

# Lebdeći pepeo iz biomase kao potencijalni sorbens - procjena utjecaja na okoliš, modificiranje i primjena

---

Jukić, Mirela

Doctoral thesis / Disertacija

2017

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:521009>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-06-28**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Mirela Jukić

**LEBDEĆI PEPEO IZ BIOMASE KAO POTENCIJALNI  
SORBENS – PROCJENA UTJECAJA NA OKOLIŠ,  
MODIFICIRANJE I PRIMJENA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2017



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Mirela Jukić

**LEBDEĆI PEPEO IZ BIOMASE KAO POTENCIJALNI  
SORBENS – PROCJENA UTJECAJA NA OKOLIŠ,  
MODIFICIRANJE I PRIMJENA**

DOKTORSKI RAD

Mentorica: prof.dr.sc. Lidija Ćurković

Zagreb, 2017



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Mirela Jukić

**FLY ASH FROM BIOMASS AS A POTENTIAL  
SORBENT – ENVIRONMENTAL IMPACT  
ASSESSMENT, MODIFICATION AND APPLICATION**

DOCTORAL THESIS

Supervisor: Lidija Čurković, Ph.D., Full Professor

Zagreb, 2017

**Bibliografski podaci:**

**UDK:** 662.65:544.72:502.13(043.3)

**Znanstveno područje:** tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** interdisciplinarne tehničke znanosti

**Znanstvena grana:** inženjerstvo okoliša

**Institucije:** Nastavni zavod za javno zdravstvo „Dr. Andrija Štampar“; Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu; Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu

**Voditelj rada:** prof. dr. sc. Lidija Ćurković, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu

**Broj stranica:** 159

**Broj slika:** 50

**Broj tablica:** 43

**Broj priloga:** 0

**Broj literaturnih referenci:** 154

**Datum obrane:** 12.12.2017.

**Sastav povjerenstva za obranu:**

1. Prof. dr. sc. Juraj Šipušić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
2. Izv. prof. dr. sc. Dragana Mutavdžić Pavlović, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
3. Prof. dr. sc. Mirela Rožić, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu

**Rad je pohranjen u:**

1. Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb;
2. Knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 20;
3. Knjižnici Sveučilišta u Rijeci, Dolac 1;
4. Knjižnici Sveučilišta u Splitu, Livanjska 5 i
5. Knjižnici Sveučilišta u Osijeku, Europska avenija 24.

Tema rada pod naslovom:

**„Lebdeći pepeo iz biomase kao potencijalni sorbens – procjena utjecaja na okoliš,  
modificiranje i primjena“**

prihvaćena je na sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, održanoj dana 29. veljače 2016. te odobrena na sjednici Senata Sveučilišta u Zagrebu 19. travnja 2016.

*Najiskrenije zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Lidiji Ćurković na nesebičnoj pomoći, mnogobrojnim savjetima, razumijevanju, prijateljstvu i ohrabrenju tijekom izrade ove disertacije.*

*Zahvaljujem se svim kolegama iz Službe za zaštitu okoliša i zdravstvenu ekologiju Nastavnog zavoda za javno zdravstvo „dr. Andrija Štampar“ koji su na bilo koji način pomogli u izradi ovog rada, a posebno dragim kolegama iz Laboratorija za tlo i otpad.*

*Veliko hvala dr. sc. Mariji Trkmić, izv. prof. dr. sc. Željki Soldin, prof. dr. sc. Mariji Romić, doc. dr. sc. Vilku Mandiću i doc. dr. sc. Mihone Ketolli – Mustafa.*

*Zahvaljujem članovima povjerenstva za ocjenu rada prof. dr. sc. Juraju Šipušiću, prof. dr. sc. Mireli Rožić i izv. prof. dr. sc. Dragani Mutavdžić Pavlović na susretljivosti i korisnim prijedlozima.*

*Posebno se zahvaljujem mojim roditeljima na podršci koju su mi pružali svih ovih godina i pomogli mi da ostvarim svoj cilj.*

*Mom suprugu Michelu veliko hvala na podršci i razumijevanju koje mi je pružio.*

*Ovu disertaciju posvećujem mojoj djeci Ivi, Luciji Palmi, Ani i Josipu.*

# LEBDEĆI PEPEO IZ BIOMASE KAO POTENCIJALNI SORBENS – PROCJENA UTJECAJA NA OKOLIŠ, MODIFICIRANJE I PRIMJENA

## SAŽETAK

U radu je korišten lebdeći pepeo biomase dobiven izgaranjem miješane drvene mase (jela i bukva) u kogeneracijskom postrojenju (Lika Energo Eko, Udbina, Hrvatska) za dobivanje električne energije i topline (0,95 MW<sub>el</sub> i 4,1 MW<sub>topl</sub>). Sva ispitivanja provedena su na (i) nemodificiranom uzorku lebdećeg pepela biomase i njegove dvije modifikacije: (ii) lebdeći pepeo ispran u vodi i (iii) hidrotermalno obrađeni lebdeći pepeo.

Na svim uzorcima lebdećeg pepela biomase nakon odgovarajuće pripreme provedena je potpuna karakterizacija koja je obuhvaćala: fizikalnu karakterizaciju, određivanje elementarnog sastava (CHNS-analiza), kemijsku karakterizaciju određivanjem sadržaja glavnih i sporednih elemenata s energijskim disperzivnim spektrometrom (EDXRF), sadržaj elemenata u tragovima primjenom spektrometrije masa s ionizacijom u plazmi (ICP-MS), mineralošku karakterizaciju primjenom rendgenske difrakcijske analize praha (XRD) i morfološku karakterizaciju pretražnim elektronskim mikroskopom s energijskim disperzivnim rendgenskim analizatorom (SEM-EDS), termičku karakterizaciju primjenom termogravimetrijskog mjerenja (TGA) i infracrvenu spektroskopsku analizu (FTIR).

Procijenjen je utjecaj na okoliš lebdećeg pepela biomase uporabom tri različite standardizirane metode izluživanja te modificiranom metodom sekvencijske ekstrakcije, BCR-metodom (*Community Bureau of Reference*) u tri koraka uključujući i rezidualnu. Testovi izluživanja provedeni su statičkim (šaržnim) postupkom u tri različite otopine i to: (i) destiliranoj vodi; (ii) u 2,5 %-tnoj etanskoj kiselini (CH<sub>3</sub>COOH) te (iii) u 0,5 mol/L nitratnoj kiselini (HNO<sub>3</sub>). Rezultati dobiveni u prvoj frakciji, tj. izmjenjivoj (lako topljivoj), primjenom BCR sekvencijalne ekstrakcijske analize korišteni su za procjenu potencijalnog ekološkog rizika od lebdećeg pepela. Prema izračunatom potencijalnom indeksu ekološkog rizika, potvrđeno je da pepeo pokazuje mali rizik za okoliš.

Ispitana je mogućnost primjene nemodificiranog i modificiranog lebdećeg pepela biomase kao potencijalnog sorbensa za uklanjanje toksičnog i karcinogenog diazo bojila (kongo crvene, KC) iz vodene otopine. Istražio se utjecaj promjene početne koncentracije bojila, temperature i vremena na proces sorpcije. Šaržnim postupkom određeni su ravnotežni, kinetički i termodinamički parametri procesa sorpcije diazo bojila na nemodificiranom i modificiranom lebdećem pepelu biomase. U svrhu određivanja brzine i mehanizma sorpcije,



primijenjeni su Lagergrenov model pseudo-prvog reda, Hoov model pseudo-drugog reda i modeli unutarčestične difuzije (prema Weberu i Morrisu, odnosno Boydu). Za analizu ravnotežnih podataka na različitim temperaturama korištene su Langmuirova, Freundlichova i Dubinin-Radushkevich izoterma. Rezultati kinetičkih istraživanja pokazali su da je sorpcija kongo crvene boje na biomasu lebdećeg pepela najbolje opisana pomoću kinetičkog modela pseudo-drugog reda. Analizom eksperimentalnih podataka s dva modela unutarčestične difuzije (Weber-Morrisov te Boydov model) utvrđeno je da procesom sorpcije uglavnom upravlja vanjski prijenos mase odnosno difuzija kroz film. Langmuirov model sorpcijske izoterme, pokazao je najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima za sorpciju ispitivanog bojila na uzorcima lebdećeg pepela ( $R^2 > 0,9904$ ). Najveći kapacitet sorpcije bojila postignut je nemodificiranim lebdećim pepelom. Izračunati termodinamički parametri (promjena molarne slobodne Gibbsove energije ( $\Delta G^\circ$ ), promjena molarne standardne entalpije ( $\Delta H^\circ$ ) i promjena molarne standardne entropije ( $\Delta S^\circ$ ) pokazali su da je sorpcija KC izvodljiva, spontana i endotermna. Eksperimentalni rezultati potvrdili su da je lebdeći pepeo biomase moguće uporabiti kao jeftini sorbens za uklanjanje bojila kongo crvene iz vodenih medija.

**Ključne riječi:** *izluživanje, karakterizacija, lebdeći pepeo biomase, sorpcija*

# **FLY ASH FROM BIOMASS AS A POTENTIAL SORBENT – ENVIRONMENTAL IMPACT ASSESSMENT, MODIFICATION AND APPLICATION**

## **SUMMARY**

This dissertation describes characterization of biomass fly ash obtained after the combustion of mixed woody biomass in the cogeneration plant (Lika Energo Eko, Udbina) and its two modifications: fly ash washed in water and hydrothermal treated ash.

After preparation of fly ash samples, complete characterization has been carried: physical characterization, determination of elementary composition (CHNS-analysis), chemical characterization by determining of content of main and minor elements with energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF), content of trace elements by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), X-ray powder diffraction (XRD) analysis, scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectrometer (SEM/EDS) analysis, thermo gravimetric analysis (TG) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy analysis.

The environmental impact of fly ash biomass was assessed by three different standardized leaching methods and the modified BCR three-stage sequential extraction procedure. Leaching test was performed by static (batch) process by three different solutions, namely: (i) distilled water; (ii) 2.5%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  and (iii) 0.5 mol/L nitric acid. The results obtained in the first fraction, i.e. exchangeable (easily soluble), using BCR sequential extraction procedure were used to estimate the potential ecological risk of biomass fly ash. According to the calculated potential index of ecological risk, it is confirmed that biomass fly ash show low environmental risk.

Possibility of application of nonmodified fly ash and modified fly ash as a potential sorbent for the removal of toxic and carcinogenic diazo dye (Congo red) from aqueous solutions was examined. Batch sorption experiments were carried out to evaluate the influence of experimental parameters, such as initial dye concentration, contact time and temperature on the sorption process. The experimental data were analyzed using different isotherm and kinetic models. The best fit was achieved by the Langmuir isotherm equation ( $R^2 > 0,9904$ ). The highest sorption capacity was obtained by nonmodified biomass fly ash. Results of the kinetic studies showed that the Congo red dye sorption onto the biomass fly ash was best described by the pseudo-second order kinetic model. The Weber-Morris intraparticle diffusion model indicated that the intraparticle diffusion is not the rate-limiting step, while the Boyd model suggested that the film diffusion might be rate-limiting. The calculated

thermodynamic parameters ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta S^\circ$ ) showed that the sorption of Congo red is feasible, spontaneous and endothermic. Experimental results confirmed that the biomass fly ash had the potential to be utilized as a low-cost sorbent material for the removal of Congo red dye from aqueous media.

**Keywords:** *characterization, fly ash biomass, leaching, sorption*

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO.....	4
2.1. BIOMASA .....	4
2.1.1. Svojstva i sastav biomase .....	4
2.1.2. Biomasa kao gorivo.....	5
2.2. IZGARANJE BIOMASE U KOGENERACIJSKOM POSTROJENJU .....	8
2.3. LEBDEĆI PEPEO BIOMASE I NJEGOVE ZNAČAJKE .....	12
2.3.1. Pepeo nakon izgaranja biomase .....	12
2.3.2. Primjena lebdećeg pepela biomase .....	14
2.3.3. Zakonska regulativa .....	17
2.4. KARAKTERIZACIJA PEPELA BIOMASE .....	21
2.4.1. Fizikalna i kemijska karakterizacija .....	21
2.4.2. Mineraloška karakterizacija .....	24
2.4.3. Morfološka karakterizacija.....	28
2.4.4. Termička karakterizacija .....	30
2.5. SEKVENCIJSKA EKSTRAKCIJSKA ANALIZA .....	32
2.6. TESTOVI IZLUŽIVANJA .....	35
2.7. INDEKS POTENCIJALNOG EKOLOŠKOG RIZIKA .....	40
2.8. BOJILA .....	41
2.8.1. Bojilo kongo crvena .....	43
2.8.2. Uklanjanje bojila iz otpadnih voda.....	44
2.8.3. Sorpcijski postupci .....	46
2.9. ADSORPCIJA.....	47
2.9.1. Čimbenici koji utječu na sorpciju.....	47
2.9.2. Kinetika sorpcije .....	48
2.9.3. Modeli difuzije .....	50
2.9.4. Sorpcijska ravnoteža .....	51
2.9.5. Termodinamika sorpcije.....	56
3. METODIKA.....	57
3.1. UZORKOVANJE LEBDEĆEG PEPELA BIOMASE .....	57
3.2. REAGENSI I KEMIKALIJE .....	58
3.3. CERTIFICIRANI REFERENTNI MATERIJALI (CRM) .....	60

3.4. INSTRUMENTI.....	60
3.4.1. Proksimativna i ultimativna analiza lebdećeg pepela biomase .....	60
3.4.2. Određivanje glavnih i sporednih elemenata spektrometrom energetsko disperzivne rendgenske fluorescencije (EDXRF) .....	62
3.4.3. Određivanje sadržaja elemenata u tragovima.....	63
3.4.3.1. Mikrovalna razgradnja pepela .....	63
3.4.3.2. Analiza elemenata u tragovima iz pepela .....	64
3.4.4. Mineraloška karakterizacija .....	65
3.4.5. Morfološka karakterizacija.....	65
3.4.6. FTIR spektroskopska analiza .....	66
3.4.7. Termička karakterizacija .....	66
3.4.8. BCR sekvencijska ekstrakcija .....	67
3.4.9. Testovi izluživanja .....	67
3.4.10. Sorpcijski pokusi .....	68
3.5. METODE RADA.....	68
3.5.1. Proksimativna i ultimativna analiza lebdećeg pepela biomase .....	68
3.5.2. Određivanje glavnih i sporednih elemenata EDXRF metodom.....	70
3.5.3. Određivanje sadržaja elemenata u tragovima.....	70
3.5.4. Mineraloška karakterizacija .....	73
3.5.5. Morfološka karakterizacija.....	73
3.5.6. IR spektroskopska analiza .....	74
3.5.7. Termička karakterizacija .....	75
3.5.8. Sekvencijalna ekstrakcijska procedura.....	75
3.5.9. Izluživanje pepela.....	78
3.5.10. Potencijalni ekološki rizik teških metala.....	80
3.5.11. Sorpcijski pokusi .....	82
3.5.11.1. Ispitivanje kinetike sorpcije bojila kongo crvene na uzorcima lebdećeg pepela.....	82
3.5.11.2. Sorpcijske izoterme .....	83
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	85
4.1. PROKSIMATIVNA I ULTIMATIVNA ANALIZA LEBDEĆEG PEPELA BIOMASE .....	85
4.2. ODREĐIVANJE GLAVNIH I SPOREDNIH ELEMENATA EDXRF METODOM. ....	89
4.3. ODREĐIVANJE SADRŽAJA ELEMENATA U TRAGOVIMA.....	91

4.4. MINERALOŠKA KARAKTERIZACIJA .....	94
4.5. MORFOLOŠKA KARAKTERIZACIJA .....	99
4.6. FTIR SPEKTROSKOPSKA ANALIZA .....	102
4.7. TERMIČKA KARAKTERIZACIJA .....	104
4.8. SEKVENCIJSKA EKSTRAKCIJSKA PROCEDURA .....	107
4.9. IZLUŽIVANJE PEPELA.....	109
4.10. POTENCIJALNI EKOLOŠKI RIZIK TEŠKIH METALA .....	114
4.11. SORPCIJSKI POKUSI .....	115
4.11.1. Ispitivanje kinetike sorpcije .....	115
4.11.2. Sorpcijski mehanizam .....	121
4.11.3. Sorpcijske izoterme .....	125
4.11.4. Termodinamika sorpcije.....	138
4.11.5. Regeneracija pepela.....	141
5. ZAKLJUČCI .....	142
6. LITERATURA.....	147
7. DODACI .....	I
7.1. POPIS SLIKA .....	I
7.2. POPIS TABLICA.....	IV
7.3. POPIS KRATICA I SIMBOLA.....	VI
7.4. ŽIVOTOPIS .....	IX

## 1. UVOD

Globalne klimatske promjene glavni su razvojni problem današnjeg vremena u okviru kojega obnovljivi izvori energije zauzimaju važno mjesto. Biomasa se u današnje vrijeme sve više koristi kao zamjena za fosilna goriva zbog mnogo manje štetnih emisija koje nastaju pri izgaranju jer je neutralna u odnosu na ugljikov (IV) oksid koji nastaje njenim izgaranjem. Nedostatak energije iz biomase kao goriva je taj što proizvodi znatnu količinu pepela (pepeo s dna i lebdeći pepeo). Količina i sastav pepela ovisi o fizikalno-kemijskim svojstvima biomase, procesu sagorijevanja i načinu prikupljanja pepela [1, 2]. Godišnje se u svijetu proizvede oko 476 milijuna tona pepela biomase koji se uglavnom odlaže na odlagališta [1].

Pregledom literature ustanovljene su brojne uporabe lebdećeg pepela biomase. Primjenjuje se u agronomiji kao poboljšivač tla [3, 4], u proizvodnji konstrukcijskog materijala (cement, beton) [4, 5], kao sorbens, kao sirovina u asfaltnoj smjesi, a također se koristi za sintezu i proizvodnju keramike, keramičkih membranskih filtara (u prehrambenoj i petrokemijskoj industriji te za obradu otpadnih voda), stakla i glazura, laganih (ekspandiranih) agregata, proizvoda na bazi silicija, mineralnih vlakna, geopolimera, mulita, natrijevih silikata, zeolita itd. [4].

Detaljnim proučavanjem fizikalno-kemijskih i morfoloških svojstava uzoraka pepela može se predvidjeti njegov potencijalni utjecaj na okoliš i zdravlje ljudi kao i na uporabu (tijekom njegove primjene kao sirovine). Za određivanje i procjenu utjecaja na okoliš pepela biomase koriste se različite eksperimentalne metode šaržnog (statičkog) izluživanja, izluživanje postupkom u koloni (dinamički) i metode sekvencijalne ekstrakcije [1, 2, 6-9]. Također, na temelju eksperimentalnih rezultata određuje se i indeks ekološkog rizika [10]. Prema literaturnim podacima, za simulaciju prirodnog izluživanja uzoraka pepela biomase u laboratorijskim uvjetima najčešće se koriste šaržne metode izluživanja zbog jednostavnosti i ekonomičnosti [8]. Modificiranom BCR metodom sekvencijalne ekstrakcije u tri koraka (predložene od *Community Bureau Reference*) određuje se forma teških metala vezanih u lebdećem pepelu biomase: izmjenjiva, reducibilna, oksidabilna te rezidualna [9].

Karakterizacija pepela obuhvaća cijeli niz postupaka [1, 2, 6-13]:

1. Određivanje kemijskog sastava sljedećim analitičkim tehnikama: energijskim disperzivnim spektrometrom (EDXRF), induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES i ICP-MS), atomskom apsorpcijskom spektrofotometrijom (AAS).
2. Određivanje mineraloškog sastava pepela rendgenskom difrakcijom analizom (XRD).

3. Određivanje fizikalnih značajki pepela kao što su sadržaj vlage, gubitak žarenjem, te raspodjela veličine čestica, specifična površina.
4. Analiza morfologije površine čestica pepela pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) uz energetska disperzivni spektrometar (EDS).
5. Određivanje toplinske stabilnosti termogravimetrijom i diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (TGA i DSC).
6. Utjecaj odlaganja pepela u okoliš procjenjuje se testovima izluživanja (statičkim ili dinamičkim postupkom), a ispituje se potencijalna pokretljivost elemenata iz pepela u drugi medij, najčešće otopinu.

Testovi izluživanja šaržnim postupkom najčešće se provode prema: (i) Europskom standardu EN 12457-2:2002 u deioniziranoj vodi, (ii) primjenom U.S. EPA TCLP Metode 1311:1992 u puferskoj otopini  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaOH}$ . Usporedba učinkovitosti ta dva testa izluživanja pokazala je da veći stupanj izluživanja nastaje primjenom testa TCLP 1311.

Bojilo kongo crvena je natrijeva sol benzidindiazo-bis-1-naftilamin-4-sulfonske kiseline. S obzirom da kongo crvena sadrži dvije kromoforne azo skupine ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) te kiselu auksokromnu sulfonsku skupinu ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) povezanu s benzenskim prstenom, ovo bojilo pripada grupi kiselih diazo bojila [14]. Azo bojila su najveća grupa poznatih sintetskih bojila koja se ispuštaju u okoliš, a zbog svoje postojane strukture teško se razgrađuju. Otpadne vode tekstilne, tiskarske, papirne te industrije gume i plastike zagađene su bojilom kongo crvena [15]. Metode uklanjanja bojila mogu se podijeliti na biološke (aerobni i anaerobni procesi pomoću bakterija, kvasaca, alga ili gljivica), kemijske (koagulacija ili flokulacija, elektrokinetička koagulacija, oksidacija, napredni oksidacijski procesi, zračenje i elektrokemijski procesi) i fizikalne (sedimentacija, membranska filtracija i adsorpcija) [16]. Sorpcija je jedna od najpopularnijih metoda za uklanjanje onečišćenja iz otpadnih voda [14, 16]. Pravilnim dizajniranjem sorpcijskog procesa dobiva se visoko kvalitetno obrađena otpadna voda. Prednosti sorpcije u odnosu na druge metode su niska cijena, fleksibilnost, jednostavan rad i dizajn. Lebdeći pepeo biomase je zanimljiv sorbens za uklanjanje bojila iz otpadnih voda zbog svog kemijskog sastava (visokim udjelom silicijevih oksida, aluminijevih oksida, željezovih oksida, kalcijevih oksida, magnezijevih oksida i ugljika) kao i fizikalnih svojstava (specifična površina, poroznost i raspodjela veličine čestica) [17, 18]. Za uklanjanje bojila kongo crvene mogu se uporabiti različiti sorbensi kao što su: piljevina eukaliptusa [15], *Phoenix dactylifera* sjemenke [19], pepeo rižinih ljuskica [20], koštice od marelice [21], otpad od čaja [22] itd. S druge strane objavljeni su i radovi u kojima je opisana primjena lebdećeg pepela biomase kao sorbensa za teške metale [18, 23] i otpadna bojila [12, 13, 17, 24]. U svim



navedenim radovima praćen je utjecaj promjene početnih koncentracija bojila, temperature i vremena na sorpcijski proces. Šaržnim postupkom određeni su ravnotežni, kinetički i termodinamički parametri procesa sorpcije.

Lebdeći pepeo biomase korišten u ovom doktorskom radu dobiven je u kogeneracijskom postrojenju na miješanu drvenu biomasu (jela i bukva), Lika Energo Eko u Udbini, električne snage 0,95 MW i toplinskog učina 4,1 MW. Električna energija dobivena u ovom postrojenju isporučuje se u javnu elektroenergetsku mrežu, a toplinska energija služi za potrebe proizvodnje peleta. Ovo je jedno od prvih kogeneracijskih postrojenja u RH, izgrađeno potkraj 2011. godine, a tijekom 2012. godine je započeo s radom. Godišnje se u postrojenju proizvede oko 400 t pepela (lebdećeg pepela i pepela s dna) koje se odlaže na odlagalištu.

### Cilj i hipoteza

Cilj istraživanja ovog dokorskog rada je procijena utjecaja na okoliš lebdećeg pepela nastalog izgaranjem biomase, ispitivanje mogućnosti primjene lebdećeg i modificiranog pepela kao potencijalnog sorbensa za uklanjanje diazo bojila (kongo crvene) iz vodene otopine te odrediti mehanizam sorpcije.

Hipoteze ovog dokorskog rada su:

1. Na temelju rezultata karakterizacije, izluživanja i sekvencijalne ekstrakcijske analize moguće je procijeniti utjecaj na okoliš lebdećeg pepela nastalog izgaranjem biomase.
2. Rezultati istraživanja sorpcije dat će dobru podlogu za određivanje mehanizma sorpcije te razvoj mogućnosti uporabe lebdećeg i modificiranog lebdećeg pepela kao jeftinog sorbensa u procesu uklanjanja bojila kongo crvene iz vodene otopine.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. BIOMASA

Biomasa je, prema Zakonu o energiji (NN 68/01, 177/04, 76/07, 152/08, 127/10), definirana kao „biorazgradivi dio proizvoda, ostataka i otpadaka od poljoprivrede (uključivo s biljnim i životinjskim tvarima), šumarstva i drvne industrije kao i biorazgradivi dijelovi komunalnog i industrijskog otpada čije je energetske korištenje dopušteno“ [25].

Prema porijeklu biomasa se može svrstati u četiri skupine [26, 27]:

- šumska ili drvena biomasa (šumski ostaci, kora drveća, piljevina, ostaci i otpadi iz šumarstva i drvoprerađivačke industrije),
- energetske usjevi (brzorastuće alge i trave) ostaci i otpad iz poljoprivrede,
- poljoprivredni ostaci (slama od žitarica, kukuruzne stajljike, rižine ljuske, ostaci u preradi šećerne trske, ostaci maslina, agruma itd.),
- biomasa dobivena iz biorazgradivog komunalnog otpada i otpadnih proizvoda (drvne konstrukcije iz građevinskog otpada, otpadne palete, urbani zeleni otpad s travnjaka i parkova).

#### 2.1.1. Svojstva i sastav biomase

Biomasa ima vrlo promjenjiv sastav i svojstva, s obzirom na vlagu, strukturni sastav i anorganske sastojke. Glavni strukturni sastav biomase uglavnom se sastoji od celuloze, hemiceluloze, lignina i anorganske tvari [1]. Anorganske komponente u biomasi čine svi elementi osim ugljika, vodika, dušika, kisika i sumpora. Javljaju se u formi minerala ili su vezani za organske spojeve.

Sva biomasa sadrži hranjive tvari dušik, fosfor i kalij, a ostali bitni elementi su kalcij, magnezij, natrij i silicij, dok manje vrste uključuju mangan, željezo, molibden, bakar i cink. Također je prisutan klor i sumpor. Kalij, snižava točku tališta pepela čime pomaže stvaranju troske na rešetci koja je uzrok značajnih problema u procesu izgaranja. Slama obično sadržava velike količine kalija 0,7-1,3 % i klora 0,2-0,97 %, dok šumska biomasa sadržava manje količine kalija 0,2-0,5 % i klora obično <0,1 % suhe tvari. Visok sadržaj klora u biomasi znači mogućnost formiranja polikloriranih dibenzo-*p*-dioksina (PCDD) i

polikloriranih dibenzofurana (PCDF), koji se skraćeno nazivaju dioksini i drugih kloriranih ugljikovodika. Elementi koji direktno utječu na razinu štetnih emisija koje nastaju izgaranjem su: sumpor, dušik, klor i sadržaj pepela. Sadržaj dušika u gorivima iz drvene biomase relativno je nizak, dok je mnogo viši u žitaricama, posebno u zrnju i u sjemenkama uljane repice. To izravno utječe na stvaranje dušikova oksida ( $\text{NO}_x$ ) koji tijekom izgaranja postaje plinovit i otpušta se u atmosferu. Udio sumpora u krutim biogorivima mnogo je niži u usporedbi s fosilnim gorivima. Općenito, najveći dio sumpora ostaje u pepelu (40 do 90 %) dok se iz ostatka formira nestabilni  $\text{SO}_2$  [28].

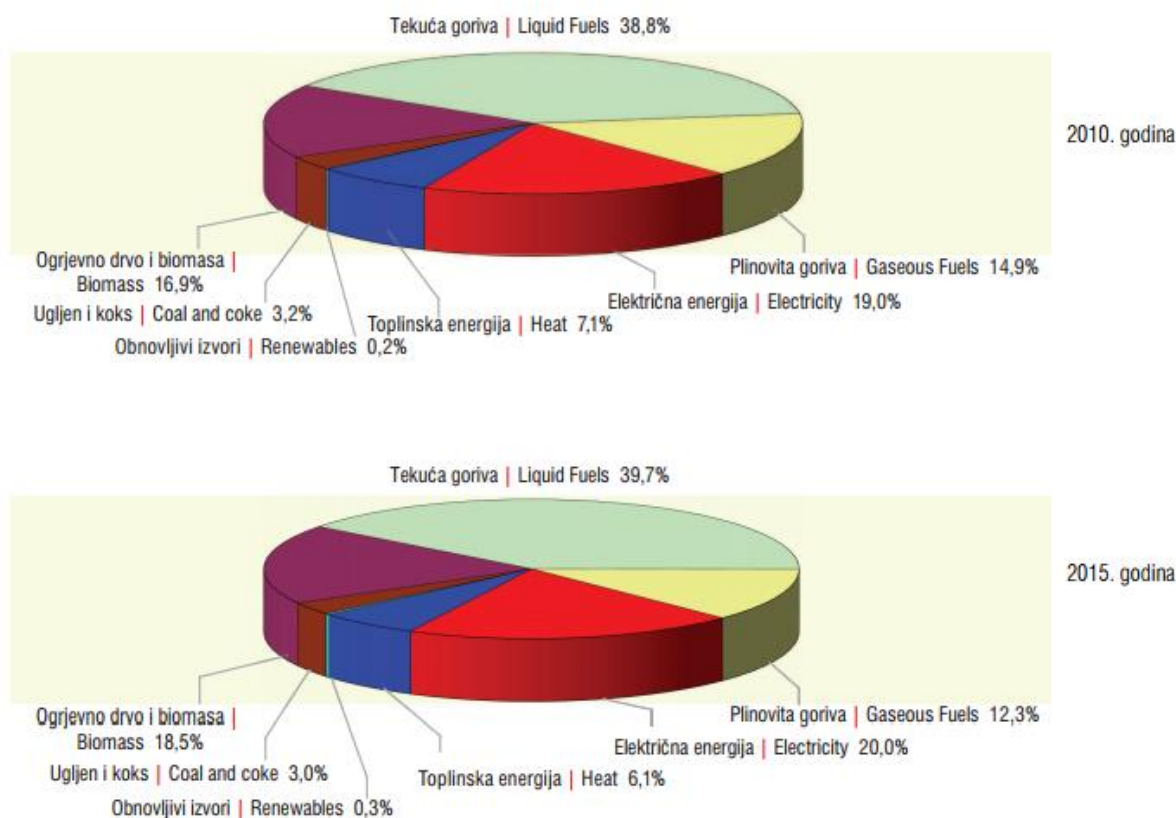
Silikati su glavna komponenta u pepelu zeljaste biomase i ostataka žitarica (slama, kao i rižine ljuske), dok je kalcij dominantan u šumskoj biomasi i nekim zelenim energetske usjevima. Visok postotak silicija zajedno s kalijem i klorom izaziva probleme formiranja naslaga pepela na visokim temperaturama izgaranja. Glavni izvori ovih problema su: reakcija alkalijskih metala sa silicijem pri čemu dolazi do formiranja alkalijskih silikata, koji se tale ili omekšavaju na nižim temperaturama (može biti i niža od  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , ovisi o sastavu); reakcija alkalijskih metala sa sumporom, pri čemu se formiraju alkalijski sulfati na površinama izmjenjivača topline [26, 28, 29].

### **2.1.2. Biomasa kao gorivo**

Biomasa se u današnje vrijeme sve više koristi kao zamjena za fosilna goriva zbog mnogo manje štetnih emisija koje nastaju pri izgaranju jer je neutralna u odnosu na ugljični dioksid koji nastaje njenim izgaranjem. Iz tog razloga, izgaranje biomase za proizvodnju električne energije se povećava širom svijeta. Godišnja proizvodnja biomase s mogućom primjenom u energiji u ovom trenutku iznosi oko 3 milijarde tona šumskih ostataka, između 1,1 i 3,1 milijardi tona poljoprivrednih ostataka, oko 1,1 milijarda komunalnog otpada plus otpadni mulj i drugi resursi biomase [1]. Biomasa je četvrti izvor energije u svijetu, što predstavlja oko 14 % svjetskih izvora energije kao gorivo za grijanje, proizvodnju električne energije i transport [29].

Republika Hrvatska posjeduje izrazito velik potencijal obnovljivih izvora energije pri čemu treba istaknuti biomasu iz šumskog sektora. Prema podacima Hrvatskih šuma ukupna površina šuma i šumskih zemljišta u Republici Hrvatskoj iznosi 2,7 milijuna ha što je 47,5 % kopnene površine države. Godišnje se u šumama kojima gospodare Hrvatske šume iskoristi manje biomase od prirodnog prirasta, čime se osigurava budućnost održivog gospodarenja. Na

slici 1 prikazani su udjeli pojedinih oblika energije u neposrednoj potrošnji u 2010. i 2015. godini u RH. U razdoblju od 2010. do 2015. godine povećan je udio električne energije, ogrjevnog drva i biomase, ostalih obnovljivih izvora i tekućih goriva, dok su udjeli ostalih oblika energije smanjeni. Udio ogrjevnog drva i ostale biomase u neposrednoj potrošnji energije povećan je sa 16,9 % u 2010. godini na 18,5 % u 2015. godini [30].



**Slika 1.** Udjeli oblika energije u neposrednoj potrošnji u RH [30]

S aspekta biomase kao goriva, svojstva kao što su udio vlage, udio pepela, ogrjevna vrijednost i količina određenih elemenata (npr. klora, dušika i sumpora), igraju važnu ulogu u kvaliteti goriva jer su u najvećoj mjeri odgovorna za učinkovit rad i niske emisije iz kotla koji koriste biomasu. Da bi se omogućila kategorizacija različitog ogrjevnog drva prema njegovim značajkama, u nizu zemalja Europske Unije razvijene su razne nacionalne norme.

Uzimajući u obzir postojeće nacionalne norme, Tehnički odbor CEN/TC 335 za kruta biogoriva pri Europskom odboru za normizaciju (CEN) donio je seriju normi EN 14961 *Kruta biogoriva – Specifikacije i razredi goriva*. Ova serija normi nudi jednoznačno, europsko oruđe

za normizaciju bilo kojeg biogoriva koje se može uporabiti u energetske svrhe. Norma se odnosi na kruta biogoriva nastala iz sljedećih izvora [31]:

- poljoprivredni i šumarski proizvodi,
- tvornički otpad iz poljoprivrednih i šumarskih sektora,
- tvornički otpad iz industrije hrane i stočne hrane,
- drvni i pluteni otpad.

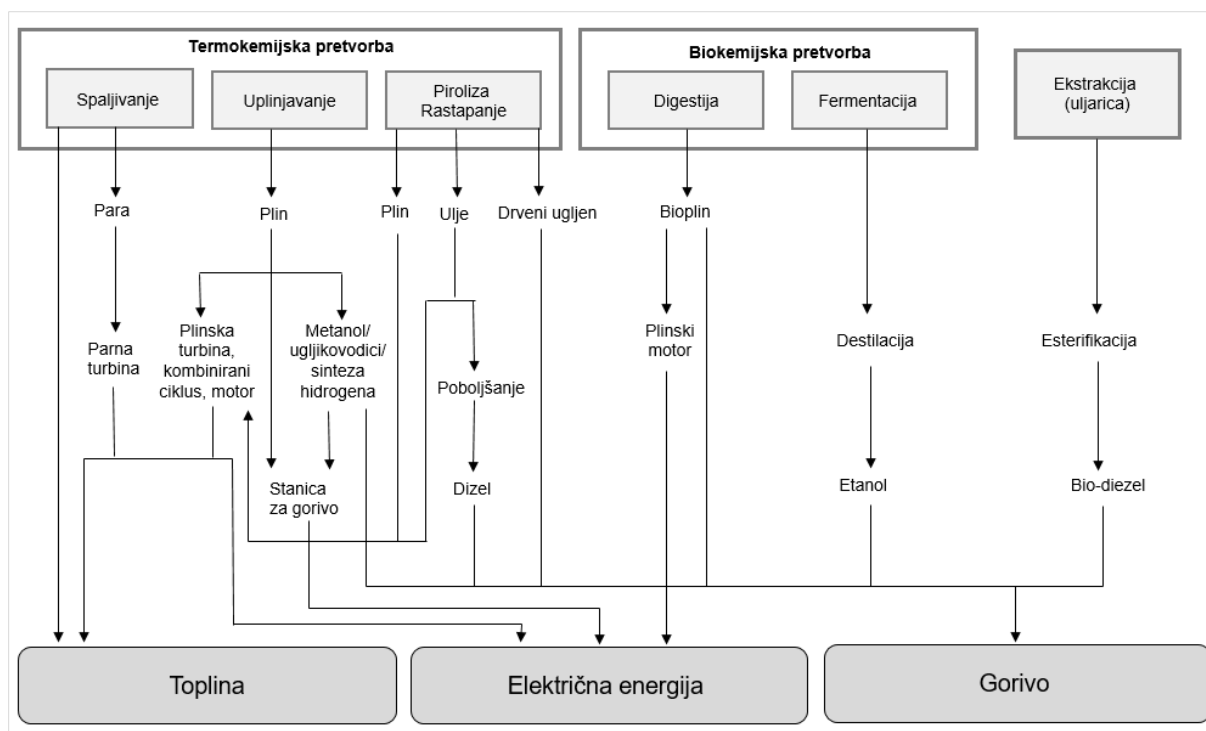
Biomasa kao gorivo se razlikuje u odnosu na ugljen, uključujući organski, anorganski i energetski sadržaj. U odnosu na ugljen, biomasa općenito ima manje ugljika, više kisika, veći sadržaj vodika i više hlapivih tvari, više silicija i kalija, a manje aluminijska i željeza, te nižu toplinsku vrijednost (tablica 1). Druga značajna svojstva biomase u odnosu na ugljen su veći sadržaj vlage i sadržaj pepela što uzrokuje stvaranje naslaga na površinama prijenosa topline, te je jedan od glavnih problema vezanih za izgaranje biomase [32].

**Tablica 1.** Fizikalna, kemijska i ogrijevna svojstva biomase i ugljena [32]

Svojstvo	Biomasa	Ugljen
Gustoća, g/cm <sup>3</sup>	500	1300
Veličina čestica, mm	3	100
w (C u suhom gorivu), %	43 – 54	65 – 85
w (O u suhom gorivu), %	35 – 45	2 – 15
w (S u suhom gorivu), %	max. 0,5	0,5 – 7,5
w (SiO <sub>2</sub> u suhom gorivu), %	23 – 49	40 – 60
w (K <sub>2</sub> O u suhom gorivu), %	4 – 48	2 – 6
w (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> u suhom gorivu), %	2,4 – 9,5	15 – 25
w (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> u suhom gorivu), %	1,5 – 8,5	8 – 18
Temperatura zapaljenja, °C	418 – 426	490 – 595
Kalorijska vrijednost, MJ/kg	14 – 21	23 – 28

## 2.2. IZGARANJE BIOMASE U KOGENERACIJSKOM POSTROJENJU

Biomasa se može pretvoriti u gorivo pomoću brojnih procesa. Odabir procesa ovisit će o vrsti i količini dostupne sirovine za biomasu, krajnjem korisniku energije, ekološkim standardima, ekonomskim uvjetima i drugim čimbenicima. Postoji nekoliko metoda za pretvorbu biomase u upotrebljivi oblik energije. Najvažnija među njima je toplinska pretvorba gdje se koristi izgaranje, rasplinjavanje i piroliza za dobivanje energije iz biomase. Sljedeća je biokemijska pretvorba gdje se pomoću mikroorganizama tijekom fermentacije, anaerobne digestije i esterifikacije dobije energija iz biomase. Biokemijska pretvorba je obično poželjna za biomasu s visokim sadržajem vode. Posljednja je kemijska pretvorba gdje razne kemijske reakcije stvaraju energiju iz biomase. Na slici 2 pokazana je toplinska i biokemijska pretvorba biomase [29].



**Slika 2.** Glavne opcije pretvorbe biomase za sekundarne energente [29]

Biomasa se najčešće izravno spaljuje, bez prethodne pretvorbe u druge oblike, i služi kao gorivo u ložištima raznih veličina i izvedbi kao što su kamini, peći i kotlovi. Također se izravno koristi u velikim energetska postrojenjima za proizvodnju električne energije,

toplinske energije i u kogeneracijskim postrojenjima. Načelno se razlikuju dva tipa izgaranja krute biomase: samostalno, u postrojenjima manje i srednje snage, te suspaljivanje s fosilnim gorivima (najčešće ugljenom) u postrojenjima srednje i velike snage [33].

Kogeneracija je tehnologija istovremene proizvodnje električne i korisne toplinske energije dobivene izgaranjem biomase. Prednosti kogeneracijskih sustava u odnosu na sustave odvojene opskrbe vidljive su pri usporedbi gubitaka koji nastaju proizvodnjom električne odnosno, toplinske energije. Za istu količinu primarne energije u kogeneracijskim postrojenjima isporučiti će se i do 40 % više električne i toplinske energije u odnosu na proizvodnju u odvojenim postrojenjima. Prednosti kogeneracijskih postrojenja su i manji troškovi proizvodnje i manje emisije ugljičnog monoksida po jedinici proizvedene energije. Veličina kogeneracijskog postrojenja kreće se u rasponu od nekoliko kilowatta do više stotina megawatta. Električna se energija u ovakvim postrojenjima može proizvesti na više načina [33]:

- uz izravno izgaranje biomase (pomoću parne turbine, pomoću parnog motora, na osnovi organskog Rankienovog ciklusa, pomoću plinske turbine s neizravnim izgaranjem, pomoću Stirlingovog motora)
- uz izgaranje plina proizvedenog prethodnim rasplinjavanjem biomase (pomoću plinskog motora, pomoću plinske turbine).

U kogeneracijskoj proizvodnji električne i toplinske energije iz biomase dominira tehnologija izravnog izgaranja krute biomase u ložištima.

Postoje mnoge tehnologije izgaranja koje su dostupne za izgaranje biomase, a najčešće su: izgaranje u nepokretnom sloju u ložištima s rešetkom (engl. *fixed bed combustion*), izgaranje u fluidiziranom sloju (engl. *fluidized bed*) [5, 29].

Ložišta s izgaranjem na rešetki omogućuju izgaranje sječke, piljevine i krupne biomase. Prikladna je i za izgaranje vlažnih goriva, različite kvalitete, kao i goriva s visokim udjelom pepela. Temperatura spaljivanja goriva je visoka i iznosi između 1000 i 1200 °C. Izgaranje u ložištima s fluidiziranim slojem najčešći je način izgaranja šumske biomase u energetske postrojenjima za proizvodnju toplinske i električne energije, tj. kogeneracijskim postrojenjima. Izgaranje u fluidiziranom sloju odvija se na temperaturama 800 – 900 °C. Neke od prednosti ovakvoga procesa su: efikasnost odvajanja SO<sub>x</sub> od 90 %, male emisije NO<sub>x</sub>, dobra efikasnost izgaranja, visoki koeficijent prelaska topline i jednostavno dodavanje goriva. Kotlovi s fluidiziranim slojem imaju širok raspon kapaciteta 0,5 t/h do preko 100 t/h [5, 6].

Priroda procesa sagorijevanja ovisi o primijenjenoj tehnologiji sagorijevanja, svojstvima goriva i uvjetima procesa sagorijevanja [5].

Jedan od problema povezanih s izgaranjem biomase je proizvodnja pepela u procesu pretvorbe topline (šljake i pojave onečišćenja), a također i njegov utjecaj na okoliš.

U skladu s ciljevima Strategije energetskog razvoja Republike Hrvatske (NN 130/09), posebno je vrednovan potencijal biomase za proizvodnju energije. Prema toj strategiji Republika Hrvatska postavlja cilj da u 2010. godini upotrebljava oko 15 PJ energije iz biomase, a u 2020. godini, oko 26 PJ. Dio te biomase upotrebljavat će se u brojnim elektranama na biomasu ukupne snage u 2020. godini od oko 85 MW. Radi povećanja energetske učinkovitosti prednost će imati postrojenja sa proizvodnjom električne i toplinske energije u zajedničkom procesu (kogeneracijska postrojenja) [34]. Trenutno je u Republici Hrvatskoj, prema Hrvatskom operateru tržišne energije d.o.o (HROTE) ukupno instalirano 12 elektrana na biomasu, ukupno instalirane snage 25,955 kW, a prikazani su u tablici 2, dok 95,324 MW instalirane snage elektrana na biomasu još nije pušteno u pogon, odnosno u pripremi su projekti [35].

