

# PRELIMINARNA ANALIZA PRIMJENE BIOUGLJENA IZ MULJA S UPOV-A KAO ADSORBENSA U PROČIŠĆAVANJU OTPADNIH VODA

**doc. dr. sc. Domagoj Nakić,**  
**mag.ing.aedif.**

Sveučilište u Zagrebu,  
Građevinski fakultet  
Kranjčevićeva 2, Zagreb, Hrvatska  
[domagoj.nakic@grad.unizg.hr](mailto:domagoj.nakic@grad.unizg.hr)

**Katarina Licht, mag. ing. oecoing.**

Sveučilište u Zagrebu,  
Građevinski fakultet  
Kranjčevićeva 2, Zagreb, Hrvatska

**izv. prof. dr. sc. Dražen Vouk,**  
**dipl. ing. građ.**

Sveučilište u Zagrebu,  
Građevinski fakultet  
Kranjčevićeva 2, Zagreb, Hrvatska

**izv. prof. dr. sc. Ivan Halkijević,**  
**dipl. ing. građ.**

Sveučilište u Zagrebu,  
Građevinski fakultet  
Kranjčevićeva 2, Zagreb, Hrvatska

Biougljen dobiven pirolizom ili uplinjavanjem je porozan i jeftin materijal koji ima potencijal za primjenu kao adsorbens u pročišćavanju otpadnih voda. Ovo istraživanje proučava učinkovitost uklanjanja teških metala (kadmija (Cd) i olova (Pb)) te hranjiva u obliku amonijaka ( $\text{NH}_4^+$ ) i fosfata ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) iz sintetičkih otpadnih voda koristeći biougljen dobiven posebnim procesom uplinjavanja mulja s uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV) u pilot-postrojenju. Šaržni eksperimenti adsorpcije provedeni su kako bi se odredila adsorpcijska sposobnost biougljena u odnosu na odabrana onečišćivala. Rezultati uklanjanja  $\text{PO}_4^{3-}$  i  $\text{NH}_4^+$  pri početnoj pH-vrijednosti pripremljenih otopina pokazuju smanjenje koncentracije  $\text{PO}_4^{3-}$  za više od 20 % i koncentracije  $\text{NH}_4^+$  za 8 % unutar 24 sata, što, izraženo u apsolutnim količinama uklonjenog onečišćivala, iznosi 215 mg/L za  $\text{PO}_4^{3-}$  i 115 mg/L za  $\text{NH}_4^+$ . Kada se analizira uklanjanje  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$ , eksperimenti su provedeni pri početnoj pH-vrijednosti pripremljenih otopina (3, 1-3, 2), a zatim s prilagođenom vrijednošću pH = 7,0, što je rezultiralo značajno boljim rezultatima za uklanjanje tih kationa unutar 24 sata: više od 20 %  $\text{Cd}^{2+}$  i gotovo 50 %  $\text{Pb}^{2+}$ .

**Ključne riječi:** biougljen iz mulja s UPOV-a, uplinjavanje, adsorbens, kadmij, olovo, amonij, fosfati

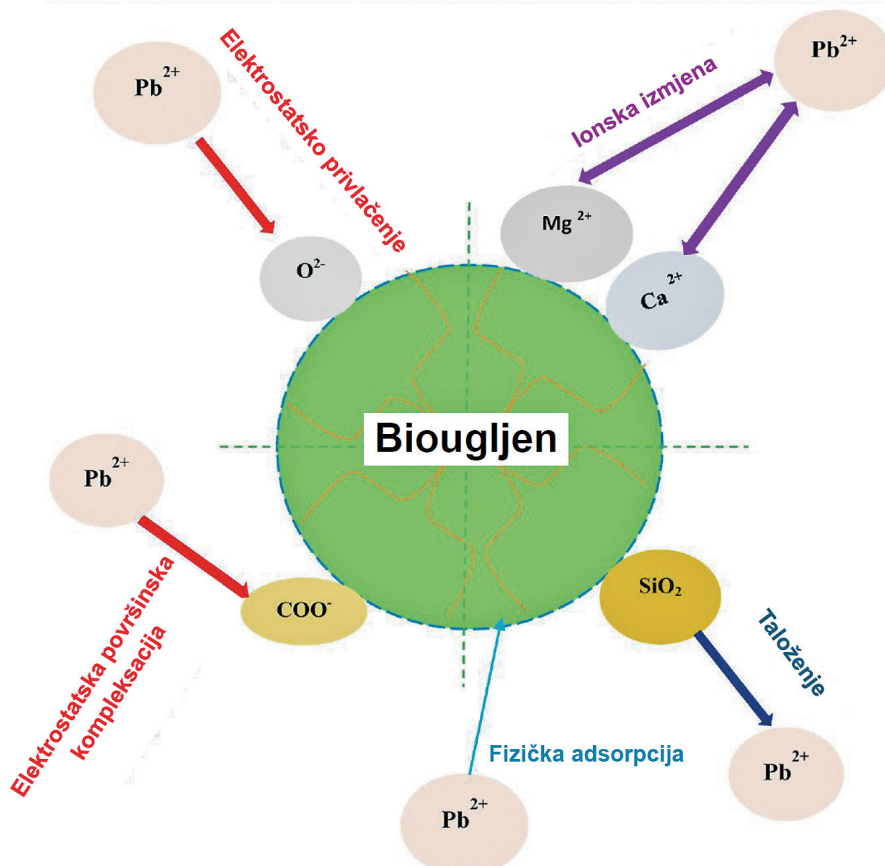
## 1. UVOD

Obrada i zbrinjavanje mulja s uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV) sve više postaju jedno od najvažnijih pitanja u ciklusu obrade otpadnih voda. Direktiva Vijeća Europe (91/271/EEC) koja se odnosi na urbanu obradu otpadnih voda navodi da bi se mulj trebao "ponovno koristiti kad god je to prikladno", uz istovremeno minimiziranje štetnih učinaka na okoliš. Procijenjena proizvodnja mulja širom svijeta iznosi oko 45 milijuna tona suhe tvari godišnje (Jellali i dr. 2021). Termička obrada (spaljivanje, piroliza, uplinjavanje, hidrotermalna karbonizacija) spada među odgovarajuća

rješenja za zbrinjavanje mulja s UPOV-a i posljednjih godina sve se češće koristi, osobito u najrazvijenijim zemljama EU-a, gdje ih čak ponekad i preferira zakonodavstvo. Proizvodnja vrijednih materijala termičkom obradom (uplinjavanje, piroliza i hidrotermalna karbonizacija) može mulj s UPOV-a iz problematičnog otpada transformirati u vrijednu sirovinu (Fan i dr. 2018). Pretvorba mulja s UPOV-a u novi materijal – biougljen donosi brojne prednosti, uključujući i ublažavanje klimatskih promjena te ekološki sigurno zbrinjavanje mulja (Singh i dr. 2020). Biougljen je porozan karbonatni materijal dobiven termokemijskom razgradnjom biomase u prisutnosti

male količine ili potpuno bez kisika. Biomasa može biti bilo koji organski otpadni materijal koji uključuje ostatke iz obrade usjeva i šuma, drvenu sječku, alge, mulj s UPOV-a, gnojiva i kruti organski komunalni otpad (Xiang i dr. 2020). Biougljen je stabilna ugljična matrica s velikom površinom i viškom funkcionalnih grupa, koje sadrže kisik, na površini (Agrafioti i dr. 2013). U posljednje vrijeme dobiva mnogo pažnje zbog potencijala za rješavanjem brojnih pitanja upravljanja okolišem zahvaljujući svojim jedinstvenim karakteristikama, poput spomenute velike površine, ali i mikroporoznosti, velikog adsorpcijskog kapaciteta te svojstva ionske izmjene. Koristi se kao katalizator, za proizvodnju energije, za poboljšanje tla, za kompostiranje i kao adsorbens (Rangabhashiyam i dr. 2022). Biougljen dobiven na niskim temperaturama prikladan je za upotrebu u poljoprivredi, dok više temperature mogu poboljšati njegovu poroznost i time povećati učinkovitost u adsorpciji različitih onečišćivala (Agrafioti i dr. 2013). U isto vrijeme količina teških metala koji se izlučuju iz uzoraka biougljena dobivenog iz mulja s UPOV-a je prilično niska, krećući se od blizu 0 do 17,96 mg/kg (suhe tvari; napominje se da su sve jedinice u radu koje se odnose na masu i koncentraciju/adsorpcijski kapacitet iskazane u odnosu na suhu tvar), što ga inicijalno čini prihvatljivim za ovu upotrebu (budući da istovremeno ne dolazi do oslobađanja drugih onečišćivala i posljedičnog onečišćenja tretirane otpadne vode, a time i prijemnih vodnih tijela). Šaržnim pokusima adsorpcije, s biougljenom kao adsorbensom, pokazalo se da je ovakav biougljen učinkovitiji u adsorpciji kationa nego aniona (Agrafioti i dr. 2013). Uplinjavanje je proces pretvorbe biomase u plinsko gorivo koristeći plinifikacijske agense. Temperatura upljinavanja je općenito viša od 800 °C (You i dr. 2017). Dakle, upljinjavanjem mulja s UPOV-a generira se plin koji se može koristiti za proizvodnju energije. Dobiveni plin i njegov sastav (uglavnom metan (CH<sub>4</sub>), ugljikov dioksid (CO<sub>2</sub>) i vodik (H<sub>2</sub>), uz moguću prisutnost ugljikovog monoksida (CO) i drugih ugljikovodika u manjim količinama) variraju ovisno o primijenjenoj temperaturi, ali i sastavu mulja. Općenito, u pirolizi mulja s UPOV-a zabilježeni su visoki udjeli H<sub>2</sub>, budući da mineralni sastojci u mulju, poput kalcijevog oksida (CaO), potiču proizvodnju sintetskog plina bogatog H<sub>2</sub> (Gopinath i dr. 2021). Pirolizom ili upljinjavanjem dobiveni biougljen je porozan i jeftin materijal koji ima potencijal za korištenje kao adsorbens, nadopunjujući tradicionalne komercijalne adsorbense na bazi aktivnog ugljena (Zhang i dr. 2019). Komercijalni procesi uglavnom rezultiraju niskom specifičnom površinom i nedovoljno razvijenom strukturom pora biougljena zbog ograničenog sadržaja ugljika u mulju (Rozada i dr. 2008), a upravo su ove karakteristike ključne za dobre adsorpcijske materijale (Yin i dr. 2019). Mnoga istraživanja su provedena s korištenjem biougljena iz različitih izvora kao adsorbensa, upravo zbog njegove velike specifične površine, porozne strukture,

