim i dušičnim donorskim skupinama. Sve navedene skupine su sposobne vezati ili adsorbirati metale. Adsorpcija metala se odvija u više faza i dvije razine, počevši od brze, ali slabije interakcije, nakon čega slijedi sporija, ali jača interakcija. Metaloid, As se ponaša drugačije od ostalih metala te njegova topljivost i pokretljivost raste s povećanjem pH. Povećanje pH vrijednosti nastaje kao posljedica prisutnosti pepela i otapanjem hidroksida, karbonata i alkalijskih kationa. Na primjer, dodavanjem 10% biougljena na onečišćeno tlo, smanjuje se koncentracija metala Cd za 71%, Zn za 87% i Pb za 92%.

Kation izmjenjivački kapacitet (KIK) je mjera za negativno nabijena mjesta na površini čvrste tvari (u ovome slučaju tla) koja pomažu u zadržavanju pozitivno nabijenih iona i hranjivih tvari poput natrija, kalija, kalcija, magnezija, cinka i sl. *In situ* oksidacijom aromatskog ugljika na površini biougljena nastaju karboksilne skupine što rezultira većom KIK vrijednošću. KIK vrijednost biougljena raste povećanjem pH vrijednosti, a sama učinkovitost biougljena u privlačenju metalnih iona ovisi o njegovoj KIK vrijednosti.

Povećanjem udjela biougljena i duljim vremenom ravnoteže dolazi do smanjenja količine metala u tlu zbog njegova vezanja na biougljen. Biougljen pripremljen na nižoj temperaturi najbolje zadržava metale, što se kontrolira uglavnom sadržajem hlapive tvari, odnosom omjerom O/C i N/C, pH vrijednošću tla, točkom nul-naboja (PZC), a to je povezano sa funkcijskim skupinama koje sadrže kisik. Same funkcijske skupine koje sadrže kisik utječu na stabilizaciju metala. Istovremeno, unošenjem metala u sustav biougljen/tlo, uočeno je otpuštanje natrija, kalija, magnezija, fosfora i sumpora, što ukazuje na mehanizam ionske izmjene na funkcijskim skupinama s kisikom. Biougljen tretiran sa različitim kiselinama ima veći sadržaj funkcijskih skupina te veći udio adsorpcije olova, bakra i cinka iz onečišćenog tla.

Biougljen proizveden na nižoj temperaturi ima veći adsorpcijski kapacitet za olovo i istovremeno veće otpuštanje hranjivih tvari (K, Ca, Mg). To ukazuje da je kationska izmjena

glavni mehanizam vezanja metala na biougljen te sugerira da biougljen dodan u tlo onečišćeno metalom može pomoći u detoksikaciji njegovom imobilizacijom. Osim navedenog, dolazi i do oslobađanja hranjivih sastojaka (K, Ca, Mg) u samim biljkama [3].

U današnje vrijeme sve je veća kontaminacija poljoprivrednih površina sa metalima, povećan je udio hranjivih tvari i pesticida. Biougljen je privukao značajni interes kao održivi adsorbens za uklanjanje metala jer smanjuje njihov utjecaj putem adsorpcije, ionske izmjene, taloženjem i redoks reakcijama te ima veliku specifičnu površinu, aktivne funkcijske skupine zbog kojih može adsorbirati teške metale iz onečišćenog tla [3].

9. ČVRSTI KOMUNALNI OTPAD – SIROVINA ZA PROIZVODNJU BIOUGLJENA

Zbog velikog sadržaja organskih tvari, komunalni otpad je odličan izvor sirovine za proizvodnju biougljena. Čvrsti komunalni otpad (ČKO) uključuje kućni otpad prikupljen pomoću komunalnih službi. On u nekim slučajevima sadrži i komercijalni i industrijski otpad, ali isključuje opasni industrijski otpad. Komunalni otpad uključuje 3 glavna izvora:

1. Čvrsti komunalni otpad - otpad iz domaćinstva i javnih površina, otpad prikupljen iz stambenih kompleksa, kante za smeće, ulice, parkovi, marine
2. Čvrsti komercijalni otpad - iz trgovina, restorana, hotela, ureda i tržišta u privatnim objektima
3. Čvrsti industrijski otpad - otpad iz industrije, ali ne uključuje građevinski otpad (inertni), kemijski otpad (opasni otpad) te druge vrste posebnog otpada [3].

9.1. Stvaranje komunalnog otpada i vrste odlagališta

Procjenjuje se da u svijetu godišnje proizvede oko 1,3 milijarde tona komunalnog otpada, koji se posljednjih godina povećava zbog sve veće urbanizacije, masovne potrošnje i potrošačkog životnog stila. Istraživanja govore da će se količina proizvedenog komunalnog otpada u razvijenim zemljama do 2025. godine udvostručiti. Izvješće o procjeni infrastrukture za proizvodnju komposta u Kaliforniji zaključilo je da se tek 15% otpadne hrane pretvara u bioprodukte, a ostatak se odlaže. Otvoreni deponiji su najgori scenarij za odlaganje otpada i nažalost su uobičajena praksa u zemljama u razvoju. Otvoreno odlagalište je odlagalište na kojem se kruti otpad odlaže na način koji je štetan za okoliš, podložan izgaranju koje utječe na zdravlje ljudi. Otpad se često spaljuje jer se time smanjuje volumen otpada te se povećava područje za odlaganje novog otpada.

Obzирnom na vremenski period zbrinjavanja otpada, postoje tri glavne skupine odlagališta:

1. mlada odlagališta otpada (manje od 5 godina)
2. srednja odlagališta otpada (5-10 godina stara)
3. stara ili stabilizirana odlagališta otpada (više od 10 godina) [17].

9.1.1. Otvorena odlagališta i onečišćenje okoliša

Čvrsti komunalni otpad može sadržavati različita zagađivala poput teških metala, hranjive tvari, pesticide, farmaceutike, ugljikovodike i drugo. Razgradnjom takvog otpada nastaju različiti plinovi, hlapljivi organski spojevi (*engl. Volatile Organic Compounds - VOC*), posebno benzen, toluen, ksilen (BTX), etil benzen i izomeriksilena. Pod utjecajem klimatskih uvjeta, na takvim odlagalištima otpada nastaju i procjedne vode onečišćene različitim kontaminantima. Stvaranje takvih procjednih voda uobičajena je za odlagalište otpada. Količina i koncentracija nastalih procjednih voda ovisi o :

1. količinama i karakteristikama odloženog otpada
2. klimatskim uvjetima
3. operativnim tehnikama primijenjenim na odlagalištu
4. veličini ćelija i faza odlagališta
5. prirodi nanesenog gornjeg pokrova

Karakterizacija odlagališta je jedan od najvažnijih aspekata za razvoj odgovarajuće razvojne strategije i tehnike sanacije. Toksične tvari čak i u tragovima mogu predstavljati rizik za podzemne vode i zdravlje ljudi. Iz navedenog se može zaključiti da otvorena odlagališta onečišćuju atmosferu raznim plinovima i isparljivim spojevima, dok se voda i tlo onečišćuju organskim i anorganskim zagađivalima. Odlagališta otpada, razvijeni plinovi i procjedne vode proizvedeni na samim odlagalištima su najveći izvori onečišćenja podzemnih voda i ispuštanje metana u svijetu. Plin sa odlagališta (*engl- Landfill gas - LFG*) doprinosi ukupnoj emisiji stakleničkog plina, što naknadno doprinosi globalnom zagrijavanju. LFG je plin dobiven raspadanjem, većinom organske tvari tj. otpada na odlagalištu [3].