Lebdeći pepeo koji je predmet ovog istraživanja dobiven je u kogeneracijskom postrojenju na šumsku biomasu, Lika Energo Eko u Udbini, električne snage 1 MW i toplinskog učinka 4,1 MW. Električna energija dobivena u ovom postrojenju isporučuje se u javnu elektroenergetsku mrežu, a toplinska energija služi za potrebe proizvodnje peleta. Ovo je jedno od prvih kogeneracijskih postrojenje u RH, izgrađeno potkraj 2011. godine, a tijekom 2012. godine je započelo s radom. Godišnje se u postrojenju proizvode oko 400 t pepela (lebdećeg pepela i pepela s dna) koje se odlaže na odlagalištu.



**Tablica 2.** Povlašteni proizvođači s kojima je HROTE sklopio ugovor o otkupu električne energije, a čija su postrojenja u sustavu poticanja (stanje na dan 27.06.2017.) [35]

Povlašteni proizvođač	Postrojenje	Instalirana snaga, kW
LIKA ENERGO EKO d.o.o.	Kogeneracijsko postrojenje na biomasu LIKA ENERGO EKO	1.000
UNIVERZAL d.o.o.	Energana Varaždin	2.740
STRIZIVOJNA HRAST d.o.o.	Kogeneracijsko postrojenje na bazi izgaranja drvene biomase „STRIZIVOJNA HRAST“	1.000
PELET GRUPA d.o.o.	Proizvodnja električne energije i kućnog peleta iz biomase	3.000
PANA ENERGY d.o.o.	Kogeneracijsko postrojenje PANA I	1.000
SLAVONIJA OIE d.o.o.	Kogeneracijsko postrojenje na bazi izgaranja drvene biomase SLAVONIJA OIE	4.660
BE-TO GLINA d.o.o.	Bioelektrana - toplana Glina	1.000
UNI VIRIDAS d.o.o.	„VIRIDAS BIOMASS“ 9,99 MW	8.600
SPIN VALIS INTERNACIONAL d.o.o.	Projekt SPIN VALIS 1525 kWe	1.525
SERVICE & ENGINEERING INDUSTRY d.o.o.	Kogeneracijsko postrojenje 60 kW i sušare-ZRK	60
BENDIX d.o.o.	Izgradnja elektrane na biomasu – MARINA	300
SENSE ESCO BELIŠĆE d.o.o.	Plinifikacijsko kogeneracijsko postrojenje na biomasu Belišće 1	1.070
Ukupno instalirana snaga		25.955

## 2.3. LEBDEĆI PEPEO BIOMASE I NJEGOVE ZNAČAJKE

### 2.3.1. Pepeo nakon izgaranja biomase

Pepeo biomase je anorganski ostatak koji nastaje nakon izgaranja biomase. Ovisno o vrsti procesa sagorijevanja i sustavu za pročišćavanje sagorijevnih plinova, rezultat izgaranja su: šljaka (troska), pepeo i dimni plinovi. Količina i sastav pepela ovise o vrsti biomase koja se spaljuje (drvo, kora drveta, trave), uvjetima i temperaturi spaljivanja (spaljivanje na rešetki ili u fluidiziranom sloju) i načinu prikupljanja pepela [5, 36, 37].

Pepeo s dna (engl. *bottom ash*), zaostaje u ložištu (izgaranje na rešetki) ili u fluidiziranom sloju (u izgaranju s fluidiziranim slojem), grublji je dio pepela, sastoji se od većih čestica, rastaljenog materijala i neizgorenog ugljika. Kada je temperatura spaljivanja dovoljna da se omogući taljenje pepela, ostaci nakon hlađenja nazivaju se šljaka ili troska. Lebdeći pepeo (engl. *fly ash*) su ostaci manjih veličina sakupljeni na sustavu za obradu dimnih plinova. Pepeo koji zaostaje u ciklonima je grubi lebdeći pepeo (engl. *coarse fly ash*), dok se lebdeći pepeo prikupljen na elektrostatskim filterima ili filterima od tkanine naziva fini lebdeći pepeo (engl. *fine fly ash*). Međutim, ove dvije vrste lebdećih pepela najčešće se sakupljaju zajedno [36].

Izvedba tehnologije izgaranja utječe na sakupljene frakcije pepela biomase. U ložištima s izgaranjem na rešetki količina pepela s dna je dominantna u odnosu na frakcije lebdećeg pepela, dok u slučaju izgaranja u fluidiziranom sloju nastaju veće količine lebdećeg pepela [5].

Svojstva biomase koja se koristi (poljoprivredni otpad ili travnata biomasa, drvo ili kora) jako utječu na količinu i kvalitetu pepela proizvedenog u postrojenju za izgaranje biomase. Izgaranjem drva stvara se manja količina pepela dok travnata biomasa, poljoprivredni otpad i kora imaju veći sadržaj pepela u odnosu na drvo [5, 28].

U preglednom radu S. V. Vassilev i sur. [1] su izvijestili da se količina pepela biomase dobivena spaljivanjem na temperaturi od 550 – 600 °C za 85 različitih biomasa kreće od 0,1 % pa čak do 46 % (srednja vrijednost 6,8 %). Također su izvjestili da količina pepela biomase opada slijedećim redoslijedom: životinjska biomasa > vodena biomasa > zagađena biomasa >

travnata i poljoprivredna biomasa > drvo i drvena biomasa, dok količina pepela nastalog izgaranjem drva i drvene biomase opada slijedećim redoslijedom: lišće, iglice lišća  $\geq$  kora > grane ili grančice > deblo ili panj [1].

Tehnologija koja se koristi za izgaranje biomase utječe na količinu i svojstva pepela proizvedenog u postrojenju. Na primjer, u peći s rešetkom pepeo biomase je podvrgnut višim temperaturama (maksimalna temperatura goriva može biti 1000 - 1200 °C) u odnosu na fluidizirani sloj (manje od 900 °C). Stoga dolazi do isparavanja organskih spojeva (nekih soli i teških metala) čime se smanjuje njihov sadržaj u pepelu. Ova razlika u radnoj temperaturi u peći također utječe na stupanj stvaranja šljake i zaprljanje peći i kotla, zbog relativno niske temperature taljenja pepela biomase [5].

L. Etiégni i A. G. Campbell [38] proučavali su utjecaj temperature izgaranja na količinu i kemijska svojstva lebdećeg pepela drva. Smanjenje količine lebdećeg pepela drva opalo je do 45 % s povećanjem temperature sagorijevanja od 538 °C do 1093 °C. Pri temperaturi spaljivanja ispod 500 °C dominiraju karbonatni i bikarbonatni kemijski spojevi, naročito kalcit ( $\text{CaCO}_3$ ). Izgaranje drveća na višim temperaturama iznad 1000 °C rezultiralo je smanjenjem sadržaja karbonata zbog njegove kemijske razgradnje na takvim temperaturama. Smanjenje karbonatnih i bikarbonatnih kemijskih vrsta koje pridonose alkalitetu drvnog pepela pri višim temperaturama sagorijevanja rezultiralo je odgovarajućim smanjenjem lužnatosti pepela. Štoviše, s povećanom temperaturom izgaranja došlo je do smanjenja udjela lakih metala kao što su kalij, natrij i cink u lebdećem pepelu drva [38].

U lebdećem pepelu iz izgaranja slame kalij je bio prisutan u vrlo visokoj koncentraciji, dok su u pepelu od izgaranja drvene biomase bile veće koncentracije kalcija i magnezija [39]. U pepelu dobivenom izgaranjem višegodišnjih biljaka (biomase) veće su koncentracije teških metala u usporedbi s onima od izgaranja jednogodišnjih biljaka (slame) ili voćnih ostataka. Dakle, postoji tendencija porasta sadržaja teških metala u lebdećem pepelu biomase s porastom duljine rasta biljaka. Navedeni podatci ukazuju da se teški metali akumuliraju tijekom rasta biljaka. Također različiti tipovi biljaka i različiti uvjeti tla mogu uzrokovati ili doprinijeti porastu koncentracije teških metala u pepelu dobivenom izgaranjem biomase [39].

Koncentracija teških metala (Pb, Cd, Zn) u pepelu nastalom izgaranjem biomase raste sa smanjenjem temperature u kotlu i smanjenjem veličine čestica, tj. koncentracija teških metala raste po frakcijama od pepela s dna kotla prema lebdećem pepelu iz filtera. Ovaj efekt ne ovisi

o vrsti biogoriva koje se koristi, zato jer ovi elementi sublimiraju ili reagiraju, formirajući plinovite spojeve tijekom procesa izgaranja. Kada se dimni plin ohladi oni formiraju aerosole i aglomerate ili se kondenziraju na površini čestica lebdećeg pepela. Pepeo nastao sagorijevanjem poljoprivredne biomase ima dva do deset puta manju koncentraciju teških metala, nego pepeo nastao izgaranjem šumske biomase, a raspodjela teških metala je ista u svim frakcijama pepepla. Najvažniji parametar za ponašanje teških metala u postrojenjima za sagorijevanje biomase su temperatura, veličina čestica i plinska atmosfera u kotlu. Živa skoro kompletno izlazi s dimnim plinovima [40].

Fizikalna i kemijska svojstva drvnog pepela važna su za određivanje njihove primjene, bilo da će se odlagati na odlagalište ili koristiti kao nusproizvod. U porastu je broj autora koji proučavaju kemijski sastav lebdećeg pepela biomase. Ispitivanja sadržaja metala, pokazala su da se elementi manje atomske mase talože u lebdećem pepelu, dok oni veće atomske mase se nalaze u šljaci. Koncentracija ekoloških onečišćivača teških metala (na primjer, Zn, Cd, Pb, Hg) i organskih polikloriranih dibenzo-*p*-dioksina (PCDD) i polikloriranih dibenzofurana (PCDF) veća je u lebdećem pepelu nego u pepelu s dna [26, 36]. Više o kemijskom sastavu pepela biti će govora u sljedećim poglavljima.

### 2.3.2. Primjena lebdećeg pepela biomase

Godišnje se u svijetu proizvede oko 476 milijuna tona pepela biomase koji se uglavnom odlaže na odlagališta [1]. Prema Obenbergeri i sur., proizvodnja pepela u Europskoj uniji od 2005. godine iznosila  $5,6 \times 10^7$  tona. Budući da je trend korištenja biomase za dobivanje energije u stalnom porastu, očekuje se da će količina dobivenog pepela do 2020. godine porasti do  $15,5 \times 10^7$  tona u članicama EU [41]. Većina pepela u Europi odlaže se na odlagalištima: otprilike 70 % pepela iz drvne biomase odlaže se na odlagališta, 20 % se koristi kao poboljšivač tla u poljoprivredi, a ostatak se koristi u metalurgiji [38]. Ove značajne količine pepela zahtijevaju njegovo održivo gospodarenje koje uzrokuje financijsko i ekološko opterećenje. Gospodarenje pepelom biomase odnosi se na njegovo skladištenje, odlaganje te moguće korištenje kao nusproizvod. Povećanjem količine pepela dolazi do smanjenja prostora za njegovo odlaganje, odnosno do povećanja troškova rukovanja i transporta, a samim time i do povećanja troškova oko gospodarenja pepelom. Također sve veće količine pepela mogu se negativno odraziti i na onečišćenje okoliša. Zbog svega

navedenog provedena su mnoga istraživanja i ispitivanja u svrhu ponovne upotrebe lebdećeg pepela biomase kao korisne sirovine.

Istraživanja pokazuju da je glavni potencijal ponovne upotrebe lebdećeg pepela biomase primjena u agronomiji kao poboljšivač tla [3, 42, 43], u proizvodnji konstrukcijskog materijala (cement, beton) [4, 5, 44, 45], kao sorbens [12, 13], kao sirovina u asfaltnoj smjesi, a također se koristi za sintezu i proizvodnju keramike, keramičkih membranskih filtara (u prehrambenoj i petrokemijskoj industriji te za obradu otpadnih voda), stakla i glazura, laganih (ekspandiranih) agregata, proizvoda na bazi silicija, mineralnih vlakna, geopolimera, mulita, natrijevih silikata, zeolita itd. [4].

Nekoliko studija potvrđuje da pepeo dobiven iz izgaranja prirodne krute biomase sadrži vrijedne biljne hranjive tvari poput kalija, fosfora, magnezija i kalcija te je pogodan za korištenje kao poboljšivač u poljoprivredi [3, 42].

Međutim, postoji nekoliko svojstava pepela koja bi mogla biti štetna za šumske ekosustave kada se pepeo primjenjuje u velikim količinama. Početna pH-vrijednost pepela iznad 13 nije pogodna za biljke i šumsku faunu. Pepeo također sadrži tragove teških metala (uključujući As, Cd, Ni, Pb, Mn, Zn, Cu, B, Ni) koji mogu uzrokovati onečišćenja podzemnih voda i neplodnost poljoprivrednog zemljišta, kada se pepeo primjenjuje u visokim dozama [3].

Zbog toga su neke europske zemlje s dugom poviješću korištenja biomase za proizvodnju energije, kao što su Finska, Švedska, Danska, Austrija, Njemačka i Nizozemska, uspostavile zakonske okvire koji dopuštaju i kontroliraju ponovno korištenje pepela iz elektrana na biomasu kao poboljšivača tla. Sve te zemlje su propisale uvjete korištenja pepela biomase i oni su različiti. Najveće dopuštene koncentracije nekih elemenata u pepelu prikazane su u tablici 3 za Finsku, Švedsku i Litvu [39].

U Austriji se samo pepeo s dna i ciklonski pepeo dobiven izgaranjem netretirane biomase mogu koristiti kao poboljšivači poljoprivrednog zemljišta i šuma ako su koncentracije onečišćujućih tvari ispod graničnih koncentracija propisanih važećim pravilnikom (Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, 2011) [39].

Istraživanja pokazuju da proizvodnja građevinskog materijala (posebno cementa i betona) nudi najveće mogućnosti za ponovnu upotrebu pepela biomase. Ovisno o fizikalnim i kemijskim svojstvima, može se koristiti kao aktivni pucolanski materijal, djelomično zamjenjujući cement [5, 44, 45].

S. Chowdhury i sur. [46] su dali pregled objavljenih radova i studija u razdoblju od 1991. do 2012. godine u području primjene pepela iz drveta kao djelomične zamjene cementa u betonu. Također navode da pepeo biomase može imati sljedeću primjenu [46]:

- Kao djelomična zamjena vapna ili cementne prašine u skrutnjavanju opasnog otpada.
- Za neutralizaciju mirisa i kontrolu pH-vrijednosti opasnog i neopasnog otpada zbog izvrsnih svojstava vapna. Također je korisno za kontrolu boje mirisa u kompostu, te uklanjanju onečišćenja na svojoj vrlo poroznoj površini.
- Kao materijal za punjenje u izgradnji nasipnih kolnika, cesta i autocesta.
- U građevinarstvu u betonskim materijalima srednje i male čvrstoće.

**Tablica 3.** Dopuštene vrijednosti koncentracije teških metala i bora u pepelu nastalom sagorijevanjem biomase, koji se koristi kao poboljšivač tla u šumama i poljoprivredi. Koncentracija pojedinih elemenata iskazana je u mg/kg suhe tvari [39].

Element, mg/kg	Finska	Švedska	Litva
As	40	30	30
B	-	500	500
Cd	25	30	30
Cr	300	100	100
Cu	700	400	400
Hg	1,0	3	3
Ni	150	70	70
Pb	150	300	300
V	-	70	70
Zn	4500	7000	700

Lebdeći pepeo biomase bogat oksidima Ca, Si, Al i Fe, može se koristiti kao alternativna sirovina, te se može koristiti kao zamjena za tradicionalne sirovine potrebne za proizvodnju klinkera kao što je vapnenac (90 % konvencionalne sirovine), škriljac i glina. Količine

lebdećeg pepela biomase, čine samo manji dio sirovine koja se može zamijeniti u proizvodnji tako da i neželjeni elementi imaju manji utjecaj [45].

Relativno visok sadržaj CaO u pepelu biomase, može zamijeniti znatno više vapnenca u proizvodnji klinkera. To će rezultirati nižim emisijama CO<sub>2</sub> kao i nižim troškovima za energiju zbog niže količine CaCO<sub>3</sub> koji se mora raspasti tijekom pečenja sirovina za proizvodnju cementa (60 % CO<sub>2</sub> potječe iz endotermine dekompozicija vapnenca, a preostali 40 % od goriva) [44].

Recikliranje biomase kao konstrukcijskog materijala preporučeno je i od strane EU donošenjem Europske direktive o otpadu 2008/98/CE zbog značajne dobrobiti za okoliš zbog manje količine emisije CO<sub>2</sub> kao i zbog smanjene količine otpada na odlagalištu. Iako istraživanja pokazuju na vrlo široku i raznoliku mogućnost uporabe lebdećeg pepela biomase, nažalost on se i dalje uglavnom odlaže na odlagališta [44].

### 2.3.3. Zakonska regulativa

Republika Hrvatska je u skladu s primjenom pravne stečevine Europske unije donijela niz strategija, zakona i pravilnika vezanih za zaštitu okoliša i održivog gospodarenja otpadom, a neki od njih su:

#### 1) Strateško-planski dokumenti:

- Strategija održivog razvitka Republike Hrvatske (NN 30/09),
- Nacionalna strategija zaštite okoliša (NN 46/02),
- Nacionalni plan djelovanja na okoliš (NN 46/02),
- Strategija gospodarenja otpadom Republike Hrvatske (NN 130/05),
- Plan gospodarenja otpadom u Republici Hrvatskoj za razdoblje 2007. do 2015. godine (NN 85/07, 126/10, 31/11, 46/15),
- Plan gospodarenja otpadom Republike Hrvatske za razdoblje 2017. do 2022. godine (NN 3/2017).

#### 2) Opći propisi za područje otpada:

- Zakon o potvrđivanju Baselske Konvencije o nadzoru prekograničnog prometa opasnog otpada i njegovu odlaganju (NN MU 3/94),

- Zakon o održivom gospodarenju otpadom (NN 94/13),
- Pravilnik o katalogu otpada (NN 90/15),
- Pravilnik o gospodarenju otpadom (NN 23/14, 51/14, 121/15, 132/15),
- Pravilnik o termičkoj obradi otpada (NN 75/16),
- Pravilnik o načinima i uvjetima odlaganja otpada, kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada (NN 114/15),
- Pravilnik o nusproizvodima i ukidanju statusa otpada (NN 117/14),
- Pravilnik o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/2008).

*Zakonom o održivom gospodarenju otpadom* (NN 94/13) utvrđuju se mjere za sprječavanje ili smanjenje štetnog djelovanja otpada na ljudsko zdravlje i okoliš na način smanjenja količina otpada u nastanku i/ili proizvodnji te se uređuje gospodarenje otpadom bez uporabe rizičnih postupaka po ljudsko zdravlje i okoliš, uz korištenje vrijednih svojstava otpada [47]. U svrhu sprječavanja nastanka otpada te primjene propisa i politike gospodarenja otpadom primjenjuje se red prvenstva gospodarenja otpadom, i to:

- sprječavanje nastanka otpada,
- priprema za ponovnu uporabu,
- recikliranje,
- drugi postupci uporabe npr. energetska uporaba i
- zbrinjavanje otpada.

Prema *Pravilniku o katalogu otpada* (NN 90/15) lebdeći pepeo od izgaranja biomase je neopasan otpad, spada u kategoriju otpada iz termičkih procesa i ima ključni broj 10 01 03 (lebdeći pepeo od izgaranja treseta i neobrađenog drveta). U Katalogu otpada preporučeni postupak obrade lebdećeg pepela je kondicioniranje odnosno postupak koji uključuje pripreme otpada za određeni način obrade, uporabe i/ili zbrinjavanja otpada, a može biti: usitnjavanje, ovlaživanje, pakiranje, odvodnjavanje, otprašivanje, očvršćivanje, stabilizacija te drugi postupci kojima se smanjuje utjecaj štetnih tvari koje sadrži otpad i/ili se olakšava rukovanje otpadom [48].

Lebdeći pepeo dobiven izgaranjem biomase, u Hrvatskoj se uglavnom odlaže na odlagališta otpada. Odlaganje otpada na odlagalište dozvoljeno je ako je prethodno provedena izrada osnovne karakterizacije otpada za odlaganje od ovlaštenog laboratorija, a u skladu s



*Pravilnikom o načinima i uvjetima odlaganja otpada, kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada* (NN 114/2015). Navedenim pravilnikom propisuju se kategorije odlagališta otpada, postupci i uvjeti za odlaganje otpada, granične vrijednosti emisija u okoliš kod odlaganja otpada i ostalo.

Prema pravilniku odlagališta otpada dijele se na odlagališta za [49]:

- inertni,
- neopasni i
- opasni otpad.

Odlagalište neopasnog otpada ima tri podkategorije:

- bioreaktorsko odlagalište,
- odlagalište za odlaganje otpada za stabiliziranu (organsku) frakciju otpada nakon postupka mehaničko-biološke obrade,
- odlagalište anorganskog neopasnog otpada s niskim sadržajem organske/biorazgradive tvari.

U Dodatku 3 ovog Pravilnika navedeni su osnovni kriteriji koje otpad mora ispunjavati za odlaganje na odlagališta inertnog, opasnog i neopasnog otpada. U tablici 4 je usporedni prikaz graničnih vrijednosti parametara u eluatu otpada. Osim graničnih vrijednosti navedenih u tablici 4 koriste se dodatni parametri, za inertni otpad (benzen, toluen, etilbenzen i ksileni (BTEX), policiklički aromatski ugljikovodici (PAH), poliklorirani bifenili (PCB) i mineralna ulja), za neopasni otpad (pH, ukupni organski ugljik (TOC)) i za opasni otpad (pH i gubitak žarenjem).

U pogledu smanjenja otpada i održivog gospodarenja otpadom 2014. godine donešen je *Pravilnik o nusproizvodima i ukidanju statusa otpada* (NN 117/14). U skladu s tim pravilnikom otpad može prestati biti otpad i postati nusproizvod ukoliko se dokaže da je otpad neopasan i ukoliko zadovolji tehničke specifikacije za datu namjenu. Tako u građevinarstvu treba zadovoljiti norme iz tog područja, ukoliko se želi koristiti kao kompost propisane su granične vrijednosti za dozvoljeni sadržaj teških metala i organskih onečišćivača u kompostu [50].

**Tablica 4.** Usporedni prikaz graničnih vrijednosti parametara eluata otpada (s. t.: suha tvar)  
[49]

Parametar	Jedinica	INERTNI OTPAD	NEOPASNI OTPAD organski	NEOPASNI OTPAD anorganski	OPASNI OTPAD
		Granična vrijednost parametra eluata tekuća/kruta tvar = 10 L/kg			
Arsen	mg/kg s. t.	0,5	2	2	25
Barij	mg/kg s. t.	20	100	500	300
Kadmij	mg/kg s. t.	0,04	1	1	5
Ukupni krom	mg/kg s. t.	0,5	10	10	70
Bakar	mg/kg s. t.	2	50	50	100
Živa	mg/kg s. t.	0,01	0,2	0,2	2
Molibden	mg/kg s. t.	0,5	10	50	30
Nikal	mg/kg s. t.	0,4	10	10	40
Olovo	mg/kg s. t.	0,5	10	10	50
Antimon	mg/kg s. t.	0,06	0,7	0,7	5
Selen	mg/kg s. t.	0,1	0,5	2,5	7
Cink	mg/kg s. t.	4	50	50	200
Kloridi	mg/kg s. t.	800	15000	75000	25000
Fluoridi	mg/kg s. t.	10	150	150	500
Sulfati	mg/kg s. t.	1000*	20000	100000	50000
Fenolni indeks	mg/kg s. t.	1	-	-	-
Otopljeni organski ugljik **	mg/kg s. t.	500	3000	500	1000
Ukupne otopljene tvari***	mg/kg s. t.	4000	60000	60000	100000

(\*)Može se smatrati da otpad zadovoljava kriterije prihvata, čak i ako ne zadovoljava ove vrijednosti za sulfatne ione ako procjeđivanje ne prelazi sljedeće vrijednosti: 1 500 mg/L kao  $C_0$  (perkolacijsko ispitivanje) kod L/S = 0,1 L/kg i 6 000 mg/kg kod L/S = 10 L/kg. Perkolacijsko ispitivanje je potrebno provesti kako bi se odredila granična vrijednost kod L/S = 0,1 L/kg u uvjetima početne ravnoteže, dok se vrijednost kod L/S = 10 L/kg može odrediti pomoću šaržnog ispitivanja ponašanja pri eluiranju ili perkolacijskim ispitivanjem u uvjetima koji približno odgovaraju uvjetima lokalne ravnoteže.

(\*\*) Ako otpad ne zadovoljava ove vrijednosti za otopljeni organski ugljik kod vlastite pH-vrijednosti, on se može ispitati kod L/S = 10 L/kg i pH vrijednosti između 7,5 i 8,0. Može se smatrati da otpad zadovoljava uvjete prihvata za otopljeni organski ugljik ako rezultat ovog ispitivanja prelazi 500 ili 800 (za neopasni otpad) mg/kg (raspoloživ je nacrt metode na temelju prEN 14429).

(\*\*\*) Vrijednosti za ukupnu otopljenu krutu tvar (TDS) mogu se koristiti umjesto vrijednosti za sulfatne i kloridne ione.

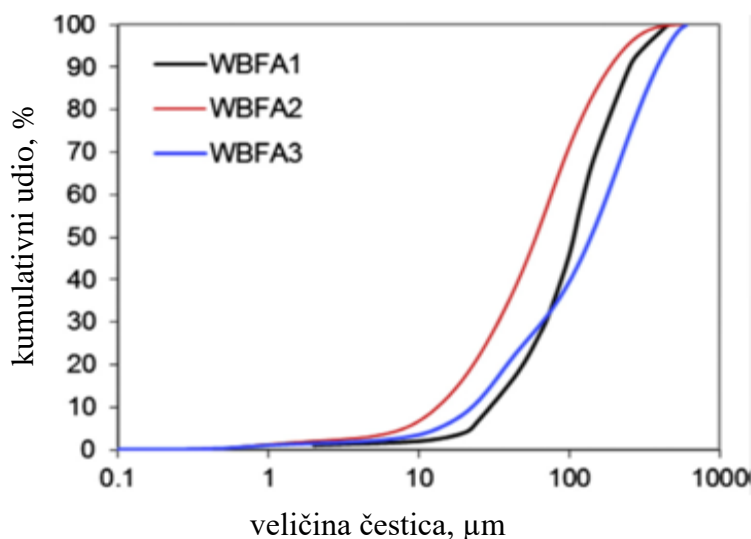
## 2.4. KARAKTERIZACIJA PEPELA BIOMASE

Karakterizacija pepela obuhvaća niz analitičkih tehnika kojima se određuju svojstva pepela u cilju donošenja odluka o mogućnosti njegove daljnje primjene. Za određivanje kemijskog sastava najčešće se koriste sljedeće analitičke tehnike: rendgenska fluorescentna spektroskopija (EDXRF) [5, 38, 44, 51-55], optička emisijska spektrometrija s pobudom u plazmi (ICP-OES) [39, 52, 56], spektrometrija masa s ionizacijom u plazmi (ICP-MS) [56, 57], atomska emisijska spektrofotometrija s pobudom u plazmi (ICP- AES) [43, 58] i atomska apsorpcijska spektrofotometrija (AAS) [38, 51]. Za određivanje mineraloškog sastava pepela koristi se rendgenska difrakcija (XRD) [5, 38, 44, 51-55] dok se za određivanje karakterističnih skupina koristi Fourierova spektroskopija infracrvenog zračenja (FTIR) [58]. Morfologija površine čestica pepela određuje se pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) uz energetsko disperzivni spektrometar (EDS). Za određivanje toplinske stabilnosti koristi se termogravimetrijska metoda i diferencijalno pretražna kalorimetrijska metoda (TGA i DSC).

### 2.4.1. Fizikalna i kemijska karakterizacija

Razumijevanje fizikalnih i kemijskih svojstava otpada kroz različite tehnike analize jedna je od ključnih informacija u predviđanju karakteristika onečišćenja u svrhu njegovog daljnjeg iskorištavanja i odlaganja. Fizikalna karakterizacija uključuje određivanje sadržaja vlage, veličine čestica, gustoće, specifične površine, poroznosti, gubitka žarenjem, itd.

R. Rajamma i sur. [5] ispitivali su lebdeći pepeo iz postrojenja za dobivanje električne energije iz ostataka šumske biomase (F1) i pepeo iz kogeneracijskog postrojenja za preradu celuloze i papira (F2). Pepeo F1 bio je crne boje što je ukazivalo na prisutnost ugljena u pepelu, a pepeo F2 bio je svijetlo sive boje. Prosječni promjer čestica za oba pepela je 50  $\mu\text{m}$ , gustoća pepela za F1 je 2,59  $\text{g/cm}^3$  dok je za pepeo F2 iznosila 2,54  $\text{g/cm}^3$ , a specifična površina za F1 je 40,29, a za F2 je 7,92  $\text{m}^2/\text{g}$ . Gubitak žarenjem je 14 % za F1 i 7 % za F2 [5]. M. Berra i sur. proveli su karakterizaciju triju vrsta lebdećeg pepela dobivenih sagorijevanjem drvene sječke kestena (WBFA1) i topole (WBFA2), te tretiranog drveta (WBFA3) za primjenu u cementnim materijalima. Srednja vrijednost veličine čestica navedenih pepela je 135, 86 i 179  $\mu\text{m}$ , a njihova gustoća je 2,40  $\text{g/cm}^3$ , 2,35  $\text{g/cm}^3$  i 2,76  $\text{g/cm}^3$  (slika 3) [51].



**Slika 3.** Raspodjela veličine čestica u uzorcima lebdećeg pepela kestena (WBFA1), topole (WBFA2) i tretiranog drveta (WBFA3) [51]

Kemijska karakterizacija uključuje određivanje ukupnog sadržaja metala koristeći nedestruktivne tehnike poput fluorescencije rendgenskog zračenja (engl. *X-ray fluorescence*, XRF), neutronske aktivacijske analize (NAA) [2], emisije gama zračenja izazvane protonima (engl. *proton induced gamma-ray emission*, PIGE) [2] i emisije rendgenskog zračenja izazvane protonima (engl. *proton induced X-ray emission*, PIXE) [43, 58], te destruktivne tehnike kao što su optička emisijska spektrometrija (ICP-OES) i atomska emisijska spektrometrija s pobudama u plazmi (ICP-AES), spektrometrija masa s ionizacijom u plazmi (ICP-MS) i atomska apsorpcijska spektrofotometrija (AAS), nakon kisele razgradnje uzoraka.

Za direktno određivanje više elemenata odjednom najčešće se koristi tehnika XRF. Ova tehnika prikladna je za mjerenje glavnih elemenata odnosno većih koncentracija zbog veće granice detekcije instrumenta. Najčešće se kombiniraju XRF tehnika za određivanje glavnih elemenata i ICP-MS tehnika za određivanje elemenata u tragovima.

Odabir metode analize uvijek je kompromis između tražene točnosti i potrebnog vremena analize te je tema brojnih radova. J. Száková i sur. [2] usporedili su dobivene rezultate sadržaja elemenata izmjerene različitim tehnikama mjerenja (XRF, NAA, PIGE, PIXE, ICP-OES i F-AAS) u sedam uzoraka pepela iz različitih biomasa i to u lebdećem pepelu i pepelu s dna. Pronađen je najbolji odnos između rezultata izmjerenih XRF i NAA tehnikom uz

koeficijent korelacije između 0,96 i 0,98. Rezultati dobiveni PIXE/PIGE tehnikom bili su znatno niži od rezultata dobivenih XRF i NAA tehnikom, što su prepisali specifičnom matriksu uzoraka pepela. Najniži rezultati dobiveni su određivanjem ICP-OES, pri čemu su uzorci razoreni mikrovalnom razgradnjom u smjesi kiselina HCl + HNO<sub>3</sub> + HF.

T. L. Eberhardt i H. Pan [58] usporedili su PIXE i ICP-AES tehniku za karakterizaciju lebdećeg pepela koji je prikupljen iz pilot postrojenja (25 kW) koji koristi za sirovinu drvenu sječku. Iako je ICP-AES pokazao veću osjetljivost za analizu lebdećeg pepela, posebno za male koncentracije teških metala, PIXE se pokazao snažnim analitičkim sredstvom za određivanje elemenata od natrija do urana [43, 58].

Za pripremu uzoraka za određivanje ukupnog sadržaja metala pomoću destruktivnih tehnika (ICP-OES, ICP-MS, ICP-AES i AAS) koriste se razni postupci kiselog razaranja u jakim kiselinama (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i HF) pri povišenim temperaturama. Najčešće se koristi razaranje u zlatotopci (omjer HCl : HNO<sub>3</sub> = 1 :3) [9, 38, 39, 43, 56, 58], HCl, HNO<sub>3</sub> i HF [2, 52, 57] ili HNO<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [51]. Također se koristi razaranje mikrovalnim zrakama odnosno mikrovalna razgradnja u teflonskim posudama.

Mnoga ispitivanja su potvrdila da su najčešći oksidi koji se javljaju u uzorcima lebdećeg pepela biomase: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, K<sub>2</sub>O, MgO, Na<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> i P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ovisno o vrsti biomase navedeni oksidi su prisutni u različitim omjerima. U tablici 5 nalazi se usporedni prikaz oksida glavnih i sporednih elemenata u lebdećem pepelu različitih vrsta drveća i različitih dijelova drveća [37].

**Tablica 5.** Kemijski sastav drvenog pepela različitih vrsta drveća, sadržaj oksida je iskazan u masenim udjelima [37]

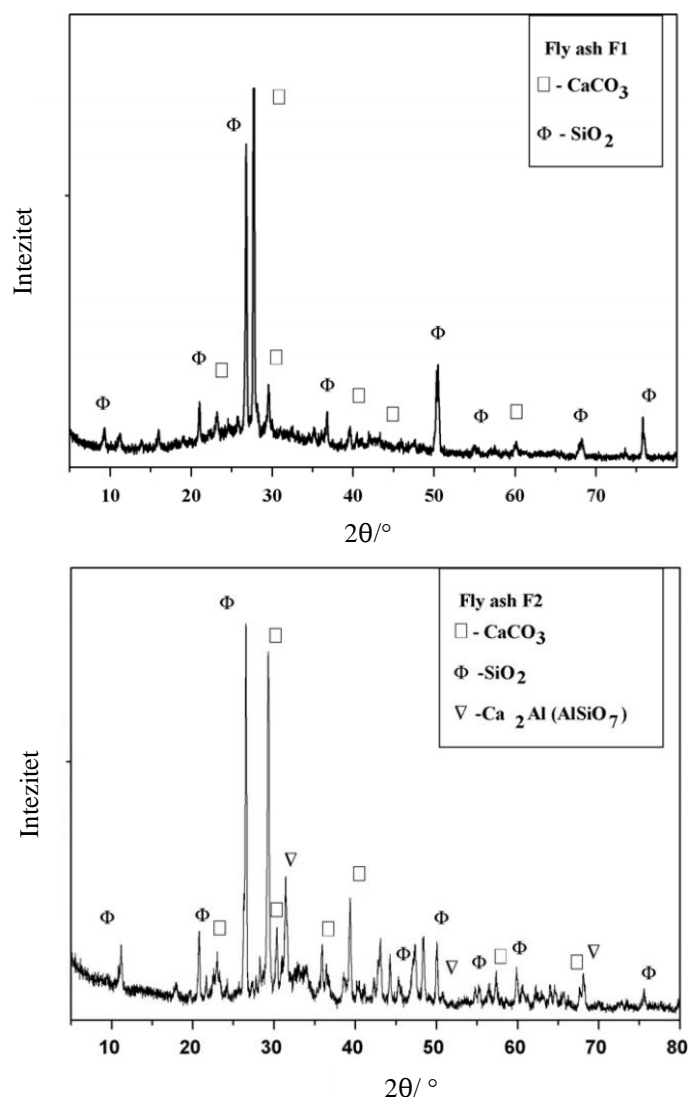
Uzorak	w, %									
	SiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
Kora bukve	4,38	69,06	8,99	4,13	0,55	5,92	2,24	2,75	1,85	0,13
Šumski ostaci	20,65	47,55	10,23	5,05	2,99	7,20	1,42	2,91	1,60	0,40
Kora bora	9,20	56,83	7,78	5,02	7,2	6,19	2,79	2,83	1,97	0,19
Strugotine bora	68,18	7,89	4,51	1,56	7,04	2,43	5,45	1,19	1,2	0,55
Topola	3,87	57,33	18,73	0,85	0,68	13,11	1,16	3,77	0,22	0,28
Kora topole	1,86	77,31	8,93	2,48	0,62	2,36	0,74	0,74	4,84	0,12
Piljevina	26,17	44,11	10,83	2,27	4,53	5,34	1,82	2,05	2,48	0,40
Kora smreke	6,13	72,39	7,22	2,69	0,68	4,97	1,9	1,88	2,02	0,12
Drvo smreke	49,30	17,2	9,6	1,9	9,4	1,1	8,3	2,6	0,5	0,1
Ostaci drva	53,15	11,66	4,85	1,37	12,64	3,06	6,24	1,99	4,47	0,57

#### 2.4.2. Mineraloška karakterizacija

Mineraloška karakterizacija pepela provodi se metodom rendgenske difrakcije praha (engl. *X-ray powder diffraction*, XRD). Rendgenska difrakcija radi na principu mjerenja kutne ovisnosti intenziteta difrakcijskih rendgenskih zraka tijekom interakcije s kristalnom strukturom uzrokovanom atomima ili atomskim slojevima u kristalu. Kut difrakcije daje informaciju o udaljenosti među atomima. Usporedba s difrakcijskim spektrima iz poznatih struktura (kristalografske baze podataka) omogućuje identifikaciju faza u uzorku. To je moćna tehnika za analizu kristalnih faza u krutinama, za razrješenje strukture kompleksnih uzoraka i određivanje poretka i razmještaja atoma u kristalnoj rešetki [11]. Lebdeći pepeo biomase uz kristalne faze sadrži i određenu količinu amorfnih faza što uzrokuje poteškoće u njihovoj identifikaciji [51]. Većina organskih tvari je u nekristaliničnom, amorfnom obliku [55].

Što se tiče kristalnih spojeva prisutnih u pepelu biomase, postoji mnogo različitih vrsta zbog heterogenosti izvorne biomase. Približno, 229 faza ili minerala identificirano je u pepelu biomase prikupljenih iz nekoliko studija [1].

Autori L. Etiégni i A. G. Campbell [38] navode da je kalcit ( $\text{CaCO}_3$ ) glavna mineralna faza pepela dobivenog iz drveća, zatim vapno ( $\text{CaO}$ ), ribekit ( $(\text{Na,Ca})_2(\text{Fe,Mn})_3\text{Fe}_2(\text{Si,Al})_8$ ), portlandit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), dikalcijev silikat ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), hidrotalkit ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) i serandit ( $\text{Na}(\text{Mn,Ca})_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$ ). Tijekom izgaranja drva, organski spojevi su mineralizirani i osnovni kationi se transformiraju u njihove okside koji se polagano hidriraju i kasnije karboniziraju pod atmosferskim uvjetima [38]. M. Berra i sur. identificirali su u svim lebdećim pepelima: vapno, kvarc i kalcit, uz manje količine gelenita ( $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ) i getita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) [51]. R. Rajama i sur. utvrdili su da su glavne komponente dva uzorka pepela biomase kvarc ( $\text{SiO}_2$ ) i kalcit ( $\text{CaCO}_3$ ) (slika 4) [5].

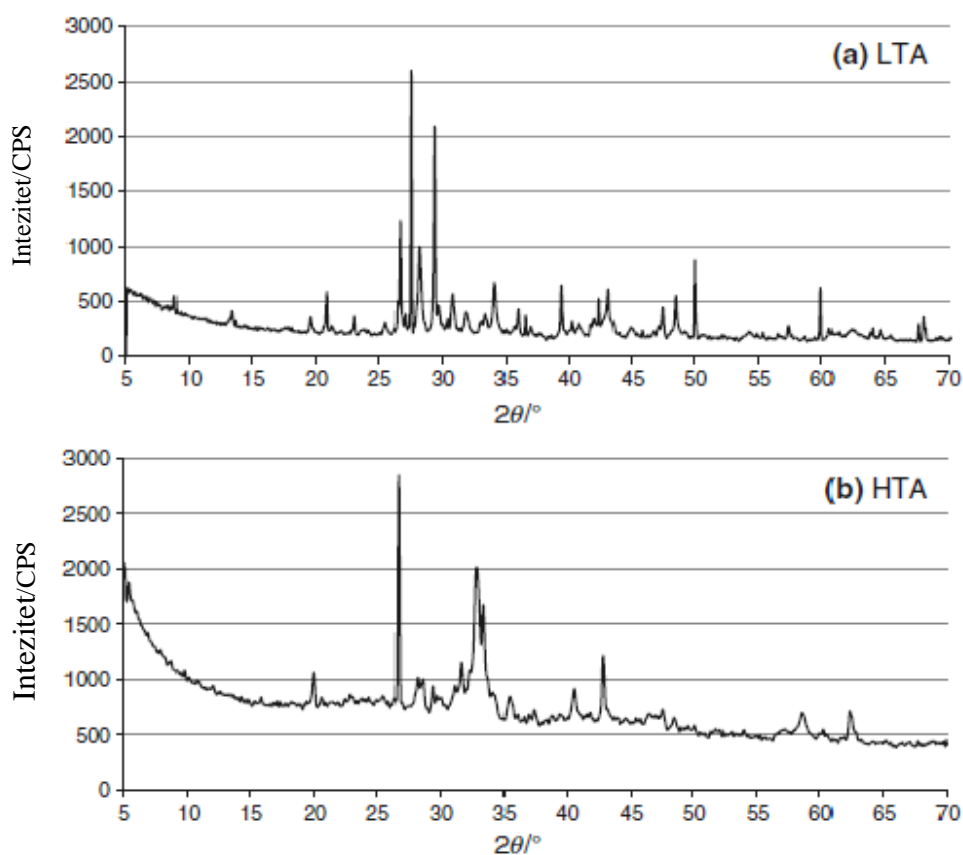


**Slika 4.** Difraktogram dva uzorka lebdećeg pepela biomase (F1 i F2) [5]

M. Salvo i sur. [44] ispitivali su kemijski sastav pepela drvene biomase prije i poslije ispiranja pepela. Utvrdili su da su u pepelu prije ispiranja prisutni  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  i  $\text{KCl}$ , a nakon ispiranja samo  $\text{SiO}_2$ .

F. Grau i sur. [52], ispitivali su lebdeći pepeo šećerne trske i drvene biomase. Utvrdili su da lebdeći pepeo šećerne trske ima znatno više kvarca ( $\text{SiO}_2$ ), dok pepeo drvene biomase ima manje  $\text{SiO}_2$ .