obogaćenih funkcionalnih grupa na površini i mineralnih komponenti (Racek i dr. 2020). Prethodna istraživanja su pokazala sposobnosti biougljena u uklanjanju određenih teških metala, hranjiva (dušika i fosfora) i nekih drugih uobičajenih onečišćivala vode, dok je učinkovitost uklanjanja ovisila o podrijetlu biougljena, metodama predobrade, primijenjenom tipu termičke obrade (piroliza/upljinjavanje) te "postaktivaciji" (modifikaciji) biougljena. Nekoliko istraživanja je otkrilo da su aditivi (katalizatori, metali, surfaktanti, industrijski otpad i ostaci iz poljoprivrede) dodani svježem mulju s UPOV-a ili umiješani nakon karbonizacije (Leng i dr. 2015; Singh i dr. 2020) poboljšali adsorpcijska svojstva dobivenog biougljena. Pritom je cinkov klorid najčešće korišteni agens za aktivaciju u dobivanju biougljena s velikom specifičnom površinom (Singh i dr. 2020). Istraživanja je i upotreba biougljena dobivenog iz mulja s UPOV-a kao adsorbensa za uklanjanje ostalih onečišćivala iz vode, poput bojila, teških metala, lijekova i drugih novih onečišćujućih tvari (mikroonečišćivala) (Godlewska i dr. 2019; Jia i dr. 2017; Gopinath i dr. 2021; Wei i dr. 2019a, b; Chen i dr. 2019; Zhang i dr. 2018a, b, c). Dosadašnja istraživanja opsežno su proučavala uklanjanje različitih teških metala i metaloida, uključujući arsen (As), kadmij (Cd), olovo (Pb), živu (Hg), krom (Cr) i bakar (Cu), kao i mehanizme njihovog uklanjanja pomoću različitih biougljena (Xue i dr. 2019; Shen i dr. 2018; Zhang i dr. 2019; Gopinath i dr. 2021). Biougljen dobiven iz aerobnog granuliranog mulja korišten je za adsorpciju Cu<sup>2+</sup> u istraživanju Wei i dr. (2018). Gao i dr. (2019) izvjestili su o adsorptivnom uklanjanju Cd<sup>2+</sup> na biougljenu dobivenom iz kopirolize rižine slame i mulja s UPOV-a, koje je bilo veće nego u slučaju korištenja biougljena dobivenog iz samog mulja. Maksimalno uklanjanje Cd<sup>2+</sup> na biougljenu dobivenom kopirolizom uglavnom je bilo rezultat izmjene kationa i taloženja (76,1 % – 80,8 %), dok je uklanjanje na biougljenu dobivenom iz mulja s UPOV-a bilo pod dominantnim utjecajem koordinacije s π elektronima (59,2 % – 62,9 %) (Gao i dr. 2019). Biougljen dobiven kombiniranjem mulja s UPOV-a i otpada od čaja korišten je za adsorpciju Cd<sup>2+</sup> u istraživanju Fan i dr. (2018), gdje su minerali iz mulja činili oko 27,6 % – 30,8 % doprinosa uklanjanja kadmija. Slično uklanjanje Cd, Pb i Zn na biougljenu dobivenom kopirolizom pamuka i mulja s UPOV-a zabilježeno je u istraživanju Liu i dr. (2015). I drugi tipovi biomase, poput kukuruzne slame (Wang i dr. 2017) i ljuski lješnjaka (Zhao i dr. 2018), također su kopirolizirani s muljem s UPOV-a i korišteni u uklanjanju Pb<sup>2+</sup> i Cu<sup>2+</sup>. Ifthikar i dr. (2017) izvjestili su o pripremi magnetskog biougljena za uklanjanje Pb<sup>2+</sup>. Ifthikar i dr. (2018) sintetizirali su biougljen kombiniranjem karboksimetil kitosana i mulja s UPOV-a za uklanjanje Pb<sup>2+</sup> i Hg<sup>2+</sup>. Chen i dr. (2018) istražili su sintezu magnetskog biougljena dobivenog iz mulja tretiranog persulfatom i nula valentnog željeza za primjenu u adsorpciji Pb<sup>2+</sup>. Zuo i dr. (2017) izvjestili su o sintezi biougljena modificiranog CaCO<sub>3</sub>, a dobivenog iz mulja s UPOV-a, za uklanjanje



Slika 1: Shematski prikaz mehanizma uklanjanja olova biougljenom (Ifthikar i dr. 2017)

$\text{Cd}^{2+}$ . Prema Langmuirovom modelu, maksimalni kapacitet adsorpcije (MAC) bio je 6,5 mg/g, što je tri puta više od nemodificiranog biougljena. Neki istraživači primijetili su da je za poboljšano uklanjanje  $\text{Pb}^{2+}$  biougljenom, u usporedbi s aktivnim ugljenom, obično odgovorno više od jednog mehanizma (Ho i dr. 2017; Ifthikar i dr. 2017). Pritom je utvrđeno da su mehanizmi odgovorni za uklanjanje  $\text{Pb}^{2+}$  sljedeći: fizička adsorpcija, izmjena iona, elektrostatska privlačnost, elektrostatska površinska kompleksacija i kotaloženje. Fizička adsorpcija  $\text{Pb}^{2+}$  pripisuje se opsežnoj poroznoj strukturi i velikoj površini prisutnoj u biougljenu. Dodatni dokazi o fizičkoj adsorpciji  $\text{Pb}^{2+}$  dobiveni su BET i SEM analizom na iskorištenoj površini biougljena (Ifthikar i dr. 2017). Općenito, površina biougljena je negativno nabijena, što predstavlja povoljno okruženje za elektrostatsku privlačnost  $\text{Pb}^{2+}$ , uz kompatibilan atomski naboj i relativnu udaljenost između atoma. Dodatno, adsorpcija na površini biougljena poboljšava se s povećanjem broja funkcionalnih grupa koje sadrže kisik. Elektrostatski pojačana površinska kompleksacija između biougljena i  $\text{Pb}^{2+}$  moguća je zbog postojanja slobodnih karboksilnih grupa na površini. Istraživanja su također pokazala da  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  kationi prisutni na površinama biougljena dobivenog iz mulja imaju sposobnost da se međusobno ekvivalentno izmjenjuju s  $\text{Pb}^{2+}$  iz vodene faze u čvrstu fazu biougljena (Ifthikar i dr. 2017). XRD i SEM-EDX analize površine biougljena nakon adsorpcije pokazuju

prisutnost taloga, koji su nastali uslijed reakcija  $\text{Pb}^{2+}$  iz vodene faze sa silicijem unutar biougljena. Na temelju svih ovih istraživanja može se zaključiti da je visoka učinkovitost uklanjanja olova biougljenom rezultat sinergijskog učinka više reakcijskih mehanizama, kao što je prikazano na slici 1.

Adsorpcija se pokazala superiornom metodom u usporedbi s drugim tehnikama za uklanjanje fosfata iz vodene otopine u pogledu svoje fleksibilnosti i jednostavnosti primjene, osobito pri niskim koncentracijama fosfata u otpadnim vodama. Visoki troškovi pripreme i korištenja aktivnih ugljena glavni su nedostatak ove tehnologije. Međutim, u potrazi za jeftinim adsorbensima iz različitih vrsta čvrstog otpada, zaključeno je da su aktivni ugljeni dobiveni iz mulja s UPOV-a modificirani piroluzitom imali značajan pozitivan učinak na uklanjanje fosfora u usporedbi s drugim adsorbensima. Također su zabilježene izvrsne učinkovitosti adsorpcije u uklanjanju iona teških metala ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Cd}^{2+}$ ), kao i u pročišćavanju otpadnih voda opterećenih bojama (Yao i dr. 2018). Glavni cilj ovog rada je ispitati učinkovitost uklanjanja teških metala (Cd i Pb) i hranjivih tvari u obliku amonija i fosfata iz sintetičkih otpadnih voda koristeći biougljen dobiven posebnim postupkom uplinjavanja mulja s UPOV-a u eksperimentalnom uređaju koji su razvili hrvatski inovatori. Pritom je glavni cilj ovog projekta bio dobiti novo, čisto gorivo, tj. sintetski plin na bazi vodika iz

različitih vrsta otpada, uključujući mulj s UPOV-a, gdje otpadni ostatak procesa u obliku biougljena trenutno predstavlja najveći preostali izazov. Iako je ovaj materijal prethodno uspješno korišten u proizvodnji građevinskih materijala u betonskoj (Nakić i dr. 2018a; Nakić i dr. 2018b) i opekarskoj industriji (Bubalo i dr. 2023) zamjenjujući dio originalnih sirovina, pojavila se ideja o mogućoj dodatnoj primjeni dobivenog biougljena u međufazi, kao adsorbensa u pročišćavanju otpadnih voda.