9.2. Postupak proizvodnje biougljena iz čvrstog komunalnog otpada

9.2.1. Svojstva sirovine

Trenutno sve veći broj gradova kreće u pravcu održivosti kroz različite postupke upravljanja čvrstim otpadom u kojem su najčešći postupci piroliza i kompostiranje. Iz otpadne mase se mogu dobiti goriva i kemijska sredstva s malim utjecajem na okoliš.

Tehnološki aspekt pripreme biougljena uključuje tri glavna koraka:

- odabir sirovine,
- odabir termičkog puta te

– odabir reaktora.

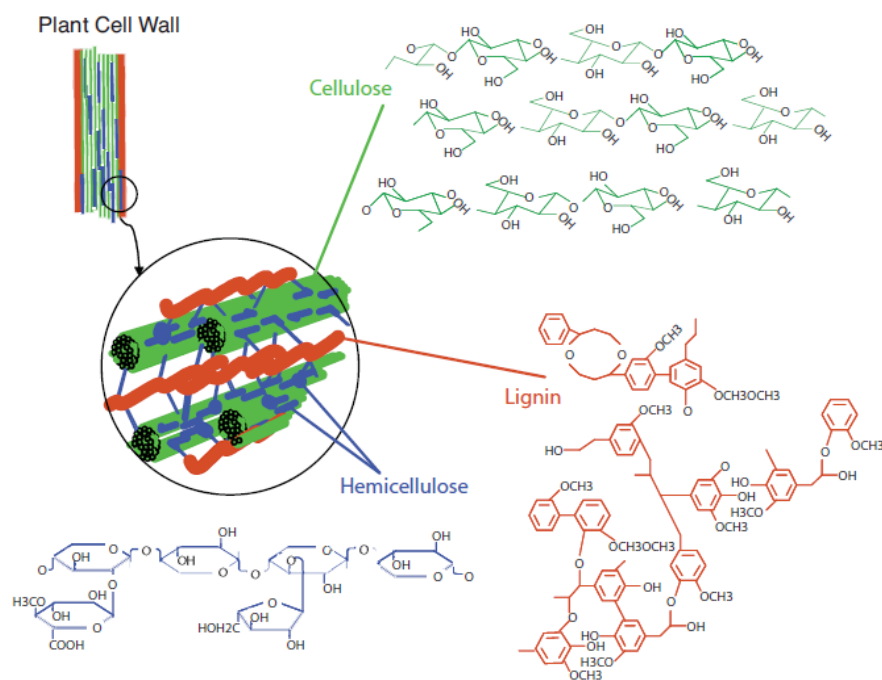
Kod prvog je koraka, potreba za energijom, čimbenik koji također treba uzeti u obzir pri proizvodnji biougljena. Regulacija sadržaja vlage je također jedan od važnih parametara. Hrana i organski otpad imaju visoki udio vlage. Stoga tijekom raspadanja dolazi i dodatnog isparavanja vode. Lignoceluloza i sadržaj vlage su glavni čimbenici koji se trebaju uzeti u obzir pri proizvodnji biougljena iz čvrstog komunalnog otpada [3].

9.2.2. Tehnološki aspekti pripreme sirovine za dobivanje biougljena

Za postupak proizvodnje biougljena od čvrstog komunalnog otpada sa većim udjelom lignoceluloznih komponenti (biljaka) treba dobro poznavati karakteristike sirovine, više nego za ostale procese dobivanja biougljena. To je zbog toga jer različite vrste komunalnog otpada pokazuju drastične razlike u sastavu. Toplinski put za proizvodnju biougljena i njihov postupak dobivanja karakterizira niži omjer H/C i O/C u proizvodu. Slijedom toga dolazi do dehidracije i depolimerizacije u odnosu na izvorni biljni materijal. Termička razgradnja organske tvari ide od hemiceluloze preko celuloze te posljedično do lignina. Dobiveni produkt razgradnje sadrži veliku količinu lignoceluloze, a ostatak je biougljen.

Lignocelulozni materijal se sastoji od 38 - 50 % celuloze, 23 - 32 % hemiceluloze i 15 - 25 % lignina. Kod biljaka je osim primarnih moguća identifikacija i strukturnih polimera (5 – 13 %) kao što su voskovi i proteini. Lignocelulozni supstrati nusprodukti su različitih agroindustrija i stvaraju veliki problem u okolišu. U različitim studijama ispitivana su svojstva i načini zbrinjavanja lignoceluloznih materijala poput papira, piljevine, ostaci šećernih trski, pamučnog otpada, lišća, otpada iz pivovara, komina masline, duhanskog otpada i sl.

Osnovna strukturna komponenta biljaka je lignin čija je razgradnja najsporija u odnosu na ostale komponente kao što su celuloza, hemiceluloza, škrob, pektin itd. Prema nekim istraživanjima priroda lignina opisuje se negativno upravo zbog toga što usporava razgradnju lignoceluloznog materijala. Uzrok tome je izuzetna raznolikost vezanja između osnovnih monomernih jedinica. Lignocelulozne komponente osnovne su građevne jedinice svih biljaka, sastavljene od dva linearna polimera – celuloze i hemiceluloze te nelinearnog, trodimenzijskog polimera – lignina (slika 11.) .



Slika 11. Struktura lignoceluloznog materijala [18]

Tri su stupnja termičke razgradnje. Prvi korak je gubitak vlage i isparljivih tvari. Zatim dolazi do razgradnje lignocelulozne sirovine. Posljednji korak je razgradnja plastičnih tvari, budući da su opaženi obrasci preklapanja u termogravimetrijskoj krivulji za hemicelulozu. Lignin i pridruženi materijali se razgrađuju na temperaturi od 400 °C, dok se hemiceluloza i celulozni materijali razgrađuju na nižim temperaturama. Katalitička interakcija doprinosi odvajanju frakcija celuloze od anorganskih tvari kao što je pepeo, što može utjecati na razgradnju celuloze.

Nastajanje biougljena iz čvrstog komunalnog otpada odvija se na nižim temperaturama, pri čemu su mogući i neki katalitički učinci koji se javljaju dehidroklorinacijom polivinilklorida kroz proces kiselinske hidrolize. Stoga je dobivanje biougljena iz komunalnog otpada vrlo složeno [17].

9.2.3. Termički postupci

Spaljivanje i biorazgradnja su metode primjenjive za postupanje s komunalnim otpadom. Samo spaljivanje dovodi do smanjenja otpada za više od 90%, ali uz negativne posljedice kao što je emisija toksičnih kemikalija u atmosferu i nastajanje pepela bogatog metalima. U odnosu na spaljivanje komunalnog otpada, biorazgradnja je značajnije održiv postupak.

Međutim, nedostatak biorazgradnje je taj da komunalni otpad često ne sadrži odgovarajuće količine biorazgradivog materijala, što oduzima mnogo vremena za njegovu stabilizaciju.