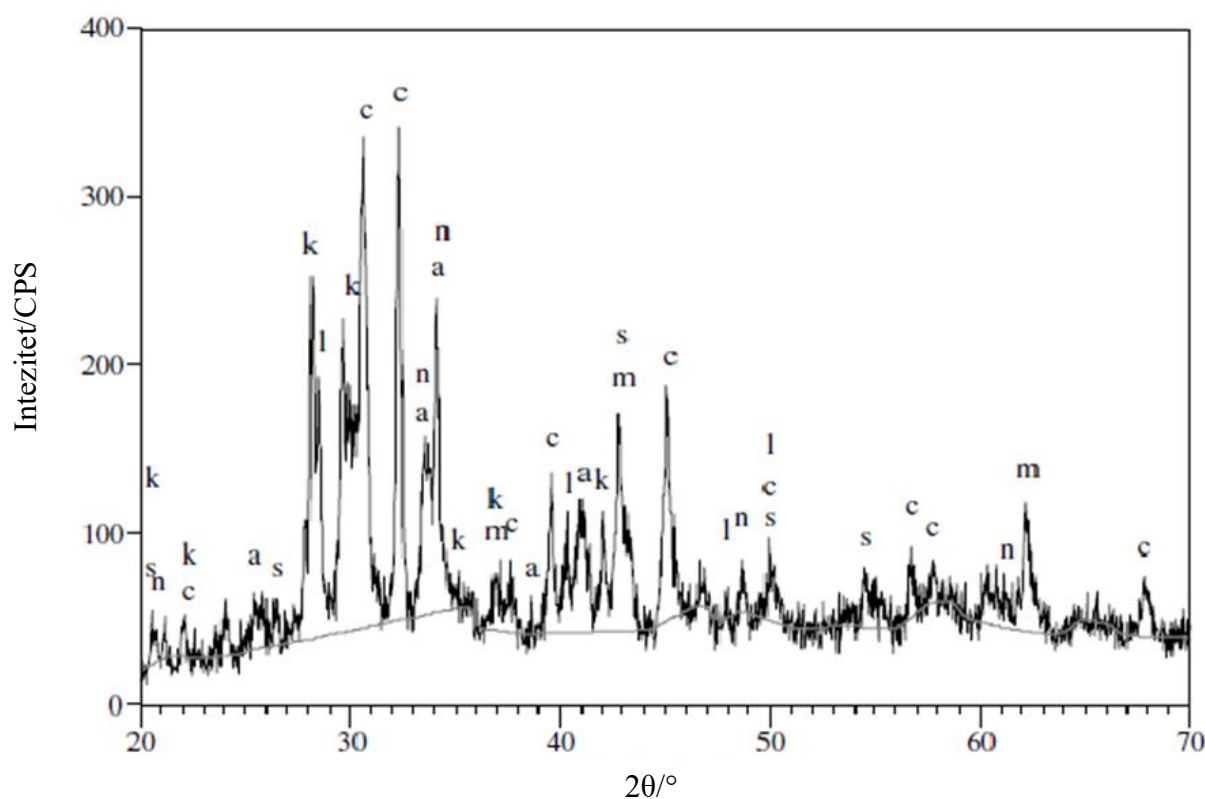
L. Febrero i sur. [55] ispitivali su pepeo dobiven spaljivanjem drvnih peleta pri temperaturi od  $550\text{ }^\circ\text{C}$  (engl. *low temperature ash*, LTA) i pri temperaturi od  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  (engl. *high temperature ash*, HTA) te su utvrdili da prvi pepeo sadrži više karbonatnih spojeva (slika 5). Dakle, potvrđeno je da se povećanjem temperature spaljivanja, kalcit i drugi karbonati raspadaju na ugljikov (IV) oksid i kalcijev oksid, a taj kalcijev oksid reagira sa silicijem u obliku silikata. Također se primjećuje u LTA pepelu veći broj identificiranih spojeva, deset, dok u HTA pepelu samo šest spojeva. To je zbog toga što se na visokim temperaturama raspada više spojeva.



**Slika 5.** Diftaktogram pepela drvenih peleti pri različitim temperaturama: (a) lebdeći pepeo LTA - temperatura spaljivanja  $550\text{ }^\circ\text{C}$  i (b) lebdeći pepeo HTA - temperatura spaljivanja  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  [55]



Mineraloška karakterizacija lebdećeg pepela koju su proveli K. Umamaheswaran i sur. [54] potvrdila je da je glavna komponenta u pepelu dobivenom iz ljuski indijskog oraha silicij koji je prisutan u obliku kvarca, drugi minerali su kalijev sulfat ( $K_2SO_4$ ), aluminijev sulfat ( $Al_2(SO_4)_3$ ), dikalcijev silikat ( $Ca_2SiO_4$ ) i periklas ( $MgO$ ) (slika 6). Pepeo dobiven od ljuski kikirikija sastoji se od mješavine spojeva zajedno sa silicijem. Silicij je prisutan kao kvarc i tridimit. Osim toga, također sadrži kalijev kalcijev silikat ( $K_2CaSiO_4$ ), periklas ( $MgO$ ), mikroclin ( $KAlSi_3O_8$ ), silvit ( $KCl$ ), kalijev karbonat ( $K_2CO_3$ ) i  $K_2Ca(CO_3)_2$ . Ovo također odgovara elementima dobivenim pomoću XRF analize gdje su primarni sastojci Si, Al, Ca i K.



**Slika 6.** Difraktogram pepela ljuski indijskog oraha (m-periklas, c-kalcijev silikat, s-silicijev oksid, k-kalijev sulfat, a-aluminijev sulfat, l-silvit, n-natrij fosfat) [54]

Za identifikaciju mineralnih tvari koristi se i infracrvena spektrometrija. Ova tehnika ima ograničenu primjenu u odnosu na XRD, optičku i elektronsku mikroskopiju. Analiza lebdećeg pepela FTIR spektroskopijom dala je vrlo jednostavan spektar sa signalom pri  $1392$  i  $870\text{ cm}^{-1}$  koji potvrđuje prisutnost karbonata [58]. IR spektrometrija puno je korisnija za identifikaciju mineralnih razreda ili grupa minerala, nego samih mineralnih vrsta.

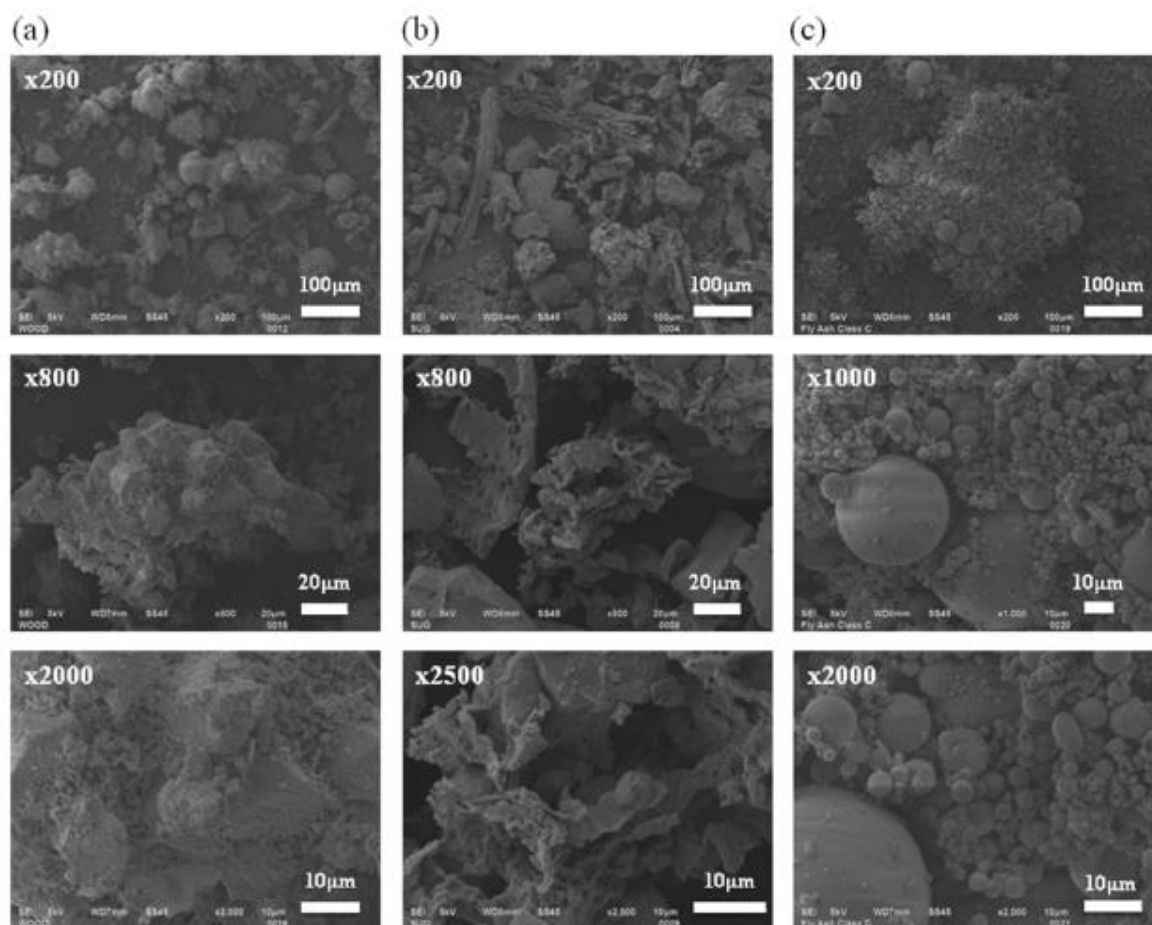
### 2.4.3. Morfološka karakterizacija

Morfološka karakterizacija pepela najčešće se provodi pretražnim elektronskim mikroskopom (engl. *Scanning Electron Microscopy*, SEM). SEM je vrsta elektronskog mikroskopa koji stvara slike uzoraka pomoću fokusiranog snopa elektrona generirajući tako veliki broj signala. Povratno raspršeni elektroni su elektroni visoke energije koji se reflektiraju direktno s površine uzorka, a njihov broj odgovara atomskom broju elementa. To stvara kontrast između faza različitih atomskih brojeva koje se jednostavno mogu razlučiti na slici. Pretražni elektronski mikroskop može biti opremljen s energijskim disperzivnim rendgenskim analizatorom (EDX) ili valno disperzivnim rendgenskim analizatorom (WDX) i daje detaljne informacije o morfologiji i teksturi površine pojedine čestice i kemijskom sastavu uzoraka. Može određivati elemente atomskog broja od natrija do urana u koncentracijama većim od 0,1-0,5 %. Mogu se promatrati, analizirati i fotografirati mineralna zrna tipičnog promjera većeg od 0,5-1  $\mu\text{m}$ . S. Wang i sur. u svom radu koristili su pretražni elektronski mikroskop s energijskim disperzivnim rendgenskim analizatorom (SEM-EDX) i pretražni elektronski mikroskop u uvjetima okoliša (engl. *environmental scanning electron microscopy*, ESEM) [59].

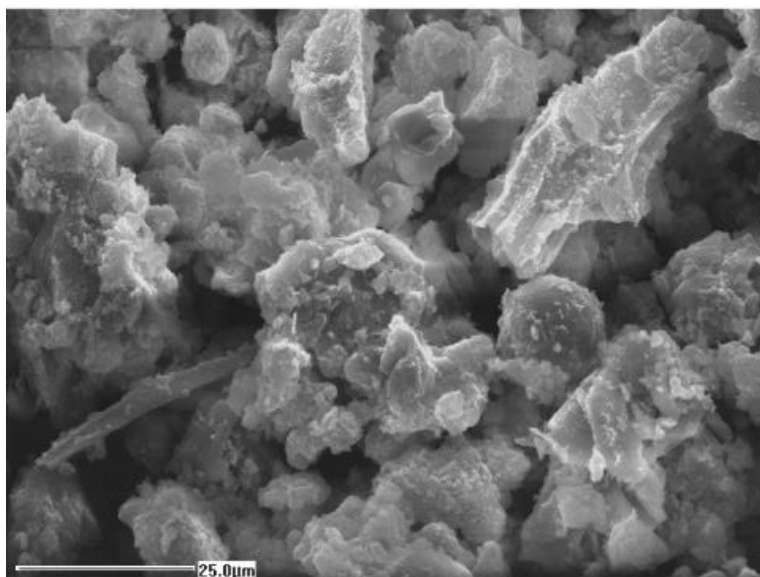
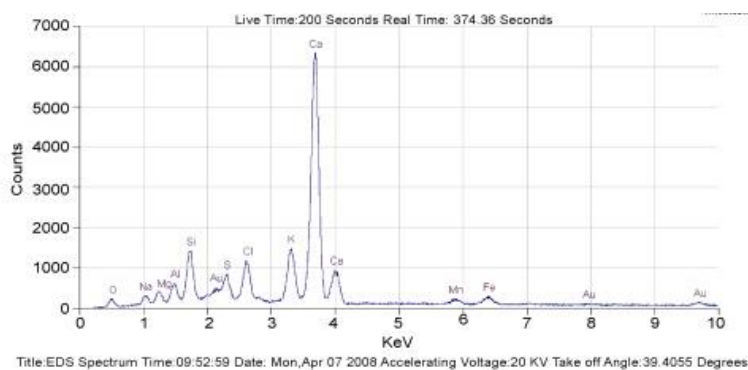
Za identifikaciju i karakterizaciju fino raspršenih minerala submikrometarske veličine u lebdećem pepelu koristi se transmisijski elektronski mikroskop (engl. *Transmission Electron Microscopy*, TEM). TEM omogućuje vrlo velika povećanja čak nekoliko stotina i tisuća puta uz rezoluciju od  $\sim 0,004 \mu\text{m}$ . Ovom tehnikom moguće je dobiti podatke o prostoru unutar kristalne rešetke, kristalnim vrstama, kao i prostornim grupama kompleksnih kristalnih forma.

Na slici 7 prikazana je morfološka karakterizacija lebdećeg pepela dobivenog iz drveta i šećerne trske SEM tehnikom pri različitim povećanjima [52]. SEM snimke pepela pokazuju heterogenu smjesu različitih veličina i oblika čestica. Morfologija čestica pepela drveća pokazuju različite veličine čestica (10-200  $\mu\text{m}$ ) sub uglastog oblika, a u slučaju pepela šećerne trske, njihovi oblici uglavnom su sub uglasti i niske sferičnosti, a veličina čestica varira od 10-300  $\mu\text{m}$  [52]. Ovi rezultati su u skladu s rezultatima i drugih autora koji također navode prisustvo čestica nepravilnih oblika, velike poroznosti i površine [5, 38, 57]. Morfologija čestica lebdećeg pepela biomase ovisi o temperaturi izgaranja, vremenu zadržavanja i brzini hlađenja [57]. Tijekom izgaranja biomase pri visokim temperaturama, mineralne tvari iz

biomase se djelomično ili potpuno tale. Brzo hlađenje taline rezultira stvaranjem sferičnih i amorfnih čestica.



**Slika 7.** Prikaz čestica lebdećih pepela dobiven pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) uz različito povećanje: (a) lebdeći pepeo drveća, (b) lebdeći pepeo šećerne trske, (c) lebdeći pepeo ugljena, klasa C [52]



**Slika 8.** SEM-EDX snimka lebdećeg pepela biomase [5]

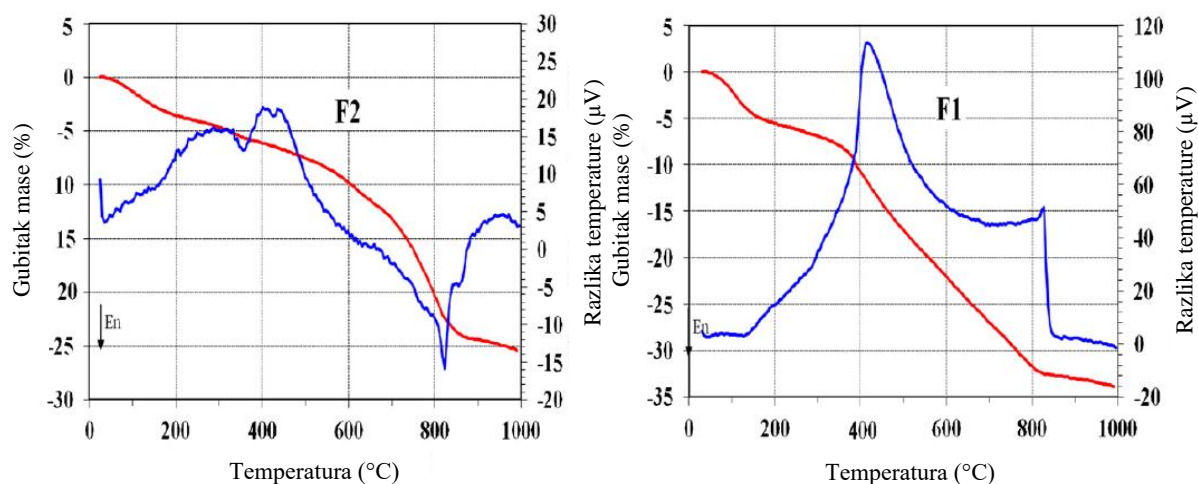
Na slici 8 prikazana je morfološka karakterizacija čestica lebdećeg pepela SEM-EDX tehnikom [5]. Morfološka karakterizacija lebdećeg pepela je pokazala da su glavni elementi u uzorcima lebdećeg pepela Ca, Si, i Al. Prisustvo Na, K, Cl i S također je potvrđeno [5].

#### 2.4.4. Termička karakterizacija

Najčešće tehnike koje se koriste za termičku karakterizaciju lebdećeg pepela su termogravimetrija (TG), diferencijalna termička analiza (DTA) i diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) [5, 54, 55]. Prema literaturi, rezultati dobiveni ispitivanjem toplinske stabilnosti pepela pokazuju nekoliko promjena. Prva je gubitak mase između sobne temperature i 200 °C, što se odnosi na gubitak vlage [55]. Gubitak mase između 300 i 450 °C posljedica je isparavanja neizgorenog ugljika i drugih organskih tvari prisutnih zbog

nepotpunog sagorijevanja, kao i fosforovog oksida, koji je prisutan u pepelu [54]. Između 650 °C i 900 °C događa se promjena mase zbog otpuštanja ugljikovog dioksida prilikom raspadanja kalcijevo karbonata,  $\text{CaCO}_3$  [55]. Neki autori navode gubitak mase pri 700 °C kao posljedicu isparavanja  $\text{KCl}$  [54].

Na slici 9 prikazani su grafovi TG/DTA lebdećeg pepela iz postrojenja za dobivanje električne energije iz ostataka šumske biomase (F1) i pepela iz kogeneracijskog postrojenja za preradu celuloze i papira (F2) [5].



**Slika 9.** TG/DTA analiza lebdećeg pepela iz ostataka šumske biomase (F1) i pepela iz kogeneracijskog postrojenja za preradu celuloze i papira (F2)[5] (crvena krivulja prikazuje TG, a plava DTA).

Iz grafa TG/DTA vidljive su dvije glavne promjene u masi, u raspon od 300-600 °C i oko 800 °C u oba pepela ukazujući prisutnost organske tvari i kalcita. Izgaranje organske tvari u pepelu biomase javlja se u rasponu 300-600 °C, a toplinski raspad  $\text{CaCO}_3$  (kalcita) javlja se na 800 °C. Kalcitni pikovi ukazuju da lebdeći pepeo F2 sadrži više kalcita u usporedbi s lebdećim pepelom F1 dok lebdeći pepeo F1 sadrži više organskih tvari od lebdećeg pepela F2 [5].

Gubitak mase na visokim temperaturama uglavnom se pripisuje isparavanju i fuziji (spajanju) spojeva iz pepela biomase koji su rastaljeni na visokim temperaturama. A. A. T. Masiá i sur. [28] sugeriraju da  $\text{SiO}_2$  može reagirati s  $\text{K}_2\text{CO}_3$  koji nastaje raspadanjem  $\text{KCHO}_3$  (jednadžba 2.1). Prema tome, gubitak mase iznad 1000 °C je djelomična posljedica oslobađanja  $\text{CO}_2$  u reakciji  $\text{K}_2\text{CO}_3$  i  $\text{SiO}_2$  (jednadžba 2.2) [28].



## 2.5. SEKVENCIJSKA EKSTRAKCIJSKA ANALIZA

Pepeo koji se skladišti na odlagalištima izložen je ispiranju kišom i dolazi u dodir s drugim tvarima, kao što su kloridi, sulfati i organske tvari, koji mogu formirati komplekse s teškim metalima [9]. Stoga je neophodno utvrditi fizikalna i kemijska svojstva pepela, osobito pri analizi onečišćenja okoliša tla teškim metalima (npr. Pb, Zn, Cd, Ni i As), koji su potencijalno pokretni u okolišu. Gore spomenuti metali koncentrirani su u drvu zbog antropogenih aktivnosti, a poznati su kao moguća zagađivala okoliša [43].

Prisutnost tih metala u lebdećem pepelu predstavlja ozbiljan problem za okoliš, te zahtijeva daljnje istraživanje i razvoj s obzirom da se pepeo u najvećoj mjeri odlaže na odlagališta otpada. Međutim, određivanje ukupnih koncentracija tih metala nije dovoljno za procjenu utjecaja na okoliš, budući da antropogene promjene okoliša utječu na ponašanje teških metala i oblika udruživanja u kojem se pojavljuju [36, 60, 61].

Prema A. Kim i P. Hesbach [60] teški metali (metaloidi) koji postoje u izmjenjivom ili adsorbiranom obliku, organska tvar i oksidi sa slabim vezama mogu se lako otpuštati u okoliš, dok metalni kompleksi s organskim ligandima ili kristalnim rešetkama imaju manju mobilnost u okolišu. Da bi se dobili podaci o kemijskom obliku i procijenila mobilnost i biodostupnost teških metala u različitim ekološkim uvjetima koristi se nekoliko tehnika sekvencijske ekstrakcije [60, 62-64]. Ove tehnike primjenjuju niz reagensa i različitih postupka obrade počevši od jedan, tri, pet i sedam koraka.

Sekvencijska ili frakcijska ekstrakcija je metoda kojom se sukcesivnom primjenom ekstrakcijskih sredstava selektivno otapaju sasvim određene, specifično vezane frakcije teških metala iz uzorka. Princip sekvencijske ekstrakcije teških metala temelji se na činjenici da metali mogu formirati s čvrstom fazom sedimenta veze različite jačine i da te veze mogu biti postupno raskinute, djelovanjem reagensa rastuće jačine, pri čemu se pojedinačne faze ekstrakcije definiraju na temelju funkcije ili oblika vezanosti metala [63]. Metodu sekvencijske ekstrakcije prvi put je uveo A. Tessier prije 30 godina [62]. Tehnika sekvencijske ekstrakcije prema A. Tessier-u i sur. je usmjerena na frakcioniranje elemenata

kadmija, kobalta, željeza, olova, mangana, nikla i cinka iz riječnih sedimenata i to u obliku sljedećih frakcija: izmjenjiva, karbonatna, Fe-Mn oksidna, organska/sulfidna i rezidualna frakcija. Reagensi su uglavnom odabrani na temelju njihove sposobnosti uklanjanja analita bilo procesom zamjene ili otapanjem. Mnogi istraživači koriste ovu ekstrakcijsku tehniku uglavnom u modificiranom obliku. Prvenstveno je osmišljena za proučavanje sedimenta, a vremenom prilagođena i za frakcioniranje teških metala u tlu.

Nedostaci ove metode su prije svega promjenjiva učinkovitost ekstrakcije, nedovoljno odvajanje pa čak i preklapanje pojedinih frakcija. Rezultati različitih postupaka nisu uvijek usporedivi zbog nedostatka uniformnosti u eksperimentalnim uvjetima i razlike u ekstrakcijskim reagensima [65]. Zbog toga je 1993. godine SM & T (*Standards, Measurement and Testing Programme EU*, bivši BCR (*Community Bureau of Reference*)) razvio standardiziranu proceduru sekvencijske ekstrakcije u tri koraka kojom se određuje forma teških metala vezanih u izmjenjivoj, reducibilnoj i oksidabilnoj fazi. U literaturi je poznata kao „BCR sekvencijska ekstrakcija“. Zbog problema sa slabom ponovljivosti i nedostatka osjetljivosti među fazama, BCR sekvencijska ekstrakcija je modificirana od strane G. Raureta i sur. 1999., kako bi se poboljšala ponovljivost reducibilne frakcije povećanjem koncentracije  $\text{NH}_2\text{OH-HCl}$  [43, 60, 66]. Brojni autori pokazali su da modificirani BCR postupak pokazuje vrlo dobre rezultate u pružanju informacija o oblicima udruživanja teških metala i njihove dostupnosti u sedimentima, tlu i otpadu [9, 63, 67]. Osnovna pretpostavka sekvencijske ekstrakcije je da se koriste reagensi koji mogu otopiti jedan mineral selektivno bez otapanja ostalih [68]. U tablici 6 prikazana je shema frakcioniranja elemenata pomoću modificirane standardizirane BCR sekvencijske ekstrakcijske analize u tri koraka [9, 67].

BCR 1 frakcija nakon ekstrakcije sa slabim ekstraktantom (tj.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) oslobađa slabo kiselo-topljive, izmjenjive i s karbonatom vezane elemente iz pepela. To su obično metali vezani na površini čestica pepela relativno slabe elektrostatske interakcije i stoga su potencijalno bioraspoloživi [65]. Prema R. Pöykiö i sur. [9] ova faza predstavlja glavni rizik za okoliš jer se metali u ovoj fazi lako ispiru u neutralnim ili slabo kiselim uvjetima te su lako dostupni u okolišu. Upotreba octene kiseline kao sredstva za ispiranje simulira organske kiseline proizvedene od razgradnje otpada u anaerobnim uvjetima kao što je aktivno raspadanje na odlagalištu.

BCR 2 frakcija, je frakcija nakon ekstrakcije s reducirajućim agensom koji se sastoji od hidroksilamin hidroklorida ( $\text{NH}_2\text{OH-HCl}$ ) u nitratnoj kiselini. Metali koji se oslobađaju u

ovoj fazi vezani su na željezove i manganove okside [64]. Ova frakcija je umjereno mobilna a metali koji se oslobode osjetljivi su na promjenu redoks potencijala, te predstavlja frakciju koja se može otopiti u redukivnim ili anoksičnim (aerobnim) uvjetima koji će se vjerojatno pojaviti u prirodnom okruženju [69].

BCR 3 frakcija, je frakcija u kojoj se uzorak prvo razara s  $H_2O_2$ , a poslije ekstrahira s  $CH_3COONH_4$ , oslobađajući one teške metale iz matrice, koji su kompleksirani organskim spojevima i/ili povezani sa sulfidima [9, 64]. Vodikov peroksid ( $H_2O_2$ ), koji se koristi kao oksidirajući reagens u ovoj frakciji jaki je oksidans za otapanje organske tvari i kompromis je između potpune razgradnje organske tvari i minimalne promjene silikata [65]. Ova frakcija nije vrlo mobilna ili dostupna, no ipak je važna za proučavanje zagađenja tla ili sedimenta. Postupak BCR predviđa i četvrtu frakciju kao konačnu rezidualnu frakciju (R). Rezidualni ostatak se razara zlatotopkom ( $HNO_3:HCl = 1:3$ ) [9, 65, 67].

**Tablica 6.** Shema frakcioniranja kemijskih elemenata pomoću modificirane standardizirane BCR sekvencijske ekstrakcijske analize u tri koraka; masa uzorka 1 g [9, 67]

Ekstrakcijski korak	Frakcija	Ekstrakcijsko sredstvo	Vrijeme miješanja i temperatura
<b>BCR 1</b>	Izmjenjiva	40 mL 0,11 mol/L $CH_3COOH$	16 h na sobnoj temperaturi
<b>BCR 2</b>	Reducibilna	40 mL 0,5 mol/L $H_2NOH \cdot HCl$ (pH = 2)	16 h na sobnoj temperaturi
<b>BCR 3</b>	Oksidabilna	10 mL 8,8 mol/L $H_2O_2$ (pH=2), zatim 10 mL 8,8 mol/L $H_2O_2$ (pH=2) hladiti, 50 mL of 1 mol/L $NH_4OAc$ (pH=2)	1 h na sobnoj temperaturi, 1 h na 85°C, 16 h na sobnoj temperaturi
<b>Rezidualna</b>	Rezidualna <sup>a</sup>	Zlatotopka (3 mL HCl + 1 mL $HNO_3$ )	Zagrijavanje na vrućoj ploči do suhog

<sup>a</sup> Razgradnja preostalog materijala nije korak BCR protokola

Prednost modificirane BCR metode je što postoji certificirani referentni materijal (CRM) pa je moguće ustanoviti preciznost i točnost te izvršiti validaciju analitičke procedure [70]. Najčešće korišteni certificirani referentni materijal je BCR-601 i BCR-701 koji su certificirani



za šest elemenata (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb i Zn) [71, 72, 73]. Brojni autori pokazali su da modificirani BCR postupak pokazuje vrlo dobre rezultate u pružanju informacija o oblicima udruživanja teških metala i njihovoj dostupnosti u pepelu [9, 36, 60]. Nekoliko je autora izvijestilo da se raspoloživost metala smanjuje sa svakim korakom ekstrakcijskog postupka  $BCR\ 1 > BCR\ 2 > BCR\ 3 > R$  [60, 69].

Na primjer, R. Pöykiö i sur. [9] potvrđuju da se većina metala u otpadu pepela ne pojavljuju kao lako topljivi oblici u izmjenjivoj fazi, ali se pojavljuju u rezidualnoj frakciji koja je stabilna i vrlo ju je teško isprati kišom ili podzemnom vodom.

Važnost sekvencijalne ekstrakcijske procedure odnosi se na važne informacije i znanja koja pružaju odnos između mobilnosti i ekstrakcije elemenata prisutnih u otpadu. Na temelju tih rezultata može se utvrditi procjena rizika računanjem indeksa potencijalnog ekološkog rizika, odnosno postotka metala koji se nalazi u izmjenljivoj, odnosno karbonatnoj frakciji [67, 73].

## 2.6. TESTOVI IZLUŽIVANJA

Jedan od važnih problema okoliša je onečišćenje procjednih voda krutim industrijskim otpadom [8]. Opasne tvari sadržane u otpadu mogu se uslijed atmosferskih prilika ispirati i tako prodrijeti u podzemne i površinske vode. Zbog toga je potrebno napraviti procjenu i predviđanje oslobađanja zagađivala iz otpada tijekom različitih faza njegova izlaganja uvjetima okoliša. Smatra se da je glavni mehanizam oslobađanja zagađivala u okoliš koji predstavlja i najveći potencijalni rizik upravo izluživanje (ispiranje) topljivih tvari iz otpada u kontaktu s vodom. Navedene činjenice ukazuju na potrebu za provođenjem testova izluživanja i interpretiranje rezultata kako bi uspješno procijenili rizik otpada po ljudsko zdravlje i okoliš. Izluživanje je proces kojim se anorganska i organska zagađivala oslobađaju iz čvrste u vodenu fazu otapanjem, desorpcijom ili kompleksiranjem, a kontrolirani su s pH-vrijednošću, redoks uvjetima, otopljenom organskom tvari i mikrobiološkom aktivnošću [74].

Za simulaciju prirodnog ispiranja (izluživanja) u laboratoriju dostupne su razne metode izluživanja, ali izazov je odabir metode koja točno može simulirati stvarni scenarij u okolišu za točno određivanje različitih zagađivala, naročito, prisutnost teških metala. Za odabir najprikladnijeg testa izluživanja prema specifičnoj situaciji, trebaju se uzeti u obzir kemijska i

fizikalna svojstva otpada, podrijetlo otpada, starost zbrinutog otpada i klimatske uvjete na području zbrinjavanja [8]. Osnovni ciljevi testova izluživanja su:

- klasifikacija opasnog i neopasnog otpada, procjena potencijala izluživanja zagađivala iz otpada u uvjetima okoliša,
- simulacija uvjeta pod kojim dolazi do izluživanja,
- dobivanje uzorka koji pokazuje kvalitetu procjedne vode nastale na odlagalištima,
- identifikacija pogodnog scenarija za upravljanje otpadom,
- utvrđivanje kinetičkih parametara u svrhu modeliranja transporta zagađivala.

Testovi izluživanja mogu se generalno podijeliti na statičke testove izluživanja (šaržne) i dinamičke testove izluživanja (testovi u koloni) [2, 7]. Metode šaržnog izluživanja su one u kojima se uzorak stavlja u određeni volumen otopine za ispiranje i u određeno vremensko razdoblje uz miješanje kako bi se osigurao kontakt između uzorka i otopine. Testovi u koloni se provode u dugačkim kolonama u kojima je protok namješten na određenu brzinu izluživanja tijekom određenog broja dana, uglavnom između 30 i 90 dana. Prema literaturnim podacima za simulaciju prirodnog izluživanja uzoraka pepela biomase u laboratorijskim uvjetima najčešće se koriste šaržne metode izluživanja zbog jednostavnosti i ekonomičnosti [8]. Tehnike izluživanja mogu se podijeliti prema ekstraktantu koji se koristi na izluživanje s vodom i izluživanje s kiselinom.

Standardne metode za testove izluživanja u laboratoriju koje se najčešće koriste su:

- Europski standard EN 12457-4:2002 u deioniziranoj vodi [75]. Postupak izluživanja s destiliranom vodom provodi se u sljedećem odnosu: tekućina/kruta tvar = 10/1 (L/S= 10 L/kg). Postupak vrijedi za materijale veličine zrna ispod 10 mm (po potrebi uz usitnjavanje na tu dimenziju). Određuju se uglavnom anorganski sastojci otpada. Ne određuju se svojstva organskih sastojaka niti posljedice mikrobioloških procesa u organskom razgradivom otpadu [75]. Ova metoda je prihvaćena kao nacionalni standard EU prema pravnim stečevinama za zaštitu okoliša u skladu s Odlukom vijeća 3003/33/EZ od 19. prosinca 2009. kojom se utvrđuju kriteriji i postupci za prihvatanje otpada na odlagališta otpada sukladno članku 16. i prilogu II Direktivi Vijeća 1999/31/EZ od 26. travnja 1999. o odlagalištima otpada [49].
- Metoda HRN EN 14429:2015 [76] daje informacije o utjecaju pH-vrijednosti na izluživanje anorganskih spojeva u otpadnom materijalu. Ovaj test se sastoji od određenog

broja paralelnih ekstrakcija materijala u omjeru tekućina/kruta tvar = 10/1 (L/S = 10 L/kg) tijekom 48 sati na nizu unaprijed postavljenih pH-vrijednosti. pH-vrijednost se podesi na početku eksperimenta s HNO<sub>3</sub> i/ili NaOH. Preporučuje se najmanje 8 pH-vrijednosti u rasponu od minimalno pH 2 do pH 12 (uključujući i najnižu pH-vrijednost  $\leq 2$  i najveću  $\geq 12$ ) [76]. Ovaj test daje odgovore ponašanja materijala na promjene pH-vrijednosti, a pomoću kiselo baznih titracijskih krivulja može se predvidjeti scenarij u okolišu (npr. karbonatizacija, procjeđivanje, oksidacija sumpora, interferencije s tlom) [8]. Slični testovi su: EN 14429, CEN/TS 14997, ISO/TS 21268-4, Preliminarna EPA Metoda 1313.

- US EPA Metoda TCLP 1311:1992 (engl. *Toxicity characteristic leaching procedure*) [77]. Za otpad koji je kiseo efluens je puferaska otopina CH<sub>3</sub>COOH/NaOH (pH = 4,93 ± 0,5), a za otpad koji je lužnat, kao efluens se koristi kiselina CH<sub>3</sub>COOH (pH = 2,88 ± 0,05). Vrijeme ekstrakcije je 18 sati, a omjer kruta tvar/tekućina je 1/20. Koristi se za određivanje mobilnosti organskih i anorganskih zagađivala u tekućem i čvrstom otpadu. Također se koristi za razvrstavanje otpada (opasni ili neopasni) u svrhu zbrinjavanja na odlagalištu. Simulira najgori scenarij za odlaganje otpada na odlagalištu otpada.
- EPA Metoda SPLP 1312:1994 (engl. *Synthetic precipitation leaching procedure*) priprema se miješanjem sulfatne i nitratne kiseline u omjeru masa 60/40 % (pH 4,20 ± 0,05) [78]. Ovom metodom se određuje mobilnost organskih i anorganskih elemenata u tekućinama, krutinama i otpadu na način da se simulira kisela kiša koja prolazi kroz otpad u podzemne vode noseći topljive materijale.

TCLP i SPLP su slični u postupku ispitivanja. Primarna razlika između ta dva testa je sredstvo za ispiranje. Octena kiselina koja se koristi u TCLP testu simulira glavnu komponentu koja se nalazi u procjednoj vodi na bilo kojem tipičnom odlagalištu komunalnog otpada. Tekućine TCLP su jako puferirane i blago kisele, dok SPLP koristi nepuferiranu otopinu sulfatne i nitratne kiseline. Usporedba nekoliko testova se nalazi u tablici 7.

Tablica 7. Usporedba testova izluživanja [8]

Pojedinosti	TCLP; EPA metoda 1311	SLP; EPA metoda 1312	ASTM D 3987-85	Metoda 1314
Primjena	Za određivanje pokretljivosti organskih i anorganskih elemenata u tekućem, krutom i višefaznom otpadu	Za određivanje pokretljivosti organskih i anorganskih elemenata u tekućinama, tlu i otpadu	Za izluživanje krutog otpada u vodenoj otopini	Kako bi se osiguralo tekuće – kruto razdjeljivanje pod perkolacijskim uvjetima
Veličina čestica	9,5 mm	10 mm	Kao u okolišu	2,5 mm
Omjer tekućine i krute tvari, L/kg	20:1	20:1	20:1/4:1	20:1
Vrijeme izluživanja, h	18	18	18	21 ± 3
Filtriranje	0,6 - 0,8 µm membranski filter	0,6 - 0,8 µm filter sa staklenim vlaknima	Borsilikatno staklo ili lijevak od nehrđajućeg čelika	0,45 µm membrana za filtriranje
Miješanje, broj okretaja/min.	Brzina okretaja: 30 ± 2	Rotacijska brzina ekstrakcije: 30 ± 2	Miješalica: 29	-
pH	Tekućina 1: 4,93 ± 0,05 Tekućina 2: 2,88 ± 0,05	4,2	2,88 ili 4,93	2 ≤ pH ≤ 13
Tekućina za ispiranje	0,1 mol/L octena kiselina, pH 2,9 za alkalni otpad 0,1 mol/L natrij acetat pufer otopina	Mješavina octene, nitratne i sulfatne kiseline	ASTM tip IV reagens voda	Demineralizirana voda ili 1 mmol/L CaCl <sub>2</sub>

Pepeo koji nastaje nakon izgaranja biomase je tijekom skladištenja, odlaganja ili ponovne upotrebe podložan raspadanju i ostalim prirodnim procesima. Opasne tvari iz pepela mogu se ispirati i tako prodrijeti u podzemne i površinske vode. Količina eluiranih elemenata u vodenom mediju ovisi o jakosti veze pojedinih elemenata i čestice pepela, pH-vrijednosti otopine, vremenu izluživanja.

R. Pöykiö i sur. [9] navode da pH-vrijednost eluata pepela dobivenog izgaranjem drvene sječke iznosi 12,8 te da eluat sadrži visoke koncentracije alkalijskih (Na, K) i zemnoalkalijskih metala (Mg, Ca, Ba). Također navode da visoka pH-vrijednost upućuje na pojavljivanje bazičnih metalnih soli, oksida, hidroksida i/ili karbonata u pepelu [9]. Koncentracija teških metala u otopini jedan je od osnovnih faktora koji utječe na klasifikaciju lebdećeg pepela kao opasnog ili neopasnog otpada.

U preglednom radu S. V. Vassilev i sur., [1] pokazuju da:

- pH-vrijednosti različitih pepela biomase kreću se od 4,5-13,4; pepeo dobiven iz drveća pokazuje veće pH-vrijednosti u odnosu na pepeo trava.
- Sadržaj frakcije topljive u vodi u pepelu biomase može biti i do 60 %; topljivost pepela značajno se povećava smanjenjem pH-vrijednosti od 13 do 5.
- Eluati sadrže sljedeće elemente: Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Se, Si, Sr i Zn.
- Veća mobilnost elemenata uočena je pri niskim pH-vrijednostima, dok je manja količina izluženih elemenata uočena pri visokim pH-vrijednostima.

## 2.7. INDEKS POTENCIJALNOG EKOLOŠKOG RIZIKA

Indeks potencijalnog ekološkog rizika (engl. *Potential Ecological Risk Indeks*) je metoda koja se koristi za procjenu rizika teških metala. Ovu metodu je prvi predložio Håkanson 1980. godine za proučavanje onečišćenja u jezerima i priobalnim sustavima [10]. Razvrstava razinu rizika na temelju kemijske povezanosti teških metala.

L. Håkanson je razvio ovu metodu temeljenu na tri osnovna modula:

- stupanj kontaminacije ( $C_D$ );
- faktor toksičnosti ( $T_f^i$ );
- indeks potencijalnog ekološkog rizika  $E_f^i$  [10].

Iako se Håkansonov faktor rizika izvorno koristio u svrhu kontrole onečišćenja vode, posljednjih se godina vrlo uspješno koristi za određivanje onečišćenja sedimentata i tla teškim metalima. Kako bi se procijenio potencijalni rizik od teških metala u jezerskim sedimentima, Håkanson je upotrijebio predindustrijsku referentnu vrijednost kao pozadinsku informaciju. Na primjer, za razliku od Håkansona koji je koristio predindustrijsku referentnu vrijednost kako bi se utvrdio čimbenik onečišćenja teškim metalima različitih europskih i američkih jezera, X. Min i sur. [73] koristili su *Grade III* standard kakvoće okoliša za tlo (GB 15618-1995), dok su M. Kerolli-Mustafa i sur. [67] koristili nacionalni standard Kosova za teške metale u tlu, za izračunavanje parametara. G. Qingjie i sur. izvijestili su da su za procjenu stupnja onečišćenja korištene različite referentne vrijednosti (predindustrijske referentne vrijednosti, srednja vrijednost, pozadinske vrijednosti, nacionalni kriteriji, maksimalno dozvoljene vrijednosti, itd), te nije bilo jedinstvenog pristupa pri odabiru vrijednosti [79].

Indeks potencijalne toksičnosti ( $RI$ ) definiran je zbrojem pojedinačnih indeksa potencijalnog ekološkog rizika:

$$RI = \sum E_f^i \quad (2.3)$$

gdje je  $E_f^i$  pojedinačni indeks potencijalnog ekološkog rizika.

Predložena je sljedeća terminologija za određivanje indeksa potencijalnog ekološkog rizika:

- $RI < 150$ , nizak ekološki rizik;
- $150 \leq RI < 300$ , umjereni ekološki rizik;
- $300 \leq RI < 600$ , značajan ekološki rizik;
- $RI > 600$ , vrlo visok ekološki rizik.

Pri čemu su se koristili faktori toksičnosti koje je predložio Håkanson (1980) za sedam elemenata koji su prikazani u tablici 8 [10].

**Tablica 8.** Faktori toksičnosti koje je predložio Håkanson [10]

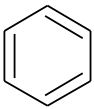
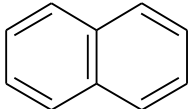
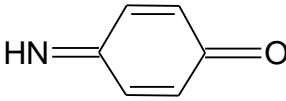
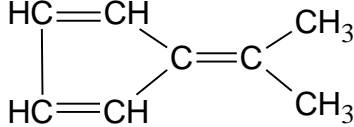
Elementi	Hg	Cd	As	Cu	Pb	Cr	Zn
Faktor toksičnosti ( $T_f^i$ )	40	30	10	5	5	2	1

Brojni autori upotrebljavali su ukupni sadržaj teških metala kako bi odredili procjenu potencijalnog rizika, dok drugi smatraju da ukupna koncentracija teških metala ne daje adekvatne informacije za procjenu toksičnosti. Nedavno za određivanje toksičnosti teških metala primijenjena je tehnika sekvencijske ekstrakcije teških metala u izmjenjivoj frakciji. Sa stajališta ekološke geokemije, indeks potencijalnog ekološkog rizika ( $E_f^i$ ) mogu korisnicima i menadžerima dati korisne informacije za donošenje adekvatnih odluka vezanih za okoliš [79].

## 2.8. BOJILA

Bojila su tvari koje apsorbiraju svjetlost u vidljivom dijelu spektra te su zato obojene, a mogu obojiti različite materijale tako da s bojanim materijalom stvaraju kemijsku vezu ili se vežu stalnim fizikalnim silama.

Prvu teoriju obojenosti postavio je Otto Witt 1876. godine teorijom kromofora i auksokroma. Atomske grupe čije prisustvo u strukturi uzrokuje selektivnu apsorpciju svjetlosti i obojenost tvari, nazvao je kromoforima [80]. Na slici 10 prikazane su neke od kromofornih skupina.

$\begin{array}{c}   \quad   \\ - \text{C} = \text{C} - \\   \quad   \end{array}$ Etilenska skupina	$\begin{array}{c}   \\ - \text{C} = \text{O} \\   \end{array}$ Karbonilna skupina	$- \text{C} \equiv \text{C} -$ Acetilenska skupina	$- \text{N} = \text{N} -$ Azo skupina
$\begin{array}{c} - \text{N} = \text{N} - \\   \\ \text{O} \end{array}$ Azoksi skupina	$\begin{array}{c} - \text{HN} = \text{C} - \\   \end{array}$ Karboiminska skupina	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ - \text{N} \\ \backslash \\ \text{O} \end{array}$ Nitro skupina	$- \text{N} = \text{O}$ Nitrozo skupina
$\begin{array}{c} \text{S} \\ // \\ - \text{N} \\ \backslash \\ \text{S} \end{array}$ Tiocianat skupina	 Benzen	 Naftalen	$\text{X} = \text{C}_6\text{H}_4 = \text{X}$ X=O, N ili S Kinoidna skupina
 Kinoniminska skupina	 Dimetilfulven (Ciklopentadien-izobutilen)		

Slika 10. Kromoforne skupine [81]

Bojila se obično svrstavaju prema kemijskoj građi i po primjenskim svojstvima. Prema kemijskoj građi kromoforne skupine bojila se dijele u sljedeće skupine: nitrozo bojila, nitro bojila, azo bojila (mono-azo, di-azo, poli-azo), stilbenska bojila, difenil-metanska bojila, di- i triaril metanska bojila, ksantenska bojila, akridinska bojila, kinolinska bojila, metinska i polimetinska bojila, tiazolna bojila, azinska bojila, oksazinska bojila, tiazinska bojila, sumporna bojila, antrakinonska bojila, indigoidna bojila, amino-ketonska i hidroksi-ketonska bojila, leuko-estri reaktivnih bojila, oksidacijska bojila, reaktivna bojila, ftalocijaninska bojila, metalkompleksna bojila. Prema primjenskim svojstvima bojila se dijele na sljedeće skupine: bojila topljiva u vodi, bojila topljiva u alkoholu, bojila netopljiva u vodi i bojila koja se grade na vlaknu. [81].