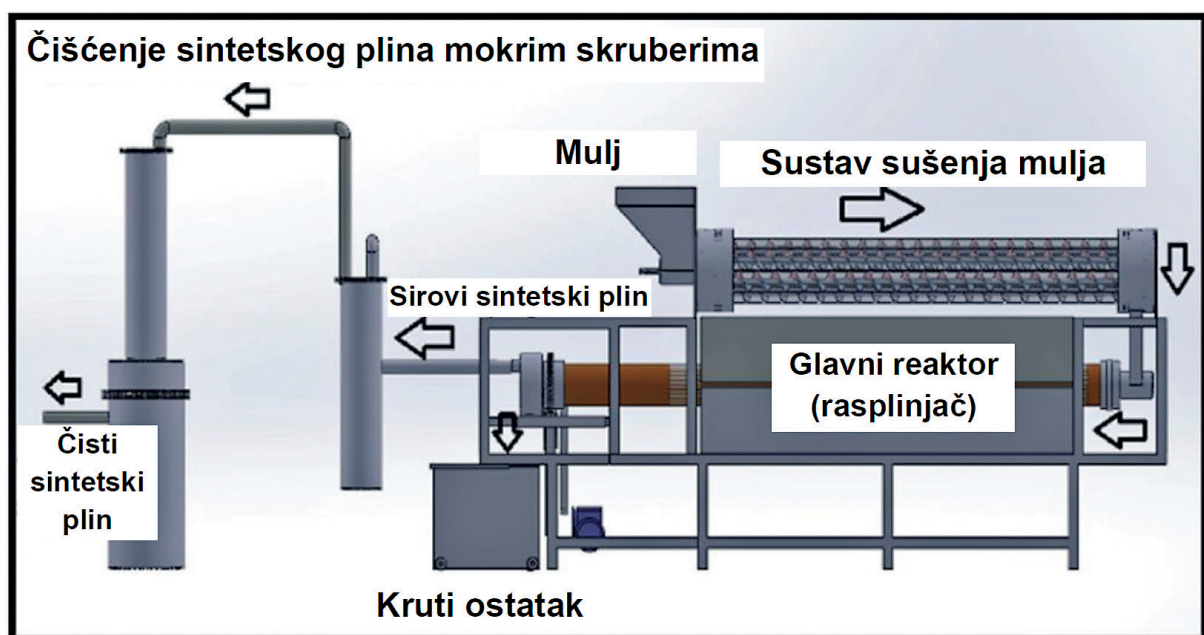
## 2. MATERIJALI I METODE

### 2.1. Materijali – postupak dobivanja biougljena iz mulja s UPOV-a

Uzorci su prikupljeni s UPOV-a Karlovac, koji radi s trećim (III.) stupnjem pročišćavanja, odnosno provodi se i uklanjanje dušika i fosfora. Stabilizirani i mehanički odvođeni uzorci mulja prikupljeni su u zatvorenim plastičnim spremnicima, pohranjeni na sobnoj temperaturi i osušeni u laboratorijskom sušioniku na 105 °C prije uplinjavanja u eksperimentalnom postrojenju. Ovo postrojenje (slika 1) razvija tvrtka specijalizirana za istraživanje, razvoj i proizvodnju postrojenja za obradu organskog otpada s ciljem proizvodnje sintetskog plina bogatog vodikom. Ova postrojenja može se kombinirati sa sustavima za predobradu otpada i naknadnu obradu sintetskog plina koji su dostupni na tržištu te krajnjem kupcu nude kao kompletan sustav za obradu otpada. Postrojenje za uplinjavanje pretvara čvrsti organski materijal u čisti sintetski plin i inertni čvrsti ostatak.

Proces uplinjavanja odvija se u reaktoru, gdje sintetski plin doseže temperaturu do 850 °C. Sintetski plin zatim prelazi u pregrijač, gdje se preostali ugljikovodici razgrađuju na temperaturama iznad 1000 °C, kako bi se dobio sintetski plin sa što većim udjelom vodika.

Nakon pregrijavanja vrući sintetski plin prolazi kroz šuplju osovinu smještenu unutar reaktora, gdje prenosi svoju toplinu na organsku sirovinu u procesu. U daljnjim procesima dobiveni sintetski plin čisti se od svih čestica i onečišćivala te hladi. Mali dio proizvedenog čistog sintetskog plina bogatog vodikom (približno 28-30 % volumena proizvedenog plina) koristi se za zagrijavanje pregrijača i reaktora. Od preostalog sintetskog plina (preostalih oko 70 % proizvedenog plina) može se proizvoditi energija ili se sintetski plin može koristiti u druge svrhe, npr. za proizvodnju čistog vodika. Proizvedeni sintetski plin sadrži oko 45-60 % čistog, održivog vodika. Može se koristiti za rad kemijskih postrojenja, transport i druge svrhe. Sintetski plin također se može koristiti za proizvodnju topline i električne energije. Nusproizvodi procesa, pepeo i ugljeni ostatak (biougljen), mogu se koristiti, primjerice, u građevinskoj industriji. Ovaj rad ističe još jednu novu mogućnost: korištenje dobivenog biougljena (ugljeni ostatak iz "ložišta") kao adsorbensa u pročišćavanju otpadnih voda. Glavne inovacije ovog postrojenja su pregrijavanje sintetskog plina u svrhu razgradnje ugljikovodika, smanjenje toplinskog opterećenja na reaktoru odvajanjem pregrijača te zagrijavanje sirovine u reaktoru putem šuplje osovine (interna povratna toplina sintetskog plina). Ova tehnologija za proizvodnju sintetskog plina iz otpada je kontrolirani proces s minimalnim emisijama ugljičnog dioksida i eliminacijom drugih štetnih plinova zbog sprječavanja ulaska kisika u proces i održavanja visokih temperatura, a može se primijeniti za sve vrste organskog otpada. Jedan od preostalih problema koji se rješava kao dio šireg istraživanja je upravljanje preostalim ostatkom – biougljenom. Ovdje je dobiveni biougljen dodatno analiziran prema niže opisanom postupku i potom korišten kao adsorbens u pročišćavanju sintetskih



Slika 2: Shematski prikaz eksperimentalnog postrojenja za uplinjavanje (Bubalo et al. 2022)

otpadnih voda.

## 2.2. Metode

### 2.2.1. Ispitivanja na biougljenu

Kemijski sastav biougljena dobivenog iz mulja s UPOV-a određen je primjenom atomske apsorpcijske spektroskopije (instrument Analyst 200, PerkinElmer, Inc., Waltham, MA, SAD). Uzorci su najprije digestirani u smjesi kiselina (aqua regia (3: 1) + fluorovodična kiselina (40 %)) u čeličnom autoklavu s teflonskim uloškom (prema standardnoj metodi EPA 3050B. Otopine su zatim odgovarajuće razrijeđene i analizirane, a rezultati su prikazani kao maseni udio oksida u uzorku.

Uzorak biougljena također je analiziran metodom energijski disperzivne rendgenske fluorescencije (EDXRF, Siemensova rendgenska cijev s molibden (Mo) anodom i Mo sekundarnom metom u ortogonalnoj geometriji). Rendgenska cijev radila je pri 45 kV i 35 mA. Uzorci su bili ozračeni u vakuumu tijekom 1000 sekundi, a spektri su snimljeni pomoću Canberra Si (Li) detektora debljine 3 mm, s aktivnom površinom od 30 mm<sup>2</sup>, debljinom Be prozora od 0,025 mm i razlučivošću od 170 eV (FWHM) pri energiji od 5,9 keV. Spektri su analizirani pomoću softvera IAEA QXAS, a koncentracije elemenata K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Pb i Th određene su izravnim usporedbama brzine sa standardnim referentnim materijalom IAEA-SL-1 (elementi u tragovima i manje zastupljeni elementi u jezerskom sedimentu) (Bubalo i sur. 2023). Ispitivanja izluživanja provedena su u skladu s normom EN 12457-2. Približno 90 g suhe tvari biougljena stavljeno je u staklenu posudu volumena 1 L, te je dodana određena količina izluživala (demineralizirane vode) kako bi se postigao željeni omjer tekućine i krutine ( $L/S = 10$ ). Staklena boca miješala se 24 sata pri brzini od 2 okretaja u minuti. Nakon miješanja, uzorak je ostavljen da se taloži  $15 \pm 5$  minuta. Eluat je potom filtriran kroz membranski filter s veličinom pora od 0,45  $\mu\text{m}$  pod vakuumom. Eluat je podijeljen u potreban broj uzoraka za kemijsku analizu. Prije analize teških metala atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (Perkin Elmer Analyst 800), filtrat je zakiseljen s 1 mL 65 % dušične kiseline na 100 mL uzorka filtrata kako bi se spriječilo neželjeno taloženje tijekom skladištenja uzoraka. Koncentracije kloridnih i fluoridnih iona u filtratima analizirane su kolorimetrijskom metodom koristeći Hach Lange DR 5000 spektrofotometar (Nakić i sur. 2017).

### 2.2.2. Eksperimenti adsorpcije

Šaržni eksperimenti adsorpcije provedeni su kako bi se odredio adsorpcijski kapacitet biougljena za amonij, fosfate, kadmij i olovo. Početne otopine svakog onečišćivala (iona) pripremljene su otapanjem odgovarajuće količine  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  i  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  u 1000 mL destilirane vode. Početni pH svake otopine izmjeren je pomoću multiparametarskog uređaja HI98194 (Hanna Instruments, Rumunjska).