Toplinska razgradnja i termokemijska pretvorba su dva glavna procesa za pretvorbu biomase u biougljen. Uplinjavanje (gasifikacija) je pretvorba biomase u ugljikovodike dok piroliza djeluje pod utjecajem više temperature, ukapljivanjem pod visokim pritiskom, ultrapirolizom itd. Piroliza omogućuje pretvorbu biomase u plinove, krute tvari i tekućine s velikom količinom očuvane energije. Postoji nekoliko vrsta pirolize: brza piroliza, srednje brza piroliza, spora piroliza, "flash" piroliza te trenutačna karbonizacija. Brza piroliza se razlikuje od ostalih procesa po skraćenom vremenu zadržavanja (< 2s) i 75% njenog prinosa čine biouglja. Srednja i spora piroliza imaju dulje vrijeme zadržavanja, koje iznosi od nekoliko minuta do nekoliko dana. Tim procesom nastaje oko 25% do 30% biougljena. Trenutačnom karbonizacijom se proizvodnjom drvenog ili karboniziranog drvenog ugljena odvija u niskoenergetskim uvjetima. "Flash" piroliza je proces brzog zagrijavanja u kojoj brzina grijanja iznosi 10^4 K s^{-1} pri temperaturi od 650 °C. Taj se postupak koristi za proizvodnju tekućeg produkta koji je sličan produktu brze pirolize. Uplinjavanje se razlikuje od konvencionalne pirolize po tome što se provodi pod tlakom ili na visokim temperaturama uz kontrolirani pristup kisika i dovodi do stvaranja "sintetičkog" plina (CO i H_2).

Hidrotermalna karbonizacija je proces vlažne toplinske pretvorbe pod utjecajem niske temperature (180-350 °C) pod atmosferskim tlakom. Nazivi njegovih derivata su poznati pod nazivom hidrohidrati. Odabir odgovarajućeg procesa mora biti u skladu sa zahtjevima proizvoda i svojstvima same sirovine [17].

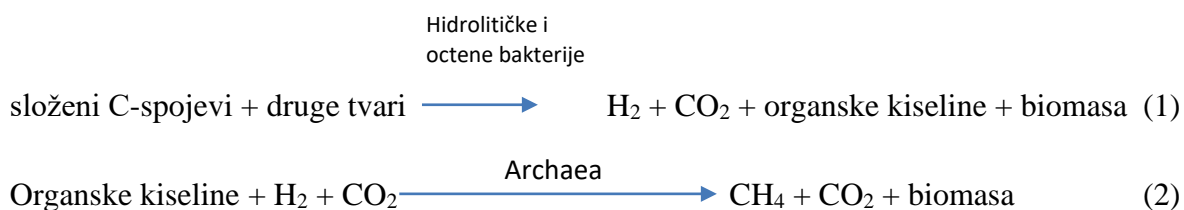
Hidrotermalna karbonizacija je najbolja metoda za vlažno tropsko okruženje, jer se izbjegava dodatno isparavanje, a samim time se smanjuje i energija sušenja. Pirolizom ČKO-a se može kontrolirati i smanjiti emisija polikloriranih dibenzodioksina (PCDD), polikloriranih dibenzofurana (PCDF) te polikloriranih bifenila (PCB). Spora piroliza je pogodnija za dobivanje veće količine biougljena u usporedbi s drugim postupcima. Postupak brze pirolize je pogodniji za dobivanje biouglja. Prepreka kod postupka pirolize je uklanjanje kisika iz biomase ČKO-a. Ovaj korak zahtjeva reaktore velikih dimenzija, u kojima masa mora proći razgradnju, osiguravajući time željeni izlaz i kvalitetu. Odabir karaktera pirolize kao i njegov oblik je ključan za postizanje kvalitetnog učinka. Pravilna selekcija reaktora je važna zbog veličine i heterogenosti ČKO-a kao sirovine. Odabirom većeg reaktora proces pirolize postaje složeniji u usporedbi s manjim reaktorom. Vrsta pirolize ČKO-a i tehnologija, karakteriziraju

svojstva gotovog proizvoda kao i samo onečišćenja. Posebno se to odnosi na dizajn i utjecaj na okoliš pri odabiru reaktora [3].

9.2.4. Faze razgradnje organske tvari iz otpada

Kod mladih odlagališta s visokim sadržajem organske tvari odvija se proces brze anaerobne razgradnje (faza acidogeneze), a kao glavni produkt raspada nastaju lako hlapljive masne kiseline VFC (*engl. volatile fatty acids* - VFC). U sljedećoj, metanogenetskoj fazi, masne kiseline se razgrađuju u bioplin (CH_4 , CO_2) pomoću metanogenih mikroorganizama. Procjednim vodama u drugoj fazi dominira organska tvar visoke molekulske mase, koja nije podložna biorazgradnji, a to su različite huminske kiseline. Kada se potroše organske kiseline nastale u ranim fazama te završi faza metanogeneze, dolazi do ponovnog uspostavljanja (mikro)aerobnih uvjeta. Preostali metan se metabolizira u ugljični dioksid i vodu [3].

Pojednostavljeno se to može prikazati:



Glavni sastojak je bioplin koji se sastoji od CH_4 (60 – 70 %) + CO_2 (30-40 %).

Brzinu cjelokupnog procesa određuje najsporiji 4. stupanj tj. metansko vrenje, koje je 10-20 puta sporije od octeno-kiselog vrenja [11].

9.3. Primjena biougljena proizvedenog od čvrstog komunalnog otpada

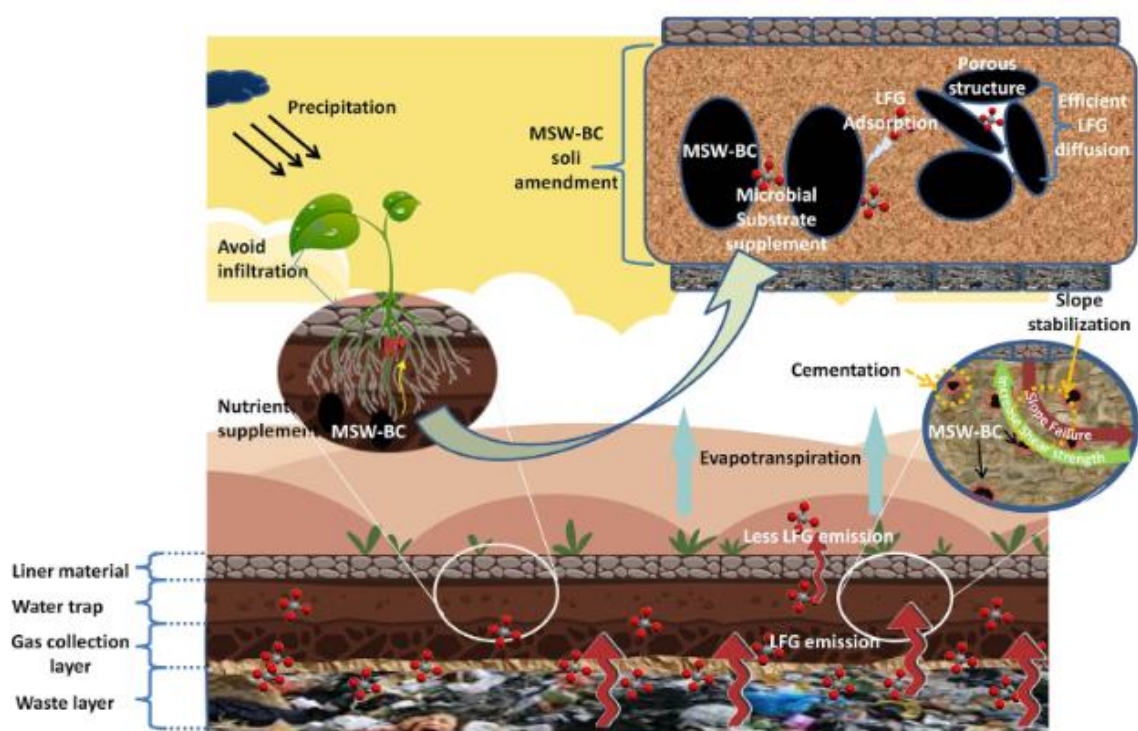
Karakteristike biougljena proizvedenog iz čvrstog komunalnog otpada (BU-ČKO) ovise o toplinskom putu i sastavu sirovine. Vlakanasta frakcija ČKO-a doprinosi sorpcijskim svojstvima biougljena s minimalnim učinkom na okoliš. Heterogena svojstva ČKO-a često doprinosi štetnom utjecaju na okoliš zbog potencijalnih štetnih i opasnih tvari i organskih zagađivala. Prerađena plastika, papir i karton doprinose većem udjelu pepela u biougljenu nego u biougljenu dobivenom od drveta. Razgradnja otpadnih tvari u nisko energetskim uvjetima odvijati će se puno povoljnije dodatkom katalizatora. Na taj će se način poboljšati i svojstva biougljena. Prisutnost Ni-Mo katalizatora u mješavini ČKO-a pokazuje značajno poboljšana površinska svojstva dobivenog biougljena. Utječe i na smanjenje sadržaja teških