Prema porijeklu bojila se dijele na prirodna i sintetska. Podjela bojila prema porijeklu uvrštena je u *Colour Index (C.I.)* u kojemu su bojila i pigmenti označeni s dvijema oznakama.



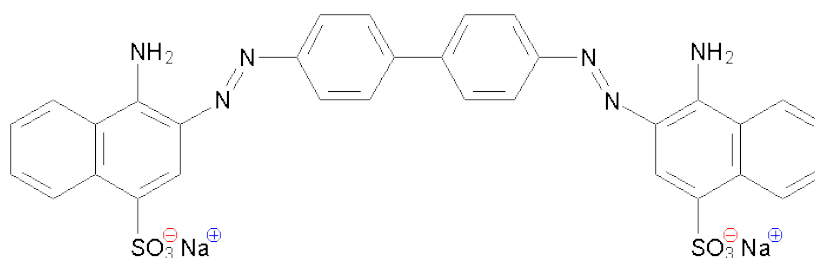
Jedna oznaka je *C.I.* generičko ime (npr. za kongo crvenu, *Congo red*; *C.I. Direct Red 28*), a odnosi se na područje primjene i način bojanja. Druga oznaka *C.I.* konstitucijski broj (npr. za kongo crvenu *C.I. 22120*) odnosi se na strukturu bojila, podaci o topljivosti i literaturne reference o sintezi [82].

Prema procjeni, u svijetu se komercijalno proizvodi oko 10.000 različitih bojila i pigmenta, s godišnjom proizvodnjom od više od 700.000 tona. Među njima su gotovo 60% -70% azo bojila [83]. Bojila imaju široku primjenu u tekstilnoj industriji (bojenje tekstila i drugih materijala), prehrambenoj industriji (bojenje tijesta, začina, i dr.), umjetnosti (oslikavanje površina), mikroskopiji (bojenje mikroskopskih preparata), pirotehnici (za smjese koje daju obojeni dim), građevinarstvu i dr.

Azo bojila, koja su predmet ovog istraživanja, imaju jednu ili više kromofornih azo skupina ( $R_1-N = N-R_2$ ), i aromatski prsten, uglavnom supstituiran sa sulfonatnom skupinom. Stabilna su na svjetlu, toplini, u vodi, deterdžentima, izbjeljivačima i isparivačima [84]. Najzastupljenija su komercijalna skupina bojila, odnosno, imaju najširi spektar primjene u tekstilnoj industriji, u industriji papira, kože, plastičnih masa i drugo. Većina ih se koristi za bojanje materijala iz vodenog medija, a neka i za bojanje materijala iz nevodnih medija. Upravo zbog svoje postojanosti azo bojila su teško biorazgradiva i sklona nakupljanju u prirodi. Više od 10 % azo bojila se tijekom procesa bojenja ne uspije vezati na vlakna pa velike količine tih bojila dopijevaju u okoliš i postaju veliki ekološki i zdravstveni problem s obzirom da su mnoga azo bojila karcinogena, mutagena, intenzivnog obojenja i izazivaju alergijske reakcije [82].

### 2.8.1. Bojilo kongo crvena

Bojilo kongo crvena je natrijeva sol benzidindiazo-bis-1-naftilamin-4-sulfonske kiseline (*Congo Red*, *C.I. Direct Orange 28*, *C.I. 22120*) čija je struktura prikazana na slici 11. Kemijska formula ovog bojila je  $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ , molekularna masa 696,66 g/mol. Bojilo kongo crvena je prah crveno-smeđe boje, dobro topljiv u vodi. Maksimalna apsorbancija u vodenoj otopini kongo crvene iznosi između 497 i 500 nm.



**Slika 11.** Strukturna formula bojila kongo crvena

S obzirom da kongo crvena sadrži dvije kromoforne azo skupine (-N=N-) te kiselu auksokromnu sulfonsku skupinu (-SO<sub>3</sub>H) povezanu s benzenskim prstenom, pripada grupi kiselih diazo bojila [14]. Uklanjanje kongo crvene iz otpadne vode nije lako jer je dobro topljiva u vodi ali kad se ispusti u okoliš stvara veoma stabilne komplekse koje je teško razgraditi [83]. Otpadne vode koje su zagađene ovim bojilom potječu od brojnih industrija: tekstilne, tiskarske, papirne te industrije gume i plastike [15]. Osim navedenih industrija, bojilo kongo crvena se koristi još i u medicini, za bojenje mikroskopskih preparata te kao pH indikator (mijenja boju iz plave (pH 3.0) u crvenu (pH 5.2)). Može se koristiti i kao dozimetar za gama-zrake budući da se njezina boja raspada s intezitetom zračenja [85].

### 2.8.2. Uklanjanje bojila iz otpadnih voda

Otpadne vode iz mnogih industrija, kao što su tekstilna industrija, proizvodnja plastike, papira, celuloze, boje, kožarska industrija, galvanska, kozmetička, tiskarska, pakiranje hrane, itd, sadrže nekoliko vrsta sintetičkih bojila. Bojilo je prvo zagađivalo, prepoznatljivo po boji. Prisustvo čak i malih koncentracija boje u vodi (manje od 1 mg/L) je jako vidljivo i nepoželjno [86]. Oko 5-10 % bojila se izgubi u industrijskim otpadnim vodama [87]. Mnoga od tih bojila su vrlo toksična, karcinogena, otrovna i mogu uzrokovati alergijske reakcije ili predstavljaju druge opasne prijetnje zdravlju ljudi i životinja [84]. Stoga je uklanjanje bojila iz otpadnih voda značajno za okoliš. Bojila su teško biorazgradiva i konvencionalni postupci biološke obrade otpadnih voda nisu učinkoviti u postupku uklanjanja bojila prisutnih u otpadnim vodama [88]. Dakle, bojila iz otpadne vode obično se uklanjaju fizikalnim i kemijskim metodama, uključujući: koagulaciju i flokulaciju [89], elektrokemijsko uklanjanje [14], sonokemijsku degradaciju [90], fotokemijsko i elektrokemijsko uklanjanje [91],

fotolitičku i fotokatalitičku degradaciju [85, 92] i membransku separaciju [93]. Pregled nekih od metoda s njihovim prednostima i nedostacima dan je u tablici 9.

**Tablica 9.** Metode uklanjanja bojila iz otpadnih voda [84]

Metoda	Prednosti	Nedostaci
<b>Koagulacija Flokulacija</b>	Jednostavna, ekonomski isplativa	Velika proizvodnja taloga, problemi s rukovanjem i zbrinjavanjem otpada
<b>Biorazgradnja</b>	Ekonomski atraktivna	Spor proces, potrebno optimalno okruženje
<b>Adsorpcija na aktivnom ugljenu</b>	Najučinkovitiji adsorbens, daje visoko kvalitetno obrađenu otpadnu vodu	Neučinkovita za dispergirana i netopljiva bojila
<b>Membranska separacija</b>	Uklanjanje svih vrsta bojila, daje visoko kvalitetno obrađenu otpadnu vodu	Visok tlak, visoka cijena, nepogodna za velike volumene
<b>Ionska izmjena</b>	Učinkovita	Ekonomska ograničenja, neučinkovita za dispergirana bojila
<b>Oksidacija</b>	Brz i učinkovit proces	Visoki energetske troškovi, potrebne kemikalije
<b>Napredni oksidacijski proces</b>	Nema taloga, nema potrošnje kemikalija (ili vrlo malo), učinkovito za problematična bojila	Neekonomično, nastajanje nusprodukata, tehnička ograničenja
<b>Selektivni bioadsorbensi</b>	Ekonomično, visoka selektivnost	Potrebna kemijska modifikacija
<b>Biomasa</b>	Niski troškovi, dobra učinkovitost i selektivnost, ne djeluje toksično na mikroorganizme	Spor proces, ovisan o vanjskim čimbenicima (npr. pH-vrijednost)

### 2.8.3. Sorpcijski postupci

Sorpcijski postupci omogućuju atraktivne alternativne metode pročišćavanja otpadnih voda, naročito ako je sorbens jeftin i lako dostupan [14, 94]. Pravilnim dizajniranjem sorpcijskog procesa dobiva se visoko kvalitetno obrađena otpadna voda. Prednosti sorpcije u odnosu na druge metode su niska cijena, fleksibilnost, jednostavan rad i dizajn. Aktivni ugljen je najpopularniji sorbens, koji se koristi s velikim uspjehom. Međutim, aktivni ugljen je skup i njegova regeneracija i ponovna upotreba čine ga skupljim. Posljedica toga je stalna potraga za alternativnim jeftinim sorbensima. Sorbens se može smatrati povoljnim (jeftinim) ako zahtijeva malu obradu, obiluje u prirodi ili je nusproizvod ili otpadni materijal iz industrije. Određene otpadne tvari iz industrijskih i poljoprivrednih djelatnosti, prirodni materijali i biosorbensi predstavljaju potencijalno alternativne sorbense za uklanjanje bojila. Mnogi od njih su ispitani i predloženi za uklanjanje bojila. Nekoliko studija je ukazalo da neizgoreni ugljik u lebdećem pepelu značajno doprinosi njegovim dobrim svojstvima sorpcije boje na pepeo. Neizgoreni ugljik u lebdećem pepelu djelomično se aktivira tijekom procesa izgaranja, uzrokujući relativno veliku površinu i dobru poroznost. Te osobine neizgorenog ugljika slične su aktivnom ugljenu [17]. Lebdeći pepeo biomase je zanimljiv sorbens za pročišćavanje otpadnih voda i zbog svog kemijskog sastava (visokim udjelom silicijevih oksida, aluminijevih oksida, željezovih oksida, kalcijevih oksida, magnezijevih oksida i ugljika) kao i fizikalnih svojstava (specifična površina, poroznost i raspodjela veličine čestica) [18]. Alkalna priroda lebdećeg pepela dobro je svojstvo koje se može primijeniti i kod neutralizacije kiselih otpadnih voda [18].

Lebdeći pepeo biomase kao sorbens može se uporabiti za uklanjanje teških metala [18, 23] i otpadnih bojila [12, 13, 17, 24]. Osim pepela koriste se i druge različite vrste jeftinih i lako dostupnih sorbensa za uklanjanje raznih bojila iz otpadnih voda kao što su: kora naranče i limuna [95], lišće bora [96], glina [97], *Azolla pinnata* paprat [98], ljuskice zobi [99]. Za uklanjanje bojila kongo crvene korišteni su slijedeći sorbensi: *Phoenix dactylifera* sjemenke [19], pepeo rižinih ljuskica [20], koštice od marelice [21], otpad od čaja [22], crveni mulj [100], sjemenke kaučuka [101].

U svim navedenim radovima pratio se utjecaj promjene početnih koncentracija bojila, temperature i vremena kontakta na sorpcijski proces. Šaržnim postupkom određivani su ravnotežni, kinetički i termodinamički parametri procesa sorpcije.

Novi jeftini i neopasni sorbensi su još uvijek u razvoju. U ovom istraživanju, lebdeći pepeo biomase je korištena kao sorbens za uklanjanje kongo crvene u vodenim otopinama.

## 2.9. ADSORPCIJA

Adsorpcija je nagomilavanje neke tvari na graničnoj površini dvije faze pri čemu dolazi do povećanja koncentracije tvari koja se adsorbira (adsorbata) na površini čvrste faze (adsorbensa). Uzrok ovog procesa su privlačne sile između čvrste faze i tekuće faze koja s njom dolazi u kontakt. Do pojave adsorpcije dolazi spontano, što znači da će se na granici faza adsorbirati one komponente sustava čijim se prisustvom smanjuje specifična površinska energija sustava. Ovisno o vrsti privlačnih sila, razlikuju se tri osnovne vrste adsorpcijskih pojava koje se međusobno razlikuju po energetske učincima i po brzini samog procesa:

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

Za fizisorpciju karakteristične su slabe i nespecifične van der Waalove sile između adsorbensa i adsorbata (proces je reverzibilan i odvija se na čitavoj površini adsorbensa), dok je kemisorpcija bazirana na kemijskoj reakciji, odnosno stvara se kemijska veza između adsorbensa i adsorbata (proces je ireverzibilan, a molekule adsorbata vežu se na adsorbens na točno određenom mjestu). Kod ionske adsorpcije nastaju ionske veze između adsorbata i adsorbensa. Da li će u određenom slučaju prevladati fizikalna, ionska ili kemijska adsorpcija ovisi od prirode adsorbata, prirode adsorbensa, kao i temperature sustava. U slučaju da nije poznato koji se od ovih procesa odvija, koristi se termin sorpcija.

### 2.9.1. Čimbenici koji utječu na sorpciju

Brzina uspostavljanja sorpcijske ravnoteže ovisi o nizu faktora kao što su: priroda sorbensa i sorbata, temperatura, pH-vrijednost, omjer kruto/tekuće.

Fizikalno-kemijska priroda sorbensa ima značajan učinak na brzinu i kapacitet sorpcije. Površina sorbensa može biti polarna ili nepolarna (polarna se tvar jače sorbira na polarnom sorbensu), glatka ili hrapava, a sam sorbens može biti porozan ili neporozan (porozan sorbens ima veliku specifičnu površinu). Kod neporoznih sorbensa važna je veličina čestica jer se smanjenjem veličine čestica povećava njihova površina. Dakle, više se aktivnih mjesta pojavljuje za sorpciju.

Topljivost sorbata znatno utječe na proces sorpcije. Što je topljivost sorbata manja, sorpcija je bolja. Veća topljivost sorbata rezultira jačom vezom otapalo – otopljena tvar te slabijom sorpcijom. Općenito, sposobnost tvari da se sorbira povećava se s povećanjem molekularne mase, većim brojem funkcionalnih skupina, prisutnošću dvostrukih veza ili halogenih elemenata te povećanjem polarnosti molekule. Početna koncentracija sorbata utječe na sorpciju. U nižoj početnoj koncentraciji sorbata dolazi do smanjene sile pokretanja između sorbensa i otopine.

Temperatura može smanjiti ili povećati sorpcijski kapacitet sorbensa. Ako se sorbirana količina povećava s povećanom temperaturom, proces je endoterman. S druge strane, ako se sorpcija smanjuje s rastućom temperaturom, onda se radi o egzotermnom procesu, a toplina sorpcije je negativna.

pH-vrijednost medija jako utječe na sorpciju u vodenim otopinama. Unutar različitih pH-vrijednosti mijenja se površinski naboj molekula. To utječe na elektrostatske interakcije.

Učinkovitost sorpcije može se povećati ili smanjiti povećanjem omjera kruto/tekuće. To je zbog dostupnosti površine sorbensa tijekom sorpcije.

### 2.9.2. Kinetika sorpcije

Kinetika je jedno od najvažnijih svojstava sorbensa i ukazuje na brzinu i mehanizam procesa sorpcije. Modeli sorpcije se koriste za analizu eksperimentalnih rezultata s ciljem da se odredi mehanizam sorpcije i korak koji određuje brzinu procesa. U literaturi postoji veliki broj modela za opisivanje kinetike sorpcije od kojih se najčešće koriste Lagergrenov model pseudo-prvog reda i Hoov model pseudo-drugog reda.

#### *Lagergrenov model pseudo-prvog reda*

U modelu pseudo-prvog reda pretpostavljeno je da je pokretačka sila sorpcije razlika između mase sorbata sorbirane u ravnoteži i mase sorbata sorbirane u vremenu  $t$  (odnosno broju dostupnih mjesta na sorbentu). Lagergrenov model pseudo prvog reda opisan sljedećom jednadžbom [102]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.4)$$

gdje je:

$q_e$  – masa sorbata sorbirana u ravnoteži (mg/g),

$q_t$  – masa sorbata sorbirana u vremenu  $t$  (mg/g),

$k_1$  – konstanta brzine sorpcije pseudo-prvog reda (1/min).

Nakon integriranja jednadžbe (2.4) uz granične uvjete  $t=0$  do  $t=t$  i  $q_t=0$  do  $q_t=q_t$ , integrirani oblik jednadžbe postaje:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.5)$$

Model pseudo-prvog reda grafički se prikazuje kao ovisnost  $\ln (q_e - q_t)$  o vremenu  $t$ . Konstanta  $k_1$  dobiva se iz nagiba pravca  $\ln (q_e - q_t)$ , a  $q_e$  iz odsječka pravca  $\ln q_e$ .

#### *Hoov model pseudo-drugog reda*

U modelu pseudo-drugog reda ukupna brzina sorpcije ( $dq_t/dt$ ) razmjerna je kvadratu pokretačke sile [103]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (2.6)$$

Uz granične uvjete  $t=0$ ,  $q_t=0$  i  $t=t$ ,  $q_t = q_t$  i nakon integriranja jednadžbe (2.6) slijedi:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (2.7)$$

Linearni oblik jednadžbe je:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.8)$$

gdje je:

$q_e$  – masa sorbata sorbirana u ravnoteži (mg/g),

$q_t$  – masa sorbata sorbirana u vremenu  $t$  (mg/g),

$t$  – vrijeme (min),

$k_2$  – konstanta brzine reakcije drugog reda (mg/g min).

Grafički prikaz  $t/q_t$  u funkciji vremena  $t$ , daje linearnu ovisnost a konstante  $k_2$  i  $q_e$  određuju se iz odsječka i nagiba pravca.

### 2.9.3. Modeli difuzije

Proces sorpcije na poroznim sorbensima uglavnom podrazumjeva sljedeće korake:

- transport molekula sorbata iz otapala do graničnog sloja (difuzija u masi),
- difuziju sorbata kroz granični sloj (film) do vanjske površine sorbensa,
- unutarčestičnu difuziju i
- sorpciju sorbata na aktivnim mjestima u unutrašnjoj površini sorbensa.

Prvi i posljednji koraci se smatraju brzim procesima, dok difuzija kroz film ili unutarčestična difuzija (pore sorbensa), ili njihova kombinacija, najčešće određuje ukupnu brzinu sorpcije. U svrhu određivanja mehanizma sorpcije i najsporijeg koraka u prijenosu mase (difuzija kroz film ili unutarčestična difuzija), kinetički podaci analiziraju se primjenom Weber-Morrisova modela i Boydova modela [104].

#### *Model unutarčestične difuzije*

Jedan od najčešće korištenih modela za unutarčestičnu difuziju je Weber-Morrisov model opisan sljedećom jednačinom [105]:

$$q_t = k_{pi} \sqrt{t} + C_i \quad (2.9)$$

gdje je:

$k_{pi}$  (mg/g min<sup>1/2</sup>) – konstanta brzine unutarčestične difuzije a dobiva se iz nagiba pravca  $q_t$  o  $t^{1/2}$ ,  $C_i$  – daje informacije o debljini graničnog sloja (veći  $C$  znači da je veći utjecaj graničnog sloja).

Ukoliko je ovisnost  $q_t$  o  $t^{1/2}$  linearna i ukoliko pravac prolazi kroz ishodište ( $C_i = 0$ ), debljina graničnog sloja je zanemariva, otpor prijenosu mase kroz film je također zanemariv, pa je unutarčestična difuzija jedini limitirajući proces. Ukoliko dobiveni pravac ne prolazi kroz ishodište uključen je i neki drugi mehanizam zajedno s unutarčestičnom difuzijom.



*Boydov model*

Polazeći od pretpostavke da procesom upravlja unutarčestična difuzija sorbentsa, G. E. Boyd i sur. [106] su došli do zavisnosti koja važi za sorpciju u mikroporama pomoću izraza:

$$Bt = -0.4977 - \ln(1 - F) \quad (2.10)$$

gdje je:

$Bt$  – matematička funkcija  $F$ ,

$F$  – predstavlja omjer  $q_t/q_e$ ,

$q_t$  – masa sorbata sorbirana u vremenu  $t$  (mg/g),

$q_e$  – masa sorbata sorbirana u ravnoteži (mg/g).

Iz grafičkog prikaza ovisnosti  $Bt$  o  $t$  može se saznati da li je postupak kontroliran difuzijom kroz film ili unutarčestičnom difuzijom. Ako je grafički prikaz ovisnosti  $Bt$  o  $t$  linearan i prolazi kroz ishodište koordinatnog sustava, unutarčestična difuzija je limitirajući korak u brzini sorpcije. U suprotnom, procesom sorpcije upravlja vanjski prijenos mase, odnosno, difuzija kroz film [104, 107].

#### 2.9.4. Sorpcijska ravnoteža

Kontaktom otopine sa sorbentsom, molekule otopljene tvari prelaze iz otopine na površinu sorbenta. Paralelno s procesom sorpcije, odvija se i proces desorpcije koji podrazumijeva da se primarno sorbirane čestice vraćaju natrag u otopinu. U određenom trenutku postiže se termodinamička ravnoteža kada se brzine sorpcije i desorpcije izjednačavaju. Kada je temperatura sustava konstantna ravnoteža se opisuje sorpcijskim izotermama i predstavlja najčešće korišteni pristup za opisivanje stanja pri sorpciji jer daju uvid u kapacitet sorbenta, a određivanjem konstanti sorpcijskih izoterma može se odrediti vrsta sorpcije.

Dakle, osnovne informacije o procesu sorpcije dobivaju se iz sorpcijskih izoterma. Sorpcijske izoterme predstavljaju ovisnost količine sorbata sorbiranog na sorbentu ( $q_e$ ) i njegove količine u otopini ( $\gamma_e$ ) u trenutku kada je u sustavu uspostavljena ravnoteža:

$$q_e = f(\gamma_e) \quad (2.11)$$

Vrijednosti  $q_e$  i  $\gamma_e$  se dobiju eksperimentalno, a njihov odnos se opisuje primjenom različitih modela sorpcijskih izoterma. Ne postoji univerzalna izoterma kojom možemo definirati sve slučajeve sorpcije već se koristi niz empirijskih i teorijskih izraza od kojih se najčešće primjenjuju sljedeće: Freundlichova, Langmuirova i Dubinin-Radushkevichova sorpcijska izoterma.

### *Freundlichova izoterma*

Freundlichova izoterma kao dvoparametarski model je najstarija poznata jednažba koja opisuje sorpciju [108]. Freundlichova izoterma je dana slijedećom jednažbom:

$$q_e = K_F \cdot \gamma_e^{1/n} \quad (2.12)$$

gdje je:

$q_e$  – masa sorbiranih molekula po jedinici mase sorbensa u ravnoteži (mg/g),

$\gamma_e$  – ravnotežna masena koncentracija otopljene tvari u otopini (mg/L),

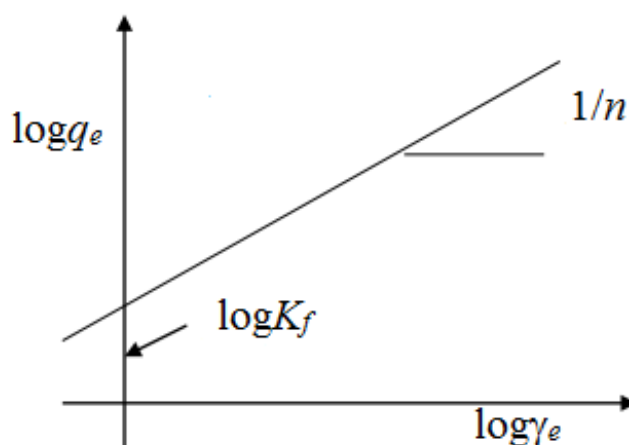
$K_F$  – Freundlichova konstanta (kapacitet sorpcije) ((mg/g)(L/mg)<sup>1/n</sup>),

$n$  – Freundlichova konstanta (intenzitet sorpcije).

Vrijednosti navedenih konstanti mogu se odrediti prevođenjem jednažbe 2.12 u linearni oblik:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log \gamma_e \quad (2.13)$$

Ako eksperimentalni podaci zadovoljavaju Freundlichovu izotermu, moraju u dijagramu  $\log q_e$ , prema  $\log \gamma_e$  ležati na pravcu. Iz nagiba pravca ( $\log \gamma_e$ ) dobije se  $n$ , a iz odsječka pravca ( $\log q_e$ ) određuje se  $K_F$  (slika 12). Freundlichova konstanta  $n$  ukazuje na intezitet procesa adsorpcije. Sorpcijski proces se smatra povoljnim ako je  $1 < n < 10$ .



**Slika 12.** Grafički prikaz linearnog oblika Freundlichove jednadžbe

### Langmuirova izoterma

Langmuirova izoterma najjednostavniji je teorijski model monoslojne sorpcije na površinu s ograničenim brojem identičnih mjesta [109]. Ovaj model se zasniva na sljedećim pretpostavkama:

- na površini sorbensa postoji točno definiran broj lokaliziranih sorpcijskih centara;
- svaki sorpcijski centar može vezati samo jednu česticu;
- energetska stanja sorbiranih čestica je identično za sve sorbirane čestice bez obzira na položaj u prostoru ili stanje susjednog sorpcijskog centra. Stoga ovaj pristup podrazumijeva da je površina sorbensa ravna i homogena i da su interakcije među česticama sorbata zanemarive.

Jednadžba Langmuirove izoterme je dana jednadžbom [109]:

$$q_e = \frac{q_m K_L \gamma_e}{1 + K_L \gamma_e} \quad (2.14)$$

gdje je:

$q_e$  – masa sorbiranih molekula po jedinici mase sorbensa u ravnoteži – ravnotežni sorpcijski kapacitet (mg/g),

$q_m$  – maksimalni sorpcijski kapacitet (mg/g),

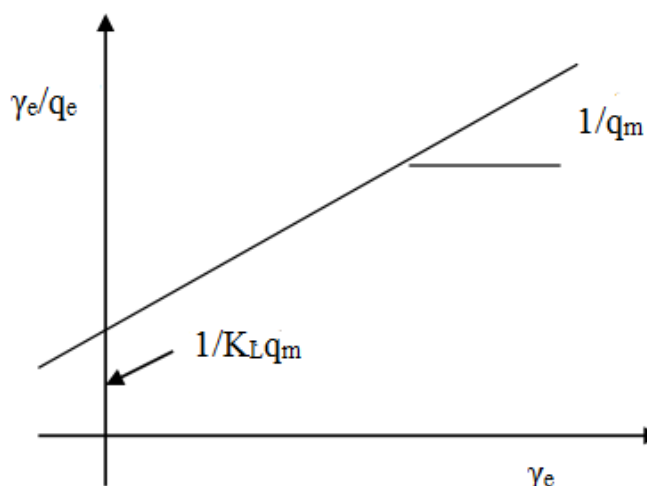
$K_L$  – Langmuirova konstanta (L/mg),

$\gamma_e$  – ravnotežna masena koncentracija otopljene tvari (sorbata) u otopini (mg/L).

Jednadžba (2.14) može se linearizirati na četiri različita načina, a u literaturi se najčešće koristi slijedeći linearni oblik Langmuirove jednadžbe:

$$\frac{\gamma_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} \gamma_e \quad (2.15)$$

Konstante  $q_m$  i  $K_L$  određuju se iz nagiba i odsjeka pravca dijagrama  $\gamma_e/q_e$  prema  $\gamma_e$  (slika 13).



**Slika 13.** Grafički prikaz linearnog oblika Langmuirove jednadžbe

Bitne karakteristike Langmuirove izoterme mogu se objasniti pomoću bezdimenzijske konstantne zvane separacijski faktor ili ravnotežni parametar ( $R_L$ ) [110], koji se izražava jednadžbom:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \gamma_0} \quad (2.16)$$

gdje je:

$K_L$  – Langmuirova konstanta,

$\gamma_0$  – početna masena koncentracija sorbata.

Vrijednost  $R_L$  određuje oblik izoterme. Na osnovu njene vrijednosti proces može biti: nepovoljan ( $R_L > 1$ ), linearan ( $R_L = 1$ ), povoljan ( $0 < R_L < 1$ ) ili ireverzibilan ( $R_L = 0$ ) [110].

*Dubinin-Radushkevicheva (D-R) izoterma*

Ova izoterma je općenitija u odnosu na Langmuirovu i Freundlichovu izotermu, a služi za određivanje energije adsorpcije. Izoterma je dana jednačinom [111]:

$$q_e = q_{\max} \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (2.17)$$

gdje je:

$q_m$  – D-R sorpcijski kapacitet (mg/g),

$\beta$  – konstanta energije adsorpcije (mol<sup>2</sup>/kJ),

$\varepsilon$  – Polanyi-jev potencijal.

$\varepsilon$  – Polanyi-jev potencijal definiran kao:

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{\gamma_e} \right) \quad (2.18)$$

gdje je:

$R$  – opća plinska konstanta (8,314 J/K mol)

$T$  – je apsolutna temperatura (K).

Dubinin-Radushkevicheva sorpcijska izoterma se obično upotrebljava za određivanje vrste sorpcije (fizikalna ili kemijska) pomoću slobodne energije koja je definirana kao promjena energije potrebne za premještanje molekule sa sorpcijskog mjesta, na kojem se trenutno nalazi, na beskonačnu udaljenost u otopinu.

Količina slobodne energije  $E$  (kJ/mol) može se izračunati prema jednačini:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (2.19)$$

Ako je energija sorpcije ( $E$ ) manja od 8 kJ/mol radi se o fizikalnoj sorpciji, ako je energija sorpcije između 8 i 16 kJ/mol, onda se radi o kemijskoj sorpciji [111].

### 2.9.5. Termodinamika sorpcije

Termodinamički parametri se koriste za bolje razumijevanje utjecaja temperature na sorpciju. Vrijednosti termodinamičkih parametra: promjena standardne molarne Gibbsove energije ( $\Delta G_m^\circ$ ), promjena standardne molarne entalpije ( $\Delta H_m^\circ$ ) i promjena standardne molarne entropije ( $\Delta S_m^\circ$ ) određuju se pomoću sljedećih jednadžbi [112, 113]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K^\circ) \quad (2.20)$$

$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (2.21)$$

gdje je:

$K^\circ$  – bezdimenzijska standardna konstanta ravnoteže,

$K_L$  – Langmuirova sorpcijska ravnotežna konstanta (L/mg),

$T$  – temperatura u (K),

$R$  – opća plinska konstanta (8,314 J/mol K).

$\Delta H_m^\circ$  i  $\Delta S_m^\circ$  se dobivaju iz nagiba i odsjeka pravca grafičke ovisnosti  $\ln K^\circ$  o  $1/T$ .

### 3. METODIKA

#### 3.1. UZORKOVANJE LEBDEĆEG PEPELA BIOMASE

U ovom istraživanju/radu korišten je lebdeći pepeo biomase dobiven izgaranjem miješane drvene mase (jela i bukva) u kogeneracijskom postrojenju (Lika Energo Eko, Udbina, Hrvatska) za dobivanje električne energije i topline (0,95 MW<sub>el</sub> i 4,1 MW<sub>topl</sub>). Lebdeći pepeo je prikupljen iz elektrostatskih vrećastih filtera koji je deponiran na privremenom odlagalištu u krugu tvornice.

Pepeo je uzorkovan u ožujku 2015. godine u skladu s metodama za uzorkovanje otpada HRI CEN/TR 15310-2-4:2008 [114, 115, 116]. Uzorkovano je deset poduzoraka svaki težine oko 1 kg. Poduzorci su pohranjeni u polietilenske spremnike i smješteni u prijenosni hladnjak na 4 °C do dolaska u laboratorij. U laboratoriju su poduzorci pepela u skladu s metodom za pripremu ispitnih dijelova HRN EN 15002:2007 [117] osušeni na zraku na sobnoj temperaturi, te je nakon toga uzorak lebdećeg pepela biomase (nemodificiran) označen kao uzorak 1, homogeniziran metodama četvrtanja, izmiješan i prosijan kroz sito veličine otvora 2 mm, i pohranjen u polietilenske spremnike do izvođenja laboratorijskih analiza. Osim uzorka 1 pripremljena su još dva ispitna uzorka lebdećeg pepela biomase (oba uzorka su modificirana) prema postupku opisanom u tablici 10.

**Tablica 10.** Ispitni uzorci lebdećeg pepela biomase i postupci modifikacije

Pepeo biomase	Postupak modifikacije
Uzorak 1	<b>Nemodificirani lebdeći pepeo biomase</b> , homogeniziran, zatim izmiješan i prosijan kroz sito veličine otvora 2 mm i pohranjen u polietilenske spremnike.
Uzorak 2	Lebdeći pepeo biomase ispran destiliranom vodom ( <b>isprani lebdeći pepeo</b> ) do električne vodljivosti eluata pepela od 2,1 mS/cm, zatim osušen na zraku na sobnoj temperaturi, prosijan kroz sito veličine otvora 2 mm i pohranjen u polietilenske spremnike.
Uzorak 3	<b>Hidrotermalno modificirani lebdeći pepeo</b> biomase u posudi pod tlakom i temperaturi od 160 °C u vremenu od 24 h. Nakon toga je uzorak osušen na zraku na sobnoj temperaturi, prosijan kroz sito veličine otvora 2 mm pohranjen u polietilenske spremnike.

### 3.2. REAGENSI I KEMIKALIJE

Za razaranje uzoraka lebdećeg pepela mikrovalnom razgradnjom korištene su slijedeće kemikalije: fluoridna kiselina (HF, 48%), *analytical reagent*, proizvođača Fisher Scientific, UK; nitratna kiselina (HNO<sub>3</sub>, 65 %), kloridna kiselina (HCl, 37 %) i borna kiselina (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 99.9999 %) *suprapur*, proizvođača Merck, Darmstadt, Njemačka.

Kemikalije korištene u postupcima izluživanja pepela: ledena octena kiselina (CH<sub>3</sub>COOH 99,5 %) *pro analysis*, proizvođača Alkaloid, Skopje; nitratna kiselina (HNO<sub>3</sub>, 65 %), *suprapur*, proizvođača Merck, Darmstadt, Njemačka; ultračista voda.

Kemikalije korištene za pripremu otopina (A, B, C i D) u sekvencijalnoj ekstrakciji su: ledena octena kiselina (CH<sub>3</sub>COOH 99,5 %) *pro analysis*, proizvođača Alkaloid, Skopje, hidrogen peroksid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 33 %) proizvođača PanReac AppliChem, Darmstadt, Njemačka te hidrosilamonij klorid (Fisher Scientific, UK) i amonijev acetat (Kemika, HR) *pro analysis* čistoće.

#### Otopina A (octena kiselina koncentracije 0,11 mol/L)

U odmjernu tikvicu od 1 L dodano je 25 mL ± 0,2 mL ledene octene kiseline te nadopunjeno s destiliranom vodom do oznake (koncentracija otopine 0,43 mol/L). 250 mL ove otopine je preneseno u novu odmjernu tikvicu od 1 L nadopunjeno destiliranom vodom do oznake i na taj način se dobila otopina octene kiseline koncentracije 0,11 mol/L.

#### Otopina B (hidrosilamonij klorid, 0,5 mol/L)

Odvagano je 35,75 g hidrosilamonij klorida te otopljeno u 400 mL destilirane vode u odmjernoj tikvici od 1 L. Otopina se zakiselila s 25 mL 2 mol/L HNO<sub>3</sub> i nadopunila do oznake 1 L destiliranom vodom.

#### Otopina C (vodikov peroksid, 33 %, odnosno 8,8 mol/L)

Koristio se tvornički hidrogen peroksid (33 %) koji je zakiseljen do pH-vrijednosti od 2,0 – 3,0.

#### Otopina D (amonij acetat, 1,0 mol/L)

Odvagano je 77,08 g amonijevog acetata i otopljeno u 800 mL destilirane vode. Otopina je zakiseljena koncentriranom HNO<sub>3</sub> do pH-vrijednosti 2 i nadopunjena do 1 L.



Ostale kemikalije koje su korištene:

- Hoechst vosak C micropowder, proizvođač: Merck, Darmstadt, Njemačka, korišten za tabletiranje uzoraka pepela u svrhu određivanja sadržaja glavnih i sporednih elemenata EDXRF analizom.
- Više elementarni standard za ICP- MS (*Perkin Elmer Smart Tune Solution – Standard ELAN and DRC 10 µg/L, Be, Bi, Co, Ce, In, Mg, Pb, Ni, U*) je korišten za kontrolu instrumenta, dok su pojedinačni standardi Li, Be, Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sb, Ba, Pb (LGC standards, UK) korišteni za pripremu kalibracijskih pravaca. Svi standardi su pripremljeni odgovarajućim razrjeđenjem temeljne standardne otopine.
- Pojedinačni standardi za pripremu kalibracijskih pravaca za ionsku kromatografiju: fluorid, klorid, sulfat, nitrat, nitrit, natrij, kalij, kalcij, magnezij (Absolute Standards, 1000 mg/L) a za provjeru korišteni su radni standardi: fluorid, klorid, sulfat, nitrat, nitrit, natrij, kalij, kalcij, magnezij (Fisher, 1000 mg/L). Svi standardi su pripremljeni odgovarajućim razrjeđenjem temeljne standardne otopine.

U sorpcijskim eksperimentima kao sorbat korištena je vodena otopina bojila kongo crvena *pro analysis* ( $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ ). Na slici 14 prikazan je prah bojila kongo crvena.



**Slika 14.** Bojilo kongo crvena

### 3.3. CERTIFICIRANI REFERENTNI MATERIJALI (CRM)

U radu su korišteni sljedeći certificirani referentni materijali (CRM):

- *BCR-146R sewage sludge from industrial origin*, proizvođača European Commission, Joint Research Centre, Institute for Reference Materials and Measurements (EC-JC-IRMM), Belgija, korišten je za usporedbu efikasnosti digestije za određivanje sadržaja elemenata u tragovima, ICP-MS tehnikom.
- Certificirani referentni materijal *BCR-701 lake sediment* proizvođača European Commission, Joint Research Centre, Institute for Reference Materials and Measurements (EC-JC-IRMM), Belgija, korišten je za provjeru efikasnosti BCR sekvencijske ekstrakcije.
- Za određivanje sadržaja elemenata nakon izluživanja uzoraka pepela ICP-MS tehnikom, za provjeru metode korišten je certificirani referentni materijal SRM 1643e *Trace elements in Water*, proizvođača National Institute of Standards and Technology (NIST), SAD.

### 3.4. INSTRUMENTI

#### 3.4.1. Proksimativna i ultimativna analiza lebdećeg pepela biomase

Za proksimativnu i ultimativnu analizu lebdećeg pepela biomase korištena je sljedeća oprema:

- Tresilica za prosijavanje, model: AS200 basic, proizvođač: RETSCH, Njemačka i sita veličine otvora: 32 µm, 50 µm, 63 µm, 125 µm, 212 µm i 250 µm. Dimenzije sita: 100 mm × 40 mm, Rostfrei sa žičanim pletivom, prema DIN/ISO 3310-1, proizvođač: RETSCH, Njemačka;
- Sušionik za određivanje sadržaja vlage, VT 6025, proizvođač: Heraeus, Njemačka;
- Mufolna peć za žarenje, model B 170, proizvođač: Nabertherm, Njemačka;
- Analitička elektronska vaga AT261, proizvođač: Mettler-Toledo, Švicarska;
- Elementarni analizator CHN1000, proizvođač LECO Corporation, USA;

Princip rada instrumenta je spaljivanje uzorka u foliji ili kapsuli u oksidirajućoj atmosferi u vertikalnoj peći pri 950 °C. Elementarni ugljik, vodik i dušik se prevode u CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> i NO<sub>x</sub> i detektiraju na zasebnim detektorima. Za ugljik i vodik to je infracrveni detektor (IR), a za dušik detektor toplinske vodljivosti (TC). Instrument za rad koristi plinove kisik 5.0. (čistoće 99,999 vol. %), dušik 5.0. (čistoće 99,999 vol. %) i helij 5.6. (čistoće 99,996 vol. %). Isporučitelj tehničkih plinova je Messer Croatia Plin iz Zaprešića.

- Analizator sumpora, model: TruSpec S modul, proizvođač: LECO Corporation, USA;  
Princip rada instrumenta je spaljivanje uzorka u porculanskoj ladici u struji kisika na temperaturi od 1350 °C. Nastali plinovi se sakupljaju, te filtriraju radi uklanjanje vlage i nakon toga prelaze preko IR-ćelije sa određenom valnom duljinom. Analiza sumpora je gotova kada su rezultati sumpora pomoću analogno/digitalnog pretvornika preračunati, softverski obrađeni i prikazani na ekranu računala. Instrument za rad koristi plin kisik 5.0. (čistoće 99,999 vol. %), Messer Croatia Plin iz Zaprešića.
- Analizator klora Multi X 2500, proizvođač: Analytik Jena, Njemačka;  
Princip rada instrumenta je spaljivanje uzorka u porculanskoj ladici u struji kisika na temperaturi od 950 °C pri čemu nastaju hidrogen-halidi, ugljikov dioksid i voda. Nakon pizolize i sušenja sagorijevnih plinova, klor se određuju mikrokulometrijski prema reakciji:  
$$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl},$$
a rezultat se obrađuje softverski i prikazuje na računalu. Za rad instrumenta koristi se plin kisik 5.0. (čistoće 99,999 vol. %), Messer Croatia Plin iz Zaprešića.
- Uređaj za određivanje ukupnog organskog ugljika, TOC analizator TOC-VCSH i jedinica za krute uzorke SSM-5000A – Shimadzu, Japan;  
Određivanje ukupnog organskog ugljika provodi se na način da se uzorak spaljuje u struji kisika na 900 °C pri čemu se organski ugljik oksidira do ugljikovog dioksida koji se zatim detektira IR detektorom. Anorganski ugljik prisutan u uzorku uklanja se zakiseljavanjem uzorka. Uređaj TOC analizator prikazan je na slici 15.



**Slika 15.** TOC analizator TOC-VCSH i jedinica za krute uzorke SSM-5000A

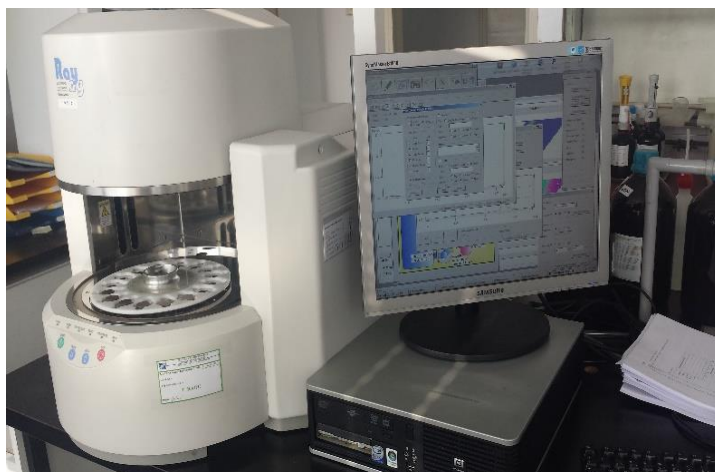
### 3.4.2. Određivanje glavnih i sporednih elemenata spektrometrom energetske disperzivne rendgenske fluorescencije (EDXRF)

Za određivanje glavnih i sporednih elemenata u uzorcima pepela korištena je sljedeća oprema:

- Analitička elektronska vaga AT261, proizvođač: Mettler-Toledo, Švicarska,
- Ručna hidraulička preša 25011 (proizvođač: Specac, Velika Britanija) za tabletiranje uzoraka,
- Spektrometar energetske disperzivne rendgenske fluorescencije (EDXRF): EDX-800 HS, proizvođač: Shimadzu, Japan,
- Plinska boca s helijem 5.6, čistoće 99,9996 % proizvođača Messer Croatia Plin iz Zaprešića,
- Boca s tekućim dušikom, proizvođača Messer Croatia Plin iz Zaprešića.