Za podešavanje pH-vrijednosti korišteni su 1 M  $\text{HNO}_3$  i NaOH. Svi reagensi korišteni u eksperimentima i analizama bili su analitičke čistoće. Svi eksperimenti adsorpcije provedeni su na sobnoj temperaturi. U staklene laboratorijske boce od 250 ml dodano je 100 ml početne otopine pojedinog onečišćivala te određena količina biougljena. Za glavne eksperimente adsorpcije s fosfatima, 1 g (suhe tvari) biougljena dodan je u otopinu  $\text{PO}_4^{3-}$  koncentracije 1070 mg/L pri pH-vrijednosti 4,9. Adsorpcija amonija ispitivana je koristeći 0,5 g biougljena i otopinu  $\text{NH}_4^+$  koncentracije 1400 mg/L pri inicijalnoj pH-vrijednosti 5,6. U slučaju metalnih kationa, provedena su tri seta glavnih eksperimenata. Prvo je korišteno 0,2 g biougljena s otopinom  $\text{Pb}^{2+}$  koncentracije 1044 mg/L i otopinom  $\text{Cd}^{2+}$  koncentracije 1022 mg/L pri inicijalnoj pH-vrijednosti 3. Zatim su eksperimenti izvedeni s istim početnim koncentracijama i pH-vrijednostima, ali s 0,5 g biougljena. Zadnji set eksperimenata također je izveden s 0,5 g biougljena, ali je pH prilagođen na 7. Boce su čvrsto zatvorene i stavljene u rotacijsku tresilicu postavljenu na 45 okretaja u minuti tijekom 24 sata. 1 ml uzorka uzet je iz svake boce prije početka eksperimenta, nakon 6 sati i nakon 24 sata. Uzorci su filtrirani kroz PES filter od 45  $\mu\text{m}$ , razrijeđeni 10 puta i analizirani. Koncentracije Pb i Cd mjerene su optičkom emisijskom spektroskopijom s induktivno spregnutom plazmom (Agilent 5900, Agilent Technologies, SAD), dok su  $\text{PO}_4^{3-}$  i  $\text{NH}_4^+$  određeni pomoću fotometra Nanocolor 500 D (Macherey-Nagel, Njemačka) i odgovarajućih kivetnih testova. Svi eksperimenti provedeni su u tri ponavljanja, a prosječna vrijednost korištena je za izračun količine adsorbata koji je biougljen adsorbirao, što je konačno prikazano u rezultatima. Količina adsorbata adsorbiranog na biougljen izračunata je prema jednadžbi (1):

$$q_t = V \frac{C_0 - C_t}{m} \quad (1)$$

gdje je  $q_t$  (mg/g) količina adsorbata adsorbirana po gramu biougljena;  $C_0$  i  $C_t$  (mg/L) predstavljaju početnu i konačnu koncentraciju adsorbata u otopini;  $V$  (L) je volumen otopine; a  $m$  (g) predstavlja masu adsorbensa



Slika 3: Tijek odvijanja eksperimenata adsorpcije s prikazom dijela korištenog instrumentarija

(biougljena). Na slici 3 prikazan je dio korištenog instrumentarija tijekom odvijanja eksperimenata adsorpcije.

### 3. REZULTATI I RASPRAVA

#### 3.1. Karakteristike dobivenog biougljena

Biougljen korišten u ovom istraživanju sastoji se od raznih visokotemperaturnih alumosilikata. Kristalna struktura temelji se na kemijskom sastavu koji sadrži kalcij. Prisutnost mnogih maksimuma relativno slabog intenziteta, s velikim preklapanjem, otežava jasno određivanje manjih komponenti. Zbog izostrukturalne sličnosti pojedinih kristalnih faza, očekuje se i stvaranje čvrstih otopina s prisutnim metalnim ionima. Uzorak je karakteriziran prisutnošću kvarca,  $\text{SiO}_2$ , ali i kristobalita,  $\text{SiO}_2$ , s vidljivom količinom ilita te tragovima kalcita,  $\text{CaCO}_3$ , i kalcijevog aluminijevog fosfata. Amorfna faza nije prisutna. Rezultati ispitivanja kemijskog sastava biougljena metodom apsorpcijske spektrometrije pokazuju da je najveći udio u masi uzorka pripisan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (15,56 %),  $\text{CaO}$  (14,69 %) i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (10,57 %), dok se 49,90 % mase uzorka ne otapa, a ovaj preostali udio pripisuje se upravo masi ugljika (ugljen), kao što je prikazano u tablici 1.

Industrija ima značajan utjecaj na koncentraciju teških metala u mulju s UPOV-a, baš kao i tehnologija i stupanj obrade industrijskih otpadnih voda prije njihova ispuštanja u sustav javne odvodnje. Među potencijalno najtoksičnijim teškim metalima su arsen, olovo, živa i kadmij. Za razliku od organskih onečišćivala, teški metali nisu biorazgradivi, što pridonosi njihovom potencijalu za akumulaciju. Oni se mogu otapati i onečistiti okoliš čak i u niskim koncentracijama, što ukazuje na potrebu za sigurnim zbrinjavanjem materijala povezanih s visokim sadržajem ovih elemenata (Bubalo i sur. 2022). Za analizu sadržaja primarnih elemenata prisutnih u dobivenom biougljenu, vidi tablicu 2, s podjelom na toksične i netoksične elemente. Ovi rezultati upućuju da je sadržaj opasnih metala u korištenom biougljenu nizak, a taloženje izazvano alkalnim tvarima (posebno spojevima kalcija) i fosfatima dodatno će smanjiti

Tablica 1: Sastav dobivenog biougljena (oksidi)

Oksid	% mass
MgO	2,85
CaO	14,69
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	10,57
$\text{Na}_2\text{O}$	1,33
$\text{K}_2\text{O}$	1,71
$\text{TiO}_2$	0,44
$\text{Al}_2\text{O}_3$	15,56
$\text{SiO}_2$	3,75
<b>Ukupno oksidi</b>	<b>50,90</b>
<b>Ostatak</b>	<b>49,90</b>

Tablica 2: Sadržaj toksičnih i netoksičnih teških metala te drugih elemenata u dobivenom biougljenu

Element	Mjerna jedinica	Uzorak biougljena
Fe	% mass	4,96
Zn	mg/kg	569,6
Cu	mg/kgw	329,7
Cr	mg/kg	309,0
Sr	mg/kg	426,0
Pb	mg/kg	31,3
Ni	mg/kg	175,7
V	mg/kg	118,0
As	mg/kg	18,3
Th	mg/kg	< DL
K	% mass	1,22
Ca	% mass	18,8
Ti	mg/kg	4,921.0
Mn	mg/kg	606,0
Ga	mg/kg	7,50
Br	mg/kg	173,7
Rb	mg/kg	74,8
Y	mg/kg	57,2
Zr	mg/kg	482,0

toksičnost njihovog izluživanja, zasigurno ispod sigurnih razina (Hu i sur. 2013).

Testovi izluživanja uobičajeno se koriste za određivanje koncentracije elemenata (pretežno teških metala) koji se oslobađaju iz čvrste faze u tekuću fazu tijekom određenog vremena, a koji se zatim smatraju potencijalno opasnim i biodostupnim. U ovom istraživanju, primijenjen je test izluživanja prema EN 12457, koji se obično koristi za određivanje na koju vrstu odlagališta određeni otpad može biti poslan (tj. za klasifikaciju otpada na opasni, neopasni ili inertni), odnosno kako bi se utvrdile potencijalne opasnosti i ograničenja u primjeni dobivenog ostatka (biougljena). Tablica 3 prikazuje rezultate ispitivanja izluživanja iz korištenog biougljena, temeljem EN 12457. Usporedbom rezultata izluživanja i ukupnog sadržaja teških metala prisutnih u biougljenu, može se dobiti približna ideja o relativnoj topljivosti svakog od analiziranih teških metala u biougljenu. Sve zabilježene koncentracije izluživanja su izuzetno niske, a neke se čak ne mogu ni detektirati, što je također potvrđeno i nekim od ranijih istraživanja (Chen i sur. 2014), osim Mo, čije je izluživanje značajno. Međutim, relativne topljivosti različitih teških metala u biougljenu značajno variraju. Zn i Pb u biougljenu potvrđeni su kao izuzetno niske topljivosti, kao i As, Cd, Cu i Ni. Cr također ima mali, ali značajan stupanj topljivosti. Nasuprot tome, Mo je pokazao značajnu i visoku relativnu topljivost. Slični trendovi također su zabilježeni u prethodnim istraživanjima (Nakić i sur. 2017). Teški metali postoje,

dakle, u stabilnom obliku u biougljenu dobivenom iz mulja s UPOV-a, čime se u velikoj mjeri smanjuje rizik od onečišćenja teškim metalima tijekom korištenja tako dobivenog biougljena (Zielinska i Oleszczuk 2015).

Tablica 3: Rezultati ispitivanja izluživanja iz dobivenog biougljena prema EN 12457 [mg/kg]

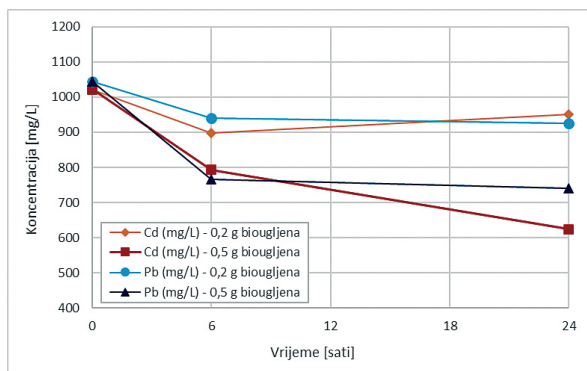
Na temelju navedenog, inicijalno se ne očekuju značajni problemi zbog oslobađanja teških metala iz biougljena prilikom njegova korištenja. Međutim, zbog zabrinutosti oko izluživanja određenih elemenata iz biougljena, potrebno je u sklopu daljnjih istraživanja detaljnije istražiti kako na topljivost i izluživanje tih elemenata utječe kada se biougljen prethodno koristi konkretno kao adsorbens.