metala pri pirolizi naftnih proizvoda. Oslobođanjem hlapljive tvari iz biomaterijala povećanjem temperature zadržavanja u rektoru, dolazi do stvaranja biougljena s više pora. Pripremom BU-ČKO može doći do akumulacije teških metala i organskih zagađivala u BU što može štetno djelovati na okoliš ukoliko se takav BU koristi za poboljšanje svojstava tla [3].

9.3.1. Biougljen proizveden od čvrstog komunalnog otpada - adsorbent i osnova za pokrov odlagališta

Pozitivni učinak upotrebe BU u kompostiranju ČKO-a tj. njegovom miješanju s tlom je ta da se pozitivno utječe na unos metana i nemetanskih organskih spojeva iz tla. Adsorpcija i razgradnja odlagališnog plina (eng. *Landfill gas* LFG) ovisi o sadržaju vlage u materijalu. Visoka se adsorpcija postiže pri količini vlage od 10% i 20%, tj. najbolja se adsorpcija postiže pri najmanjem sadržaju vlage. Upotreba biougljena dobivenog iz otpadaka hrane pokazala je dobru učinkovitost pri smanjenju bioplina nastalog na odlagalištu otpada (LFG). Povećanjem količine biougljena i većim stupnjem zbijenosti strukture dolazi do manje propusnosti LFG-a.

Studije su pokazale da je došlo do bolje adsorpcije metana ako je veličina pora bila 0,4 mm nego pri veličini pora od 0,8 mm. Difuzija plina se povećala s poroznošću što je uočeno elektronskim mikroskopom. Kada se sve navedeno uzme u obzir BU-ČKO bi mogao biti potencijalno dobar adsorbent za smanjenje nastajanja LFG. Istraživanjem se ustanovilo da različiti obrasci ponašanja 16 različitih LFG-ova često dovode do poteškoća pri njihovoj identifikaciji. Fizička i kemijska svojstva tla doprinose geotehničkim i hidrogeološkim parametrima, koji su nam bitni za trajniju i učinkovitiju građu pokrova. Često zbog slabe pažnje koja se posveti tim svojstvima, može doći do velikih pogrešaka. Nadalje, biougljen s dodatkom gline pokazuje svojstvo cementiranja, a produženjem procesa dolazi osim do cementiranja i do površinskog taloženja te popunjavanja pora biougljena (Slika 13.). Takav pokrov je veće snage i otporniji na eroziju. Pirolizom ČKO-a dolazi do pretvorbe otpada u energiju i plin, tekuće i čvrste ugljikovodike te druge vrijedne proizvode. Prema tome, BC-ČKO može biti dobra zamjena za ugljen ili se koristiti za proizvodnju adsorbenta. Studije su pokazale da se BU proizveden iz ČKO-a može koristiti za uklanjanje teških metala i bojila [3].



Slika 12. Utjecaj bioglajena kao pokrova, [3].

9.3.2. Bioglajen proizveden od čvrstog komunalnog otpada - uklanjanje teških metala i organskih zagađivala

Primjenom sirovog BU-ČKO uspješno se uklanja arsen i krom iz vodene otopine. BU-ČKO se može koristiti u izvornom obliku ili se može modificirati radi poboljšanja kvalitete s ciljem postizanja velikog kapaciteta za uklanjanje teških metala i organskih zagađivala. Kemijskom modifikacijom se može promijeniti njegova porozna struktura, količina aktivnih površinskih grupa i njihova kemijska građa. Kemijska aktivacija se provodi pri relativno niskim temperaturama a poboljšava se primjenom katalitičke oksidacije. Zato kemijski aktivirani BU-ČKO može omogućiti učinkoviti, jednostavan i jeftin pristup uklanjanju onečišćenja iz okoliša.

Amonijev klorid se uspješno koristi pri kemijskoj modifikaciji zbog svoje učinkovitosti i niske cijene. Kalij hidroksid (2M) također se koristi pri kemijskoj modifikaciji zbog svog visokog adsorpcijskog kapaciteta. Fizička aktivacija se odvija upotrebom pare i mikrovalnom aktivacijom.

BU-ČKO može sadržavati različite vrste metala poput Cd, Cr, Cu i Pb. Uz to, u procesu pirolize i povišenjem temperature njihova količina se skoro pa udvostručuje. Na primjer, koncentracija Cd, Cr, Cu, Zn, Ni i Pb u BU-ČKO priređen pirolizom na 500 °C iznosila je 5, 64, 101, 213, 143 i 10 mg kg⁻¹, dok u sirovom ČKO je iznosila 3, 42, 3053, 34 i 0 mg kg⁻¹. Unatoč navedenom, BU-ČKO se sigurno može koristiti kao adsorbent unatoč prisutnosti teških metala u takvoj sirovini [22].

Istraživanja su pretpostavila da bi do adsorpcije teških metala moglo doći zbog elektrostatskog privlačenja između negativno nabijene površine BU i metalnog kationa [24]. Velika površina i veliki volumen pora osiguravaju brži prijenos teških metala u pore BU-ČKO-a. Fizički i kemijski aktivirani BU-ČKO ima veći adsorpcijski učinak od neaktiviranog BU-ČKO-a, zbog veće površine i većeg volumena pora. Većina studija je pokazala da se adsorpcija teških metala na BU-ČKO savršeno podudara s kinetičkim modelom pseudo drugoga reda koji se pripisuje kemisorpciji i izotermnim modelom (Langmuir) koji nam ukazuje na jednoslojnu adsorpciju.

Nadalje, izučavanjem adsorpcijskih svojstava biougljena proizvedenog iz otpadne hrane na adsorpciju bojila Acridine Orange i Rhodamine 6G, predložena su tri načina adsorpcije: putem Van der Waalsovih sila, zbog elektrostatičkih interakcija i zbog nastajanje vodikovih veza. Istraživanja su pokazala da stupanj adsorpcije bojila Acridine Orange i Rhodamine 6G bojila raste što je viša temperatura, što ukazuje da adsorpcija endotermičke prirode [23].