EDXRF spektrometar EDX-800 HS (slika 16) radi na principu energetske disperzivne rendgenske fluorescencije. Njegove osnovne karakteristike su:

- Vrste uzoraka: krutine, tekućine, prah, granule, papir, film, itd.,
- Koristi se za kvalitativno, polu-kvantitativno i kvantitativno određivanje mnogih elemenata u širokom području vrsta uzoraka,
- Područje elemenata koje može mjeriti: od natrija do urana,
- Koncentracijsko područje: 0,001 do 100 mas. %,
- Veličine uzorka: do 300 mm (promjera) × 150 mm (visina),
- Komora za uzorke: na zraku, u heliju i vakuumu, nosač za uzorke s 8 mjesta,
- Rendgenska pobuda: meta rendgenske cijevi je od rodija (Rh), snaga pobude od 5-50 kV, struja od 1-1000  $\mu$ A, područje zračenja standardno 10 mm,
- Filteri: 5 filtera koji se automatski mijenjaju (Al, Ti, Ni, Zr, Mo),
- Rendgenski detektor: Si (Li) detektor, Dewarova posuda za tekući dušik, kapaciteta 3 litra,
- Okolišni uvjeti: temperatura: 10-30 °C, vlaga 20-70 %.



**Slika 16.** EDXRF spektrometar, EDX-800 HS

### 3.4.3. Određivanje sadržaja elemenata u tragovima

#### 3.4.3.1. Mikrovalna razgradnja pepela

Za razaranje uzoraka mikrovalnom razgradnjom korištena je slijedeća oprema:

- analitička elektronska vaga AT261, proizvođač: Mettler-Toledo, Švicarska;
- uređaj za mikrovalnu razgradnju uzoraka ETHOS SEL proizvođača Milestone, SAD. Uređaj je zatvorenog tipa, a sastoji se od kućišta s grafičkim zaslonom na kojem se tijekom rada čitavo vrijeme prikazuje tlak i temperatura uzorka. Konstantno očitavanje tlaka i temperature omogućuju kontrolni senzori uronjeni u kontrolnu posudu s uzorkom. Namijenjen je za razgradnju i ekstrakciju različitih vrsta uzoraka. Uređaj za mikrovalnu digestiju je prikazan na slici 17;
- membranski filter papir, vel. pora 0,45  $\mu\text{m}$ , Sartorius, Cellulose Acetate;
- stakleno posuđe (odmjerna tikvica 50 mL, menzura, lijevci).



**Slika 17.** Uređaj za mikrovalnu digestiju

#### 3.4.3.2. Analiza elemenata u tragovima iz pepela

Za analizu elemenata u tragovima korišten je spektrometar masa s ionizacijom u plazmi, ICP-MS -ELAN DRC-e, proizvođača Perkin Elmer, SAD.

Za rad instrumenta koriste se tehnički plinovi: argon čistoće 99,9995%, metan čistoće 99,9999% dobavljača Messer Croatia Plin iz Zaprešića.

Uređaj je opremljen integriranim automatskim nosačem uzoraka, *Scott Quartz* komorom za raspršivanje i *MicroMist* raspršivačem. Radni uvjeti su bili uobičajeni za ovakvu maticu uzorka, preporučeni od proizvođača instrumenta. Instrument je smješten u klimatiziranoj prostoriji temperature 20-22 °C, opremljenoj filtrima za uklanjanje prašine. Uređaj je prikazan na slici 18.

Arsen je analiziran na atomskom apsorpcijskom spektrometru AANALYST 600, Perkin Elmer, SAD. Metoda se temelji na sposobnosti atoma da apsorbira svjetlost određene valne duljine. Lampe određivanog elementa emitiraju svjetlost na specifičnoj valnoj duljini za taj element. Prolaskom emitirane zrake svjetlosti kroz atomizirani uzorak u plamenu, ona apsorbira svjetlost na specifičnoj valnoj duljini. Koncentracija elementa kojeg određujemo u uzorku, određuje se usporedbom apsorpcije uzorka i apsorpcije standardne otopine.



**Slika 18.** ICP-MS za određivanje sadržaja elemenata u tragovima

#### 3.4.4. Mineraloška karakterizacija

Mineraloški sastav uzoraka određen je rendgenskom difrakcijskom analizom praha (engl. *Powder XRD*) na instrumentu Shimadzu XRD-6000. Rendgenski difraktometar analizira kristalna stanja uzorka u atmosferskim uvjetima. Metoda je nedestruktivna, a temelji se na tome da se uzorak rotira goniometrom, čime se mijenja upadni kut zračenja, tj. difrakcijski kut,  $\theta$ . Intenzitet difraktiranog zračenja mjeri se detektorom, brojačem koji radi na principu ionizacijske komore. Dobiveni električni signali se pojačavaju i šalju na računalo, čime nastaje difraktogram, grafički prikaz ovisnosti intenziteta difraktiranog zračenja o difrakcijskom kutu. Svaki kristalični materijal ima svojstveni difraktogram. Položaji difrakcijskih maksimuma ovise o geometriji kristalne ćelije, a njihov intenzitet o broju, vrsti i položaju atoma u njoj.

#### 3.4.5. Morfološka karakterizacija

Morfološka karakterizacija proveda se vezanim SEM-EDS sustavom, pretražnim elektronskim mikroskopom TESCAN VEGA TS5136LS s EDS detektorom, proizvođača Oxford Instruments, Velika Britanija (slika 19). SEM koristi najmanje dva detektora elektrona:

- detektor elastično odbijenih elektrona (back scatter) – za velike kontraste;
- detektor pobuđenih (sekundarnih) elektrona – za topografiju;

- treći je Energy disperse X-ray (EDS) detektor za određivanje kemijskog sastava površine uzorka.



**Slika 19.** Pretražni elektronski mikroskop uz detektor energetske disperzivni spektrometar (SEM-EDS)

#### **3.4.6. FTIR spektroskopska analiza**

FTIR spektri dobiveni su na PerkinElmer Spectrum Two FTIR spektrometru opremljenim s dijamantnim ATR (Attenuated Total Reflectance) jedinicom. ATR je tehnika ispitivanja koja se koristi u kombinaciji s IR spektroskopijom koja omogućava direktnu analizu uzoraka u čvrstom ili tekućem stanju bez prethodne pripreme uzoraka. Ova tehnika se zasniva na mjerenju razlika koje se pojavljuju zbog totalne unutarnje refleksije zrake prilikom njenog kontakta s uzorkom. IR zraka usmjerena je na kristal velike gustoće, visokog indeksa loma pod određenim kutom. Kristal je najčešće od materijala kao što dijamant, ZnSe ili GeTa i bitno je da postoji dobar kontakt između kristala i uzorka. Kada uzorak absorbira energiju kratkotrajnog vala, ona će se pojačati ili smanjiti.

#### **3.4.7. Termička karakterizacija**

Termička stabilnost uzoraka pepela određena je primjenom termogravimetrijskog mjerenja (TGA) na instrumentu Mettler-Toledo TGA/SDTA 851e. Termogravimetrijska analiza (TGA)



je analitička tehnika kojom se prati promjena mase uzorka u ovisnosti o temperaturi i/ili vremenu, tijekom programiranog zagrijavanja uzorka u uvjetima kontrolirane atmosfere. Ova analitička tehnika daje informacije vezane uz termičku stabilnost i sastav uzorka, međuprodukata i produkata razgradnje. Termogravimetrijski analizator sastoji se od grijućeg prostora (pećnice) unutar kojeg je smješten nosač uzorka (mikrovaga), te optičkog senzora i pretvarača. Promjena mase uzorka uzrokuje pomak nosača uzorka koji se bilježi putem optičkog senzora, te pretvara u električni signal koji pokazuje ovisnost promjene mase uzorka o temperaturi ili vremenu. Temperaturno područje rada uređaja je najčešće od sobne temperature do 1600 °C, što omogućuje praćenje termičke razgradnje svih organskih i većine anorganskih materijala.

#### 3.4.8. BCR sekvencijska ekstrakcija

- analitička elektronska vaga: AT261, Mettler Toledo, Švicarska;
- laboratorijska tresilica proizvođača Kuhner, Švicarska;
- centrifuga "Rotinta 35R" proizvođača Hettich, Njemačka;
- membranski filtri 0,45 µm, Sartorius, Cellulose Acetate.

#### 3.4.9. Testovi izluživanja

Za pripremu testova izluživanja pepela i kasnije određivanje pH-vrijednosti i vodljivosti eluata te sadržaja eluiranih elmenata korištena je sljedeća oprema:

- analitička elektronska vaga: AT261, Mettler Toledo, Švicarska;
- laboratorijska tresilica proizvođača Kuhner, Švicarska;
- uređaj za određivanje pH-vrijednosti i vodljivosti pH/konduktometar MPC 227 Mettler Toledo, Švicarska;
- ionski kromatograf IC 761 Compact proizvođača Metrohm, Švicarska, za određivanje otopljenih aniona i kationa;

Uređaj se sastoji od sljedećih komponenti: spremnik za efluens, IC pumpe, autosampler, sistem injektiranja uzoraka, pretkolone, kolone (za separaciju aniona i kationa), konduktometrijski detektor te računala sa odgovarajućim softwareom.

- spektrometar mase s ionizacijom u plazmi , ICP-MS ELAN DRC-e, proizvođača Perkin Elmer, SAD opisan u poglavlju 3.4.3.2.;
- stakleni filter papir: PALL Gelman Laboratory GN-6, d=142 mm, 0,45 $\mu$ m;
- stakleni lijevci, plastične posudice za prihvata filtrata volumena 250 mL.

### 3.4.10. Sorpcijski pokusi

Za sorpcijske pokuse korištena je slijedeća oprema:

- UV/VIS spektrofotometar Cary 60 proizvođača Agilent, SAD;
- TOC analizator, TOC-VCSH proizvođača Shimadzu, Japan;
- centrifuga "Rotinta 35R" proizvođača Hettich, Njemačka;
- termostatirana laboratorijska tresilica Innova 4340 proizvođača New Brunswick Scientific, SAD;
- laboratorijske čaše, odmjerne tikvice, pipete, stakleni štapići, menzure, lijevci, kivete, kapaljke.

## 3.5. METODE RADA

### 3.5.1. Proksimativna i ultimativna analiza lebdećeg pepela biomase

Fizikalna karakterizacija obuhvaćala je određivanje sadržaja vlage, sadržaja pepela, gubitka žarenjem i određivanje raspodjele veličine čestica. Određivanje raspodjele veličine čestica provedeno je samo za nemodificirani lebdeći pepeo biomase (uzorak 1, tablica 10), jer je za preostala dva modificirana uzorka (uzorci 2 i 3, tablica 10) bilo nedovoljno uzorka za provesti tu analizu, iako je sadržaj vlage, sadržaj pepela i gubitak žarenjem određen za sva tri uzorka.

Sadržaj vlage određen je prema normi HRN EN 14346:2007 [118], sadržaj pepela prema normi HRN EN ISO 18122:2015 [119] i gubitak žarenjem prema normi ASTM D 7348-13 [120]. Sadržaj vlage odredio se sušenjem u sušioniku VT 6025, proizvođača Memmert, Njemačka na 105 °C do konstantne mase. U mufolnoj peći za žarenje, model B 170, proizvođača Nabertherm, Njemačka, određen je sadržaj pepela žarenjem uzorka na 550  $\pm$  10 °C dok je gubitak žarenjem određen nakon žarenja uzorka na 900  $\pm$  20 °C.

Za određivanje raspodjele veličine čestica korištena je tresilica za prosijavanje, model AS200 basic, i sita (navedeni u poglavlju 3.4.1.). Uzorak se prosijavao na uzastopno postavljenim sitima. Udio svake frakcije se računao tako da se nakon prosijavanja svaka frakcija zaostala na situ vagala na analitičkoj vagi, a rezultat je izražen kao udio u ukupnoj masi uzorka s kojim se započelo prosijavanje.

Ultimativna analiza lebdećeg pepela biomase obuhvaćala je određivanje sadržaja ugljika, vodika i dušika, zatim ukupnog sumpora i klora te ukupnog organskog ugljika a provedena je na sva tri uzorka pepela (nemodificiranom lebdećem pepelu biomase, ispranom pepelu i hidrotermalno obrađenom pepelu).

Sadržaj ugljika, vodika i dušika određivan je elementarnim analizatorom CHN-1000, proizvođača LECO (opisan u poglavlju 3.4.1.), a ispitivanje se provodilo prema metodi opisanoj u normi HRN EN ISO 16948:2015 [121]. Odvagano je oko 0,1 g uzorka u kositrenoj foliji koji je zatim zatvoren kako ne bi došlo do gubitka. Tako pripremljeni uzorak smješten je u automatski nosač instrumenta, te nakon zadane metode određivanja instrument automatski uzima uzorak i pokreće analizu. Nakon završetka analize na ekranu se ispisuje maseni sadržaj ugljika, vodika i dušika izražen u masenim postotcima (mas.%).

Ukupni sumpor određen je na analizatoru sumpora, model TruSpec S modul (opisan u poglavlju 3.4.1.) u skladu s metodom HRN EN ISO 16994:2015 [122]. Odvagne se uzorak mase od 0,100 - 0,150 g u porculansku lađicu, upiše vrijednost odvage u računalo i izabere se metoda određivanja. Nakon što je instrument spalio uzorak rezultat se očitava s računala u masenim postotcima (mas.%).

Ukupni klor određen je na analizatoru klora model Multix 2500 (opisan u poglavlju 3.4.1.) u skladu s metodom HRN EN ISO 16994:2015 [122]. U kvarcnu kivetu odvagne se uzorak mase od oko 0,050 g. Nakon što je uzorak spaljen u vertikalnoj peći rezultat se očitava na računalu u masenim postotcima (mas.%).

Ukupni organski ugljik određen je na analizatoru ukupnog organskog ugljika, TOC analizator TOC-VCSH i jedinica za krute uzorke SSM-5000A proizvođača Shimadzu, Japan, prema normi HRN EN 13137:2005 [123]. Uzorak se tretira fosfornom kiselinom kako bi se uklonili

karbonati, odnosno anorganski ugljik. Kiselina se dodaje kapalicom, polako da se izbjegne prskanje uzorka te u dovoljnoj količini, dok se uzorak ne prestane pjeniti. Nakon toga uzorak se ostavlja u digestoru da se suši na sobnoj temperaturi. Zatim se u kvarcnim lađicama odvaži oko 100 mg uzorka i spaljuje u horizontalnoj peći instrumenta, a rezultat se očitava na računaru u masenim postotcima (mas.%).

### 3.5.2. Određivanje glavnih i sporednih elemenata EDXRF metodom

Kemijski sastav glavnih i sporednih elemenata određen je na nemodificiranom lebdećem pepelu biomase (uzorak 1), ispranom pepelu (uzorak 2) i hidrotermalno obrađenom pepelu (uzorak 3) koristeći spektrometar energetske disperzivne rendgenske fluorescencije (EDXRF) model EDX-800 HS (opisan u poglavlju 3.4.2.) u skladu s metodom određivanja HRN EN 15309:2008 [124]. Homogeni i usitnjeni uzorci (na veličinu čestica manje od 50  $\mu\text{m}$ ) su izmiješani s vezujućim sredstvom (Hoechst vosak) u omjeru 4:1. Takva homogena smjesa se prešala, snagom od 15 tona, ručnom hidrauličnom prešom u tabletu. Pripremljene tablete čija je debljina oko 2,5 mm postavljene su u nosač uzoraka u EDXRF spektrometar gdje su pobuđene rendgenskom zrakom kratke valne duljine (visoke energije). Karakteristično rendgensko zračenje atoma koje se emitira ili fluorescira prilikom apsorpcije primarnih ili incidentnih rendgenskih zraka biva raspršeno, a intenziteti pri određenoj valnoj duljini se detektiraju. Odziv detektora je povezan s koncentracijom preko umjernih krivulja i softverom za obradu podataka. Svi analiti među kojima su: Na, Mg, Si, Al, K, Ca, P, S, Ti i Fe se određuju kao elementi, a izražavaju se u formi oksida  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u masenim postotcima (mas.%).

### 3.5.3. Određivanje sadržaja elemenata u tragovima

Koncentracija elemenata u tragovima u nemodificiranom lebdećem pepelu biomase (uzorak 1) i modificiranim uzorcima (uzorak 2 i uzorak 3) određena je, nakon mikrovalne razgradnje, primjenom spektrometrije masa s ionizacijom u plazmi (ICP-MS) (ICP-MS, ELAN DRC, SAD) i atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS AANALYST 600, Perkin Elmer, SAD).

*Mikrovalna razgradnja uzoraka lebdećeg pepela biomase* provedena je u uređaju za mikrovalnu razgradnju uzoraka ETHOS SEL (Milestone, SAD) u teflonskim posudama, a u skladu s metodom HRN EN 13656:2008 [125]. Mikrovalna razgradnja provedena je u dvije faze. Odvagano je oko 0,5 g uzorka te preneseno u teflonsku posudu u koju su zatim dodani reagensi: 3 mL HCl, 37 mas. % + 1 mL HNO<sub>3</sub>, 65 mas% + 1 mL HF, 48 mas. %. Posude se zatvore i stave u nosač uređaja nakon čega se pokreće prethodno zadani program: 2 min 250 W, 2 min 0 W, 5 min 250 W, 5 min 400 W i 5 min 500 W. Nakon prvog koraka kad se uzorak ohladio, dodana je 4 %-tna otopina borne kiseline, te nastavila razgradnja s drugim stupnjem mikrovalne razgradnje: 3 min 300 W. Nakon završetka razgradnje uzorci su se ohladili do sobne temperature, filtrirali preko filter papira u staklene odmjerne tikvice od 50 mL i dopunili do oznake, te analizirali.

Efikasnost postupka mikrovalne digestije/razgradnje provjerena je razgradnjom certificiranog referentnog materijala BCR-146R *sewage sludge from industrial origin* prema istoj proceduri kao i uzorak lebdećeg pepela biomase. Uzorci pepela i CRM su rađeni u triplikatu.

#### *Analiza elemenata u tragovima iz pepela ICP-MS tehnikom*

Analiza elemenata u tragovima nakon mikrovalne razgradnje (Li, Be, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sb, Ba, Pb) provodila se na spektrometru masa s ionizacijom u plazmi ICP-MS - ELAN DRC-e opisan u poglavlju 3.4.3.2. Sadržaj metala je određen u skladu s metodom HRN EN ISO 17294-1:2008 [126] i HRN EN ISO 17294-2: 2008 [127]. Radni uvjeti instrumenta su: protok plina raspršivača: 0.94 L/min; protok pomoćnog plina: 1.2 L/min, protok plina plazme: 15 L/min; napon leće: 7.25 V; ICP RF snaga: 1100 W; CeO/Ce = 0.031; Ba<sup>2+</sup>/Ba<sup>+</sup> = 0.016.

Za postizanje veće osjetljivosti podešavanje je provedeno koristeći standardne otopine preporučene od strane proizvođača instrumenta više elementarnim standardom za ICP- MS *Perkin Elmer Smart Tune Solution – Standard ELAN and DRC* 10 µg/L, Be, Bi, Co, Ce, In, Mg, Pb, Ni, U u 2% HNO<sub>3</sub>.

Pojedinačni standardi Li, Be, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sb, Ba, Pb (LGC standards, UK) korišteni su za pripremu kalibracijskih pravaca. Za kalibracijske krivulje svakog elementa postignuta je linearnost. U svrhu kontrole onečišćenja svaka serija mjerenja je uključivala i slijepu probu. Standardi i slijepa probe bili su podvrgnuti istom postupku kao i uzorci, te su analizirani u triplikatu.

*Analiza elemenata u tragovima iz pepela AAS tehnikom*

Sadržaj arsena određen je na atomsko apsorpcijskom spektrometaru ANALYST 600, Perkin Elmer, SAD u skladu s metodom ISO 17378-2 :2014 [128]. Apsorpcija se mjeri na valnoj duljini 193,7 nm.

Provjera metode provedena je analizom certificiranog referentnog materijala BCR-146R *sewage sludge from industrial origin*. Naziv, referentne vrijednosti i izmjerene vrijednosti analita referentnog materijala prikazan je u tablici 11.

**Tablica 11.** Podaci kontrole kvalitete mikrovalne razgradnje upotrebom certificiranog referentnog materijala BCR-146R *sewage sludge from industrial origin*

Element	Certificirana vrijednost, mg/kg $\pm$ U (mg/kg)	Izmjerena vrijednost, mg/kg $\pm$ $\sigma$ (mg/kg)	Iskorištenje, %
<b>Cd</b>	18,8 $\pm$ 0,4	18,6 $\pm$ 0,1	98,9
<b>Cr</b>	196,0 $\pm$ 7,0	193 $\pm$ 14	98,5
<b>Cu</b>	838 $\pm$ 16	835 $\pm$ 12	99,6
<b>Ni</b>	70,0 $\pm$ 5,0	68,3 $\pm$ 1,5	97,6
<b>Pb</b>	609 $\pm$ 14	586 $\pm$ 3	96,2
<b>Zn</b>	3060 $\pm$ 60	3067 $\pm$ 27	100,2

U: mjerna nesigurnost

$\sigma$ : standardno odstupanje

*Čišćenje posuđa*

Za osiguranje kvalitete rezultata i prevenciju od križne kontaminacije, sav laboratorijski stakleni pribor i posuđe prije korištenja za analizu bili su u kontaktu sa 10 % (v/v) HNO<sub>3</sub> kroz 24 sata, nakon čega su ispirani s ultračistom vodom.

Sve teflonsko posuđe u kojima se provodila mikrovalna razgradnja uzoraka čišćeno je s 15 mL 10 % (v/v) otopine HNO<sub>3</sub>, namakanjem kroz 1 sat i zatim ispirano ultračistom vodom i sušeno na zraku.

### 3.5.4. Mineraloška karakterizacija

Mineraloška karakterizacija provedena je na nemodificiranom lebdećem pepelu biomase (uzorak 1), ispranom pepelu (uzorak 2) i hidrotermalno obrađenom pepelu (uzorak 3). Mineraloška karakterizacija obuhvaćala je određivanje faznog sastava pepela metodom kvalitativne rendgenske difrakcijske analize praškastog uzorka.

Uzorci mase 0,5 g ručno su usitnjeni u korundnom tarioniku do veličine čestica pogodne za difrakcijsku analizu. Pripremljeni uzorci smješteni su u nosač instrumenta Shimadzu XRD-6000. Uređaj je opisan u poglavlju 3.4.4. Radni uvjeti instrumenta prikazani su u tablici 12.

**Tablica 12.** Radni uvjeti XRD analize

Parametar	Optimalni radni uvjeti
Tip goniometra	okomiti
Početni kut, $^{\circ}2\Theta$	5
Završni kut, $^{\circ}2\Theta$	70 (pojedini uzorci do 120)
Korak: $^{\circ}2\Theta$	0,02
Interval koraka, s	2
Divergencijski otvor	konstantan
Materijal anode	bakar
Napon cijevi, kV	30
Anodna struja, mA	30
Rotacija uzorka	Ne

### 3.5.5. Morfološka karakterizacija

Morfološka karakterizacija provedena je na sva tri uzorka pepela (nemodificiranom lebdećem pepelu biomase (uzorak 1) i modificiranim uzorcima (uzorak 2 i uzorak 3).

Također je provedena morfološka karakterizacija uzoraka pepela i bojila kongo crvene nakon sorpcijskih pokusa radi lakšeg razumijevanja mehanizma sorpcije. Morfološka karakterizacija

provedena je na pretražnom elektronskom mikroskopu TESCAN VEGA TS5136LS te je obuhvaćala i identifikaciju elemenata u česticama uzoraka pepela. Prije analize uzorci pepela stavljeni su na grafitnu traku. Radni uvjeti pretražnog elektronskog mikroskopa TESCAN VEGA TS5136LS navedeni u tablici 13.

**Tablica 13.** Radni uvjeti SEM-EDS

Parametar	Optimalni radni uvjeti
Radna udaljenost, mm	25
Energija, eV	20
Povećanje puta	1000 – 10 000
Detektori	detektor povratnih elektrona detektor sekundarnih elektrona detektor energijski disperzivne X-zrake
Vrijeme sakupljanja, s	30
Snaga, V	230
Meta	zlato - paladij
Udaljenost mete, mm	45
Izlazna snaga, V	800
Kontrola sustava, s	ručno, 180
Rezolucija, s	15
Pumpa, L/min	25

### 3.5.6. IR spektroskopska analiza

IR spektroskopska analiza provedena je na nemodificiranom lebdećem pepelu biomase (uzorak 1) i modificiranim uzorcima (uzorak 2 i uzorak 3), kao i na uzorcima pepela i bojila kongo crvene, nakon sorpcijskih pokusa. IR spektri pepela dobiveni su na Perkin Elmer Spectrum Two FTIR spektrometru opremljenim s dijamantnim ATR dodatkom. FTIR spektri



su snimljeni ATR modulom u području 4000-450  $\text{cm}^{-1}$  s rezolucijom 2  $\text{cm}^{-1}$ . Za obradu spektara korišten je program Perkin Elmer Spectrum.

### 3.5.7. Termička karakterizacija

#### *Termogravimetrijska mjerenja*

Zagrijavanjem uzorka u termogravimetrijskom analizatoru, dolazi do reakcije dekompozicije uzorka pri čemu nastaju kruti i plinoviti produkti. Isparavanjem plinovitih produkata dolazi do gubitka jednog dijela mase uzorka što rezultira padom mase na termogravimetrijskoj krivulji. Termogravimetrijski analizator opisan je u poglavlju 3.4.7.

Mjerenja su provedena u struji dušika uz brzinu zagrijavanja 10°/min u posudicama od  $\text{Al}_2\text{O}_3$  volumena 70  $\mu\text{L}$ . Uzorci su zagrijavani u temperaturnom području od 25 do 1000 °C. Krivulje su obrađene programom Mettler STARe 9,01.

### 3.5.8. Sekvencijalna ekstrakcijska procedura

Sekvencijalna ekstrakcijska procedura provedena je na nemodificiranom lebdećem pepelu biomase (uzorak 1). Za frakcioniranje elemenata u lebdećem pepelu biomase korištena je modificirana BCR metoda sekvencijalne ekstrakcije u tri koraka uključujući i rezidualnu fazu [9, 67]. U tom postupku, oko 1 g pepela se prenese u 80 mL polipropilensku epruvetu za centrifugiranje i sekvencijalno ekstrahira na sljedeći način:

#### *1. korak – oslobađanje izmjenjivog udjela metala te udjela topljivog u vodi i kiseline (BCR 1 frakcija)*

U odvagani uzorka pepela (1 g) dodano je 40 mL 0,11 mol/L octene kiseline (otopina A) te miješano na laboratorijskoj tresilici 16 sati na sobnoj temperaturi brzinom 30 okr./min. Ekstrakt se odvojio od krutog ostatka centrifugiranjem (centrifuga ROTINA 35R) u trajanju od 20 min pri 3000 okr./min a zatim filtriranjem kroz 0,45  $\mu\text{m}$  membranski filter papir. Ostatak je pažljivo ispran s 20 mL ultračiste vode, miješao se 15 minuta na laboratorijskoj tresilici zatim opet centrifugirao 20 minuta na 3000 okr./min. Nakon toga, supernatant je dekantiran pazeći da se ne izgubi kruti ostatak.

### *2. korak – reducibilna frakcija (BCR 2 frakcija)*

40 mL pripremljenog hidroksil-amonijevog klorida (otopina B) je dodano u kruti ostatak iz prvog koraka ekstrakcije i resuspendirano mehaničkim mućkanjem 16 sati na sobnoj temperaturi. Odvajanje ekstrakta, prikupljanje supernatanta i ispiranje ostatka su isti kao što je opisano u 1. koraku.

### *3. korak – oksidabilna frakcija (BCR 3 frakcija)*

Kruti ostatak iz drugog koraka ekstrakcije je obrađen dva puta sa po 10 mL 8,8 mol/L vodikovog peroksida (otopina C). Nakon što se postepeno u malim količinama (da ne dođe do burne reakcije) dodalo 10 mL vodikovog peroksida epruveta je zatvorena da ne dođe do gubitka volumena te ostavilo na sobnoj temperaturi 1 h uz povremeno ručno miješanje, a potom u vodenoj kupelji na temperaturi  $85 \pm 2$  °C još 1 sat. Nakon toga epruveta je otvorena te je zagrijavanje nastavljeno dok se volumen nije smanjio na 2 - 3 mL. Ponovno je dodano 10 mL vodikovog peroksida i nastavljeno zagrijavanje u vodenoj kupelji na  $85 \pm 2$  °C sa začepljenom epruvetom još jedan sat te nakon toga se otvori i zagrijava dok volumen nije reduciran na oko 1 mL. Konačno, 50 mL 1,0 M amonijevog acetata (otopina D) je dodano u hladnu smjesu i mućkano 16 sati na sobnoj temperaturi. Odvajanje ekstrakta, prikupljanje supernatanta i ispiranje ostatka su isti kao što je opisano u prvom koraku.

### *4. korak - rezidualna frakcija*

Ostatak iz trećeg koraka je razoren zlatotopkom (1 mL HCL + 3 mL HNO<sub>3</sub>).

Ekstrakti nakon svakog koraka ekstrakcije su ispareni skoro do suhog. Svaki ekstrakt je nadopunjen do 5 mL s 2 % nitratne kiseline.

Svi setovi provedeni su tri puta a paraleleno se radila i slijepa proba za svaki set analiza. Za stabilnost i točnost postupka, korišten je referentni materijal (BCR - 701) s istim postupkom. Naziv, vrijednosti, izmjereni sadržaj analita u referentnom materijalu prikazan je u tablici 14.

**Tablica 14.** Podaci kontrole kvalitete sekvencijske ekstrakcije upotrebom certificiranog referentnog materijala BCR – 701 lake sediment

Ekstrakcijski korak	Element	Certificirana vrijednost, mg/kg (sr. vrij. $\pm$ U)	Izmjerena vrijednost, mg/kg (sr. vrij. $\pm$ $\sigma$ )	Iskorištenje, %
<b>BCR 1</b>	Cd	7,3 $\pm$ 0,4	7,20 $\pm$ 0,11	98,6
	Cr	2,26 $\pm$ 0,16	2,14 $\pm$ 0,05	94,7
	Cu	49,3 $\pm$ 1,7	46,4 $\pm$ 0,7	94,1
	Ni	15,4 $\pm$ 0,9	13,4 $\pm$ 0,5	87,0
	Pb	3,18 $\pm$ 0,21	2,75 $\pm$ 0,33	86,5
	Zn	205 $\pm$ 6	196 $\pm$ 2	95,6
<b>BCR 2</b>	Cd	3,77 $\pm$ 0,28	3,45 $\pm$ 0,10	91,5
	Cr	45,7 $\pm$ 2,0	36,1 $\pm$ 3,2	79,0
	Cu	124 $\pm$ 3	120 $\pm$ 3	96,8
	Ni	26,6 $\pm$ 1,3	24,2 $\pm$ 0,4	91,0
	Pb	126 $\pm$ 3	113 $\pm$ 2	89,7
	Zn	114 $\pm$ 5	103 $\pm$ 2	90,4
<b>BCR 3</b>	Cd	0,27 $\pm$ 0,06	0,25 $\pm$ 0,01	92,6
	Cr	143 $\pm$ 7	127 $\pm$ 3	88,8
	Cu	55 $\pm$ 4	49,4 $\pm$ 2,9	89,8
	Ni	15,3 $\pm$ 0,9	13,8 $\pm$ 0,6	90,2
	Pb	9,3 $\pm$ 2,0	4,99 $\pm$ 0,05	53,7
	Zn	46 $\pm$ 4	41,3 $\pm$ 1,4	89,8
<b>R</b>	Cd	0,13 $\pm$ 0,08	0,19 $\pm$ 0,002	146,2
	Cr	63 $\pm$ 8	65,4 $\pm$ 1,1	103,8
	Cu	39 $\pm$ 12	33,5 $\pm$ 2,5	85,9
	Ni	41 $\pm$ 4	32,4 $\pm$ 1,5	79,0
	Pb	11 $\pm$ 6	11,6 $\pm$ 0,5	105,5
	Zn	95 $\pm$ 13	82,1 $\pm$ 3,0	86,4

U: mjerna nesigurnost

$\sigma$ : standardno odstupanje

### 3.5.9. Izluživanje pepela

Testovi izluživanja provedeni su izluživanjem nemodificiranog lebdećeg pepela statičkim tzv. „batch“ (šaržnim) postupkom u tri različite otopine prema uputama J. Kalemkiewicz i sur. [7] prikazanim u tablici 15.

Ispitivanja su provedena u tri različite otopine i to u:

- destiliranoj vodi,
- 2,5 % CH<sub>3</sub>COOH,
- 0,5 mol/L nitratnoj kiselini.

**Tablica 15.** Uvjeti testova izluživanja [7].

Uvjeti pokusa	HRN EN 12457-4	TCLP TCLP 1311	USEPA 1987
Otopine za ispiranje	Destilirana voda	2,5 % octena kiselina	0,5 mol/L HNO <sub>3</sub>
Omjer L/S, mL/g	10:1	10:1	10:1
Vrijeme izluživanja, h	24	24	24
pH-vrijednost otopine za izluživanje	4,93 ± 0,10	2,72 ± 0,10	0,58 ± 0,10
Elektrovodljivost, mS/cm	0,023	1,03	161,8
Temperatura, °C	19-25	19-25	19-25

Za postupak izluživanja odvagano je 15 g pepela, zatim je dodan potrební volumen otopine za izluživanje u odnosu L/S = 10 : 1. Tako pripremljene otopine su zatvorene i mućkane na rotacionoj tresilici 24 sata. Nakon toga otopina je dekantiranjem odjeljenja od taloga a zatim filtrirana preko filter papira u čiste plastićne posudice, volumena 250 mL.

U dobivenim eluatima izmjerena je pH-vrijednost u skladu s metodom HRN ISO 10523:2012 [129] i vodljivost prema metodi HRN EN 27888:2008 [130].

Sadržaj eluiranih aniona ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ) određen je primjenom ionske kromatografije prema metodi HRN EN ISO 1034-1:2009 [131] dok je sadržaj kationa određen prema HRN EN ISO 14911:2001 [132]. Radni uvjeti ionskog kromatografa 790 Personal IC navedeni su u tablici 16.

**Tablica 16.** Kromatografski uvjeti za određivanje aniona i kationa

Parametar	Anioni	Kationi
Metoda	HRN EN ISO 1034-1:2009	HRN EN ISO 14911:2001
Kolona	Metrosep A Supp 4 (4 × 250 mm)	Metrosep C4 (4 × 150 mm)
Punjenje kolone	Polivinil alkohol s kvaternim amonijevim grupama (vel. čestica 9 μm)	Silikagel s karboksilnim grupama (vel. čestica 5 μm)
Temperatura kolone	Sobna temperatura	Sobna temperatura
Pokretna faza	1,8 mmol/L $Na_2CO_3$ 1,7 mmol/L $NaHCO_3$	1,7 mmol/L $HNO_3$ 0,7 mmol/L dipikolinska kiselina
Protok, mL/min	1,0	0,9
Volumen injektiranja, μL	20	100
Raspon pH-vrijednosti	3 – 12	2 – 7
Maksimalni tlak, MPa	12	25
Vrijeme analize, min	24	24

Sadržaj teških metala eluata (Li, Be, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sb, Ba, Pb) određen je pomoću spektrometra masa s ionizacijom u plazmi (ICP-MS) u skladu s metodom HRN EN ISO 17294-1:2008 [126] i HRN EN ISO 17294-2: 2008 [127].

Efikasnost postupka izluživanja provjerena je pomoću referentnog materijala SRM 1643e *Trace elements in Water*, prema istoj proceduri kao i uzorak lebdećeg pepela biomase. Svi pokusi su izvedeni u triplicatu. Naziv, vrijednosti i izmjereni sadržaj analita referentnog materijala prikazan je u tablici 17.

**Tablica 17.** Podaci kontrole kvalitete sekvencijske ekstrakcije upotrebom certificiranog referentnog materijala SRM 1643e *Trace elements in Water*

Element, mg/kg	Certificirana vrijednost, (sr. vrij. $\pm \sigma$ )	Izmjerena vrijednost (sr. vrij. $\pm \sigma$ )	Iskorištenje, %
Li	17,00 $\pm$ 1,70	16,78 $\pm$ 0,43	98,7
Be	13,64 $\pm$ 0,16	14,13 $\pm$ 0,53	104,8
V	36,93 $\pm$ 0,57	36,17 $\pm$ 0,35	97,9
Cr	19,90 $\pm$ 0,23	20,10 $\pm$ 0,41	101,0
Mn	38,02 $\pm$ 0,44	37,91 $\pm$ 0,12	99,71
Co	26,40 $\pm$ 0,32	25,43 $\pm$ 0,89	96,3
Ni	60,89 $\pm$ 0,67	65,32 $\pm$ 0,91	107,3
Cu	22,20 $\pm$ 0,31	25,10 $\pm$ 0,28	113,6
Zn	76,50 $\pm$ 2,10	78,30 $\pm$ 1,35	102,3
As	58,98 $\pm$ 0,70	71,13 $\pm$ 0,92	120,6
Se	11,68 $\pm$ 0,13	11,29 $\pm$ 0,21	96,7
Mo	118,5 $\pm$ 1,30	117,56 $\pm$ 1,28	99,2
Cd	6,408 $\pm$ 0,071	6,511 $\pm$ 0,181	101,6
Sb	56,88 $\pm$ 0,60	62,11 $\pm$ 0,93	109,2
Ba	531,0 $\pm$ 5,60	580,10 $\pm$ 7,65	109,2
Pb	19,15 $\pm$ 0,20	17,98 $\pm$ 0,36	93,9

$\sigma$ : standardno odstupanje

### 3.5.10. Potencijalni ekološki rizik teških metala

Kontaminacijski faktor ( $C_f^i$ ) pojedinačnog metala izračunat je prema uputama M. Kerolli-Mustafa i sur. [67] i X. Min i sur. [73]. Kontaminacijski faktor ( $C_f^i$ ) koji se koristi za procjenu onečišćenja pojedinačnog elementa u tragovima određen je prema:

$$C_f^i = C_{uzorka}^i / C_{referentna}^i \quad (3.1)$$

Gdje je  $C_f^i$  kontaminacijski faktor za pojedinačni metal u uzorku;  $C_{uzorka}^i$  je izmjerena vrijednost koncentracije metala u uzorku;  $C_{referentna}^i$  je referentni parametar za računanje u skladu s Pravilnikom o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi [133]. Indeks potencijalnog ekološkog rizika (engl. *potential ecological risk index*) i faktor potencijalne toksičnosti (engl. *potential toxicity response factor*) elemenata (metala) su procijenjeni na način kako je predložio Håkanson (1980) za odabrane elemente Cu, Cr, Cu, Ni, Pb i Zn. Formula za izračun indeksa potencijalnog ekološkog rizika  $E_f^i$  onečišćenja teškim metalom je:

$$E_f^i = C_f^i \times T_f^i \quad (3.2)$$

gdje je  $T_f^i$  faktor toksičnosti za date elemente (Cd = 30, Cr = 2, Cu = 5, Ni = 5, Pb = 5, Zn = 1) i slijedeća formula za indeks potencijalne toksičnosti (engl. *potential toxicity response index*) je:

$$RI = \sum E_f^i \quad (3.3)$$

Kriteriji procjene potencijalnog ekološkog rizika teških metala prikazani su u tablici 18.

**Tablica 18.** Odnos između indeksa potencijalne toksičnosti ( $RI$ ), indeksa potencijalno ekološkog rizika ( $E_f^i$ ) i faktora zagađenja [67, 73]

Opseg indeksa potencijalno ekološkog rizika ( $E_f^i$ )	Pojedinačni ekološki rizik - faktor onečišćenja	Opseg indeksa potencijalne toksičnosti, $RI$	Opća razina potencijalno ekološkog rizika
$E_f^i < 40$	Nizak	$RI < 150$	Slab
$40 \leq E_f^i < 80$	Umjeren	$150 \leq RI < 300$	Umjeren
$80 \leq E_f^i < 160$	Viši	$300 \leq RI < 600$	Značajan
$160 \leq E_f^i < 320$	Visok	$600 \leq RI$	Vrlo visok
$320 \leq E_f^i$	Ozbiljan		

### 3.5.11. Sorpcijski pokusi

U sorpcijskim pokusima korištena su tri sorbena (tri uzorka lebdećeg pepela):

- Uzorak 1 - nemodificirani lebdeći pepeo biomase,
- Uzorak 2 - lebdeći pepeo biomase ispran destiliranom vodom,
- Uzorak 3 - lebdeći pepeo biomase hidrotermalno obrađen.

Kao sorbat korištena je modelna vodena otopina bojila kongo crvena.

Nakon provedbe sorpcijskih pokusa provedena je regeneracija navedenih uzoraka lebdećeg pepela biomase spaljivanjem na tri različite temperature: 200 °C, 400 °C i 600 °C. Efikasnost regeneracije provedena je mjerenjem vrijednosti ukupnog organskog ugljika (TOC-a) prije i poslije termičke obrade.

#### 3.5.11.1. Ispitivanje kinetike sorpcije bojila kongo crvene na uzorcima lebdećeg pepela

Eksperimenti ispitivanja kinetike sorpcije bojila kongo crvene (KC) provedeni su na nemodificiranom lebdećem pepelu biomase (uzorak 1), a vrijeme koje je bilo potrebno da se masa sorbiranog bojila ustali uzeto je kao ravnotežno vrijeme i za isprani pepeo (uzorak 2) i hidrotermalno obrađeni pepeo (uzorak 3).

Eksperimenti ispitivanja kinetike sorpcije bojila kongo crvene na lebdećem pepelu provedeni su šaržnim postupkom pri sobnoj temperaturi (25 °C). U plastičnu bočicu volumena 50 mL izvagano je 200 mg lebdećeg pepela biomase (sorbena) i preliveno s 50 mL otopine bojila kongo crvene (sorbata) početnih koncentracija 20, 40, i 60 mg/L. Otopine su mućkane 240 min na termostatoranoj tresilici (Innova 4340) brzinom 300 okretaja u minuti. U određenim vremenskim intervalima (0, 15, 30, 60, 90, 120 i 240 min) uzorci su prikupljeni iz bočica za analizu koncentracije preostale boje u otopini na način da je otopina centrifugirana i profiltrirana, a filtrat analiziran na spektrofotometru (UV/VIS spektrofotometar Cary 60, Agilent) pri valnoj duljini  $\lambda=498$  nm. Svi pokusi su provedeni u triplikatu.

Ravnotežna masa sorbiranih molekula bojila kongo crvena  $q_t$  (mg/g) u vremenu  $t$  po jedinici mase sorbena određene su pomoću jednadžbe:



$$q_t = \frac{(\gamma_0 - \gamma_t)}{m} \cdot V \quad (3.4)$$

gdje je:

$\gamma_0$  – početna masena koncentracija KC (mg/L),

$\gamma_t$  – masena koncentracija KC u vremenu  $t$  (mg/L),

$V$  – volumen otopine KC (L),

$m$  – masa sorbensa (mg).

Dobiveni eksperimentalni podaci sustava lebdeći pepeo biomase/kongo crvena obrađeni su s dva kinetička modela:

- Lagergrenov model pseudo-prvog reda i
- Hoov model pseudo-drugog reda.

Također dobiveni podaci sustava lebdeći pepeo biomase/kongo crvena obrađeni su i s dva modela difuzije:

- Weber-Morrisov model i
- Boydov model.

### 3.5.11.2. Sorpcijske izoterme

Eksperimenti su provedeni na nemodificiranom lebdećem pepelu biomase (uzorak 1), ispranom pepelu (uzorak 2) i hidrotermalno obrađenom pepelu (uzorak 3) šaržnim postupkom pri temperaturama od 15, 25 i 35 °C. U plastične bočice volumena 50 mL izvagano je 200 mg lebdećeg pepela biomase (sorbensa) i preliveno s 50 mL otopine kongo crvene koncentracija 10, 20, 40, 50, 60 i 80 mg/L. Otopine su mućkane 240 min na tresilici brzinom 300 okretaja u minuti. Otopine su centrifugirane i profiltrirane, a filtrati analizirani na spektrofotometru (UV/VIS spektrofotometar Cary 60, Agilent) pri valnoj duljini  $\lambda=498$  nm. Svi pokusi su provedeni u triplicatu.

Količina sorbirane kongo crvene boje na lebdećem pepelu biomase je izračunata pomoću jednadžbe:

$$q_e = \frac{(\gamma_0 - \gamma_e) \cdot V}{m} \quad (3.5)$$

gdje je:

$q_e$  – ravnotežna masa sorbiranih molekula KC po jedinici mase sorbensa (mg/g),

$\gamma_0$  – početna masena koncentracija KC (mg/L)

$\gamma_e$  – ravnotežna masena koncentracija KC (mg/L),

$V$  – volumen otopine KC (L),

$m$  – masa sorbensa (mg).