### 3.2. Adsorpcija $\text{Cd}^{2+}$ i $\text{Pb}^{2+}$

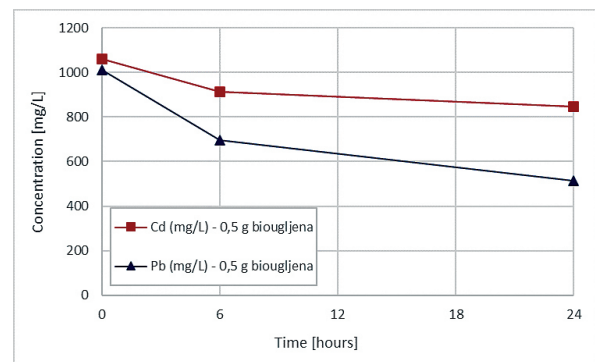
Kada je u početnoj fazi ispitivanja učinkovitost uklanjanja  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  analizirana istovremeno (u slučaju pripreme jedinstvene otopine koja je sadržavala oba onečišćivala), zabilježeno je značajno smanjenje koncentracije  $\text{Pb}^{2+}$ , dok je smanjenje koncentracije  $\text{Cd}^{2+}$  bilo zanemarivo. Slične trendove također su zapazili drugi autori. Ni i sur. (2019) izvjestili su o kompetitivnosti u uklanjanju teških metala ( $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Cd}^{2+}$ ) korištenjem biougljena dobivenog pirolizom anaerobno stabiliziranog mulja, pri čemu je zabilježen veći afinitet za  $\text{Pb}^{2+}$  u usporedbi s  $\text{Cd}^{2+}$ . Chen i sur. (2015) izvjestili su da povećana koncentracija  $\text{Ca}^{2+}$  u otopini može drastično narušiti adsorpciju  $\text{Cd}^{2+}$ . S obzirom na to da je glavni cilj ovog rada inicijalno ispitivanje mogućnosti korištenja specifičnog biougljena iz mulja s UPOV-a, dobivenog uplinjavanjem iz pilot-postrojenja, ispitivanja su nastavljena s otopinama koje sadrže samo jedno onečišćivalo (samo  $\text{Cd}^{2+}$  ili  $\text{Pb}^{2+}$ ). Stoga su u nastavku prikazani rezultati ispitivanja adsorpcije za jednokomponentne otopine (sadrže samo jedno onečišćivalo). Prilikom analize uklanjanja  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  iz jednokomponentnih otopina, eksperimenti su provedeni s početnom pH-vrijednosti (3,1-3,2) – rezultati prikazani na slici 4, a zatim s prilagođenim pH = 7 – rezultati prikazani na slici 5. Prilagodba pH otopine neutralnim uvjetima rezultirala je značajno boljim rezultatima za uklanjanje ovih metalnih kationa: uklonjeno je više od 20 %  $\text{Cd}^{2+}$  i gotovo 50 %  $\text{Pb}^{2+}$  unutar

24 sata. Navedeno je u konačnici rezultiralo izračunatim adsorpcijskim kapacitetom od 43 mg/g za  $\text{Cd}^{2+}$ , do čak 100 mg/g za  $\text{Pb}^{2+}$  pri prilagođenom pH = 7.

Također, u slučaju  $\text{Cd}^{2+}$  zabilježena je značajno bolja učinkovitost uklanjanja kada je korištena veća količina adsorbensa (biougljena) – 0,5 g naspram 0,2 g pri početnoj pH-vrijednosti. Nakon 24 sata kapacitet adsorpcije biougljena povećao se s 36 mg/g na 79 mg/g u slučaju primjene veće količine adsorbensa. Nasuprot tome, kapacitet adsorpcije za  $\text{Pb}^{2+}$  povećao se tek neznatno kada je korišteno 0,5 g adsorbensa umjesto 0,2 g: s 59 mg/g na 61 mg/g. Primjetna je i nešto brža dinamika uklanjanja  $\text{Pb}^{2+}$  unutar prvih 6 sati. Uspoređujući dobivene rezultate s literaturnim podacima, može se zaključiti da analizirani biougljen iz mulja s UPOV-a ima značajan potencijal za uklanjanje odabranih kationa teških metala iz otpadnih voda, posebno  $\text{Pb}^{2+}$ . Huang i sur. (2019) sintetizirali su aminofunkcionalizirani magnetski biougljen iz aerobnog granuliranog mulja i koristili ovaj materijal za adsorptivno uklanjanje  $\text{Pb}^{2+}$ . Maksimalni kapacitet adsorpcije bio je 127 mg/g, a opisani mehanizmi uklanjanja uključuju površinsku kompleksaciju, elektrostatsku privlačnost i taloženje. Učinkovitosti uklanjanja  $\text{Pb}^{2+}$  pomoću biougljena proizvedenog iz svježih i dehidriranih kora banana određene su na 359 mg/g, odnosno 193 mg/g (Zhou i sur. 2017). Zhang i sur. (2019) izvjestili su da je kemijska i fizička aktivacija biougljena iz mulja s UPOV-a poboljšala njegov kapacitet adsorpcije  $\text{Pb}^{2+}$  sa 7,56 mg/g, za čisti, na 57,48 mg/g, za aktivirani biougljen. Ifthikar i sur. (2017) izvjestili su o pripremi magnetskog biougljena za uklanjanje  $\text{Pb}^{2+}$  s maksimalnim kapacitetom adsorpcije od 249 mg/g u uvjetima početne koncentracije otopine 200 mg/L. Chen i sur. (2015) pokazali su da kapacitet adsorpcije biougljena iz mulja s UPOV-a s drugim (II.) stupnjem pročišćavanja, za  $\text{Cd}^{2+}$  raste s povećanjem doze adsorbensa, pri čemu je doza od 0,2 % utvrđena kao optimalna za postizanje najvećeg uklanjanja od 42,80 mg/g. Vrijednost pH identificirana je kao najvažniji faktor koji utječe na proces adsorpcije, s kapacitetom uklanjanja manjim od 20 mg/g kada je početni pH otopine 3. Mehanizam uklanjanja pripisan je površinskom taloženju i ion-razmjenskim interakcijama. Adsorptivno uklanjanje  $\text{Cd}^{2+}$  na biougljenu dobivenom



Slika 4: Učinkovitost adsorpcije na dobivenom biougljenu za uklanjanje  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  pri početnoj pH-vrijednosti (pH = 3,11 za  $\text{Cd}^{2+}$  i pH = 3,17 za  $\text{Pb}^{2+}$ )



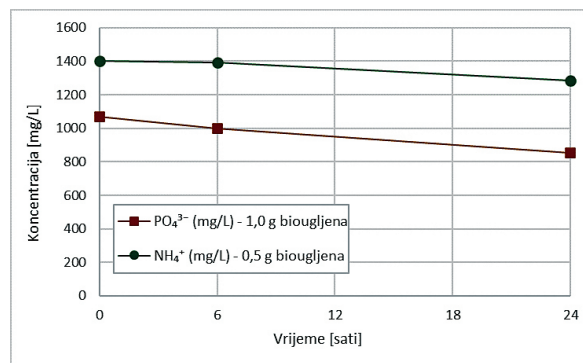
Slika 5: Učinkovitost adsorpcije na dobivenom biougljenu za uklanjanje  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  pri prilagođenoj pH-vrijednosti, pH = 7

iz kopolize slame riže i mulja s UPOV-a ispitivali su Gao i sur. (2019). Maksimalni adsorpcijski kapacitet određen je na 127,46, 105,39 i 87,62 mg/g za biougljen dobiven pri temperaturama pirolize od 700, 500 i 300 °C, redom, što je više od adsorpcijskog kapaciteta biougljena dobivenog iz samog mulja s UPOV-a (57,88, 56,12 i 52,53 mg/g dobivenih redom pri 500, 700 i 300 °C). Biougljen dobiven kombiniranjem mulja s UPOV-a s otpadom od čaja koristili su za adsorpciju  $\text{Cd}^{2+}$  Fan i sur. (2018), gdje je pokazano da minerali iz mulja osiguravaju oko 27,6–30,8 % uklanjanja  $\text{Cd}^{2+}$ . Slično o uklanjanju Cd, Pb i Zn biougljenom dobivenim iz kopolize pamuka i mulja s UPOV-a izvještavaju Liu i sur. (2015). Xiang i sur. (2020) izradili su sistematizirani pregled adsorpcijskog kapaciteta biougljena dobivenog iz različitih vrsta biomase, gdje je adsorpcijski kapacitet biougljena (čistog ili tretiranog/modificiranog) za  $\text{Pb}^{2+}$  bio u rasponu od 0,88 do 359 mg/g, dok su za  $\text{Cd}^{2+}$  objavljeni samo podaci za prethodno tretirani/modificirani biougljen u rasponu od 6,72 do 10 mg/g.

Međutim, postoje istraživanja u kojima su postignute i znatno veće učinkovitosti, ali sa znatno nižim početnim koncentracijama onečišćivala. Primjerice, Tan i sur. (2014) objavili su da učinkovitost uklanjanja  $\text{Cd}^{2+}$  (0 – 50 mg/L) može doseći čak i 100 % uz korištenje biougljena dobivenog pirolizom muljeva na 800 °C i 900 °C.

### 3.3. Adsorpcija $\text{NH}_4^+$ i $\text{PO}_4^{3-}$

Kada je u početnoj fazi ispitivanja učinkovitost uklanjanja amonija i fosfata analizirana istovremeno (u slučaju pripreme jedinstvene otopine koja je sadržavala oba onečišćivala), zabilježeno je značajno smanjenje koncentracije amonija, dok je smanjenje koncentracije fosfata bilo praktički zanemarivo, slično nekim od prethodnih istraživanja (Rangabhashiyam i sur. 2022). Ovi autori navode da prisutnost različitih iona u vodi nije značajno utjecala na adsorptivnost materijala, ali je prisutnost huminskih kiselina dovela do kompetitivnosti za aktivna mjesta na biougljenu zbog dominantnog mehanizma adsorpcije u sustavu. Kompetitivnost između amonijaka i drugih onečišćivala za adsorpciju na površinskim mjestima biougljena (funkcionalne grupe) također su zabilježili Tang i sur. (2019b), koji su pokazali da je biougljen proizveden iz digestiranih muljeva s UPOV-a obećavajući adsorbens za uklanjanje amonijaka iz komunalnih otpadnih voda. Isti zaključak izveli su Yang i sur. (2018) za fosfate. Međutim, neki autori (Regkouzas i Diamadopoulou 2019) smatraju da bi jednostavno dulje vrijeme kontakta (reakcije) moglo biti dovoljno tijekom kompetitivne adsorpcije kako bi se postigla predodređena razina uklanjanja odabranih onečišćivala. S obzirom na to da je glavni cilj ove studije inicijalno ispitivanje mogućnosti korištenja specifičnog biougljena iz mulja s UPOV-a dobivenog uplinjavanjem iz pilot-postrojenja, ispitivanje je nastavljeno s jednokomponentnim otopinama (koje sadrže samo amonij ili fosfate). Stoga su u nastavku prikazani rezultati ispitivanja adsorpcije za otopine koje sadrže samo



Slika 6: Učinkovitost adsorpcije na korištenom biougljenu za uklanjanje hranjiva pri početnoj pH-vrijednosti (pH = 4,9 za  $\text{PO}_4^{3-}$  i pH = 5,6 za  $\text{NH}_4^+$ )

jedan tip onečišćivala. Rezultati uklanjanja  $\text{PO}_4^{3-}$  i  $\text{NH}_4^+$  pri pH-vrijednosti početnih otopina (4,9 za  $\text{PO}_4^{3-}$  i 5,6 za  $\text{NH}_4^+$ ), prikazani na slici 6, jasno pokazuju smanjenje koncentracije  $\text{PO}_4^{3-}$  za više od 20 % i koncentracije  $\text{NH}_4^+$  za 8 % unutar 24 sata, što u apsolutnim količinama uklonjenog onečišćivala iznosi 215 mg/L za  $\text{PO}_4^{3-}$  i 115 mg/L za  $\text{NH}_4^+$ . Istovremeno, može se primijetiti nešto brži trend uklanjanja  $\text{PO}_4^{3-}$  u početnoj fazi ispitivanja (oko 6,5 % onečišćivala uklonjeno tijekom prvih 6 sati), za razliku od  $\text{NH}_4^+$ , čije je uklanjanje u prvih 6 sati gotovo zanemarivo (uklonjeno manje od 1 % onečišćivala). Iako su korištene različite količine adsorbensa, izračunati adsorpcijski kapacitet biougljena (prema jednadžbi 1) unutar 24 sata približno je isti za oba onečišćivala: 21,5 mg/g za  $\text{PO}_4^{3-}$  i 23 mg/g za  $\text{NH}_4^+$ .