Iz navedenog se da zaključiti, biougljen dobiven iz ČKO ima potencijala kao adsorbent za metale i bojila sa odlagališta otpada. Adsorpcija hlapljivih organskih spojeva i drugih organskih zagađivala poput pesticida i huminskih kiselina još uvijek nije opisana [3].

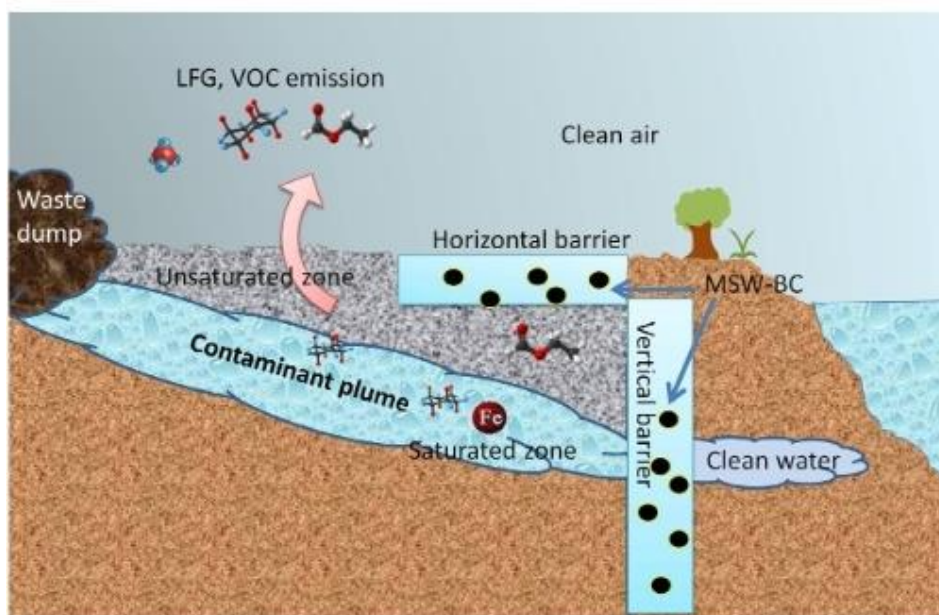
9.3.3. Biougljen proizveden od čvrstog komunalnog otpada – potencijalna primjena za permeabilne (propusne) reaktivne barijere

Permeabilna reaktivna barijera (PRB) koristi za uklanjanje onečišćenja, *in situ* postupkom. Služi kao barijera ispod površine tla a postavljena je vodoravno ili najčešće okomito na tok podzemne vode, kao što je prikazano na slici 14. Cilj ovako postavljene PRB-e je vezanje i razgradnja zagađivala ili prevođenje zagađivala u manje štetan oblik [3]. Nul- valentno željezo (ZVI – *zero valent iron*) najčešći je korišten medij za PRB, za heterogeno zadržavanje metala, organskih zagađivala te radioaktivnih spojeva. Međutim, zbog njegove (ne)dostupnosti i većih troškova, sve se više pažnje posvećuje pronalaženju drugih materijala

za PRB koji su bogati ugljikom npr. kompost, otpadni materijal, vapnenac, aktivni ugljen i sl. Upotrebljavaju se razne vrste tehnika kao što je adsorpcija, taloženje, biorazgradnja te kemijska oksidacija. Aktivni ugljen naveden je kao dobar PRB materijal zbog njegove ključne uloge u uklanjanju mnogih zagađivala. Biougljen osim karboniziranog dijela, sadrži i dodatnu nekarboniziranu frakciju, što povećava sposobnost vezanja onečišćivala. Zbog prisutnih fenolnih, karboksilnih i drugih funkcionalnih skupina, BU se pakazao kao odličan medij za PRB, što se dodatno poboljšava ugradnjom čestica ZVI. Najveća adsorpcija, gotovo potpuna, je primijećena kod polikloriranih bifenila (PCB) na BU s ugrađenim ZVI [24].

Tako je primjenom adsorpcije procjedne vode koja sadrži $10 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Cr}^{6+}$ te visok udio organske tvari i sumpora, pomoću kompozitne PRB-e, sadržaj navedenih zagađivala je sveden na zakonski prihvatljive granice [3].

Iz toga slijedi da biougljen kao kompozitni materijal ima snažan potencijal za upotrebu za PRB za pročišćavanje od metala, organske tvari, bojila, pesticida, farmaceutika i radioaktivnih komponenti.



Slika 13. Primjena BU-ČKO kao propusne reaktivne barijere [3].

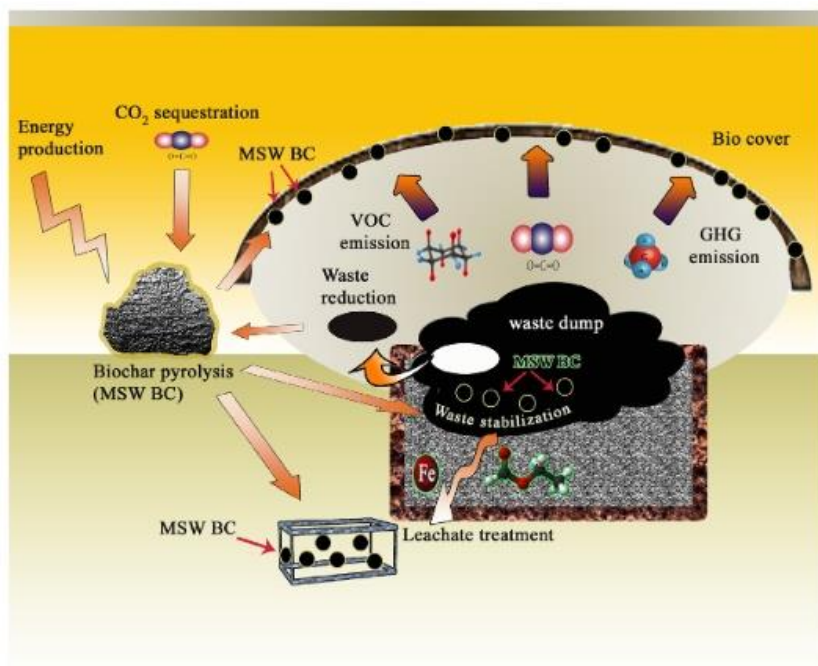
9.3.4. Sprječavanje onečišćenja zraka i tla pokrivanjem odlagališta- biopokrovi

Brojna su istraživanja opisala različite mehanizme i tehnologije za sprječavanje emisije plinova sa otvorenih deponija. Sastav plinova proizvedenih na odlagalištima se razlikuje od

atmosferskog ispuštanja kroz pokrovni materijal, zahvaljujući oksidaciji i adsorpciji. Sam pokrovni materijal sadrži nekoliko vrsta slojeva poput površinskog zaštitnog sloja, drenažni sloj, kompozitnu pregradu te sloj za sakupljanje plina. Postoji nekoliko vrsta zaštitnih tehnika poput konvencionalni (zaštitni pokrov) te biopokrov. Biopokrov je pogodan za stara i masivna odlagališta gdje sam pokrov zadržava plinove te smanjuje emisiju plinova kroz površinu. Pokazalo se da prirodno prigušivanje pokrovom ne uklanja halogenirane ugljikovodike koji se emitiraju sa odlagališta. Trenutačni tehnološki razvoj omogućuje postavljanje pokrova sustavom biopokrova, bioprozora i biofiltra koji smanjuju emisiju stakleničkih plinova. Biopokrovi minimaliziraju emisiju metana nastalog razgradnjom organske tvari na odlagalištu. Pokrov sadrži sloj za sakupljanje plinova sa protokom metana i plinova za postizanje oksidacije i fiksacije. Biopokrovi se sastoje od materijala bogatih organskim tvarima (kompost, treseta i dr.) te oni smanjuju istjecanje i optimiziraju emisije stakleničkih plinova [3].