Dobiveni eksperimentalni podaci sorpcije sustava lebdeći pepeo biomase/kongo crvena pri temperaturi 25 °C obrađeni su s tri modela sorpcijskih izotermi:

- Langmuirova,
- Freundlichova i
- Dubinin-Radushkevichova.

Dobiveni eksperimentalni podaci sorpcije pri temperaturama 15, 25 i 35 °C korišteni su za određivanje vrijednosti termodinamičkih parametra sustava lebdeći pepeo biomase/kongo crvena:

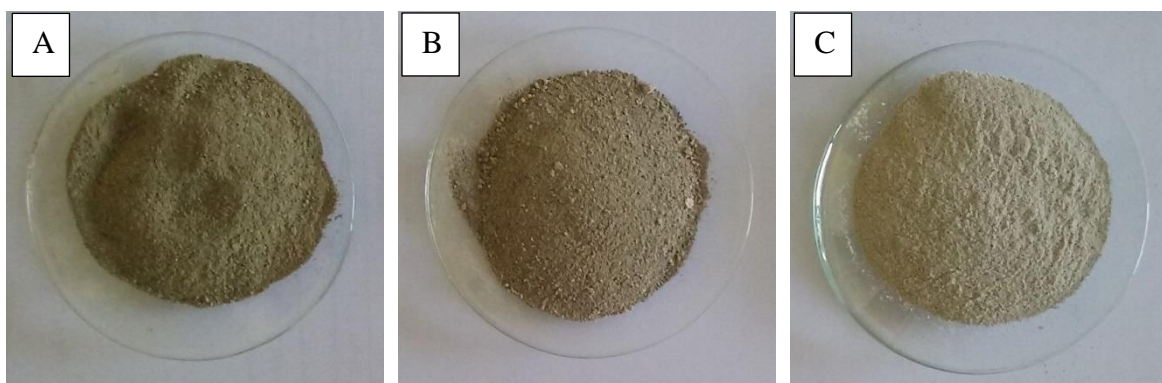
- promjene molarne standardne slobodne Gibbsove energije, ( $\Delta G_m^\circ$ ),
- promjene molarne standardne entalpije ( $\Delta H_m^\circ$ ) i
- promjene molarne standardne entropije ( $\Delta S_m^\circ$ ).

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

Cilj ovog rada je na temelju rezultata karakterizacije, izluživanja i sekvencijalne ekstrakcijske analize procijeniti utjecaj na okoliš lebdećeg pepela nastalog izgaranjem biomase te ispitati mogućnost primjene lebdećeg i modificiranog pepela kao potencijalnog sorbensa za uklanjanje diazo bojila (kongo crvene) iz vodene otopine te odrediti mehanizam sorpcije.

### 4.1. PROKSIMATIVNA I ULTIMATIVNA ANALIZA LEBDEĆEG PEPELA BIOMASE

Lebdeći pepeo može se klasificirati po boji [5, 53]. Boja pepela može uputiti na sadržaj čestica u pepelu. Tako pepeo koji sadrži velike količine neizgorenog ugljena je tamne (crne) boje. Sadržaj čestica željeza također doprinosi konačnoj boji pepela [53]. Slika 20 prikazuje nemodificirani lebdeći pepeo biomase (slika 20 A: uzorak 1), i njegove dvije modifikacije: isprani pepeo biomase (slika 20 B: uzorak 2) i hidrotermalno obrađeni pepeo (slika 20 C: uzorak 3). Boja uzorka pepela je od sive za nemodificirani pepeo do svjetlo sive za hidrotermalno obrađeni uzorak pepela. Siva boja pepela upućuje da nema čestica ugljika, odnosno na dobro sagorijevanje biomase. Sva tri uzorka pepela su praškasti uzorci, homogene strukture, sfernih čestica.



**Slika 20.** Lebdeći pepeo biomase: (A) nemodificirani lebdeći pepeo biomase – uzorak 1, (B) isprani pepeo biomase – uzorak 2 i (C) hidrotermalno obrađeni pepeo biomase – uzorak 3

Fizikalna karakterizacija obuhvaćala je određivanje sadržaja vlage, sadržaja pepela, gubitka žarenjem i određivanje raspodjele veličine čestica prema postupcima i metodama opisanim u poglavlju 3.5.1. Određivanje raspodjele veličine čestica provedeno je samo za nemodificirani lebdeći pepeo biomase, dok za dvije modifikacije nije provedeno zbog male količine uzorka. Sadržaj vlage, sadržaj pepela i gubitak žarenjem određeni su za sva tri uzorka. Rezultati sadržaja vlage, sadržaja pepela i gubitka žarenjem prikazani su u tablici 19.

**Tablica 19.** Fizikalna svojstva uzoraka lebdećeg pepela biomase iskazani u masenim udjelima

Fizikalno svojstvo	(sr. vrij. $\pm \sigma$ )		
	Nemodificirani lebdeći pepeo	Isprani lebdeći pepeo	Hidrotermalno obrađeni lebdeći pepeo
w (sadržaj vlage, 105 °C), %	0,11 $\pm$ 0,02	0,63 $\pm$ 0,01	1,48 $\pm$ 0,02
w (pepeo, 550 °C), %	95,50 $\pm$ 0,03	94,20 $\pm$ 0,03	90,20 $\pm$ 0,04
w (gubitak žarenjem, LOI 950 °C), %	7,30 $\pm$ 0,03	9,70 $\pm$ 0,02	15,90 $\pm$ 0,01

Iz tablice 19 je vidljivo da je sadržaj vlage u lebdećem pepelu biomase jako mali i iznosi 0,11 %, zbog čega može uzrokovati probleme s prašinom prilikom rukovanja s lebdećim pepelom. Međutim, R. Pöykiö i sur. sugeriraju da je iz perspektive zaštite okoliša, vrlo mali sadržaj vlage, odnosno visok sadržaj suhe tvari frakcije pepela povoljan budući da suhi pepeo reagira vrlo sporo s atmosferskim CO<sub>2</sub> jer se CO<sub>2</sub> prvo mora otopiti u porama vode [6]. Sadržaj vlage u ispranom pepelu iznosio je 0,63 %, a u hidrotermalno obrađenom pepelu 1,48 %. Ove vrijednosti su malo više nego vrijednosti vlage u nemodificiranom pepelu. S obzirom da su oba pepela tretirana vodenim medijem potom sušena na zraku maleni dio vode je ipak zaostao u uzorku.

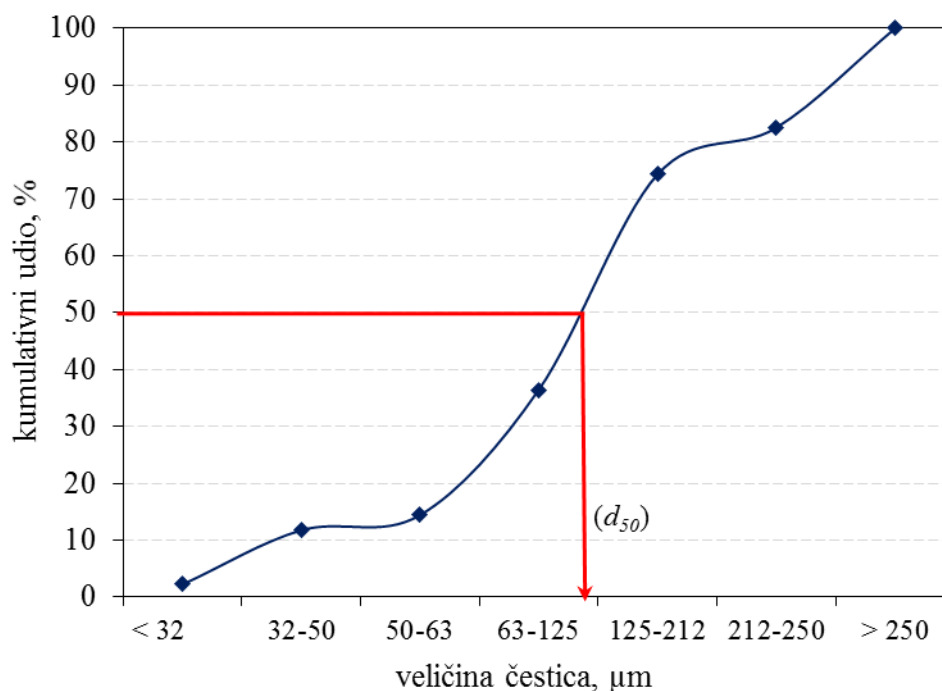
Određivanjem gubitka žarenjem (engl. *Loss on ignition*, LOI) određuje se sadržaj preostalog neizgorenog ugljika u lebdećem pepelu što je ujedno i direktan pokazatelj učinkovitosti sustava izgaranja. Mala vrijednost rezultata određivanja gubitka žarenjem (7,3 %) ukazuje na dobro izgaranje biomase, dok visoka vrijednost sadržaja pepela u iznosu od 95,5 % potvrđuje da je pepeo uglavnom sastavljen od anorganskih tvari. Slične rezultate zabilježili su i R.

Rajamma i sur. za lebdeći pepeo iz kogeneracijskog postrojenja za preradu celuloze i papira u Portugalu, gdje je dobio vrijednost za gubitak žarenjem od 7 % [5]. Gubitak žarenjem za isprani pepeo iznosio je 94,2 % što je gotovo identično kao i kod nemodificiranog pepela, dok je kod termohidralnog niži a iznosio je 90,2 %. To se može tumačiti da je kod termohidralno obrađenog pepela došlo do međusobnih kemijskih reakcija između pojedinih komponenti.

Rezultati određivanja raspodjele veličine čestica prikazani su u tablici 20 i grafički na slici 21. Iz tablice 20 je vidljivo da su najzastupljenije čestice pepela frakcije 125-212  $\mu\text{m}$  u iznosu od 37,9 %, zatim slijede frakcija 63-125  $\mu\text{m}$  u iznosu od 22,0 % i frakcija  $> 250$   $\mu\text{m}$  u iznosu od 17,5 %. Manje su zastupljene frakcije 212-250  $\mu\text{m}$  (9,52 %) i frakcije 32-50  $\mu\text{m}$  (8,20 %), dok su najmanje zastupljene frakcije 50-63  $\mu\text{m}$  (2,66 %) i frakcija  $< 32$   $\mu\text{m}$  (2,22 %). Iz grafičkog prikaza na slici 21 uočava se da je srednji promjer veličine čestica ( $d_{50}$ ) iznosio oko 120  $\mu\text{m}$ . Slične rezultate su dobili M. Berra i sur. [51] za lebdeći pepeo dobiven sagorijevanjem kestena gdje je  $d_{50}=135\mu\text{m}$ , a F. Grau i sur. [52] za pepeo dobiven sagorijevanjem sječke borove šumske biomase dobili su vrijednost  $d_{50}=180$   $\mu\text{m}$ . Ciklonski lebdeći pepeo dobiven od šumskih ostataka kojeg su ispitali L. Li. i sur. imao je srednji promjer čestica 95  $\mu\text{m}$  [57].

**Tablica 20.** Raspodjela uzoraka po frakcijama, izraženo u udjelima

Dimenzije frakcija, $\mu\text{m}$	w (frakcije), % (sr. vrij. $\pm \sigma$ )
$< 32$	$2,22 \pm 0,62$
32 - 50	$9,52 \pm 0,69$
50 - 63	$2,66 \pm 0,15$
63 - 125	$22,00 \pm 0,36$
125 - 212	$37,90 \pm 0,53$
212 - 250	$8,20 \pm 0,37$
$> 250$	$17,5 \pm 1,1$



**Slika 21.** Grafički prikaz raspodjele veličine čestica neobrađenog lebdećeg pepela biomase (kumulativna distribucija)

Rezultati elementarne analize, koja je obuhvaćala određivanje sadržaja ugljika, vodika, dušika, sumpora, klor i ukupnog organskog ugljika prikazani su u tablici 21.

**Tablica 21.** Rezultati određivanja elementarnog sastava i TOC-a

Parametar	(sr. vrij. $\pm \sigma$ ), mas. %		
	Nemodificirani lebdeći pepeo	Isprani lebdeći pepeo	Hidrotermalno obrađeni lebdeći pepeo
Ugljik (C)	1,40 $\pm$ 0,05	2,19 $\pm$ 0,12	3,14 $\pm$ 0,04
Vodik (H)	< 0,001	0,559 $\pm$ 0,013	1,09 $\pm$ 0,025
Dušik (N)	0,080 $\pm$ 0,011	0,034 $\pm$ 0,004	0,046 $\pm$ 0,010
Sumpor (S)	0,292 $\pm$ 0,023	0,013 $\pm$ 0,001	0,011 $\pm$ 0,001
Klor (Cl)	0,056 $\pm$ 0,005	0,013 $\pm$ 0,001	0,008 $\pm$ 0,001
Ukupni organski ugljik (TOC)	0,138 $\pm$ 0,002	0,206 $\pm$ 0,001	0,182 $\pm$ 0,008

Vrijednost ukupnog organskog ugljika (TOC) pepela iznosi 0,138 % za nemodificirani pepeo, 0,206 % za isprani i 0,182 % za hidrotermalno obrađeni pepeo. Mala vrijednost TOC-a ukazuje na dobru učinkovitost sagorijevanja i odgovara vrijednostima drugih istraživanja [6]. Količina ukupnog ugljika iznosi 1,4 %, dok je količina vodika, dušika i klora znatno niža. Ukupni sadržaj sumpora bio je 0,0295 %, što upućuje da se ostatak sumpora emitira kao SO<sub>2</sub> i SO<sub>3</sub> u dimnim plinovima. Učinkovitost fiksacije sumpora u pepelu ovisi o koncentracijama alkalnog kalcija u pepelu, kao i o učinkovitosti i tehnologiji koja se koristi za sakupljanje prašine [134]. Kod ispranog i hidrotermalnog pepela vrijednosti ugljika i vodika su porasle u odnosu na nemodificirani pepeo i iznosile su za ugljik 2,19 i 3,14 %, a za vodik 0,559 i 1,09 %. Vrijednosti dušika, sumpora i klora su se smanjile kod obje modifikacije pepela.

#### 4.2. ODREĐIVANJE GLAVNIH I SPOREDNIH ELEMENATA EDXRF METODOM

Kemijski sastav glavnih i sporednih elemenata određen je na nemodificiranom lebdećem pepelu biomase (uzorak 1), ispranom pepelu (uzorak 2) i hidrotermalno obrađenom pepelu (uzorak 3). Određivanje sastava lebdećeg pepela biomase provedeno je opremom navedenom u poglavlju 3.5.2. Rezultati su prikazani u tablici 22 i grafički na slici 22. Rezultati su iskazani u masenim udjelima, a uključuju prosječne vrijednosti sa standardnim odstupanjem.

Iz tablice 22 vidljivo je da je CaO glavna komponenta u sva tri pepela. U nemodificiranom lebdećem pepelu najzastupljeniji je CaO (45,9 mas. %), zatim SiO<sub>2</sub> (19,1 mas. %) i K<sub>2</sub>O (10,2 mas. %). Među ostalim elementima u nemodificiranom pepelu su MgO (4,6 mas. %), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3,90 mas. %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2,33 mas. %), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (2,06 mas. %), Na<sub>2</sub>O (2,04 mas. %), SO<sub>3</sub> (1,25 mas. %) i TiO<sub>2</sub> (0,0415 mas. %).

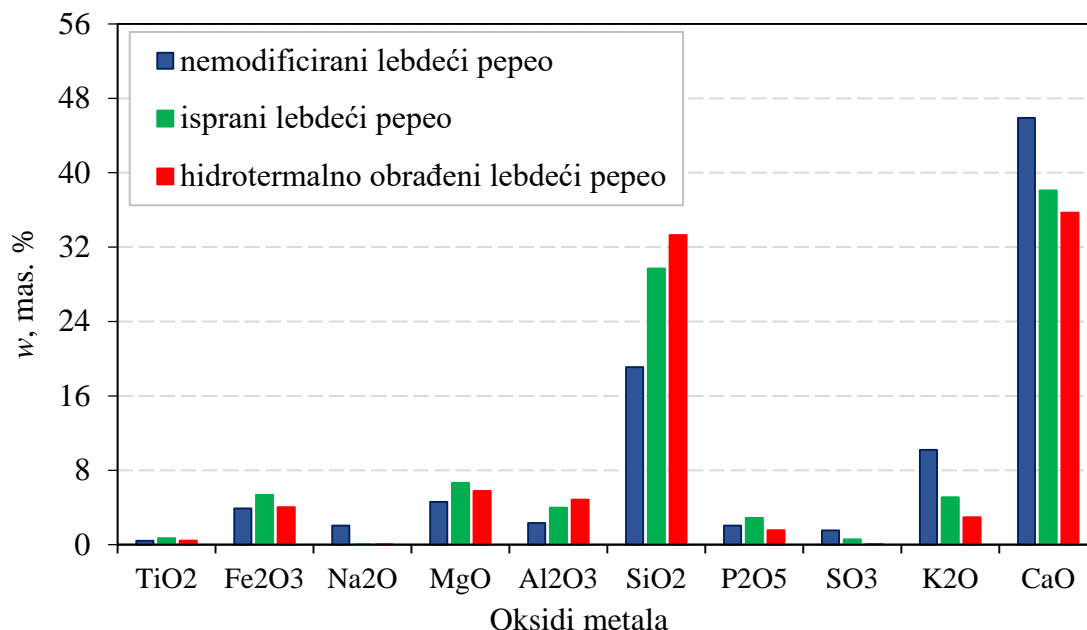
Kalcij se prirodno pojavljuje u drveću u obliku kalcijevog oksalata, a izuzetno visok udio CaO je karakterističan za pepeo dobiven iz kore drveća [37]. Kalcij je element koji nije lakohlapljiv i najčešće završava u pepelu, a ne u dimnim plinovima. Silicij je također spoj koji je prisutan u drveću kao biljno tkivo, međutim prisustvo silicija pripisuje se i kontaminaciji prilikom rukovanja i transporta biomase (pijesak, glina, i druge komponente tla) [6].

M. Berra i sur. su dobili podatke da su SiO<sub>2</sub> (29,88-40,38 %) i CaO (20,76-33,13 %) glavne komponente oksida u ispitivanim lebdećim pepelima drvene biomase. Ispitivani pepeli također su bili bogati alkalijskim oksidima Na<sub>2</sub>O (3,72-5,91 %), naročito K<sub>2</sub>O (2,08-6,70 %) i sadržavali su značajne količine klorida, sulfata i magnezijeva oksida [51].

**Tablica 22.** Glavni i sporedni elementi u uzorcima lebdećeg pepela biomase iskazani u masenim udjelima

Oksidi	(sr. vrij. $\pm$ $\sigma$ ), mas. %		
	Nemodificirani lebdeći pepeo – uzorak 1	Isprani lebdeći pepeo – uzorak 2	Hidrotermalno obrađeni lebdeći pepeo – uzorak 3
TiO <sub>2</sub>	0,415 $\pm$ 0,01	0,697 $\pm$ 0,020	0,437 $\pm$ 0,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,90 $\pm$ 0,13	5,36 $\pm$ 0,13	4,04 $\pm$ 0,20
Na <sub>2</sub> O	2,05 $\pm$ 0,10	0,030 $\pm$ 0,020	0,025 $\pm$ 0,02
MgO	4,60 $\pm$ 0,01	6,65 $\pm$ 0,47	5,77 $\pm$ 0,38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,33 $\pm$ 0,02	3,98 $\pm$ 0,18	4,85 $\pm$ 0,21
SiO <sub>2</sub>	19,10 $\pm$ 1,10	29,70 $\pm$ 1,37	33,30 $\pm$ 1,03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,06 $\pm$ 0,10	2,88 $\pm$ 0,27	1,55 $\pm$ 0,04
SO <sub>3</sub>	1,54 $\pm$ 0,01	0,577 $\pm$ 0,02	0,05 $\pm$ 0,002
K <sub>2</sub> O	10,20 $\pm$ 1,02	5,10 $\pm$ 0,98	2,960 $\pm$ 0,076
CaO	45,90 $\pm$ 5,13	38,10 $\pm$ 2,71	35,70 $\pm$ 4,71





**Slika 22.** Grafički prikaz glavnih i sporednih elemenata u uzorcima lebdećeg pepela biomase

Iz tablice 22 i grafičkog prikaza (slika 22) može se uočiti da su vrijednosti K<sub>2</sub>O, CaO, Na<sub>2</sub>O i SO<sub>3</sub> u ispranom i hidrotermalno obrađenom pepelu niže u odnosu na vrijednosti istog u nemodificiranom pepelu jer se radi o topljivim i lakotopljivim spojevima. Za razliku od navedenih spojeva sadržaj teško topljivih spojeva kao što su SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i TiO<sub>2</sub>, u obje modifikacije pepela su porasli.

#### 4.3. ODREĐIVANJE SADRŽAJA ELEMENATA U TRAGOVIMA

Određivanje ukupnog sadržaja elemenata u tragovima provedeno je na nemodificiranom lebdećem pepelu biomase (uzorak 1), ispranom pepelu (uzorak 2) i hidrotermalno obrađenom pepelu (uzorak 3), sukladno opisanom postupku poglavlja 3.5.3. nakon mikrovalne razgradnje. Za usporedbu efikasnosti mikrovalne razgradnje korišten je certificirani referentni materijal BCR 146R naveden u tablici 11, poglavlja 3.5.3.

U tablici 23 prikazani su dobiveni rezultati mjerenja elemenata u tragovima. Rezultati su izraženi u mg/kg, a uključuju prosječne koncentracije sa standardnim odstupanjem.

**Tablica 23.** Elementi u tragovima u uzorcima lebdećeg pepela biomase iskazani u mg/kg

Element	(sr. vrij. $\pm$ $\sigma$ ), mg/kg		
	Nemodificirani lebdeći pepeo – uzorak 1	Isprani lebdeći pepeo – uzorak 2	Hidrotermalno obrađeni lebdeći pepeo – uzorak 3
Li	179 $\pm$ 21	15,4 $\pm$ 1,3	10,8 $\pm$ 0,78
Be	< 0,05	< 0,05	< 0,05
V	35,90 $\pm$ 0,02	33,50 $\pm$ 0,35	23,20 $\pm$ 0,76
Cr	76,40 $\pm$ 0,01	66,80 $\pm$ 0,21	59,53 $\pm$ 0,56
Mn	2151 $\pm$ 11	1387,0 $\pm$ 9,8	1491,0 $\pm$ 11,9
Co	5,94 $\pm$ 0,33	5,47 $\pm$ 0,13	4,06 $\pm$ 0,25
Ni	28,00 $\pm$ 1,10	31,0 $\pm$ 2,0	15,1 $\pm$ 1,7
Cu	89,6 $\pm$ 2,3	71,9 $\pm$ 2,0	59,5 $\pm$ 1,9
Zn	102 $\pm$ 2	100 $\pm$ 2	99,1 $\pm$ 8,9
As	3,34 $\pm$ 0,20	2,42 $\pm$ 0,09	1,74 $\pm$ 0,08
Se	2,64 $\pm$ 0,16	0,43 $\pm$ 0,02	0,38 $\pm$ 0,02
Mo	0,75 $\pm$ 0,05	0,45 $\pm$ 0,03	1,04 $\pm$ 0,35
Cd	2,38 $\pm$ 0,01	2,36 $\pm$ 0,01	1,98 $\pm$ 0,01
Sb	0,57 $\pm$ 0,01	0,53 $\pm$ 0,02	0,48 $\pm$ 0,03
Ba	691,0 $\pm$ 2,5	568,0 $\pm$ 3,0	459,0 $\pm$ 2,6
Pb	13,10 $\pm$ 0,13	10,20 $\pm$ 0,19	7,51 $\pm$ 0,32
Hg	0,031 $\pm$ 0,01	0,030 $\pm$ 0,001	0,030 $\pm$ 0,01

Iz tablice 23 vidljivo je da je u nemodificiranom lebdećem pepelu kao i u obje modifikacije najviše prisutno mangana (2151  $\pm$  11 mg/kg uzorka 1, 1387,0  $\pm$  9,8 mg/kg uzorka 2 i 1491,0  $\pm$  11,9 mg/kg uzorka 3), zatim barija (691,0  $\pm$  2,5 mg/kg uzorka 1, 568,0  $\pm$  3,0 mg/kg uzorka 2, 459,0  $\pm$  2,6 mg/kg uzorka 3) i litija (179  $\pm$  21 mg/kg uzorka 1, 15,4  $\pm$  1,3 mg/kg uzorka 2, 10,80  $\pm$  0,78 mg/kg uzorka 3). Slijede cink (102  $\pm$  2 mg/kg uzorka 1, 100  $\pm$  2 mg/kg uzorka 2, 99,1  $\pm$  8,9 mg/kg uzorka 3), bakar (89,6  $\pm$  2,3 mg/kg uzorka 1, 71,9  $\pm$  2,0 mg/kg uzorka 2,

59,5 ± 1,9 mg/kg uzorka 3) i krom (76,40 ± 0,01 mg/kg uzorka 1, 66,80 ± 0,21 mg/kg uzorka 2, 59,53 ± 0,56 mg/kg uzorka 3).

Najniža vrijednosti izmjerena je za živu (0,031 ± 0,01 mg/kg uzorka 1, 0,030 ± 0,001 mg/kg uzorka 2, 0,030 ± 0,01 mg/kg uzorka 3). Niska koncentracija žive upućuje na veliku hlapljivost žive, zbog čega ne zaostaje u pepelu već uglavnom izlazi u atmosferu s dimnim plinovima [40]. I. Obernberger i sur. [36] navode da elementi Zn, Pb i Cd prilikom procesa izgaranja sublimiraju i reagiraju stvaranjem plinovitih spojeva koji nakon što se dimni plin ohladi, talože na površini čestica ili djelomično u plinovitom stanju odlazi u atmosferu.

Uspoređujući sadržaje elemenata nemodificiranog lebdećeg pepela (uzorak 1) i njegovih modifikacija (uzorak 2 i uzorak 3) vidljivo je da postoji razlika u njihovom sastavu. Općenito, sadržaj elemenata u tragovima manji je u modifikacijama pepela (ispranom i hidrotermalno obrađenom lebdećem pepelu), odnosno došlo je do njihovog djelomičnog ispiranja. Najveća razlika zabilježena je kod litija gdje vrijednost litija ispranog pepela iznosi 8,6 % u odnosu na vrijednost u nemodificiranom pepelu, a u hidrotermalno obrađenom pepelu 6,0 %. Ostali elementi koji imaju niži sadržaj u obje modifikacije su: mangan, barij, bakar, vanadij, krom, kobalt, arsen, selen, kadmij i olovo. Elementi koji su imali gotovo isti sadržaj u sva tri pepela su cink, antimon i živa. Nikal je u ispranom pepelu imao viši sadržaj (31,0 mg/kg) nego u nemodificiranom pepelu (28,0 mg/kg) dok je u hidrotermalno obrađenom pepelu koncentracija pala na 15,1 mg/kg. Kod molibdena je obrnuto, manja je koncentracija u ispranom pepelu a veća u hidrotermalno obrađenom pepelu.

U ekološkom pogledu važni su metali: Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg i Cr. Radi se o toksičnim metalima koji mogu uzrokovati onečišćenje podzemnih voda, neplodnost tla i sl. Zbog toga su mnoge zemlje uspostavile zakonske okvire koji dozvoljavaju ponovo korištenje pepela kao nusproizvoda. U Republici Hrvatskoj može se primijeniti Pravilnik o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi kojim su propisane maksimalno dozvoljene granice ukoliko se otpad koristi kao poboljšivač tla [133]. Prema tom Pravilniku maksimalno dozvoljene vrijednosti (MDK) za teške metale su: Cd 5 mg/kg, Cu 500 mg/kg, Ni 800 mg/kg, Zn 2000 mg/kg, Hg 5 mg/kg i Cr 500 mg/kg. Usporedimo li izmjerene vrijednosti s propisanim vrijednostima možemo zaključiti da je sadržaj teških metala niži od propisanih vrijednosti i da se pepeo kao takav može koristiti kao poboljšivač tla.

Elementi u tragovima u lebdećem pepelu biomase koji su pronađeni u uzorcima pepela korištenih u ovom radu u skladu su s rezultatima autora koji su također ispitali pepeo dobiven izgaranjem drvene biomase [2, 36, 51]. Razlika između rezultata dobivenih u ovom radu i drugih autora uglavnom je posljedica različite tehnologije sagorijevanja biomase, klimatskih i geoloških uvjeta nastanka drvene biomase kao i dijelova stabla (kora, drveće, šumski ostaci) koja se spaljuje. Na primjer, visoka temperatura sagorijevanja i smanjenje zraka poboljšavaju isparavanje ekološki značajnih elemenata, kao što su teški metali (Zn, Pb, itd.) [1].

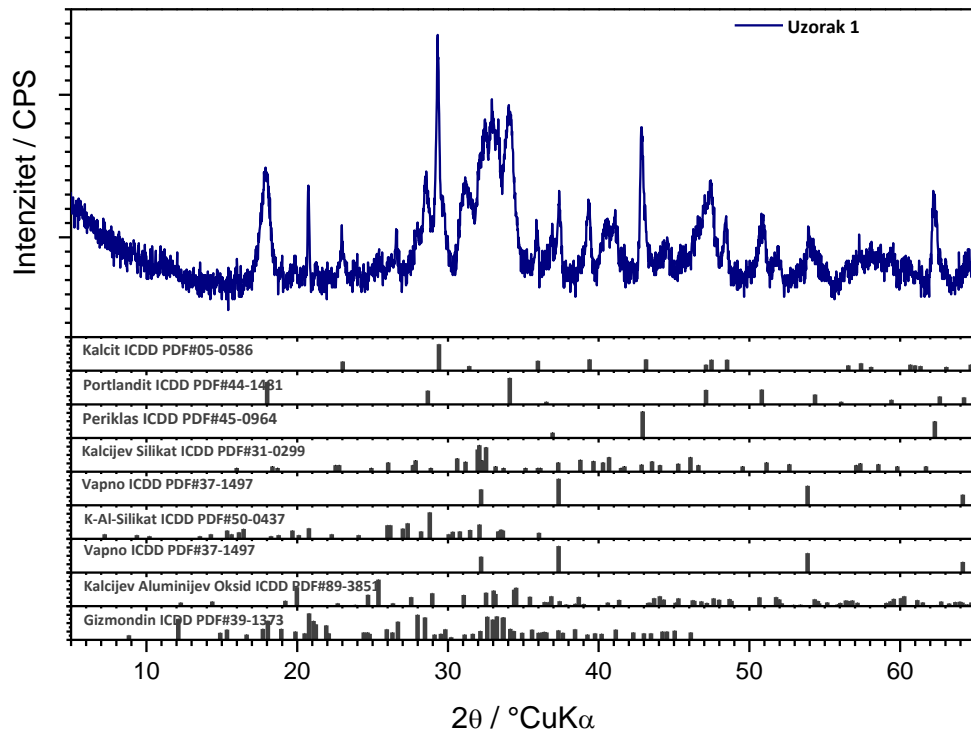
#### **4.4. MINERALOŠKA KARAKTERIZACIJA**

Mineraloška karakterizacija provedena je na nemodificiranom lebdećem pepelu biomase (uzorak 1), ispranom pepelu (uzorak 2) i hidrotermalno obrađenom pepelu (uzorak 3). Rendgenska difrakcijska analiza provedena je opremom navedenoj u poglavlju 3.4.4. prema metodama opisanim u poglavlju 3.5.4. Sve kristalne faze koje se javljaju u uzorcima pepela navedene su u tablici 24. Na slikama 23, 24 i 25 prikazani su difraktogrami uzoraka pepela s prisutnim fazama.

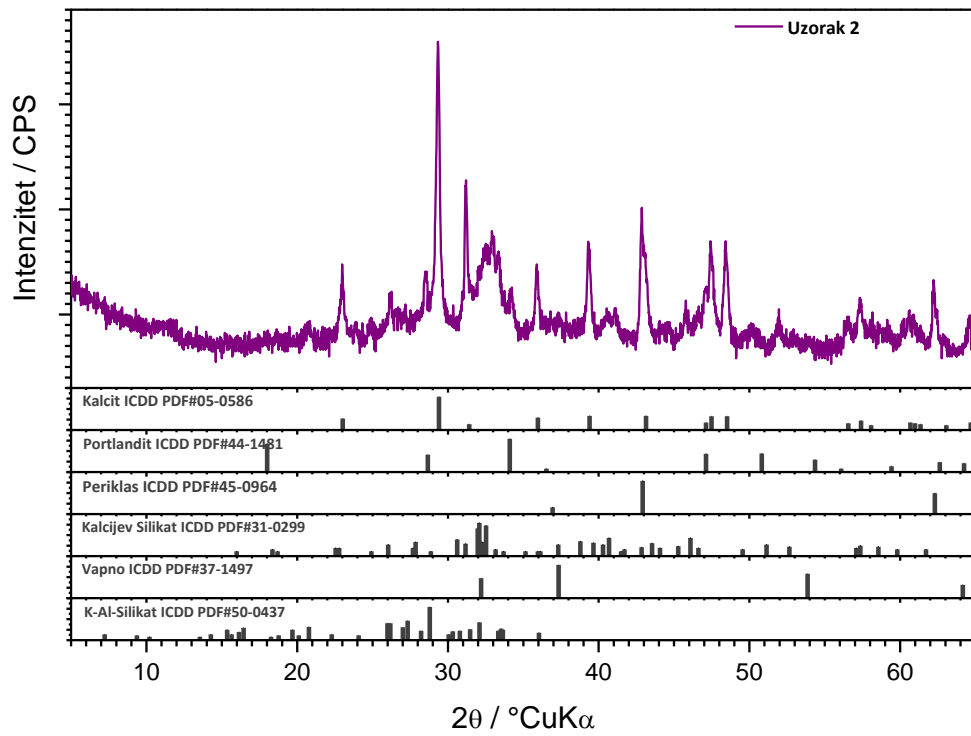
**Tablica 24.** Minerali (kristalne faze) utvrđeni u uzorcima lebdećeg pepela biomase

Kristalna faza	Uzorak		
	Nemodificirani lebdeći pepeo – uzorak 1	Isprani lebdeći pepeo – uzorak 2	Hidrotermalno obrađeni lebdeći pepeo – uzorak 3
Kalcit	<i>M</i>	<i>M</i>	<i>M</i>
Periklas	<i>m</i>	<i>m</i>	<i>M</i>
Ca-Silikat	<i>m</i>	<i>m</i>	<i>M</i>
Portlandit	<i>m</i>	<i>t</i>	<i>t+</i>
Gips	<i>m</i>	<i>t</i>	<i>t+</i>
Vapno	<i>m</i>	∅	∅
Gizmondin	<i>t</i>	∅	∅
Ca-Al-Oksid	<i>t</i>	∅	∅
Brucit	∅	∅	<i>t+</i>
Katoit	∅	∅	<i>t+</i>
Tobermorit	∅	∅	<i>t+</i>
<i>Residual</i>	<i>t-</i>	<i>t-</i>	<i>t-</i>

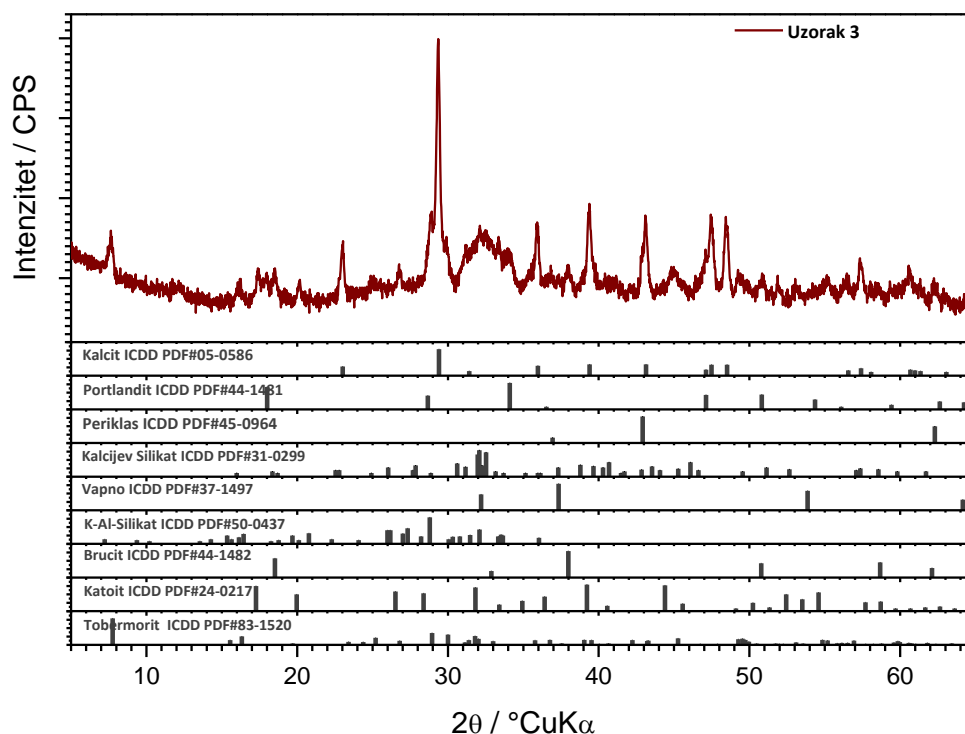
*M* – glavna faza; *m* – sporedna faza; *t* – faza u tragovima; ∅ – nije prisutna



Slika 23. Difraktogram uzorka nemodificiranog lebdećeg pepela biomase (uzorak 1)



Slika 24. Difraktogram uzorka ispranog lebdećeg pepela biomase (uzorak 2)



**Slika 25.** Difraktogram hidrotermalno obrađenog lebdećeg pepela biomase (uzorak 3)

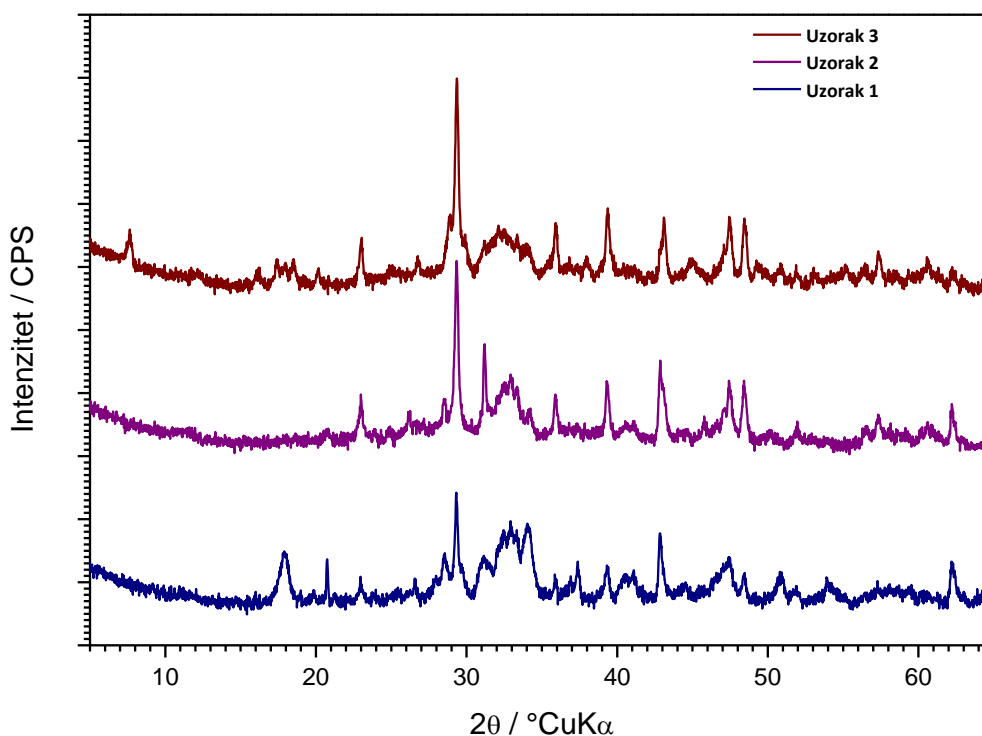
Prema tablici 24, i usporedbom difraktograma prikazanih na slikama 23, 24 i 25 uočava se da je u sva tri pepela glavna faza kalcit ( $\text{CaCO}_3$ ). Sporedne faze periklas ( $\text{MgO}$ ) i kalcijev silikat ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) također su identificirane u sva tri pepela, dok su u tragovima prisutne faze portlandita ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), kalijeva alumosilikata ( $\text{KAlSiO}_4$ ) i gipsa ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Udio svih faza je konstantan osim u slučaju gipsa i portlandita kod kojih se udio smanjuje nakon modifikacija pepela.

Dodatno u nemodificiranom uzorku možemo primijetiti još nekoliko kalcijevih faza; to su vapno ( $\text{CaO}$ ), kao sporedna komponenta, i gismondin ( $\text{Ca(AlSiO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) i kalcijev aluminijev oksid ( $\text{CaO(Al}_2\text{O}_3)_2$ ) u tragovima.

Ove dvije faze uklanjaju se (ili bolje rečeno otapaju) u uzorcima tretiranim s vodom, tj. uzorak ispranog pepela ne sadrži druge faze.

Hidrotermalno tretirani uzorak očito favorizira nastanak faza hidroksida. Tako u malim udjelima možemo primijetiti brucit ( $\text{Mg(OH)}_2$ ), katoit ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ ) i tobermorit ( $\text{Ca}_{2.25}(\text{Si}_3\text{O}_{7.5} \cdot (\text{OH})_{1.5}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Prisutnost amorfnih faza je slaba. U svim uzorcima je prisutno tek nešto amorfnih faza.

Na slici 26 prikazan je usporedni difraktogram sva tri uzorka pepela (nemodificirani – uzorak 1, isprani – uzorak 2 i hidrotermalno obrađeni – uzorak 3).



**Slika 26.** Difraktogram sva tri uzorka pepela (nemodificirani – uzorak 1, isprani – uzorak 2 i hidrotermalno obrađeni – uzorak 3)

Minerali u lebdećem pepelu biomase koji su pronađeni u ovom radu korespondiraju s nalazima R. Pöykiö i sur. [6] koji su također snimili kalcit, vapno i silikatne minerale u lebdećem pepelu. Nadalje, dobiveni XRD spektri su u skladu s istraživanjima drugih autora [135] koji su također identificirali sljedeće mineralne komponente: vapno ( $\text{CaO}$ ), kalcit ( $\text{CaCO}_3$ ) i kalcijev silikat ( $\text{CaSi}_2\text{O}_5$ ).

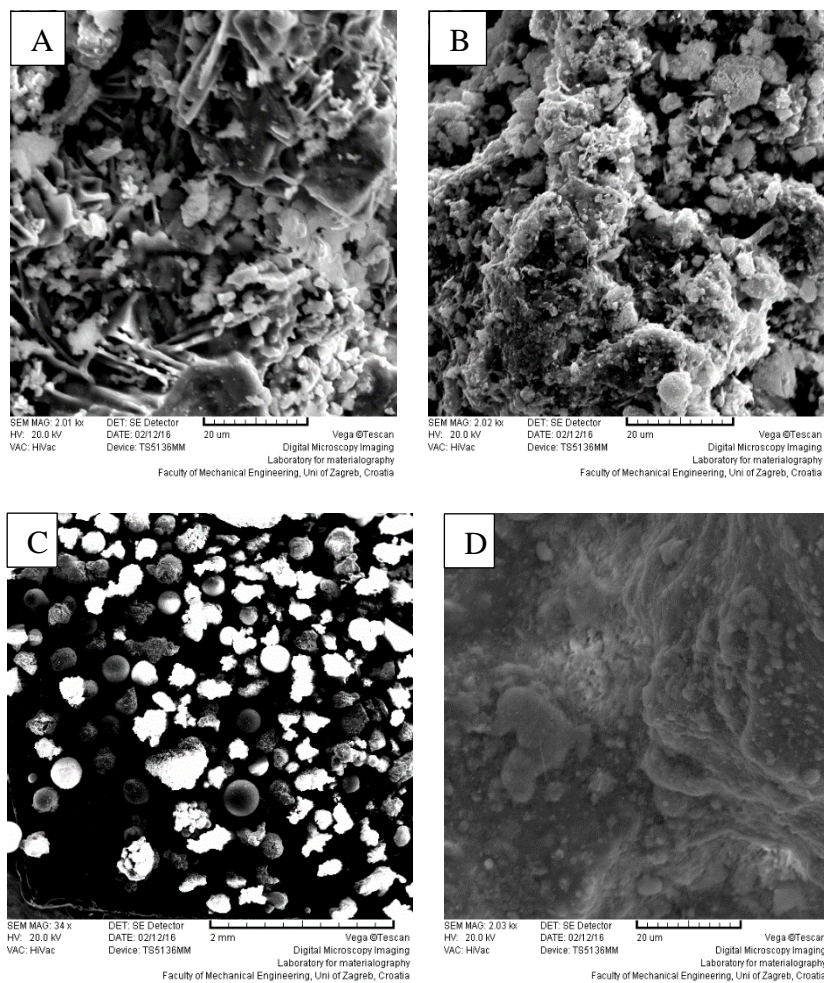
Postojanje silikatnih minerala u lebdećem pepelu biomase je za očekivati obzirom da minerali silicija djelomično potječu od spaljivanja biljnog tkiva. Također, drvena biomasa vrlo često je kontaminirana pijeskom i česticama tla koja se može dogoditi tijekom sječe, prijevoza i rukovanja biomase [6]. Značajna razlika između rezultata u ovom radu i drugih autora uglavnom se odnosi na fizikalnu i kemijsku kvalitetu, kao i na odnos vrsta goriva, vrste biomase, dijelova stabla, klime itd.