Prethodna istraživanja potvrdila su da je adsorpcijski kapacitet modificiranog biougljena za dušik i fosfor značajno veći od onog kod neobrađenog (sirovog) biougljena, jer modificirani biougljen ima veću površinu, veću reaktivnost i više funkcionalnih skupina na površini (Xiang i sur. 2020). Primjerice, biougljen dobiven od biljaka rajčice, obogaćenih magnezijem tijekom njihovog rasta, pokazao je povećanu adsorpciju fosfata u vodenoj otopini, dosegnuvši više od 100 mg/g (Yao i sur. 2013). Biougljen modificiran željezom dobiven iz mulja s UPOV-a sintetizirali su tehnikom koprecipitacije Yang i sur. (2018), te je utvrđeno da pokazuje izvanredan adsorpcijski kapacitet u odnosu na fosfate (111,0 mg/g). Saadat i sur. (2018) sintetizirali su različite biougljene impregnacijom elemenata na bazi Fe, Cu, Al, Ca i Mg te su utvrdili da biougljen bogat magnezijem i kalcijem pokazuje visoke adsorpcijske kapacitete za fosfate, s maksimumom od 153,85 mg/g. Biougljen dobiven iz digestiranog mulja koristili su za uklanjanje  $\text{NH}_3\text{-N}$  iz otpadne vode kućanstava Tang i sur. (2019a, b), pri čemu je kapacitet uklanjanja iznosio 1,4 mg/g. Xiang i sur. (2020) pružili su sustavni pregled adsorpcijskog kapaciteta biougljena dobivenog iz različitih vrsta biomase. Adsorpcijski kapacitet biougljena (neobrađenog ili obrađenog/modificiranog) za  $\text{NH}_4^+$  bio je u rasponu od 2,08 do 47,5 mg/g, dok su za  $\text{PO}_4^{3-}$  objavljeni podaci samo za obrađeni/modificirani

biougljen u rasponu od 50 do 2000 mg/g. Yin i sur. (2019) postigli su maksimalni adsorpcijski kapacitet od 22,85 mg/g za  $\text{NH}_4^+$  i 303,49 mg/g za  $\text{PO}_4^{3-}$  kod modificiranog biougljena iz mulja s UPOV-a i ljsuki oraha. Također je važno napomenuti trend da je većina uzoraka biougljena imala niži kapacitet adsorpcije amonija u komunalnoj otpadnoj vodi nego u sintetskoj amonijevoj otopini zbog interferencije drugih spojeva u komunalnoj otpadnoj vodi (Wang i sur. 2016; Tang i sur. 2019b). Slijedom svega navedenog, može se zaključiti da biougljen iz mulja s UPOV-a korišten u ovom istraživanju ima potencijal za uklanjanje amonija i fosfata iz otpadnih voda. Korištenjem neobrađenog biougljena, dobiveni rezultati bili su u skladu s prethodnim istraživanjima, uz napomenu da su značajno veće vrijednosti adsorpcije fosfata zabilježene u literaturi postignute samo kada je korišten modificirani biougljen iz različitih izvora biomase.

### 3.4. Završne napomene i potencijal za daljnja istraživanja

Odabir optimalne doze adsorbensa nužan je za istovremeno postizanje visoke učinkovitosti uklanjanja odabranih onečišćivala i isplativosti (Ihsanullah i sur. 2022). Kako bi se procijenila isplativost adsorbensa, mogućnost buduće primjene te potencijalno obnavljanje (iskorištavanje) adsorbiranih onečišćivala, regeneracija korištenog biougljena je korak koji treba detaljno ispitati u sklopu daljnjih istraživanja. Mogućnosti realne primjene biougljena dobivenog iz mulja s UPOV-a ovise o njegovoj sposobnosti regeneracije i recikliranja, uz adsorpciju/akumulaciju različitih onečišćivala. Stvarna otpadna voda sadrži istovremeno prisutna različita onečišćivala, koja mogu imati značajan utjecaj na adsorpcijski potencijal biougljena, jer se sva ta onečišćivala potencijalno također adsorbiraju na površini biougljena. Biougljen bi se u realnoj primjeni, odnosno u slučaju obrade stvarne otpadne vode, najvjerojatnije koristio u otopini s gotovo neutralnom pH-vrijednosti. Biougljen na bazi mulja s UPOV-a pokazao je značajan potencijal kao adsorbens za uklanjanje različitih onečišćivala iz otpadnih voda. Napredak u tehnologijama omogućit će razvoj učinkovitijih i jeftinijih tehnika za sintezu biougljena u realnoj veličini, uz veću kontrolu nad željenim karakteristikama. S većim fokusom na stvarne primjene, buduća istraživanja u ovom smjeru mogla bi dovesti do ekonomičnijih i održivijih tehnologija za obradu otpadnih voda (Ihsanullah i sur. 2022). Pritom se napominje da je ovo istraživanje bazirano na inicijalno provedenim ispitivanjima, uz vrlo ograničene resurse i broj dostupnih testova. Stoga i postoje određene neusklađenosti između analiza za različite vrste onečišćivala (primjerice masa korištenog biougljena u ispitivanju adsorpcije). Stoga su rezultati na kraju i izraženi u mg uklonjenog onečišćivala po g korištenog biougljena, kako bi bili barem djelomično međusobno usporedivi. Nastavak istraživanja svakako

se planira provesti s većim brojem dostupnih testova, uključivanjem dizajna eksperimenata te analiziranjem kinetike procesa i izradom izoterma adsorpcije kako bi se provjerilo postizanje adsorpcijske ravnoteže, a sve s ciljem potencijalne prijave novog znanstvenog projekta. Dodatna istraživanja svakako je potrebno provesti i s različitim vrstama sirove otpadne vode kako bi se identificiralo eventualna ograničenja u potencijalnoj primjeni, ali i usmjerilo daljnja istraživanja k onim tipovima otpadne vode (prvenstveno iz različitih industrijskih postrojenja) za koje se utvrde najveće učinkovitosti i potencijal za primjenu u praksi. Uzimajući u obzir rezultate prethodnih istraživanja (Bubalo i sur. 2022; Nakić i sur. 2018a), koja su dokazala mogućnost primjene biougljena iz mulja s UPOV-a (ili pepela iz mulja s UPOV-a) u građevinskim materijalima, ideja višestruke uporabe ovog nusproizvoda, najprije kao adsorbensa, a zatim kao zamjene za dio izvornih sirovina u proizvodnji građevinskih materijala, čini se ostvarivom, uz istovremeno višestruko postizanje ciljeva kružnog gospodarstva.

## 4. ZAKLJUČAK

Biougljen dobiven uplinjavanjem mulja s UPOV-a korišten u ovom istraživanju ima značajan potencijal za primjenu kao učinkovit i jeftin adsorbens u pročišćavanju otpadnih voda. Ovakav biougljen i opisana primjena podržavaju ciljeve korištenja otpadnih materijala direktno potičući kružno gospodarstvo. Termokemijska konverzija mulja s UPOV-a u biougljen rješava dva glavna izazova: smanjenje troškova zbrinjavanja mulja i mogućnost korištenja dobivenog nusproizvoda kao korisnog materijala, u ovom slučaju za uklanjanje raznih onečišćivala iz otpadnih voda. Rezultati uklanjanja  $\text{PO}_4^{3-}$  i  $\text{NH}_4^+$  pri pH-vrijednosti početnih otopina pokazuju smanjenje koncentracije  $\text{PO}_4^{3-}$  za više od 20 % i koncentracije  $\text{NH}_4^+$  za 8 % unutar 24 sata, što ne djeluje značajno, ali uzimajući u obzir ekstremne početne koncentracije sintetskih otopina, izraženo u apsolutnim količinama uklonjenog onečišćivala iznosi 215 mg/L za  $\text{PO}_4^{3-}$  i 115 mg/L za  $\text{NH}_4^+$ . Kod analiza uklanjanja  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$ , bolji rezultati postignuti su pri prilagođenoj pH-vrijednosti (pH = 7), pri čemu je uklonjeno više od 20 %  $\text{Cd}^{2+}$  i gotovo 50 %  $\text{Pb}^{2+}$  unutar 24 sata. U ovom području neosporno su potrebna daljnja, detaljnija istraživanja s ciljem definiranja mehanizama koji utječu na uklanjanje različitih onečišćivala, kao i određivanja maksimalnih kapaciteta biougljena iz mulja s UPOV-a za njihovu adsorpciju te istraživanja mogućnosti i ograničenja primjene ovog biougljena u više ciklusa. Također se planira istražiti moguće izluživanje drugih onečišćivala iz samog biougljena tijekom kontakta s otpadnim vodama (prvenstveno teških metala), iako se inicijalno ne očekuje da bi ono moglo biti značajnog intenziteta i ograničiti potencijalnu primjenu. Također je potrebno provesti ispitivanja sa sirovom otpadnom vodom kako bi se definirali međusobni utjecaji različitih onečišćivala na konačne rezultate, posebno

u slučaju moguće međusobne kompetencije različitih onečišćivala. Konačno, planira se ispitati prikladnost višestruko iskorištenog biougljena iz mulja s UPOV-a, po dostizanju njegova punog adsorpcijskog kapaciteta, za daljnju upotrebu, primjerice u industriji građevinskih materijala, i to s tehničkog i zdravstveno-ekološkog stajališta.