9.4. Prednosti i nedostaci biougljena dobivenog iz čvrstog komunalnog otpada

Umanjenje učinka globalnog zagrijavanja, vezanje ugljika i smanjeno nakupljanje komunalnog otpada su prednosti pri proizvodnji BU-ČKO-a. BU-ČKO također u velikoj mjeri smanjuje učinak stakleničkih plinova što utječe na manje globalno zagrijavanje (Slika 14). Zabilježeni su i nedostaci u okolišu tijekom proizvodnje i primjene BU-ČKO-a. Mješavina komunalnog otpada pridonosi nakupljanju teških metala, pri čemu posljedično BU-ČKO može kontaminirati okoliš. Zbog poteškoća pri stabilizaciji plastičnog i elektroničkog otpada u većem obujmu, razvijaju se otrovni plinovi. Nakupljanje PAH-ova, što je neizbježna okolnost pri pripremi BU-ČKO, može biti izvor onečišćenja okoliša. Pri primjeni BU-ČKO-a preporučuje se njegovo pročišćavanje i prethodno uklanjanje teških metala [3].



Slika 14. Potencijalno povoljan utjecaj ČKO-BU na okoliš , [3].

10. TEKSTILNA VLAKNA - SIROVINA ZA PROIZVODNJU BIOUGLJEN

10.1. Tekstil i recikliranje

Do 2017. godine svjetska potrošnja vlakna iznosila je oko 105 milijuna tona, gdje su sintetička vlakna imala udio od 64,2% (poliesterska vlakna zauzimaju 80%), dok pamuk ima udio 24,1%. Kao rezultat prekomjerne potrošnje tekstila, svake se godine proizvode tone i tone tekstilnog otpada, a većina toga se odlaže na odlagališta otpada. U SAD-u se 2014. godine recikliralo tek 16,2 % tekstilnog otpada, dok je iste godine stopa recikliranja u Europi bila nešto veća te je iznosila oko 15-20%. Danas se većina tekstila reciklira na načina da se koristi kao materijal za punjenje. Drugim riječima, kako iz ekonomskog tako i ekološkog gledišta trebalo bi uzeti u obzir što bolju iskoristivost tekstilnog otpada. Sve je veći broj istraživanja i studija vezano uz tematiku konverzije tekstilnog otpada u biogorivo točnije u biougljen [27].

10.2. Proizvodnja biougljena iz tekstilnih materijala

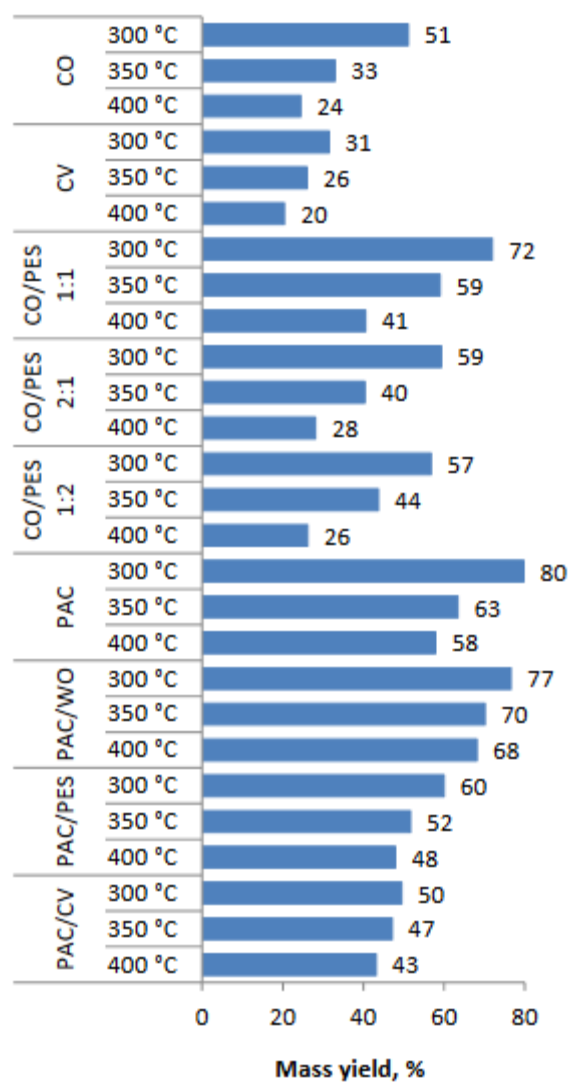
Jedna od metoda koja se koristi za pretvorbu biomase u stabilnu, energetska čvrstu tvar je proces torefakcije. Torefakcija je proces u kojem dolazi do pirolize biomase u atmosferi inertnog plina na relativno niskim temperaturama od 300 do 400 °C, 1 sat ili kraće. Proces se provodi u okomitom reaktoru i reaktoru od nehrđajućeg čelika pri različitim temperaturama u inertoj atmosferi, najčešće u struji dušika. Sustav se zagrijava do određene temperature i održava na toj temperaturi sat vremena te se postupno hladi. Tijekom procesa nastaju hlapljivi produkti razgradnje propušteni kroz sabirne tikvice i ohlađeni smjesom voda-led. Nekondenzirane hlapive tvari (plinovi) odlaze u atmosferu. Dobiveni kruti proizvodi (biougljen bogat ugljikom) se stavlja u za to predviđene spremnike za daljnju analizu. Takav produkt ima veću energiju u odnosu na sirovinu, hidrofoban karakter i veću stabilnost skladištenja [25].

10.3. Utjecaj vrste vlakna na svojstva biougljena

Biougljen se može proizvesti iz od otpadnih sintetičkih i prirodnih vlakana i njihovih mješavina. U tu svrhu koriste se različita tekstilna vlakna kao pamuk, viskoza, poliakril, poliester i njihove mješavine (vuna/poliakril, pamuk/poliester, poliakril/viskoza i dr.). Jedan

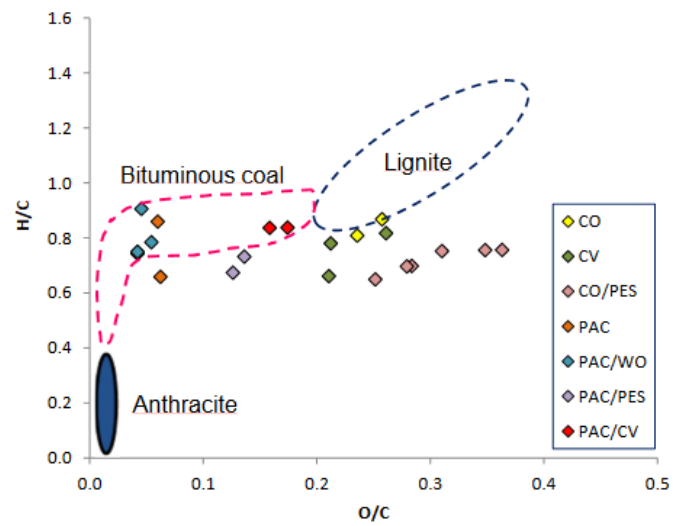
od glavnih problema pri proizvodnji biogoriva iz pamuka je kristalnost celuloze, što posljedično rezultira niskom stopom konverzije i prinosa. Upotrebom mješavine vlakana potrebno je odvojiti celulozna vlakna od sintetičkih. Tekstilni otpad dolazi u različitim oblicima kao odjeća, pređa, tkanina tj. u heterogenom obliku. Zbog toga tekstilni otpad treba pretvoriti homogenu i ugljikom bogatu sirovinu.