#### 4.5. MORFOLOŠKA KARAKTERIZACIJA

Morfološke karakteristike uzoraka pepela određene su pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) koji je opisan u poglavlju 3.4.5. Morfološka karakterizacija provedena je na sva tri uzorka pepela (nemodificiranom lebdećem pepelu biomase - uzorak 1) i modificiranim uzorcima (uzorak 2 i uzorak 3). Također je provedena morfološka karakterizacija uzoraka pepela i boje nakon sorpcijskih pokusa radi lakšeg razumijevanja mehanizma sorpcije.

Na slici 27 prikazane su SEM snimke uzoraka: (A) nemodificiranog lebdećeg pepela biomase, (B) hidrotermalno obrađenog pepela (C i D) ispranog lebdećeg pepela.

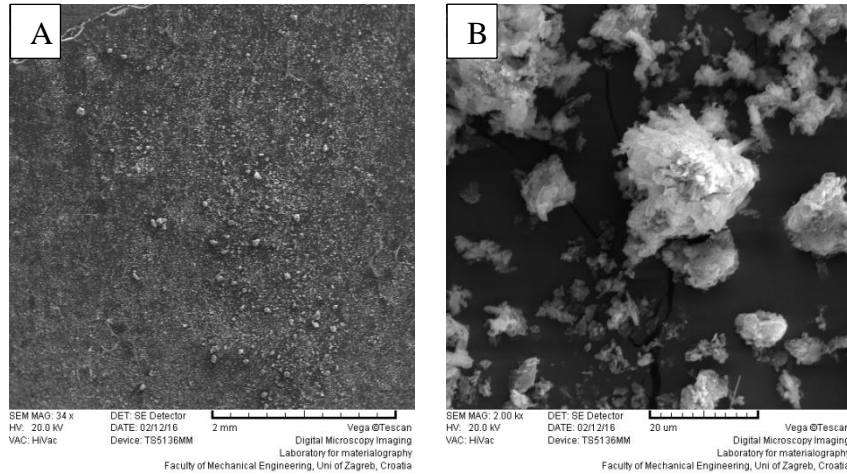


**Slika 27.** SEM snimke uzoraka (A) nemodificiranog lebdećeg pepela biomase, (B) hidrotermalno obrađenog pepela (C) i (D) ispranog pepela

SEM snimka pepela pokazuje da su čestice nemodificiranog lebdećeg pepela biomase i čestice hidrotermalno obrađenog pepela nepravilnog oblika, porozne, a površina im je hrapava. Kod ispranog pepela pri povećanju od 34 puta uočavaju se sferne čestice pravilnog

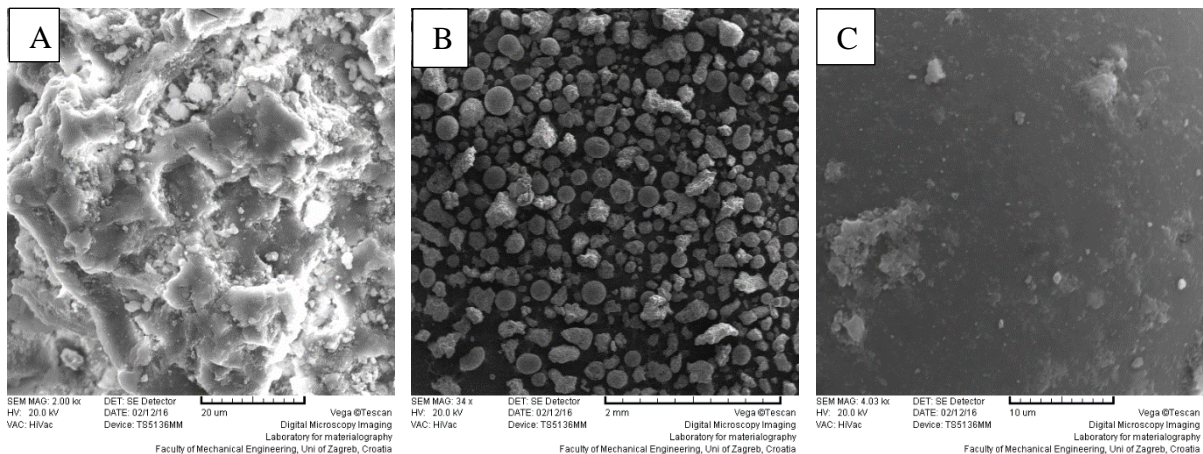
oblika izmješane s česticama nepravilnih oblika, dok pri povećanju od  $2000 \times$  uočava se glada površina od površine prethodna dva pepela a čestice su također nepravilnih oblika ali ne toliko porozne.

Na slici 28 prikazane su SEM snimke bojila kongo crvene (KC).



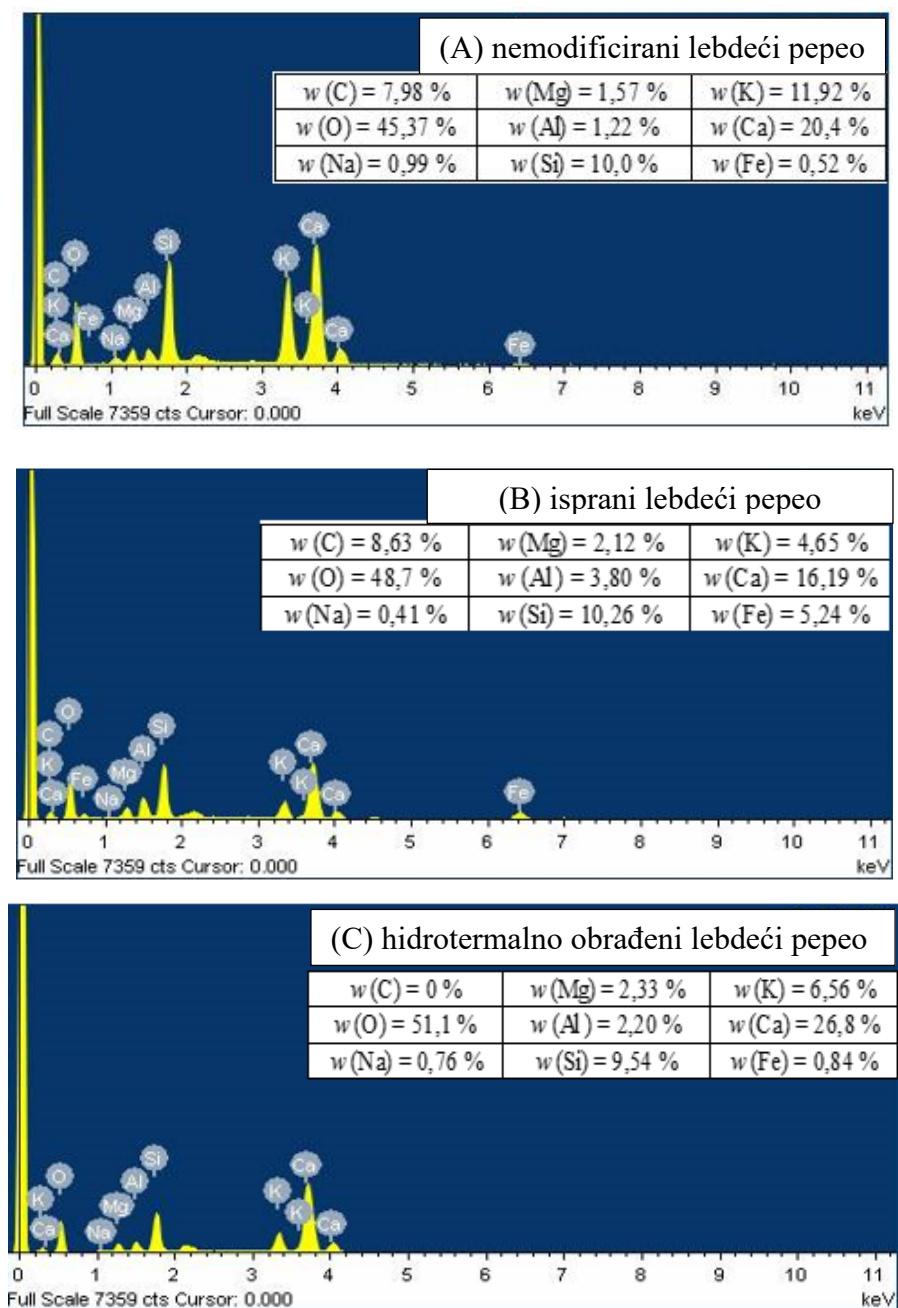
**Slika 28.** SEM slika bojila kongo crvena pri različitom povećanju

Na slici 29 prikazane su SEM snimke uzoraka nemodificiranog lebdećeg pepela drvene biomase, ispranog lebdećeg pepela, te hidrotermalno modificiranog pepela nakon sorpcije bojila KC.



**Slika 29.** SEM snimke uzoraka (A) nemodificiranog lebdećeg pepela biomase + bojilo KC (B) hidrotermalno obrađenog + bojilo KC i C) ispranog pepela + bojilo KC

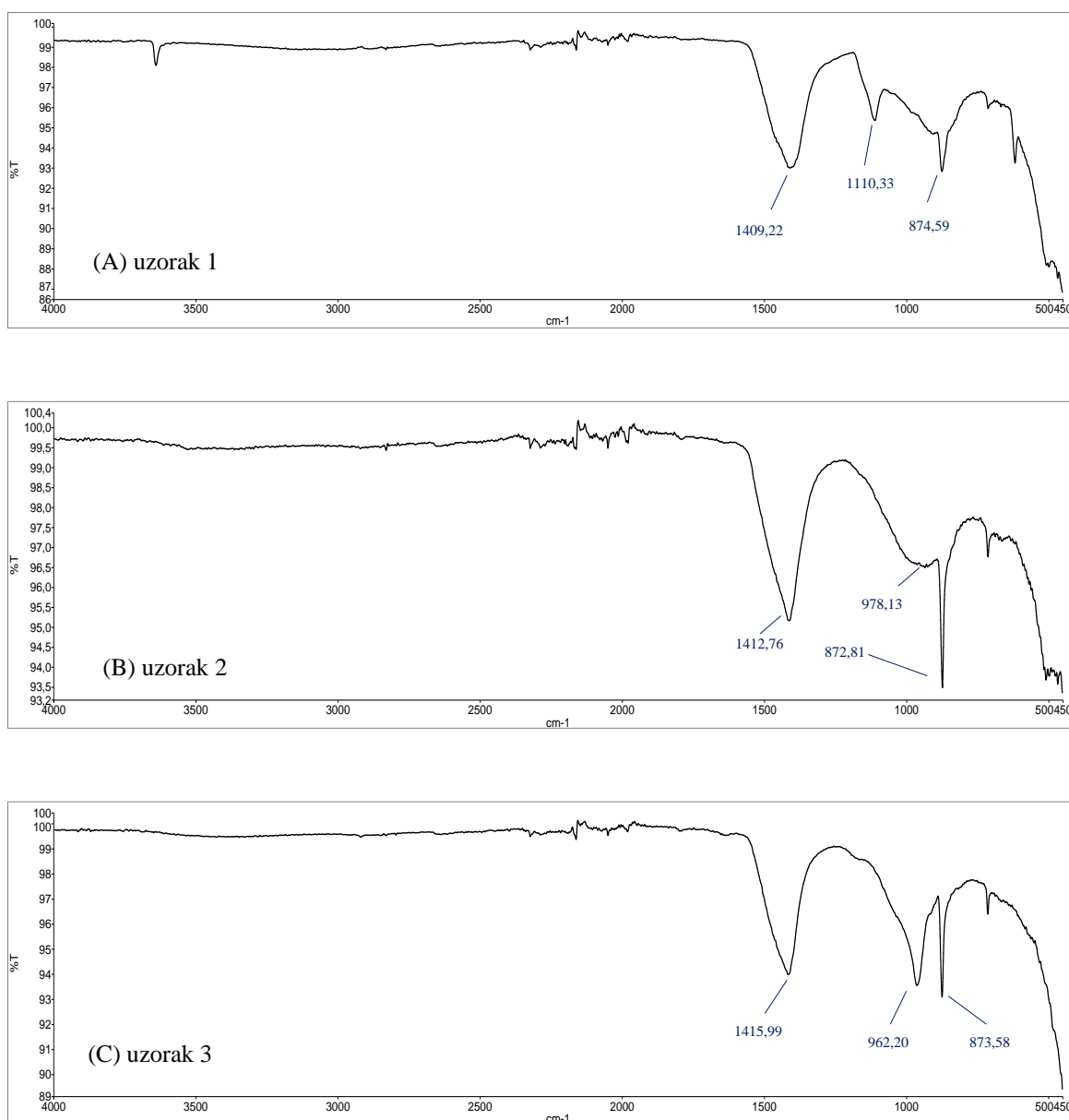
Pored morfoloških karakteristika uzorka pepela određene su i kemijske karakteristike pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa u kombinaciji s energetske disperzivnom analizom X-zrakama (SEM-EDS). Rezultati su prikazani na slici 30. Rezultati dobiveni EDS analizom nisu kvantitativno usporedivi s EDXRF analizom, a kvalitativno su usporedivi. EDS analizom obučena je samo manja površina jedne čestice pojedinog uzorka pepela.



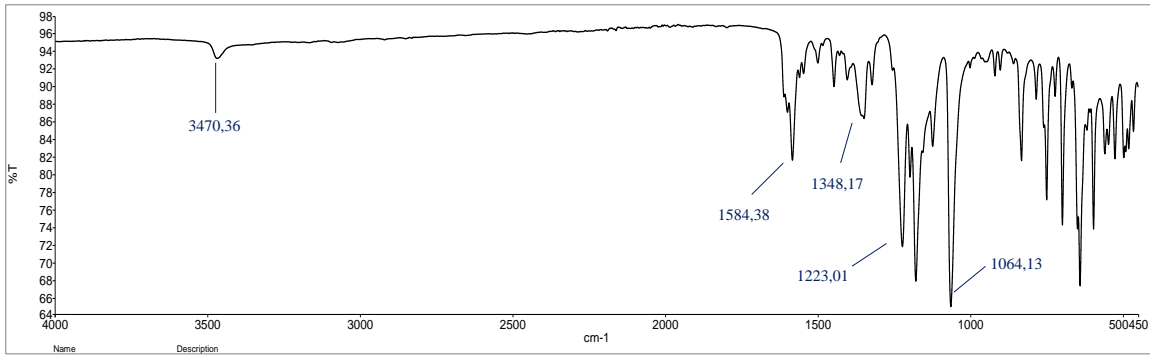
**Slika 30.** EDS polukvantitativna analiza odabranih čestica: (A) nemodificiranog lebdećeg pepela, (B) ispranog i (C) hidrotermalno obrađenog lebdećeg pepela

#### 4.6. FTIR SPEKTROSKOPSKA ANALIZA

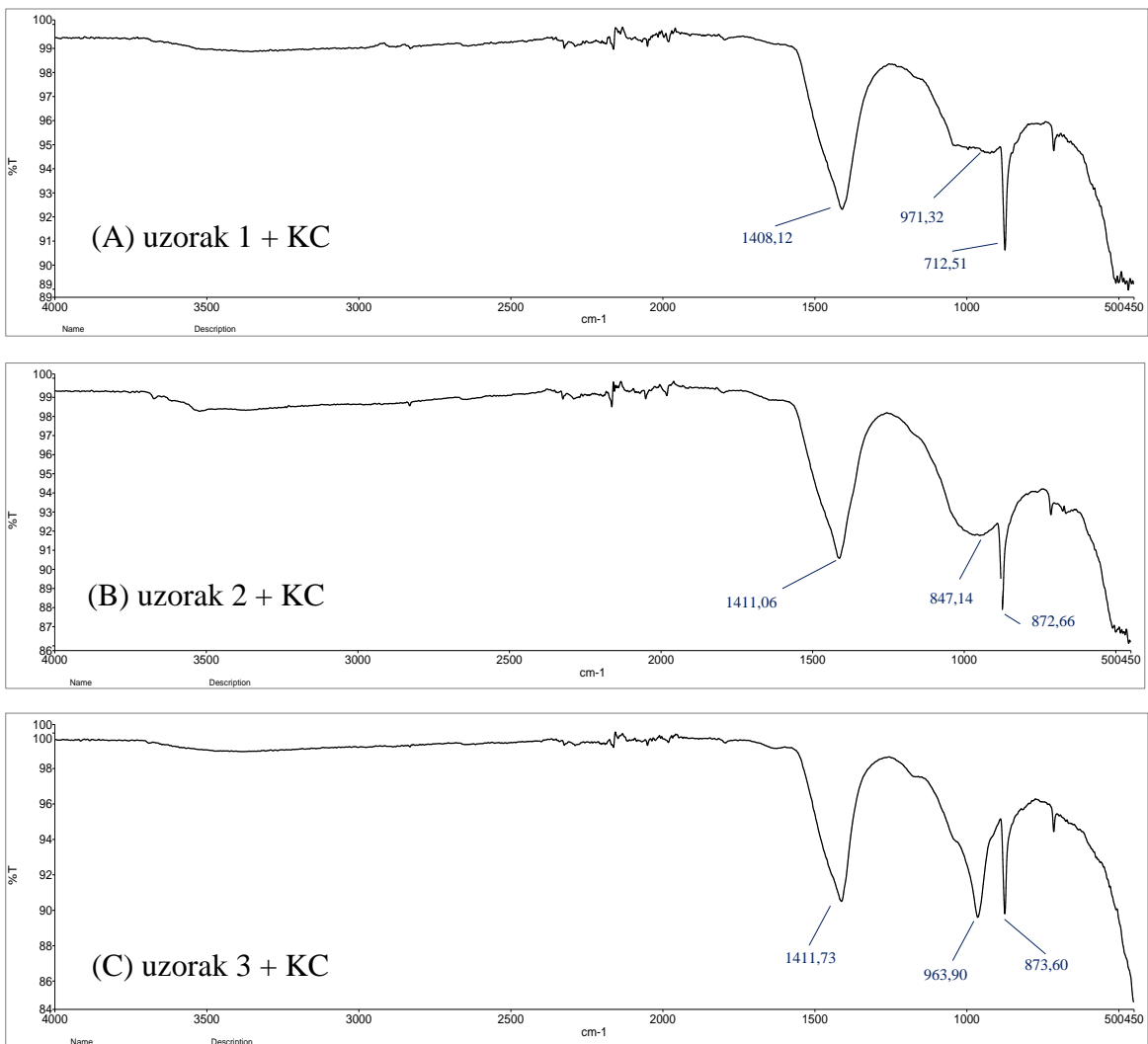
IR spektroskopska analiza provedena je na nemodificiranom lebdećem pepelu biomase (uzorak 1) i modificiranim uzorcima (uzorak 2 i uzorak 3). Također su snimljeni FTIR spektri pepela nakon sorpcije s bojilom kongo crvena. IR spektri pepela dobiveni su na Perkin Elmer Spectrum Two FTIR spektrometru opremljenim s dijamantnim UATR dodatkom, a prikazani su na slikama 31, 32 i 33.



**Slika 31.** FTIR spektri: (A) nemodificiranog lebdećeg pepela – uzorak 1, (B) ispranog lebdećeg pepela – uzorak 2 i (C) hidrotermalno obrađenog pepela – uzorak 3



Slika 32. FTIR spektar bojila kongo crvena



Slika 33. FTIR spektri uzoraka lebdećeg pepela nakon sorpcije bojila KC: (A) lebdećeg pepela biomase – uzorak 1, (B) ispranog pepela – uzorak 2 i (C) hidrotermalno obrađenog pepela – uzorak 3

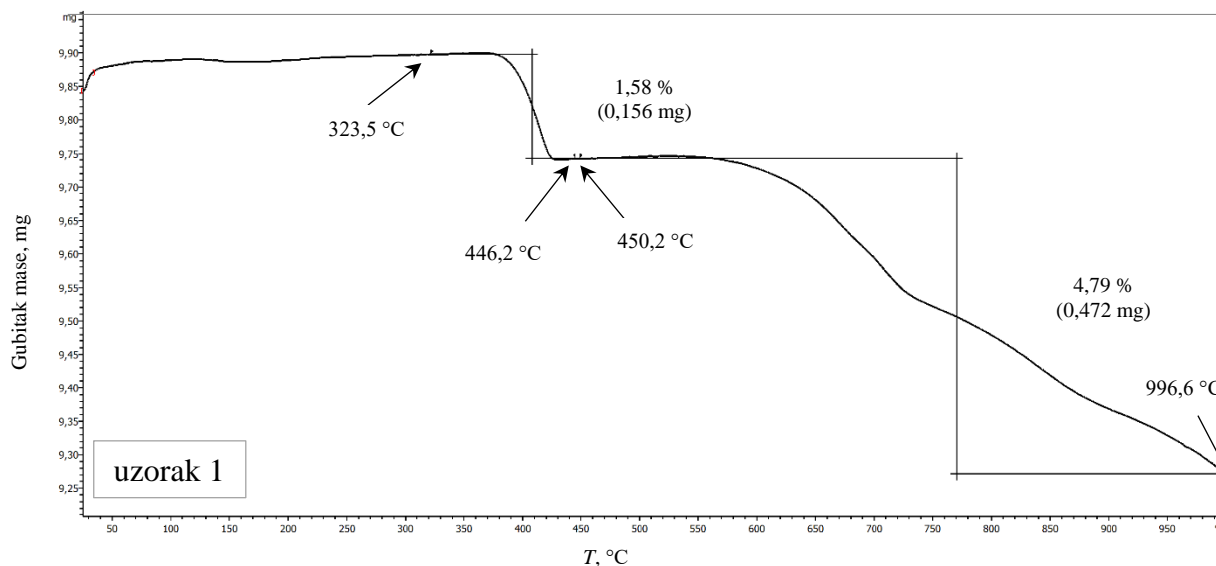
FTIR spektri sva tri pepela (slika 31) pokazuju široke vrpce što je u skladu s određenim kemijskim sastavom pepela (tablica 22). Sva tri pepela se sastoje od jednostavnih anorganskih spojeva, pa je jednoznačno dodjeljivanje spektra teško zbog značajnog preklapanja vrpca. Ipak, moguće je napraviti neke pretpostavke. Nemodificirani pepeo pokazuje široku vrpcu na  $1409,22\text{ cm}^{-1}$  i oštru vrpcu na  $874,59\text{ cm}^{-1}$ , isprani pepeo na  $1412,76\text{ cm}^{-1}$  i  $872,81\text{ cm}^{-1}$ , a hidrotermalno obrađeni pepeo na  $1415,99\text{ cm}^{-1}$  i  $873,58\text{ cm}^{-1}$ . Široke vrpce na oko  $1410\text{ cm}^{-1}$  i oštra vrpca na  $875\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju vibracijskim istezanjima CaO. Apsorpcijska vrpca koji se može povezati s  $\text{SiO}_2$  istezanjem promatrana je na  $960\text{-}1110\text{ cm}^{-1}$ . Dobiveni FTIR spektri se podudaraju s FTIR spektrom lebdećeg pepela drveta kojeg su ispitali T. Eberhard i sur. [58]. Oni navode signale na  $1392\text{ cm}^{-1}$  i  $870\text{ cm}^{-1}$  što upućuje na prisustvo karbonata [58].

FTIR spektar KC (slika 32) pokazuje široke vrpce centrirane oko  $3470\text{ cm}^{-1}$  zbog  $-\text{NH}_2$  istezanja. Snažna apsorpcija  $-\text{NH}_2$  istezanja promatrana je na  $1584\text{ cm}^{-1}$ . Istezanje C-N aminske skupine uočeno je na  $1348\text{ cm}^{-1}$ . Absorpcijske vrpce na  $1223$  i  $1064\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju  $-\text{SO}_3^-$  vibracijskim istezanjima.

U FTIR spektrima uzoraka pepela nakon sorpcije bojila KC (slika 33) nedostaje većina karakterističnih apsorpcija bojila kongo crvene zbog sorpcije boje na površini sorbensa. FTIR spektri pokazuju male pomake vrhova sorbensa (pepela) nakon sorpcije. Nije zabilježen novi vrh, što ukazuje da između sorbata i sorbensa nije nastala nikakva kemijska veza nakon sorpcije, tj. FTIR podaci potvrđuju da je sorpcija boje na sva tri pepela rezultat fizikalnih sila.

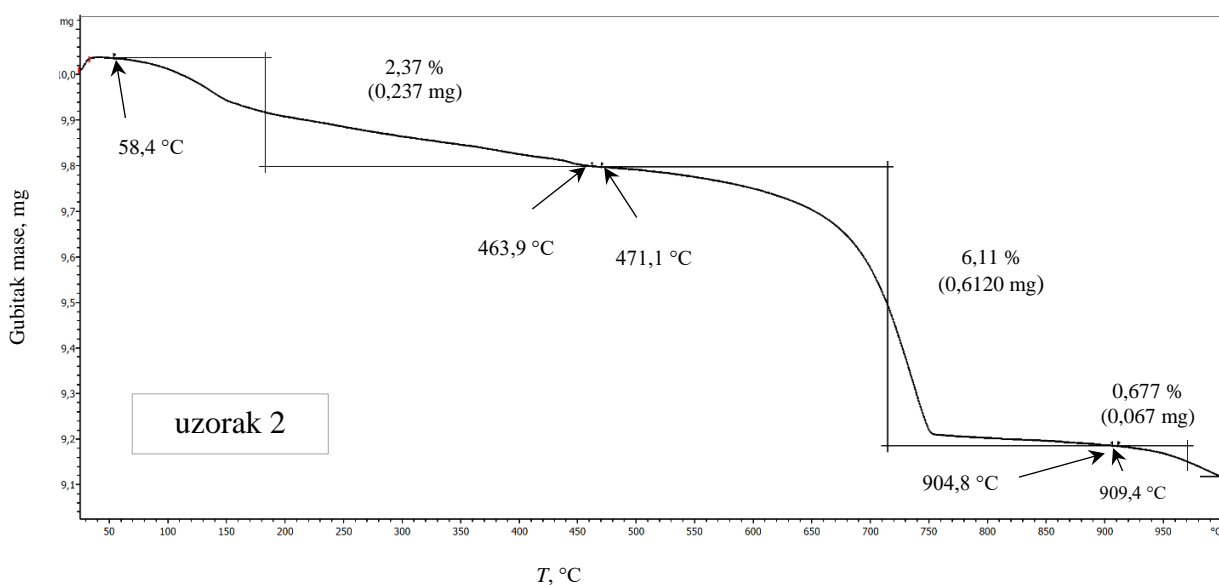
#### 4.7. TERMIČKA KARAKTERIZACIJA

Termička karakterizacija provedena je na nemodificiranom lebdećem pepelu biomase, ispranom pepelu i hidrotermalno obrađenom pepelu. Termogravimetrijska mjerenja provedena su opremom navedenom u poglavlju 3.4.7. prema postupku opisanom u poglavlju 3.5.4. Termogravimetrijska mjerenja provedena su u temperaturnom intervalu do  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  što je omogućilo detektiranje osnovnih promjena mase uzoraka s povećanjem temperature. Rezultati pepela dobiveni TGA analizom prikazani su na slikama 34, 35 i 36.



**Slika 34.** TGA termogram nemodificiranog lebdećeg pepela biomase – uzorak 1

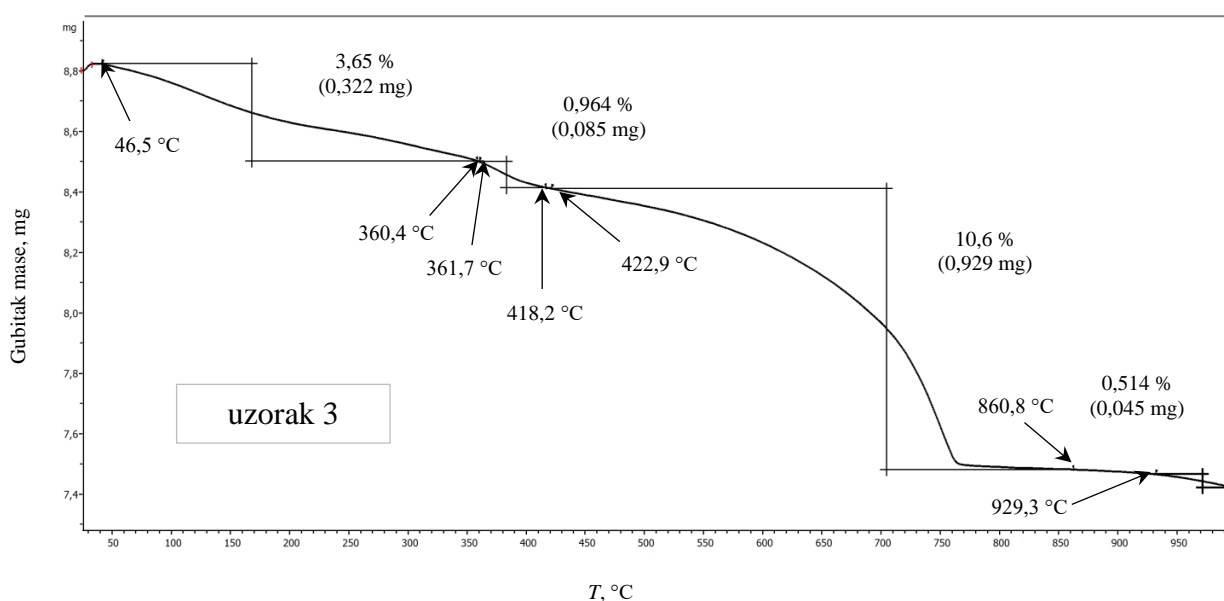
Rezultati dobiveni TGA analizom nemodificiranog lebdećeg pepela biomase (uzorak 1) prikazani na slici 34, pokazuju dva vidljiva gubitka mase. Prvi gubitak mase je u temperaturnom području od 323,5 °C do 446,2 °C, a iznosi oko 1,58 %. Ovaj gubitak mase je posljedica isparavanja neizgorenog ugljika i drugih organskih tvari prisutnih zbog nepotpunog sagorijevanja biomase. Zatim u temperaturnom području od 450,2 °C do 996,6 °C vidljiv je daljnji konstantni gubitak mase od 4,79 % što je posljedica raspadanja kalcijevog karbonata. Ukupni gubitak mase iznosio je 6,37 % što se slaže s vrijednosti gubitka žarenjem (7,3%).



**Slika 35.** TGA termogram ispranog lebdećeg pepela biomase – uzorak 2

Rezultati dobiveni TGA analizom ispranog lebdećeg pepela biomase (uzorak 2) prikazani na slici 35, pokazuju tri vidljiva gubitka mase. Prvi u temperaturnom području od 58,4 °C do 463,9 °C od 2,37 % što je posljedica gubitka vlage zaostale u pepelu nakon ispiranja vodom i organskih tvari prisutnih zbog nepotpunog sagorijevanja biomase. Drugi gubitak mase iznosio je 6,11 % u temperaturnom području od 470,1 °C do 904,8 °C te je također kao i u prvom uzorku posljedica raspadanja kalcijevog karbonata. Zatim se pojavljuje jedan mali gubitak mase (0,677 %) u temperaturnom području od 909 °C do 997 °C najvjerojatnije reakcija silikata.

Ukupni gubitak mase u uzorku ispranog lebdećeg pepela iznosio je 9,16 %.



**Slika 36.** TGA termogram hidrotermalno obrađenog lebdećeg pepela biomase – uzorak 3

Rezultati dobiveni TGA analizom hidrotermalno obrađenog lebdećeg pepela biomase (uzorak 3) prikazani na slici 36, pokazuju četiri vidljiva gubitka mase. U temperaturnom području od 46,5 °C do 360,4 °C vidljiv je gubitak mase od 3,65 %, zatim od 361,7 °C do 418,2 °C gubitak mase od 0,964 % što je najvjerojatnije posljedica gubitka vlage zaostale nakon hidrotermalne obrade pepela i organskih tvari. Značajan gubitak mase od 10,6 % javlja se u temperaturnom području od 422,9 °C do 946,8 °C. U temperaturnom području od 930 do 997 °C vidljiv je daljnji gubitak mase (0,514 %) zbog raspada silicijevih spojeva.

Ukupni gubitak mase u uzorku hidrotermalno obrađenog lebdećeg pepela iznosio je 15,73 %.

Slične rezultate dobivene ispitivanjem termičke stabilnosti pepela dobili su i drugi autori [5, 54, 55].



#### 4.8. SEKVENCIJSKA EKSTRAKCIJSKA PROCEDURA

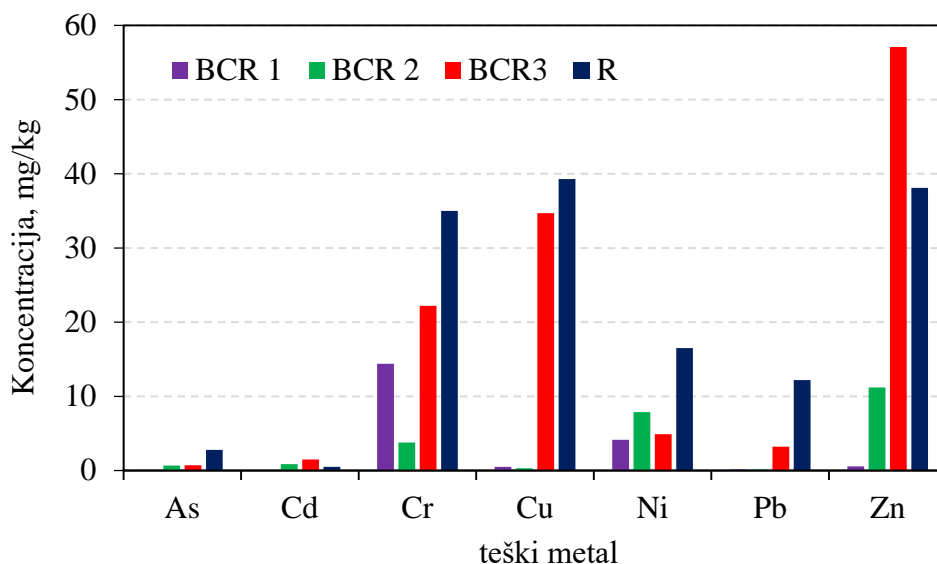
Sekvencijska ekstrakcijska procedura provedena je na nemodificiranom lebdećem pepelu biomase (uzorak 1) prema proceduri opisanoj u poglavlju 3.5.8. Sekvencijska ekstrakcija lebdećeg pepela provedena je zbog proučavanja distribucije teških metala u različitim frakcijama, izmjenjivoj (BCR 1), reducibilnoj (BCR 2), oksidabilnoj BCR 3), te rezidualnoj frakciji (R).

Rezultati dobiveni modificiranom metodom sekvencijske ekstrakcije, BCR-metodom u tri koraka prikazani su u tablici 25 i grafički na slici 38. Dobiveni rezultati pokazuju da su koncentracije teških metala As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb i Zn u svakoj od tih frakcija uglavnom niskih vrijednosti. Usporedbom dobivenih rezultata tri BCR frakcije možemo zaključiti da je mobilnost svih ispitivanih elemenata u tragovima veća u BCR 2 i BCR 3 od mobilnosti elemenata u BCR 1 frakciji. Nadalje, utvrđeno je da se teški metali akumuliraju u rezidualnoj frakciji.

**Tablica 25.** Sadržaj metala u pojedinim frakcijama za nemodificirani lebdeći pepeo biomase iskazani u mg/kg.

Kemijski element	(sr. vrij. $\pm$ $\sigma$ ), mg/kg			
	BCR 1	BCR 2	BCR 3	R
As	0,095 $\pm$ 0,020	0,673 $\pm$ 0,020	0,721 $\pm$ 0,020	2,78 $\pm$ 0,02
Cd	ND	0,865 $\pm$ 0,040	1,48 $\pm$ 0,02	0,508 $\pm$ 0,300
Cr	14,4 $\pm$ 0,1	3,78 $\pm$ 0,10	22,2 $\pm$ 3,0	35,0 $\pm$ 0,5
Cu	0,50 $\pm$ 0,01	0,308 $\pm$ 0,010	34,70 $\pm$ 0,01	39,3 $\pm$ 1,3
Ni	4,15 $\pm$ 0,08	7,87 $\pm$ 0,05	4,89 $\pm$ 0,13	16,50 $\pm$ 0,04
Pb	0,145 $\pm$ 0,030	0,162 $\pm$ 0,040	3,22 $\pm$ 0,50	12,2 $\pm$ 0,2
Zn	0,557 $\pm$ 0,020	11,2 $\pm$ 2,0	57,10 $\pm$ 2,45	38,1 $\pm$ 8,0

BCR1: lako topljiva/izmjenjiva frakcija; BCR 2: reducibilna frakcija; BCR 3: oksidabilna frakcija; R: rezidualna frakcija



**Slika 37.** Usporedba koncentracije teških metala u pojedinim frakcijama i rezidualnoj u nemodificiranom lebdećem pepelu

BCR 1 frakcija nakon ekstrakcije sa slabim ekstraktantom tj. octenom kiselinom, oslobađa slabo kiselo-topljive, izmjenjive i s karbonatom vezane elemente iz pepela. Teški metali u ovoj fazi su potencijalno bioraspoloživi odnosno mogu lako postati dostupni biljkama i drugim živim organizmima [65, 67]. Iz tablice 25 i grafičkog prikaza (slika 38) je vidljivo da su koncentracije ispitivanih elemenata u ovoj frakciji prisutne u nižim koncentracijama. Najviše koncentracije izmjerene su za krom (14,4 mg/kg) i nikal (4,14 mg/kg,) dok su za ostale metale (As, Cd, Cu, Pb, Zn) koncentracije manje od 1 mg/kg.

BCR 2 reducibilna frakcija je umjereno mobilna frakcija a metali koji se oslobode osjetljivi su na promjenu redoks potencijala, te predstavlja frakciju koja se može otopiti u reduktivnim ili anoksičnim uvjetima koji će se vjerojatno pojaviti u prirodnom okruženju [69]. U ovoj frakciji najviša koncentracija izmjerena je za cink (11,2 mg/kg), zatim nikal (7,8 mg/kg) i krom (3,87 mg/kg) dok su za ostale metale (As, Cd, Cu, Pb) koncentracije manje od 1 mg/kg.

U oksidabilnoj BCR 3 frakciji su izmjerene više koncentracije ispitivanih elemenata u lebdećem pepelu u odnosu na prve dvije frakcije. Izmjerene vrijednosti su: cink (57,1 mg/kg), bakar (34,7 mg/kg), krom (22,2 mg/kg), Ni (4,89 mg/kg. Olovo 3,22 (mg/kg), kadmij (1,48 mg/kg) i arsen (0,721 mg/kg). Metali kao što su Zn, Cu i Cr pokazuju visok udio u oksidabilnoj frakciji. BCR 3 oksidabilna frakcija nije vrlo mobilna što znači da će veći dio tih elemenata teško dospjeti u okoliš u uvjetima koji se normalno nalaze u prirodi. Iako

oksidabilna frakcija obično odgovara organskim vezanim metalima, niska organska tvar u lebdećem pepelu je povoljna pojava, jer organska tvar može vezati toksične teške metale u topljive ili netopljive komplekse, sprječavajući migracije u tlo [65, 134].

U tablici 26 prikazan je redoslijed mobilnosti teških metala po fazama od većih ka manjim koncentracijama. U BCR 1 frakciji krom pokazuje najveću koncentraciju koju slijedi nikal. U drugoj i trećoj frakciji najveću koncentraciju ima cink dok u rezidualnoj frakciji bakar ima najveću koncentraciju. Nadalje Cr i Ni su jako raspoređeni među svim frakcijama.

**Tablica 26.** Redoslijed mobilnosti teških metala u nemodificiranom lebdećem pepelu biomase

Lebdeći pepeo biomase	Niz
BCR 1	Cr > Ni > Zn > Cu > Pb > As > Cd
BCR 2	Zn > Ni > Cr > Cd > As > Cu > Pb
BCR 3	Zn > Cu > Cr > Ni > Pb > Cd > As
R	Cu > Zn > Cr > Ni > Pb > As > Cd

#### 4.9. IZLUŽIVANJE PEPELA

Testovi izluživanja provedeni su s **nemodificiranim lebdećim pepelom**, statičkim postupkom u destiliranoj vodi, octenoj kiselini (2,5 %-tnoj) i nitratnoj kiselini (0, 5 mol/L), prema postupku opisanom u poglavlju 3.5.9. U dobivenim eluatima izmjerena je pH-vrijednost, elektrovodljivost, sadržaj izluženih aniona i kationa te sadržaj metala. Sva navedena ispitivanja provedena su na tri paralelna uzorka u svrhu određivanja standardnog odstupanja eksperimentalnih podataka.

Početna pH-vrijednost destilirane vode iznosila je 4,93, octene kiseline 2,75 i nitratne kiseline 0,75. Početna vrijednost elektrovodljivosti destilirane vode iznosila je 0,023 mS/cm, octene kiseline 1,13 mS/cm i nitratne kiseline 17,0 mS/cm.

U svim izdvojenim eluatima najprije je izmjerena pH-vrijednost i elektrovodljivost i to na samom početku čim se dodao pepeo i na kraju postupka, tj. nakon 24 sata. pH-vrijednosti

eluata u destiliranoj vodi, octenoj kiselini i nitratnoj kiselini prikazane su u tablici 27, a rezultati elektrovodljivosti u tablici 28.

**Tablica 27.** Izmjerene pH-vrijednost u eluatu nemodificiranog lebdećeg pepela s različitim ekstraktantima

Parametart	<i>t, h</i>	(sr. vrij. ± σ)		
		Destilirana voda	2,5 % CH <sub>3</sub> COOH	0,5 mol/L HNO <sub>3</sub>
pH-vrijednost	0	12,72 ± 0,01	6,41 ± 0,03	5,12 ± 0,03
pH-vrijednost	24	12,75 ± 0,08	11,27 ± 0,05	10,37 ± 0,10

Zabilježen je porast pH-vrijednosti eluata u destiliranoj vodi s početnih 4,93 na 12,72 (nakon dodatka pepela u destiliranu vodu), a nakon 24 sata na 12,75. Dobiveni rezultati pokazuju da pH-vrijednosti u eluatu dobivenom nakon izluživanja s 2,5 %-tnom octenom kiselinom raste s početne pH-vrijednosti 2,75 na 6,41 (nakon dodatka pepela u otopinu octene kiseline), a nakon 24 sata na 11,27, dok je pH-vrijednost u eluatu s nitratnom kiselinom s početnih 0,75 porastao na 5,12 (nakon dodatka pepela u nitratnu kiselinu) a nakon 24 sata na 10,37. Jako alkalna pH-vrijednost lebdećeg pepela ukazuje na njihovu sposobnost puferiranja i kisele neutralizacije [134]. Alkalna pH-vrijednost pepela pokazuje da dio otopljenih metala dolazi od bazičnih metalnih soli, oksida, hidroksida i/ili karbonata [9]. Visoku pH-vrijednost u eluatu i zabilježili su i drugi autori [6, 136, 137].