## ZAHVALA

Ovaj je rad financirala Hrvatska zaklada za znanost u okviru projekta IP-2019-04-1169 – Zbrinjavanje pročišćenih zauljenih otpadnih voda i mulja s UPOV-a u opekarskoj industriji – proizvodnja novog opekarskog proizvoda u okviru kružne ekonomije.

Agrafioti, E.; Bouras, G.; Kalderis, D.; Diamadopoulos, E. 2013. Biochar production by sewage sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 101: 72–78. ■

## LITERATURA

Agrafioti, E.; Bouras, G.; Kalderis, D.; Diamadopoulos, E. 2013. Biochar production by sewage sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 101: 72–78.

Bubalo, A.; Vouk, D.; Maljković, D.; Bolanča, T. 2022. Gasification of Sewage Sludge in a Rotary Kiln Reactor – A Case Study with Incorporation of Sewage Sludge Ash in Brick Production. *Chem. Biochem. Eng. Q.* 36 (1): 77–87.

Bubalo, A.; Vouk, D.; Ćurković, L.; Rogošić, M.; Nakić, D.; Cheeseman, C. 2023. Influence of combustion temperature on the performance of sewage sludge ash as a supplementary material in manufacturing bricks. *Construction and Building Materials*. 404: 133126.

Chen, T.; Zhang, Y.; Wang, H.; Lu, W.; Zhou, Z.; Zhang, Y.; Ren, L. 2014. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. *Bioresour. Technol.* 164: 47–54.

Chen, T.; Zhou, Z.; Han, R.; Meng, R.; Wang, H.; Lu, W. 2015. Adsorption of cadmium by biochar derived from municipal sewage sludge: Impact factors and adsorption mechanism. *Chemosphere*. 134: 286–293.

Chen, Y. di; Ho, S. H.; Wang, D.; Wei, Z. su; Chang, J. S.; Ren, N. qi 2018. Lead removal by a magnetic biochar derived from persulfate-ZVI treated sludge together with one-pot pyrolysis. *Bioresour. Technol.* 247: 463–470.

Chen, S.; Qin, C.; Wang, T.; Chen, F.; Li, X.; Hou, H.; Zhou, M. 2019. Study on the adsorption of dyestuffs with different properties by sludge-rice husk biochar: adsorption capacity, isotherm, kinetic, thermodynamics and mechanism. *J. Mol. Liq.* 285: 62–74.

Fan, S.; Li, H.; Wang, Y.; Wang, Z.; Tang, Jie; Tang, Jun; Li, X. 2018. Cadmium removal from aqueous solution by biochar obtained by co-pyrolysis of sewage sludge with tea waste. *Res. Chem. Intermed.* 44: 135–154.

Gao, L. Y.; Deng, J. H.; Huang, G. F.; Li, K.; Cai, K. Z.; Liu, Y.; Huang, F. 2019. Relative distribution of Cd<sup>2+</sup> adsorption mechanisms on biochars derived from rice straw and sewage sludge. *Bioresour. Technol.* 272: 114–122.

Godlewska, P.; Siatecka, A.; Kończak, M.; Oleszczuk, P. 2019. Adsorption capacity of phenanthrene and pyrene to engineered carbon-based adsorbents produced from sewage sludge or sewage sludge-biomass mixture

in various gaseous conditions. *Bioresour. Technol.* 280: 421–429.

Gopinath, A.; Divyapriya, G.; Srivastava, V.; Laiju, A. R.; Nidheesh, P. V.; Suresh Kumar, M. 2021. Conversion of sewage sludge into biochar: A potential resource in water and wastewater treatment. *Environmental Research*. 194: 110656.

Ho, S. H.; Chen, Y. di; Yang, Z. kai; Nagarajan, D.; Chang, J. S.; Ren, N. qi. 2017. High efficiency removal of lead from wastewater by biochar derived from anaerobic digestion sludge. *Bioresour. Technol.* 246: 142–149.

Hu, H. Y.; Liu, H.; Shen, W. Q.; Luo, G. Q.; Li, A. J.; Lu, Z. L.; Yao, H. 2013. Comparison of CaO's effect on the fate of heavy metals during thermal treatment of two typical types of MSWI fly ashes in China. *Chemosphere*. 93 (4): 590–596.

Huang, X.; Wei, D.; Zhang, X.; Fan, D.; Sun, X.; Du, B.; Wei, Q. 2019. Synthesis of amino-functionalized magnetic aerobic granular sludge-biochar for Pb(II) removal: Adsorption performance and mechanism studies. *Science of The Total Environment*. 685: 681–689.

Ifthikar, J.; Wang, T.; Khan, A.; Jawad, A.; Sun, T.; Jiao, X.; Chen, Z.; Wang, J.; Wang, Q.; Wang, H.; Jawad, A. 2017. Highly efficient lead distribution by magnetic sewage sludge biochar: sorption mechanisms and bench applications. *Bioresour. Technol.* 238: 399–406.

Ifthikar, J.; Jiao, X.; Ngambia, A.; Wang, T.; Khan, A.; Jawad, A.; Xue, Q.; Liu, L.; Chen, Z. 2018. Facile one-pot synthesis of sustainable carboxymethyl chitosan – sewage sludge biochar for effective heavy metal chelation and regeneration. *Bioresour. Technol.* 262: 22–31.

Ihsanullah, I.; Khan, M. T.; Zubair, M.; Bilal, M.; Sajid, M. 2022. Removal of pharmaceuticals from water using sewage sludge-derived biochar: A review. *Chemosphere*. 289: 133196.

Jellali, S.; Khiari, B.; Usman, M.; Hamdi, H.; Charabi, Y.; Jeguirim, M. 2021. Sludge derived biochars: a review on the influence of synthesis conditions on pollutants removal efficiency from wastewaters. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 144: 111068.

Jia, W.; Liao, Z.; Ifthikar, J.; Shi, L.; Chen, Z. 2017. One-step preparation and application of magnetic sludge-derived biochar on acid orange 7 removal via both adsorption and persulfate based oxidation. *RSC Adv.* 7

(30): 18696–18706.

Leng, L.; Yuan, X.; Huang, H.; Shao, J.; Wang, H.; Chen, X.; Zeng, G. 2015. Bio-char derived from sewage sludge by liquefaction: Characterization and application for dye adsorption. *Applied Surface Science*. 346: 223–231.

Liu, H. Q.; Xu, X.; Wu, Z. H.; Wei, G. X.; Sun, L. 2015. Removal of heavy metals from aqueous solution using biochar derived from biomass and sewage sludge. *Appl. Mech. Mater.* 768: 89–95.

Nakić, D.; Vouk, D.; Donatello, S.; Anić Vučinić, A. 2017. Environmental impact of sewage sludge ash assessed through leaching. *Engineering Review*. 37 (2): 222–234.

Nakić, D.; Vouk, D.; Štirmer, N.; Serdar, M. 2018a. Management of sewage sludge – new possibilities involving partial cement replacement. *Civil Engineer*. 70 (4): 277–286.

Nakić, D.; Vouk, D.; Serdar, M.; Cheeseman, C. R. 2018b. Use of MID-MIX® treated sewage sludge in cement mortars and concrete. *European J. of Environ. and Civil Eng.* 24 (10): 1483–1498.

Ni, B. J.; Huang, Q. S.; Wang, C.; Ni, T. Y.; Sun, J.; Wei, W. 2019. Competitive adsorption of heavy metals in aqueous solution onto biochar derived from anaerobically digested sludge. *Chemosphere*. 219: 351–357.

Racek, J.; Sevcik, J.; Chorazy, T.; Kucerik, J.; Hlavinec, P. 2020. Biochar – Recovery Material from Pyrolysis of Sewage Sludge: A Review. *Waste and Biomass Valorization*. 11: 3677–3709.

Regkouzas, P.; Diamadopoulos, E. 2019. Adsorption of selected organic micro-pollutants on sewage sludge biochar. *Chemosphere*. 224: 840–851.

Rangabhashiyam, S.; dos Santos Lins, P. V.; de Magalhães Oliveira, L. M. T.; Sepulveda, P.; Ighalo, J. O.; Rajapaksha, A. U.; Meili, L. 2022. Sewage sludge-derived biochar for the adsorptive removal of wastewater pollutants: A critical review. *Environmental Pollution*. 293: 118581.

Rozada, F.; Otero, M.; Moran, A.; Garcia, A. I. 2008. Adsorption of heavy metals onto sewage sludge-derived materials. *Bioresource Technology*. 99 (14): 6322–6338.

Saadat, S.; Raei, E.; Talebbeydokhti, N. 2018. Enhanced removal of phosphate from aqueous solutions using a modified sludge derived biochar: comparative study of various modifying cations and RSM based optimization of pyrolysis parameters. *J. Environ. Manag.* 225: 75–83.

Shen, T.; Tang, Y.; Lu, X. Y.; Meng, Z. 2018. Mechanisms of copper stabilization by mineral constituents in sewage sludge biochar. *J. Clean. Prod.* 193: 185–193.

Singh, S.; Kumar, V.; Singh Dhanjal, D.; Datta, S.; Bhatia, D.; Dhiman, J.; Samuel, J.; Prasad, R.; Singh, J. 2020. A sustainable paradigm of sewage sludge biochar: Valorization, opportunities, challenges and future prospects. *Journal of Cleaner Production*. 269: 1–16.