Glavni utjecaj na količinu i svojstva biougljena ima vrsta tekstilnog vlakna kao i sama temperatura. Poliester ima maksimalni gubitak mase na 370 °C, što je posljedica hlapljivosti komponenata kao što su voda, benzen i CO₂. Iz navedenog se može zaključiti da tekstilni otpad koji je sastavljen od poliestera nije prikladan za proizvodnju biougljena. Porastom temperature torefakcije dolazi do smanjenja prinosa mase (biougljena) kod pamuka i njegovih mješavina. Uzrok takvom smanjenju leži u razgradnji organske tvari i smanjenoj toplinskoj stabilnosti. Zaključno, kod celuloznih vlakana (pamuk i viskoza) dolazi do najvećeg smanjenja mase. Najveći prinos mase imala su akrilna vlakna te mješavina vunениh i akrilnih vlakna. Podizanje temperature na 800 °C kod akrilnih vlakna, rezultiralo je izrazito velikim prinosom mase (48%). Uzrok ovako velikom prinosu mase nastaje zbog toga što se toplinska degradacija odvija u dva stupnja: ciklizacijska dehidrogenacija i dekompozicijska karbonizacija. Dodatkom poliesterskih ili viskoznih vlakana u akrilno vlakno, smanjuje se prinos biomase, kao što je prikazano na slici 15.



Slika 15. Prinos mase kao rezultat biougljena dobivenog iz različitih tekstilnih vlakana, [25].

Promjena elementarnog sastava koja se prikazuje odnosom omjera atoma O/C na apscisi te H/C na ordinati prikazane su u tzv. Van Krevelenom dijagramu. Prethodno navedeni dijagram je pogodan za procjenu podrijetla ugljena i derivata ugljena. Iz dijagrama na slici 16. se jasno vidi da toreficirano akrilno vlakno ima slična svojstva kao i bitumenski (kameni) ugljen. Celulozna vlakna i vlakna iz mješavine pamuk/poliester imaju svojstva slična lignitu [25].



Slika16. Van Kervelenov dijagram biougljena dobivenog iz tekstilnih vlakana [25].

11. TEHNOLOGIJA BIOUGLJENA U PROČIŠĆAVANJU OTPADNIH VODA

Biougljen postaje sve važniji kao adsorbens za uklanjanje različitih onečišćujućih tvari u industrijskom i poljoprivrednom sektoru. Otpadne vode su globalni problem koja nastaju kao nusprodukt domaćih, industrijskih, poljoprivrednih aktivnosti. Biougljen ima veliki potencijal kao sirovina za pročišćavanje voda [3].

11.1. Pročišćavanje industrijskih otpadnih voda

Industrijske otpadne vode nastaju kao posljedica rudarstva, metalurške industrije, proizvodnje baterija, kemijske industrije, petrokemijske industrije, proizvodnje tekstila i kože, bojila itd. Zagađivala prisutna u industrijskim otpadnim vodama su anorganska i organskog porijekla. Biougljen pomiješan s kitozonom učinkoviti je adsorbent za adsorpciju metala iz otpadnih voda. Omjerom biougljena i kitozana utječe se na adsorpciju metala poput olova, kadmija i polumetala arsena i drugih. Biougljen, dobivan iz biljke gliricidije uspješno se koristi za uklanjanje bojila kristalno ljubičaste (CV) nakon procesa bojadisanja [17].

11.2. Pročišćavanje komunalnih otpadnih voda

Biougljen se može izravno ili uz biofiltre te druge tehnologije učinkovito koristiti u pročišćavanju komunalnih otpadnih voda, što će rezultirati regeneracijom npr. dušika i fosfora. Takav biougljen s aluminijevim oksohidroksidima (AlOOH) primjenjuje se za recikliranje i ponovnu upotrebu fosfora iz sekundarno obrađenih otpadnih voda. Adsorpcijski mehanizam fosfora se odvija elektrostatičkim privlačenjem. Tako adsorbiran fosfor na biougljenu se može koristiti kao gnojivo. Biougljen dobiven iz digestiranog mulja na 450°C ima najveći kapacitet uklanjanja amonijeva iona, zbog velike specifične površine i prisutnosti odgovarajućih funkcijskih skupina. Upravo zbog velike porozne površine, djeluje kao biofilter u pročišćavanju komunalnih otpadnih voda. Tako su KPK, TSS, TKN i TP otpadne vode smanjeni za 90%, 89%, 64%, odnosno 78%, nakon što je komunalna otpadna voda prošla kroz biofilter sastavljen od biougljena [17].

11.3. Pročišćavanje poljoprivrednih otpadnih voda

Kontaminacija voda pod utjecajem poljoprivrede postaje sve ozbiljniji problem zbog sve veće količine pesticida i metala u vodama. Pentaklorfenol i atrazin su dva najčešće korištena pesticida u poljoprivredi. Biougljen dobiven od rižine slame obrađen kiselinom je vrlo učinkovit u uklanjanju ta dva pesticida. Biougljen od soje i kukuruzne slame vrlo učinkovito uklanja atrazin zbog velikog volumena pora i pH vrijednosti. Za uklanjanje metala iz poljoprivrednih otpadnih voda koriste se adsorpcijski mehanizmi i elektrostatičke interakcije, površinsko kompleksiranje, ionska izmjena itd. Adsorpcijski kapaciteti su usko povezani s nano-materijalnim sadržajem (naknadna obrada biougljena), SSA, SFG i poroznom strukturom [17].

11.4. Pročišćavanje oborinskih voda

Otjecanje oborinskih voda značajno utječe na degradaciju prirodnih voda i zahtijeva pročišćavanje, što je posljedica povećane koncentracije metala, organskih tvari i bioloških zagađivala. Metode koje se koriste za obradu oborinskih voda su zadržavanje i biofiltracija te se one ne smatraju idealnim metodama. Biougljen impregniran aluminijem efikasno uklanja As^{5+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} i sl. Sredstvo za filtraciju na bazi biougljena učinkovito uklanja bakar i cink za čak 85% i 95%. Dodatak biougljena pri procesima s biofiltrima u obradi oborinskih voda, posebno je unaprijedilo uklanjanje toksičnih organskih zagađivala u tragovima u uspoređi s biofiltrima bez biougljena. Dolazi i do uklanjanja TOC-a, TN i TP do 60%. Pri adsorpciji NH_4^+ iona dominira kationska izmjena. Cinkov aktivni ugljen na bazi mulja, učinkovito uklanja PO_4-P i NO_3-N iz oborinskih voda, a njihovo uklanjanje se smanjuje s pH vrijednosti. Biougljen s ZVI (nul-valentno željezo), učinkovito uklanja NO_3-N . Biofiltri s prisutnim biougljenom učinkovito uklanjaju mikroorganizme (npr. *E.coli*). Modificirani biougljen iz drveta s dodatkom H_2SO_4 je može biti učinkovit pri uklanjanju *E.coli* iz oborinskih voda, pri čemu dolazi do zadržavanja i smanjuje se remobilizacija [3].