Tan, C.; Zhang, Y.; Wang, H.; Lu, W.; Zhou, Z.; Zhang, Y.; Ren, L. 2014. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance

of biochar derived from municipal sewage sludge. *Bioresour. Technol.* 164 (7): 47–54.

Tang, S.; Shao, N.; Zheng, C.; Yan, F.; Zhang, Z. 2019a. Amino-functionalized sewage sludge-derived biochar as sustainable efficient adsorbent for Cu(II) removal. *Waste Manag.* 90: 17–28.

Tang, Y.; Alam, M. S.; Konhauser, K. O.; Alessi, D. S.; Xu, S.; Tian, W. J.; Liu, Y. 2019b. Influence of pyrolysis temperature on production of digested sludge biochar and its application for ammonium removal from municipal wastewater. *J. Clean. Prod.* 209: 927–936.

Wang, Y. M.; Tian, W. J.; Wu, C. L.; Bai, J.; Zhao, Y. G. 2016. Synthesis of coal cinder balls and its application for COD<sub>Cr</sub> and ammonia nitrogen removal from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*. 57 (46): 21781–21793.

Wang, S.; Guo, W.; Gao, F.; Yang, R. 2017. Characterization and Pb(II) removal potential of corn straw- and municipal sludge-derived biochars. *R. Soc. Open Sci.* 4: 1–11.

Wei, D.; Ngo, H. H.; Guo, W.; Xu, W.; Du, B.; Khan, M. S.; Wei, Q. 2018. Biosorption performance evaluation of heavy metal onto aerobic granular sludge-derived biochar in the presence of effluent organic matter via batch and fluorescence approaches. *Bioresour. Technol.* 249: 410–416.

Wei, J.; Liu, Y.; Li, J.; Zhu, Y.; Yu, H.; Peng, Y. 2019a. Adsorption and co-adsorption of tetracycline and doxycycline by one-step synthesized iron loaded sludge biochar. *Chemosphere*. 236: 124254.

Wei, S.; Zhu, M.; Fan, X.; Song, J.; Peng, P.; Li, K.; Jia, W.; Song, H. 2019b. Influence of pyrolysis temperature and feedstock on carbon fractions of biochar produced from pyrolysis of rice straw, pine wood, pig manure and sewage sludge. *Chemosphere*. 218: 624–631.

Xiang, W.; Zhang, X.; Chen, J.; Zou, W.; He, F.; Hu, X.; Tsang, D. C. W.; Ok, Y. S.; Gao, B. 2020. Biochar technology in wastewater treatment: A critical review. *Chemosphere*. 252: 126539.

Xue, Y.; Wang, C.; Hu, Z.; Zhou, Y.; Xiao, Y.; Wang, T. 2019. Pyrolysis of sewage sludge by electromagnetic induction: biochar properties and application in adsorption removal of Pb(II), Cd(II) from aqueous solution. *Waste Manag.* 89: 48–56.

Yang, Q.; Wang, X.; Luo, W.; Sun, J.; Xu, Q.; Chen, F.; Zhao, J.; Wang, S.; Yao, F.; Wang, D.; Li, X.; Zeng, G. 2018. Effectiveness and Mechanisms of Phosphate Adsorption on Iron-Modified Biochars Derived from Waste Activated Sludge. *Bioresource Technology*. 247: 537–544.

Yao, Y.; Gao, B.; Chen, J. J.; Zhang, M.; Inyang, M.; Li, Y. C.; Alva, A.; Yang, L. Y. 2013. Engineered carbon (biochar) prepared by direct pyrolysis of Mg-accumulated tomato tissues: characterization and phosphate removal potential. *Bioresour. Technol.* 138: 8–13.

Yao, S.; Wang, M.; Liu, J.; Tang, S.; Chen, H.; Guo, T.; Yang, G.; Chen, Y. 2018. Removal of phosphate from aqueous solution by sewage sludge-based activated carbon loaded with pyrolusite. *Journal of Water Reuse and*

Desalination. 8 (2): 192–201.

Yin, Q.; Liu, M.; Ren, H. 2019. Biochar produced from the co-pyrolysis of sewage sludge and walnut shell for ammonium and phosphate adsorption from water. *Journal of Environmental Management*. 249: 109410.

You, S.; Ok, Y. S.; Chen, S. S.; Tsang, D. C. W.; Kwon, E. E.; Lee, J.; Wang, C. H. 2017. A critical review on sustainable biochar system through gasification: energy and environmental applications. *Bioresour. Technol.* 246: 242–253.

Zhang, C.; Liu, L.; Zhao, M.; Rong, H.; Xu, Y. 2018a. The environmental characteristics and applications of biochar. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25: 21525–21534.

Zhang, H.; Xue, G.; Chen, H.; Li, X. 2018b. Magnetic biochar catalyst derived from biological sludge and ferric sludge using hydrothermal carbonization: preparation, characterization and its circulation in Fenton process for dyeing wastewater treatment. *Chemosphere*. 191: 64–71.

Zhang, J.; Tian, Y.; Yin, L.; Zhang, Jie; Drewes, J. E. 2018c. Insight into the effects of biochar as adsorbent and microwave receptor from one-step microwave pyrolysis of sewage sludge. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25: 18424–

18433.

Zhang, J.; Shao, J.; Jin, Q.; Li, Z.; Zhang, X.; Chen, Y.; Zhang, S.; Chen, H. 2019. Sludge-based biochar activation to enhance Pb(II) adsorption. *Fuel*. 252: 101–108.

Zhao, B.; Xu, X.; Zeng, F.; Li, H.; Chen, X. 2018. The hierarchical porous structure biochar assessments produced by co-pyrolysis of municipal sewage sludge and hazelnut shell and Cu(II) adsorption kinetics. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25: 19423–19435.

Zhou, N.; Chen, H.; Xi, J.; Yao, D.; Zhou, Z.; Tian, Y.; Lu, X. 2017. Biochars with excellent Pb(II) adsorption property produced from fresh and dehydrated banana peels via hydrothermal carbonization. *Bioresour. Technol.* 232: 204–210.

Zielinska, A.; Oleszczuk, P.; Charmas, B.; Skubiszewska-Zieba, J.; Pasieczna-Patkowska, S. 2015. Effect of sewage sludge properties on the biochar characteristic. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 112: 201–213.

Zuo, W. Q.; Chen, C.; Cui, H. J.; Fu, M. L. 2017. Enhanced removal of Cd(II) from aqueous solution using CaCO<sub>3</sub> nanoparticle modified sewage sludge biochar. *RSC Adv.* 7: 16238–6243.

## PRELIMINARY ANALYSIS OF THE USE OF SEWAGE SLUDGE BIOCHAR AS ADSORBENT USED IN WASTEWATER TREATMENT

**Abstract:** The derived pyrolysis or gasification biochar products are porous, inexpensive and have a potential to be used as an adsorbent for wastewater treatment. This study examines the effectiveness of removing heavy metals (cadmium (Cd) and lead (Pb)) and nutrients in the form of ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) and phosphate (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) from synthetic wastewater using biochar obtained by a special process of gasification of sewage sludge in a pilot plant. Batch adsorption experiments were carried out to determine the adsorption capacity of biochar for selected pollutants. The results of PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> removal at the pH of the initial solutions, show a reduction of PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> concentration by over 20% and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> concentration by 8% within 24 hours, which, expressed in absolute quantities of the removed pollutant, was 215 mg/L for PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, and 115 mg/L for NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. When analyzing the removal of Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup>, experiments were performed at the initial pH (3.1-3.2), and then with an adjusted value of pH=7, which resulted in significantly better results for the removal of these cations within 24 h: over 20% of Cd<sup>2+</sup> and almost 50% of Pb<sup>2+</sup>.

**Key words:** sewage sludge biochar, gasification, adsorbent, cadmium, lead, ammonium, phosphate

## VORLÄUFIGE ANALYSE DER VERWENDUNG VON PFLANZENKOHLE AUS SCHLAMM AUS ABWASSERBEHANDLUNGSANLAGEN ALS ADSORPTIONSMITTEL BEI DER ABWASSERREINIGUNG

**Zusammenfassung:** Durch Pyrolyse oder Vergasung gewonnene Pflanzenkohle ist ein poröses und kostengünstiges Material, das möglicherweise als Adsorptionsmittel in der Abwasserbehandlung eingesetzt werden kann. Diese Untersuchung befasst sich mit der Effizienz der Entfernung von Schwermetallen (Cadmium (Cd) und Blei (Pb)) und Nährstoffen in Form von Ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) und Phosphat (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) aus synthetischem Abwasser unter Verwendung von Pflanzenkohle, die durch ein spezielles Verfahren der Vergasung von Schlamm aus Abwasserbehandlungsanlagen in einer Pilotanlage gewonnen wird. Es wurden Batch-Adsorptionsversuche durchgeführt, um die Adsorptionsfähigkeit von Pflanzenkohle in Bezug auf ausgewählte Schadstoffe zu bestimmen. Die Ergebnisse der Entfernung von PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> und NH<sub>4</sub><sup>+</sup> beim anfänglichen pH-Wert der vorbereiteten Lösungen zeigen eine Abnahme der Konzentration von PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> um mehr als 20 % und der Konzentration von NH<sub>4</sub><sup>+</sup> um 8 % innerhalb von 24 Stunden, was, in absoluten entfernten Schadstoffmengen ausgedrückt, 215 mg/L für PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> und 115 mg/L für NH<sub>4</sub><sup>+</sup> beträgt. Bei der Analyse der Entfernung von Cd<sup>2+</sup> und Pb<sup>2+</sup> wurden die Versuche erstens mit anfänglichem pH-Wert der vorbereiteten Lösungen (3, 1-3, 2) und dann mit einem angepassten Wert von pH = 7,0 durchgeführt, was zu deutlich besseren Ergebnissen bezüglich der Entfernung dieser Kationen (mehr als 20 % Cd<sup>2+</sup> und fast 50 % Pb<sup>2+</sup>) innerhalb von 24 Stunden führte.

**Schlüsselwörter:** Pflanzenkohle aus Schlamm aus Abwasserbehandlungsanlagen, Vergasung, Adsorptionsmittel, Cadmium, Blei, Ammonium, Phosphate