Biougljen je obećavajući i perspektivni materijal koji se koristi u obradi otpadnih voda zbog održivosti, svoje cijene i lake dostupnosti [17].

12. ZAKLJUČAK

Ovaj rad daje uvid u trenutne tehnologije proizvodnje biougljena te prikaz njegovog pozitivnog utjecaja na okoliš u cjelini. Svojstva samog biougljena usko su vezana za vrstu sirovine, tehnologiju predobrade, termičku karbonizaciju te naknadnom obradu. Biougljen i njegova primjena je poznata od davnina, što ukazuje da je njegov potencijal odavno prepoznat. Razvojem tehnologije i ekološke svijesti njegova upotreba je sve važnija. Biougljen dobiven iz različitih vrsta biomasa je vrlo pogodno i široko upotrebljivo rješenje u borbi protiv klimatski promjena, onečišćenja tla, nedostatka pitke vode i dr. Zbog svojih specifičnih svojstva, posebno sposobnosti vezanja tvari iz okoliša nalazi široku primjenu u različitom spektru ljudskih djelatnosti. U prvom redu se koristi kao poboljšivač tla zbog svoje ekološke pogodnosti te se koristi kao energent (gorivo), kao zamjena za velike količine fosilnih gnojiva i na kraju kao adsorbent za pročišćavanje otpadnih voda. Dodavanjem biougljena u tlo dolazi do pozitivnog utjecaja na emisiju stakleničkih plinova jer na sebe veže nastale plinove.

Biougljen je vrlo jeftin i učinkovit jer se može dobivati iz različitih vrsta biomase kao što je kanalizacijski mulj, čvrsti komunalni otpad, ostataka poljoprivrednih usjeva itd. Dobivanje i upotreba biougljena može poslužiti kao dobar primjer kružnog gospodarenja otpadom jer se otpadne sirovine iz kojih se dobiva biougljen ne odbacuju u okoliš i time ga ne onečišćuju već s one koriste kao izvor sirovine za proizvodnju biougljena. Tako proizveden biougljen će pak na sebe vezati štetne i neželjene komponente koje neće negativno utjecati na okoliš.

Proizvodnja biougljena postaje sve važnija grana industrije, gdje već postoje svijetli primjeri u svijetu. Gradnja takvih postrojenja, u blizini izvora biomase posljedično bi dovela do sve veće zaposlenosti te razvitka malih gospodarstva, posebice u ruralnom području jer je proizvodnju biougljen u manjim postrojenjima moguće implementirati u manja gospodarstva kao što su farme i poljoprivredna poduzeća manjih razmjera. Na taj bi se način doprinjelo postizanju ciljeva održivog razvoja.

Na temelju opisanih svojstava biougljena, može se zaključiti da je tehnologija proizvodnje biougljena predstavlja novo, isplativo, održivo i ekološki prihvatljivo rješenje za rješavanje problema onečišćenja okoliša ali i za pročišćavanje otpadnih voda.

13. LITERATURA

- [1] Blackburn, R.S.: *Sustainable textiles: Life Cycle and Environmental Impact*, Woodhead Publishing Limited, 978-1-84569-453-1, UK(2009)
- [2] Sandin, G., Peters, G.M., Environmental impact of textile reuse and recycling – A review, *Journal of Cleaner Production*, Volume **184** (2018) 353-365
- [3] Prasad, M.N.V; Shih, K.: *Environmental Materials and Waste*, Elsevier Academic Press, Janco G., C. (ed), London, 978-0-12-803837-6, UK (2016),
- [4] Stanić-Koštroman, S.; Šiljeg M.: *Čovjek i okoliš*, Synopsisd.o.o., ISBN 978-953-7968-57-1, Zagreb, 2018.
- [5] Pavunc, M. i sur.: Tekstil u kontekstu održivog razvoja, *Tekstil* **63** (5-6) (2014) 195-203
- [6] A.P.Periyasamy et al.: *Sustainable Innovations in Apparel Production*, S.S.Muthu (ed.), Textile Science and Cloting Technology, Springer Nature Singapore Pte Ltd., 2018.
- [7] https://ec.europa.eu/info/energy-climate-change-environment_hr; pristupljeno 7.9.2020.
- [8] https://ec.europa.eu/clima/policies/eu-climate-action_hr; prestupljeno 7.9.2020.
- [9] Simončić, V., Nikolić, S., *Svjetska iskustva u zbrinjavanju otpada*, Ministarstvo za zaštitu okoliša (MZO) i Zbrinjavanje gradskog otpada (ZGO), Zagreb, 1991.
- [10] Vojnović, B., *Radni materijal iz kolegija Ekologija u kožarskoj i obućarskoj industriji*, Tekstilno-tehnološki fakultet, 2019./2020.
- [11] Briški F.: *Zaštita okoliša*, Sveučilište u Zagrebu FKIT i Element d.o.o., Zagreb, ISBN 978-953-197-589-6, Zagreb, (2016).
- [12] HAOP- Hrvatska agencija za okoliš i prirodu, *Izješće o komunalnom otpadu za 2017. godinu*, 2018.
- [13] M.Yusuf, *Handbook of Textile Effluent Remediation*, 2018, Pan Stanford PublishingPte, Singapore
- [14] Vojnović, B., *Radni materijal iz kolegija Otpadne vode tekstilne industrije*, Tekstilno-tehnološki fakultet, 2019./2020.

- [15] Bisschops I.; Spanjers H.: Literature review on textil wastewater characterisation *Environmental Technology*, **24** (2003) 1399-1411
- [16] A.P.Periyasamy et al.: *Sustainable Innovations in Apparel Production*, S.S.Muthu (ed.), Textile Science and Cloting Technology, Springer Nature Singapore Pte Ltd., 2018.
- [17] Xianga ,W. et al. , Biochar technology in wastewater treatment: A critical review, *Chemosphere* **252** (2020) 1-13
- [18]https://microbewiki.kenyon.edu/index.php/File:Lignocellulose_structure.png; pristupljeno 4.9.2020.]
- [19] Kizito, S. et al, Evaluation of slow pyrolyzed wood and rice husks biochar for adsorption of ammonium nitrogen from piggery manure anaerobic digestate slurry, *Science of The Total Environment*, **505** (2015)102–112
- [20] Cui, L., et al, Biochar amendment greatly reduces rice Cd uptake in contaminated paddy soli: a two-year field experiment, *BioResources* 6(2011) (3), 2605-2618
- [21] Jin, H., et al, Biocharpyrolytically produces from munincipal solid wastes from aqueous As(V) removal: Adsorption property and its improvement with KOH activation, *Bioresurce Technology* **169** (2014) 622-629.
- [22] Agriafioti, E., Kalderis, D., Diamadopoulos, E., Arsenium and chromium removal from water using biochars derived from rice husk, organic solid waste and sawage sludge, *Journal of Environmental Menagement* **133** (2014) 309-314
- [23] Parshetti, G.K. et al, Hydrothetmal conversion of urban food waste to chars for removal of textile dye from contaminated waters, *Bioresurce Technology* **161** (2014) 310-319
- [24] Liu, Z, and Zhang, F-S, Nano-zerovalent iron contained porpus carbons developed from waste biomass for the adsorption and dechlorination of PCBs, *Bioresource Technology* 101 (2010) (7), 2562-2564
- [25] Hanoglu A., Çay A., Yanık J.,Production of biochars from textile fibres through torrefaction and their characterisation, *Energy* (2018),doi:<https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.10.123>.