**Tablica 28.** Elektrovodljivost u eluatu pepela s različitim ekstraktantima nakon 24 h eluiranja

Parametart	<i>t, h</i>	(sr. vrij. ± σ)		
		Destilirana voda	2,5 % CH <sub>3</sub> COOH	0,5 mol/L HNO <sub>3</sub>
Elektrovodljivost, mS/cm	0	10,90 ± 0,37	11,90 ± 0,41	17,20 ± 0,51
Elektrovodljivost, mS/cm	24	10,70 ± 0,21	11,80 ± 0,36	15,00 ± 0,39

Prema dobivenim rezultatima vidljivo je da elektrovodljivost trenutno raste u sva tri eluata. Vrijednosti elektrovodljivosti eluata nakon 24 satnog izluživanja uzoraka pepela u destiliranoj vodi iznosila je 10,70 mS/cm, u octenoj kiselini 11,80 mS/cm i u nitratnoj kiselini 15,00 mS/cm. Visoka vrijednost elektrovodljivosti ukazuje na veliku količinu otopljenih elemenata kao posljedica otapanja topljivih spojeva iz uzorka pepela. Nakon 24 sata u eluatu destilirane vode i eluatu octene kiseline, dobivene vrijednosti elektrovodljivosti su gotovo identične kao i na samom početku, dok je u eluatu s nitratnom kiselinom vrijednost elektrovodljivosti pala s 17,20 do 15,00 mS/cm. Za pretpostaviti je da je u eluatu nitratne kiseline došlo i do reakcija taloženja, precipitacije i sorpcije pojedinih elemenata iz otopine na čestice uzoraka pepela, a samim time i smanjenja elektrovodljivosti. I drugi autori su zabilježili visoku vrijednost elektrovodljivosti. Tako su R. Pöykiö i sur. [6] zabilježili vrijednost elektrovodljivosti za lebdeći pepeo od 13,4 mS/cm.

Sadržaj eluiranih aniona i kationa određeni su na ionskom kromatografu 790 Personal IC. Uvjeti rada instrumenta i metode rada opisani su u poglavlju 3.4.9. i 3.5.9. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 29.

**Tablica 29.** Rezultati analize topljivih aniona i kationa u eluatu iskazani u mg/kg

Ion	(sr. vrij. $\pm \sigma$ ), mg/kg		
	Destilirana voda	2,5 % CH <sub>3</sub> COOH	0,5 mol/L HNO <sub>3</sub>
F <sup>-</sup>	2,84 $\pm$ 0,08	1,94 $\pm$ 0,07	1,64 $\pm$ 0,07
Cl <sup>-</sup>	870 $\pm$ 40	1042 $\pm$ 21	1740 $\pm$ 42
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2090 $\pm$ 81	2110 $\pm$ 59	379374 $\pm$ 239
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	ND	571 $\pm$ 6	1027 $\pm$ 9
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5173 $\pm$ 14	5910 $\pm$ 9	6017 $\pm$ 10
Na <sup>+</sup>	1468 $\pm$ 51	1668 $\pm$ 5	1547,0 $\pm$ 4,6
K <sup>+</sup>	23910 $\pm$ 230	27580 $\pm$ 360	29310 $\pm$ 170
Ca <sup>2+</sup>	3490 $\pm$ 66	73980 $\pm$ 197	89660 $\pm$ 116
Mg <sup>2+</sup>	ND	834 $\pm$ 10	1325 $\pm$ 5

Iz tablice 29 je vidljivo da je u destiliranoj vodi najviše otopljeno kalija (23910 mg/kg), dok je u 2,5 %-tnoj octenoj kiselini najviše otopljeno kalcija ( $73980 \pm 197$  mg/kg) i u nitratnoj kiselini također najviše otopljenog kalcija ( $89660 \pm 116$  mg/kg).

Uspoređujući sadržaje eluiranih aniona u destiliranoj vodi, 2,5 % tnoj otopini octene kiseline i 0,5 mol/L nitratnoj kiselini, vidljivo je da sadržaj aniona  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{PO}_4^{3-}$  blago raste, dok vrijednost  $\text{F}^-$  blago pada. Vrijednosti  $\text{NO}_3^-$  u otopini nitratne kiseline su očekivano visoke i nisu usporedive s vrijednostima dobivenim iz destilirane vode i octene kiseline.

Ako usporedimo sadržaje eluiranih kationa u destiliranoj vodi, 2,5 % tnoj otopini octene kiseline i 0,5 mol/L nitratnoj kiselini, vidljivo je da sadržaj svih kationa raste. Kod natrija i kalija taj rast je mali što se objašnjava činjenicom da su to lakotopljivi elementi, dok je kod kalcija i magnezija koji su slabo topljivi u vodi zabilježeno značajano povećanje u mediju octene i nitratne kseline.

R. Pöykiö i sur. [6] navode da eluati pepela dobivenog izgaranjem drvene sječke sadrži visoke koncentracije alkalijskih (Na, K) i zemnoalkalijskih metala (Mg, Ca, Ba).

H. Grecka i sur. [56] utvrdili su da samo kalij ima visoku topljivost u vodi, dok je topljivost preostalih makronutrijenata (Ca, Mg, i P) značajno manja.

Sadržaj elemenata u tragovima određen je u skladu s postupkom opisanim u poglavlju 3.5.9. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 30.

Koncentracija teških metala (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sn, Se) u otopini jedan je od osnovnih faktora koji utječe na klasifikaciju lebdećeg pepela kao opasnog ili neopasnog otpada. Usporedbom izmjerenih vrijednosti s graničnim vrijednostima parametara eluata otpada iz *Pravilnika o načinima i uvjetima odlaganja otpada, kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada* (NN 114/2015) vidljivo je da svi izmjereni elementi propisani ovim pravilnikom u eluatima destilirane vode, octene i nitratne kiseline nakon ukupnog vremena izluživanja zadovoljavaju postavljene kriterije za odlaganje neopasnog otpada.

Koncentracije izmjerene za krom su:  $9,61 \pm 0,31$ ,  $6,37 \pm 0,22$ ,  $6,36 \pm 0,36$  mg/kg u destilitanoj vodi, octenoj i nitratnoj kiselini a propisana MDK vrijednost za krom je 10 mg/kg. Uz krom nešto veća vrijednost zabilježena je za barij ( $11,10 \pm 0,45$ ,  $43,40 \pm 1,03$ ,  $60,80 \pm 2,37$  mg/kg), a MDK vrijednost je 200 mg/kg.

Nadalje, u sva tri eluata koncentracije elemenata u tragovima manje su od 1 mg/kg svakog pojedinog elementa, a to ukazuje da su teško topljivi. Razlog tome može biti njihova mala količina u pepelu, njihova prisutnost u manje topljivoj fazi, činjenica da njihovo izluživanje ovisi o pH-vrijednosti i omjeru količine medija i pepela.

**Tablica 30.** Sadržaj elemenata u tragovima u eluatima iskazan u mg/kg

Kemijski element	(sr. vrij. $\pm$ $\sigma$ ), mg/kg			MDK prema pravilniku NN 114/15 [49]
	Destilirana voda	2,5 % CH <sub>3</sub> COOH	0,5 mol/L HNO <sub>3</sub>	
Li	0,689 $\pm$ 0,020	0,739 $\pm$ 0,008	0,846 $\pm$ 0,020	-
Be	ND	ND	ND	-
V	0,004 $\pm$ 0,0001	0,034 $\pm$ 0,0002	0,061 $\pm$ 0,0002	-
Cr	9,61 $\pm$ 0,31	6,37 $\pm$ 0,22	6,36 $\pm$ 0,36	10
Mn	0,046 $\pm$ 0,001	0,029 $\pm$ 0,001	0,019 $\pm$ 0,001	-
Co	ND	0,004 $\pm$ 0,0001	0,004 $\pm$ 0,0001	-
Ni	0,21 $\pm$ 0,001	0,24 $\pm$ 0,001	0,37 $\pm$ 0,001	10
Cu	0,245 $\pm$ 0,002	0,107 $\pm$ 0,001	0,153 $\pm$ 0,001	50
Zn	0,275 $\pm$ 0,002	0,235 $\pm$ 0,002	0,075 $\pm$ 0,001	50
As	0,083 $\pm$ 0,003	0,037 $\pm$ 0,002	0,046 $\pm$ 0,002	2
Se	0,055 $\pm$ 0,001	0,110 $\pm$ 0,001	0,048 $\pm$ 0,001	2,5
Mo	0,317 $\pm$ 0,002	0,399 $\pm$ 0,001	0,195 $\pm$ 0,001	30
Cd	ND	ND	ND	5
Sb	ND	0,0024 $\pm$ 0,001	0,0034 $\pm$ 0,001	0,7
Ba	11,10 $\pm$ 0,45	43,40 $\pm$ 1,03	60,80 $\pm$ 2,37	200
Pb	0,144 $\pm$ 0,002	0,180 $\pm$ 0,001	0,200 $\pm$ 0,001	10
Hg	ND	ND	ND	2

#### 4.10. POTENCIJALNI EKOLOŠKI RIZIK TEŠKIH METALA

Da bi se procijenio utjecaj na okoliš teških metala koji su prisutni u nemodificiranom lebdećem pepelu biomase, izračunao se kontaminacijski faktor ( $C_f^i$ ) pojedinačnog metala u pepelu, indeks potencijalnog ekološkog rizika ( $E_f^i$ ) i indeks potencijalne toksičnosti ( $RI$ ) prema postupku opisanom u postupku 3.5.10. Kontaminacijski faktor ( $C_f^i$ ) pojedinačnog metala u pepelu izračunat je kao frakcija izmjenjivog oblika metala (BCR 1) i referentne vrijednosti teških metala propisanih Pravilnikom o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/2008). Rezultate izmjenjive frakcije (BCR 1) smo odabrali jer su drugi istraživači potvrdili da je izmjenjivi oblik izravna faza koja utječe na onečišćenje okoliša [62, 67]. Iz analiziranih elemenata odabrali smo elemente koji su predstavljali najveću opasnost za okoliš. Potencijalni ekološki rizik odabranih elemenata prisutnih u uzorku nemodificiranog pepela biomase prikazan je u tablici 31.

**Tablica 31.** Vrijednosti potencijalnog ekološkog rizika teških metala za nemodificirani lebdeći pepeo biomase

Element	$C_{uzorka}^i$ mg/kg	$C_{referentni}^i$ mg/kg	$C_f^i \times 10^{-3}$	$T_f^i$	$E_f^i = C_f^i \times T_f^i \times 10^{-3}$	$RI = \sum E_f^i$
Cd	ND	5	0	30	0	0,323
Cr	14,4	500	28,8	2	57,6	
Cu	0,50	600	0,83	5	4,17	
Ni	4,15	80	51,9	5	259,4	
Pb	0,145	500	0,29	5	1,45	
Zn	0,557	2000	0,28	1	0,28	
As	0,095	–	–	10	–	

Rezultati u tablici 31 pokazuju da Cr, Ni, Cu, As, Zn i Pb ne prelaze gornje granice hrvatskih standarda [133] dok je sadržaj Cd u BCR 1 ispod granice detekcije instrumenta ICP-MS, što znači da je mobilnost Cd u ovoj frakciji zanemariva. Nadalje, rezultati prikazani u tablici 31 pokazuju da Ni i Cr imaju najveći pojedinačni kontaminacijski faktor kao i najviši



potencijalni ekološki rizik. Vrijednost indeksa potencijalne toksičnosti je 0,323 što predstavlja slab ekološki rizik. Opća razina potencijalno ekološkog rizik je slaba ukoliko je vrijednost  $RI < 150$ . Stoga se procjenjujući potencijalni ekološki rizik teških metala koji se ispuštaju iz nemodificiranog lebdećeg pepela biomase može zaključiti da je ispuštanje metala u izmjenjivom obliku beznačajno te da se pepeo može koristiti kao gnojivo u poljoprivredi i kao jeftini sorbens.

#### **4.11. SORPCIJSKI POKUSI**

Sorpcijski pokusi su provedeni na tri sorbensa (tri uzorka lebdećeg pepela):

1. Uzorak 1 - nemodificiran lebdeći pepeo biomase
2. Uzorak 2 - lebdeći pepeo biomase ispran destiliranom vodom
3. Uzorak 3 - lebdeći pepeo biomase hidrotermalno obrađen.

Kao sorbat korištena je vodena otopina bojila kongo crvena.

##### **4.11.1. Ispitivanje kinetike sorpcije**

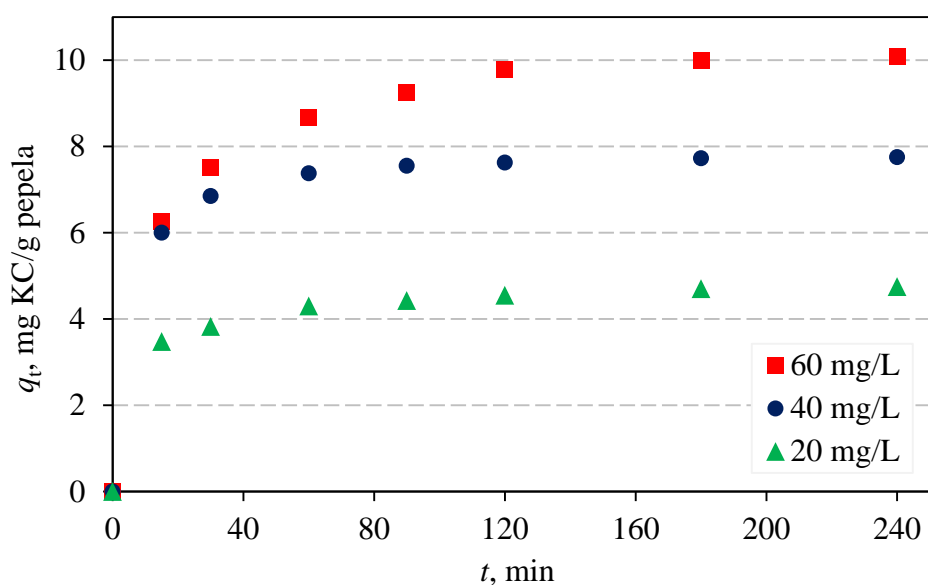
Ekperimenti ispitivanja kinetike sorpcije bojila kongo crvene provedeni su na nemodificiranom lebdećem pepelu biomase u skladu s postupkom opisanim u poglavlju 3.5.11.1.

##### *Utjecaj vremena kontakta i početne koncentracije bojila*

Kako bi se utvrdilo optimalno vrijeme za maksimalno uklanjanje kongo crvenog bojila pomoću sorbensa lebdećeg pepela biomase, postupak uklanjanja je promatran kao funkcija vremena kontakta. Učinak vremena kontakta na uklanjanje bojila kongo crvene (KC) iz vodenih otopina ispitan je iz otopina početnih koncentracija 20 mg/L, 40 mg/L i 60 mg/L bojila kongo crvene. Podaci sorpcije kongo crvene ovisno o vremenu iz otopina početnih koncentracija prikazani su u tablici 32 i na slici 38 i slici 39.

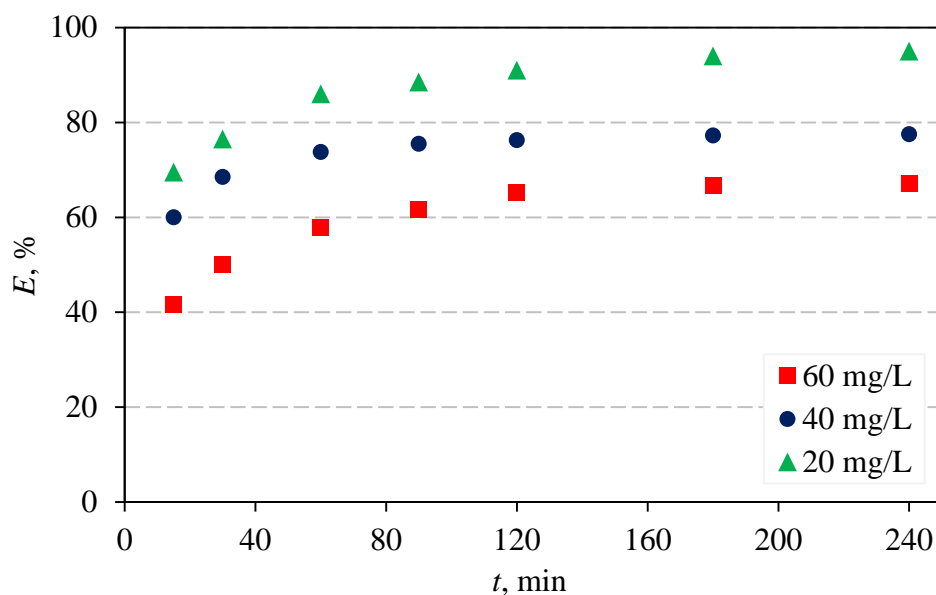
**Tablica 32.** Izračunate vrijednosti parametara  $\gamma_t$ ,  $q_t$ , i  $E$  (učinkovitost uklanjanja) obzirom na početnu koncentraciju bojila kongo crvene i vrijeme sorpcije na nemodificiranom pepelu biomase. Uvjeti:  $m$  (pepela) = 200 mg,  $V$  (otopine KC) = 50 ml,  $T = 25^\circ \text{C}$

$t$ , min	$\gamma_0$ (KC) = 20 mg/L			$\gamma_0$ (KC) = 40 mg/L			$\gamma_0$ (KC) = 60 mg/L		
	$\gamma_t$ (KC), mg/L	$q_t$ , mg/g	$E$ , %	$\gamma_t$ (KC), mg/L	$q_t$ , mg/g	$E$ , %	$\gamma_t$ (KC), mg/L	$q_t$ , mg/g	$E$ , %
0	20	0	0	40	0	0	60	0	0
15	6,1	3,48	69,5	16	6,00	60,0	35	6,25	41,7
30	4,7	3,83	76,5	12,6	6,85	68,5	30	7,50	50,0
60	2,8	4,30	86,0	10,5	7,38	73,8	25,3	8,68	57,8
90	2,3	4,43	88,5	9,8	7,55	75,5	23	9,25	61,7
120	1,8	4,55	91,0	9,5	7,63	76,3	20,9	9,78	65,2
180	1,2	4,70	94,0	9,1	7,73	77,3	20	10,00	66,7
240	1	4,75	95,0	9	7,75	77,5	19,7	10,08	67,2



**Slika 38.** Kinetika sorpcije bojila kongo crvene na nemodificiranom lebdećem pepelu za tri različite početne koncentracije bojila KC.

Uvjeti:  $m$  (pepela) = 200 mg,  $V$  (KC) = 50 mL, brzina miješanja = 300 okr/min,  $T = 25^\circ \text{C}$



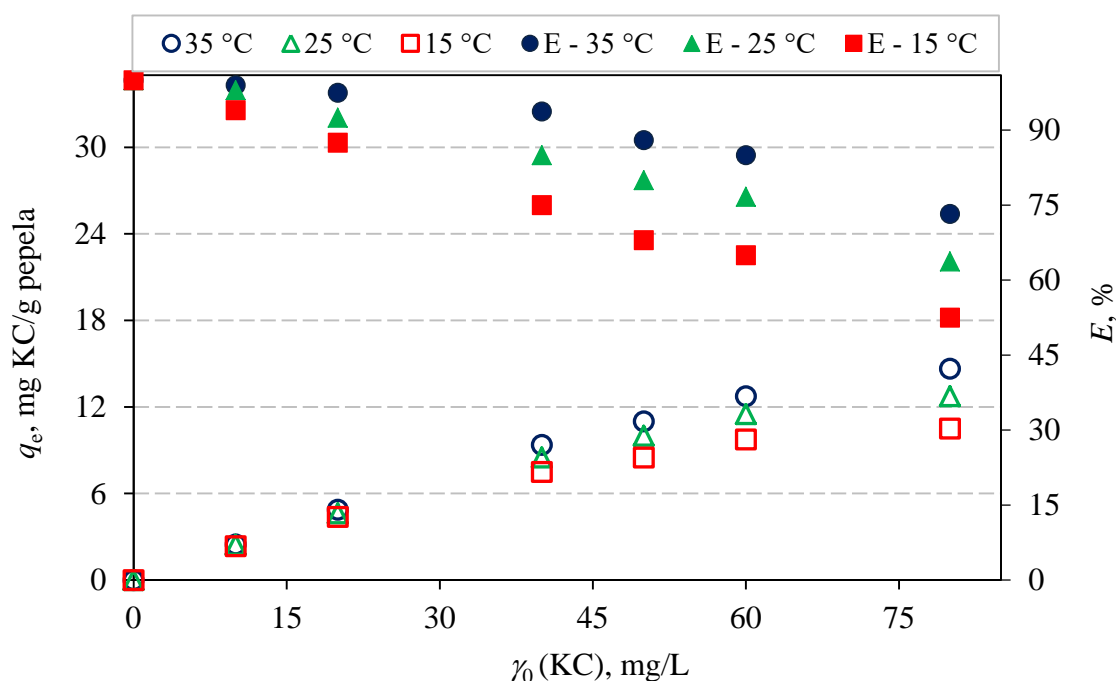
**Slika 39.** Utjecaj vremena kontakta na učinkovitosti uklanjanja ( $E$ , %) bojila kongo crvene pomoću nemodificiranog lebdećeg pepela biomase.

Uvjeti:  $m$  (pepela) = 200 mg,  $V$  (KC) = 50 mL, vrijeme miješanja = 300 okr/min,  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Iz prikazanih rezultata je vidljivo da se masa sorbiranih molekula bojila kongo crvene po jedinici mase sorbensa,  $q_b$ , povećava s vremenom, a nakon 120 minuta vrijednost mase sorbiranih molekula je konstantna. U tom je vremenu masa molekula kongo crvene (KC) koja se sorbira u stanju dinamičke ravnoteže s masom molekula kongo crvene koja se desorbira sa sorbensa. Vrijeme koje je potrebno za postizanje stanja dinamičke ravnoteže naziva se ravnotežno vrijeme,  $t_e$  (min), a masa bojila sorbirana u vremenu  $t_e$  po jedinici mase sorbensa je ravnotežna masa,  $q_e$  (mg/g). Povećanjem početne koncentracije bojila u otopini produljuje se vrijeme potrebno za postizanje sorpcijske ravnoteže. Pri početnoj koncentraciji bojila od 20 mg/L sorpcijska ravnoteža se uspostavlja na približno 70 minuta, pri koncentraciji od 40 mg/L za približno 90 minuta dok je za koncentraciju 60 mg/L nakon 120 minuta. Utvrđeno je da je masa sorbiranog bojila kongo crvene povećana od 4,77 mg/g do 10,1 mg/g s povećanjem početne koncentracije KC od 20 do 60 mg/L (slika 38). Dobiveni rezultati pokazuju (slika 39) da se učinkovitost sorpcije smanjuje s porastom početne koncentracije bojila u otopini. Utvrđeno je da je učinkovitost uklanjanja bojila smanjena od 95,0 % do 67,2 % s povećanjem početne koncentracije KC od 20 do 60 mg /L.

## Utjecaj početne koncentracije bojila i temperature

Utjecaj različitih početnih koncentracija bojila (od 10 do 80 mg /L) i temperature (od 15, 25 i 35 °C) na sorpciju KC na lebdeći pepeo biomase prikazan je na slici 40. Iz grafičkog prikaza  $q_e$  nasuprot  $\gamma_e$  uočava se da povećanje početne koncentracije i temperature dovodi do povećanja kapaciteta sorpcije,  $q_e$ . Učinkovitost uklanjanja ( $E$ ), pokazao je suprotan trend (slika 40) tj. povećanjem početne koncentracije boje, učinkovitost uklanjanja boje je smanjena. Međutim povećanjem temperature povećava se i učinkovitost uklanjanja boje kongo crvene. Sličan trend je objavljen za sorpciju kongo crvene na piljevini eukaliptusa [15], na otpadu od čaja [22], crvenom mulju [100], sijemenu kaučuka (*Hevea brasiliensis*) [101].



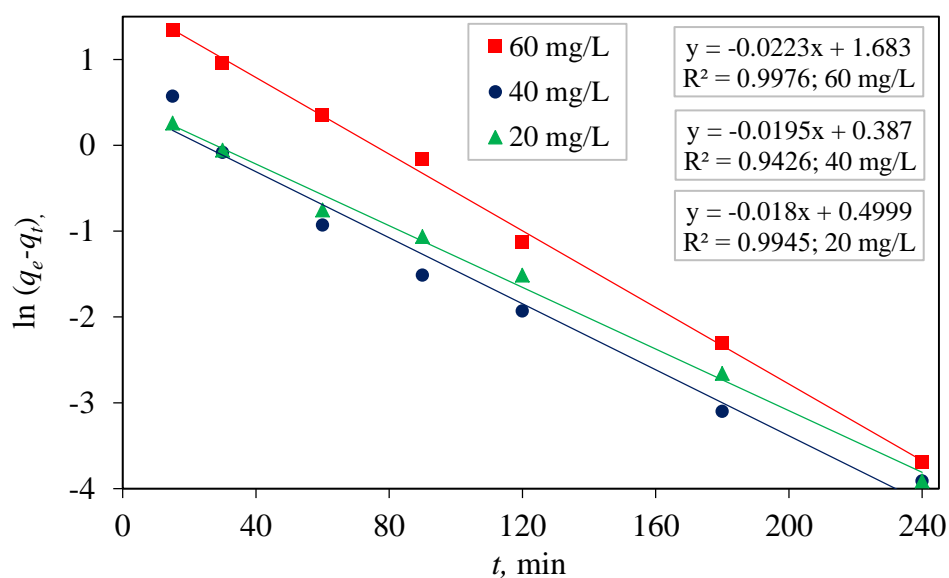
**Slika 40.** Učinak početne koncentracije bojila i temperature na količinu sorpcije ( $q_e$ , mg/g) i učinkovitosti uklanjanja ( $E$ , %) bojila kongo crvene pomoću nemodificiranog lebdećeg pepela biomase. Uvjeti:  $m$  (lebdećeg pepela biomase) = 200 mg,  $V$  (KC) = 50 mL,  $t$  = 120 min).

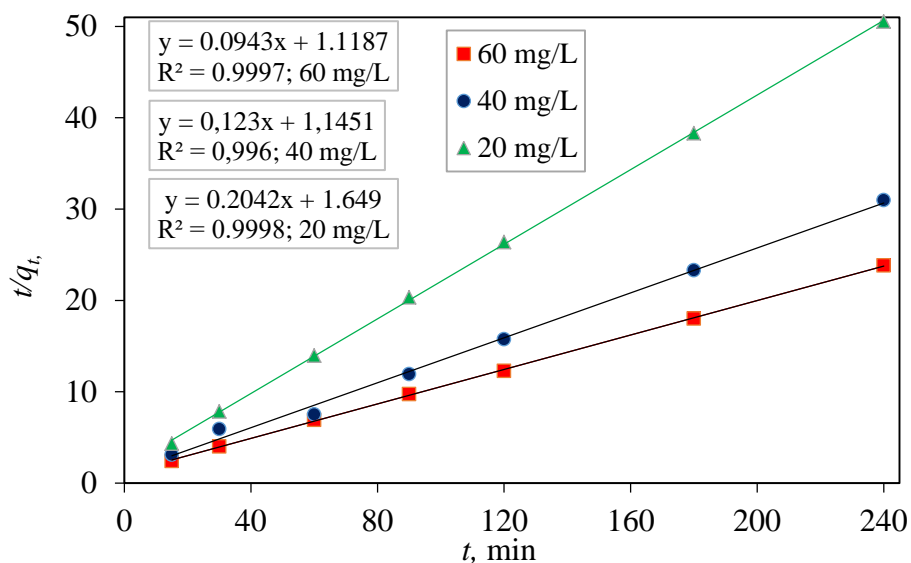
Kinetika sorpcije ovisi o sorbat-sorbens interakciji i eksperimentalnim uvjetima. Za ispitivanje mehanizma sorpcije, naročito faze koja kontrolira brzinu sorpcije, primijenjeni su Lagergrenov model pseudo-prvog reda, Hoov model pseudo-drugog reda i model unutarčestične difuzije. U tablici 33 dane su značajke navedenih modela.

**Tablica 33.** Značajke primijenjenih kinetičkih modela

Kinetički model	Lagergrenov model pseudo-prvog reda	Hoov model pseudo-drugog reda
Jednadžba	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$
Linearni oblik	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$
Grafička ovisnost	$\ln(q_e - q_t)$ o $t$	$t/q_t$ o $t$
Parametri	$q_e = \exp(\text{odsječak})$ $k_1 = -\text{nagib}$	$q_e = \text{nagib}^{-1}$ $k_2 = (\text{nagib}^2)/\text{odsječak}$

Model pseudo-prvog reda grafički je prikazan kao ovisnost  $\ln(q_e - q_t)$  o vremenu  $t$  (slika 41), a model pseudo-drugog reda prikazuje ovisnost  $t/q_t$  o vremenu  $t$  (slika 42). Vrijednosti  $q_e$ ,  $k_1$  i  $R^2$  za sorpciju KC na nemodificirani lebdeći pepeo biomase (slika 41) dobivene su linearnom regresijskom analizom jednadžbe (2.4) iz poglavlja 2.9.2., a vrijednosti  $q_e$ ,  $k_2$  i  $R^2$  (slika 42) linearnom regresijskom analizom jednadžbe (2.8) iz poglavlja 2.9.2. pri različitim početnim koncentracijama bojila KC, te su prikazane u tablici 34.


**Slika 41.** Kinetika sorpcije pseudo – prvog reda kongo crvene na nemodificiranom lebdećem pepelu biomase



**Slika 42.** Kinetika sorpcije pseudo – drugog reda kongo crvene na nemodificiranom lebdećem pepelu biomase

**Tablica 34.** Kinetički parametri sorpcijskog sustava nemodificirani lebdeći pepeo biomase/kongo crvena

$q_0$ (KC), mg/L	$q_{e, eks}$ , mg/g	Kinetički model					
		Pseudo-prvi red			Pseudo-drugi red		
		$k_1$ , 1/min	$q_{e, izr}$ , mg/g	$R^2$	$k_2$ , g/mg min	$q_{e, izr}$ , mg/g	$R^2$
20	4,77	0,018	1,65	0,9945	0,025	4,89	0,9998
40	7,77	0,020	1,47	0,9426	0,013	8,13	0,996
60	10,10	0,023	5,39	0,9976	0,008	10,6	0,9997

$q_{eks}$  - eksperimentalno određeni kapacitet sorpcije lebdećeg pepela

$q_{e, izr}$  - izračunati kapacitet sorpcije lebdećeg pepela

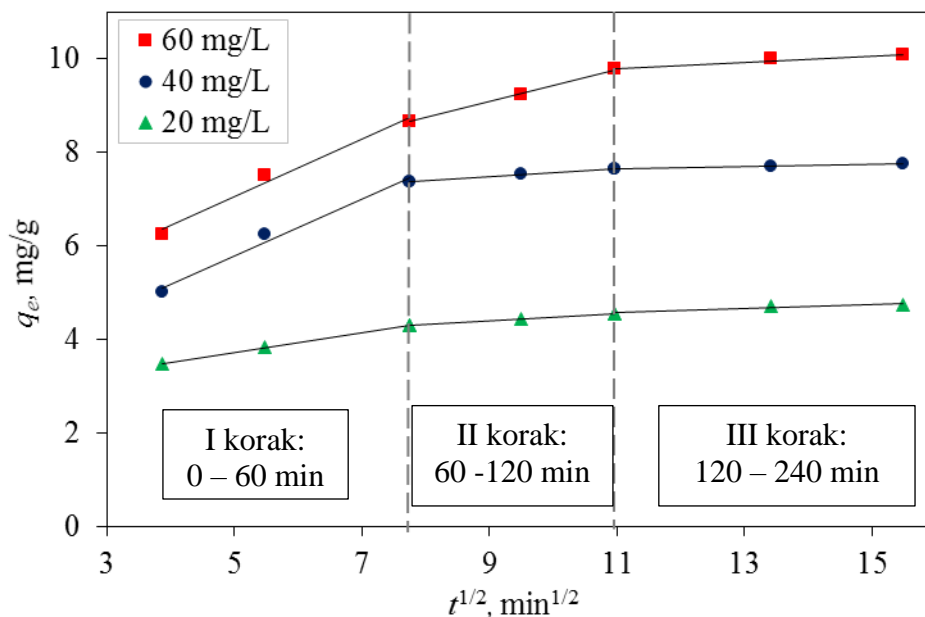
Slaganje eksperimentalnih rezultata s ispitivanim modelom prikazano je kao koeficijent određivanja (determinacije)  $R^2$ . U skladu s dobivenim vrijednostima koeficijenta određivanja (determinacije)  $R^2$ , model pseudo-drugog reda daje bolje slaganje eksperimentalnih podataka

u odnosu na model pseudo-prvog reda (tablica 34). Iako je  $R^2$  vrijednost prilično visoka za model pseudo-prvog reda ( $R^2 > 0,99$ ), vrijednost  $q_e$  izračunata modelom pseudo-prvog reda ne slaže se s eksperimentalno dobivenom  $q_e$  vrijednosti za sve početne koncentracije. Vrijednost je premala u usporedbi s eksperimentalnom  $q_e$  vrijednosti. To upućuje na činjenicu da proces sorpcije ne slijedi brzinu sorpcije pseudo-prvog reda. Uzimajući u obzir koeficijent determinacije i vrijednost  $q_e$  izračunate modelom pseudo-drugog reda, koja je po iznosu vrlo blizu eksperimentalnog ravnotežnog kapaciteta, možemo zaključiti da se kinetika sorpcije bojila kongo crvena na lebdeći pepeo odvija prema reakciji pseudo-drugog reda. Konstanta  $k_1$  izračunata je iz nagiba pravca prikazanog na slici 41, a konstanta  $k_2$  iz odsječka pravca prikazanog na slici 42, te su obje prikazane u tablici 34. Slični rezultati su dobiveni za kinetiku sorpcije kongo crvene na otpadu od čaja [22], i sjemenu kaučuka (*Hevea brasiliensis*) [101] i prahu narančine kore [138].

#### 4.11.2. Sorpcijski mehanizam

Budući da dva gore spomenuta kinetička modela nisu mogla u potpunosti otkriti sorpcijski mehanizam, kao i stupnjeve kontrole brzine procesa sorpcije, primijenjeni su i modeli unutarčestične difuzije prema Weberu i Morrisu [105] te Boydov model [106].

Na slici 43 prikazan je grafički prikaz modela unutarčestične difuzije iz kojeg se vidi da ovisnost  $q_e$  o  $t^{1/2}$  nije linearna. Graf se može podijeliti na tri linearna područja što potvrđuje činjenicu da je sorpcija kongo crvene na lebdeći pepeo biomase složeni, višefazni proces [12].



**Slika 43.** Model unutarčestične difuzije bojila kongo crvene na nemodificiranom lebdećem pepelu biomase pri 25 °C.

Prva faza sorpcije (dio krivulje s velikim nagibom) odgovara transportu sorbata (bojila KC) iz otopine do vanjske površine sorbensa (lebdeći pepo biomase) difuzijom kroz film, što se naziva vanjska difuzija (ili difuzijom graničnog sloja). Druga faza sorpcije opisuje postupni stupanj sorpcije, koji odgovara difuziji sorbata (bojila KC) s vanjske površine u pore sorbensa (lebdeći pepo biomase). To se naziva unutarčestičnom difuzijom ili unutarnjom difuzijom. Treća faza s malim nagibom označava konačnu fazu ravnoteže: ovaj se korak smatra vrlo brzim i stoga se ne može tretirati kao korak koji određuje brzinu. Općenito, brzina sorpcije kontrolira se vanjskom difuzijom (difuzijom kroz film) ili unutarčestičnom difuzijom ili oboje [104]. Iz slike 43 je vidljivo da korak koji kontrolira brzinu sorpcije bojila kongo crvena na lebdećem pepelu biomase uključuje složene procese, uključujući vanjsku difuziju (difuziju kroz film) i unutarčestičnu difuziju. Parametri modela koji su dobiveni iz grafičkih podataka za tri faze navedeni su u tablici 35. U tablici 35 može se vidjeti da se vrijednosti  $C_i$  povećavaju s početnom koncentracijom, što znači da se debljina graničnog sloja povećava povećanjem početne koncentracije.



**Tablica 35.** Konstante i korelacijski koeficijenti za model unutarčestične difuzije za sorpciju bojila kongo crvena na nemodificiranom lebdećem pepelu biomase

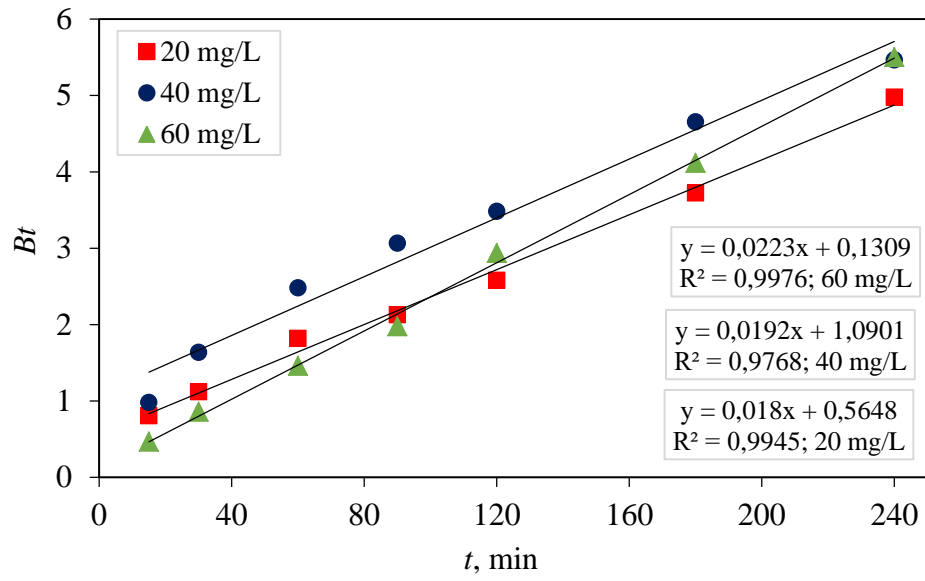
$\gamma_0$ (KC), mg/L	Unutarčestična difuzija								
	I korak sorpcije			II korak sorpcije			III korak sorpcije		
	$k_{p1}$ , mg/g min <sup>1/2</sup>	$C_1$	$R^2$	$k_{p2}$ , mg/g min <sup>1/2</sup>	$C_2$	$R^2$	$k_{p3}$ , mg/g min <sup>1/2</sup>	$C_3$	$R^2$
20	0,213	2,65	0,9999	0,078	3,69	0,9976	0,045	4,07	0,9472
40	0,605	2,76	0,9834	0,086	6,72	0,9886	0,022	7,41	0,9970
60	0,619	3,95	0,9865	0,343	9,06	0,9995	0,067	9,06	0,9472

Iz tablice 35 vidljivo je da za sve početne koncentracije bojila kongo crvene, vrijednosti  $C$  za svaku linearnu fazu nisu nula, što ukazuje na to da je unutarčestična difuzija prisutna kao dio difuzije, ali nije jedini korak kontrole brzine u svim fazama [139]. Također, grafička ovisnost  $q_t$  o  $t^{1/2}$  trebala bi biti linearna ako je unutarčestična difuzija jedina uključena u proces sorpcije. To pokazuje da se procesi sorpcije nisu odvijali samo unutarčestičnom difuzijom, nego je i difuzija kroz film također imala ulogu u promatranim procesima [104]. Da bi se odredili stvarni koraci kontrole brzine sorpcije bojila kongo crvene na lebdeći pepeo biomase, eksperimentalni podaci su dalje analizirani Boydovim modelom [106] jednadžba (2.10) iz poglavlja 2.9.3.

Iz grafičkog prikaza ovisnosti  $Bt$  o  $t$  može se saznati da li je postupak kontroliran difuzijom kroz film ili unutarčestičnom difuzijom. Ako je graf linearan i prolazi kroz ishodište koordinatnog sustava, unutarčestična difuzija je limitirajuću korak u brzini sorpcije. Ako je graf nelinearan ili linearan ali ne prolazi kroz ishodište, onda procesom sorpcije upravlja vanjski prijenos mase, tj. difuzija kroz film [104, 107].

Na slici 44 prikazan je grafički prikaz ovisnosti  $Bt$  o  $t$ . Grafovi su linearni i ne prolaze kroz ishodište što ukazuje na to da procesom sorpcije uglavnom upravlja vanjski prijenos mase odnosno difuzija kroz film.

Slična zapažanja opisali su autori za adsorpciju kongo crvene iz vodene otopine na otpadu od čaja [22] i korijenu rogoza [140].



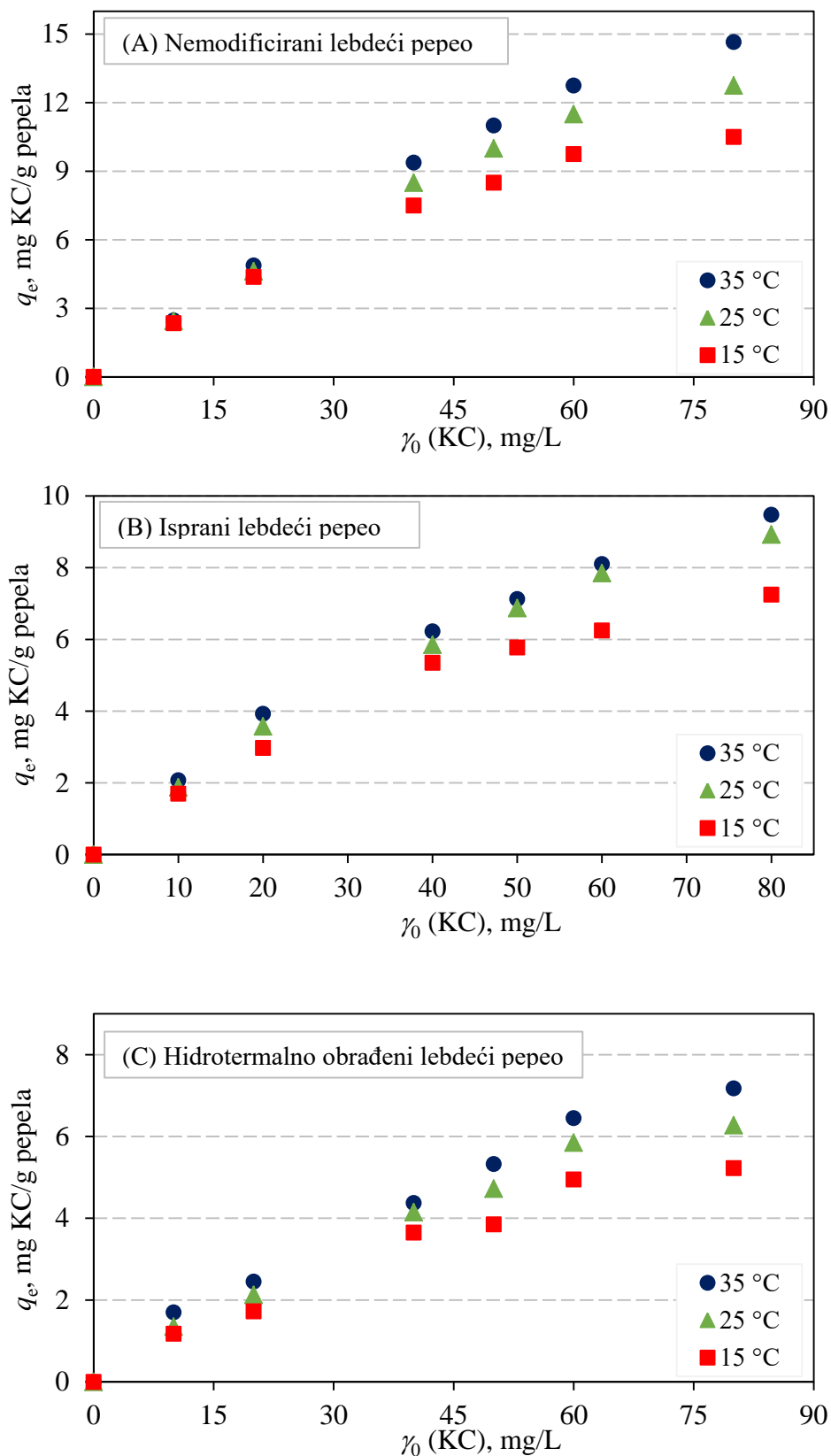
**Slika 44.** Grafički prikaz ovisnosti  $Bt$  o  $t$  za sorpciju kongo crvene na nemodificiranom lebdećem pepelu biomase za tri različite koncentracije.

### 4.11.3. Sorpcijske izoterme

Eksperimenti su provedeni na nemodificiranom lebdećem pepelu biomase, ispranom pepelu i hidrotermalno obrađenom pepelu, šaržnim postupkom pri temperaturama od 15, 25 i 35 °C prema postupku opisanom u poglavlju 3.5.11.2. Da bi se optimalno dizajnirao sorpcijski sustav za uklanjanje bojila iz voda, bitno je izraditi najprikladniju korelaciju ravnotežne sorpcijske izoterme. Sorpcijska izoterma objašnjava kako su sorbirane molekule distribuirane između sorbata i sorbensa. Na slici 45 prikazane su eksperimentalno dobivene sorpcijske izoterme bojila kongo crvene na nemodificiranom lebdećem pepelu biomase i na njegovim dvjema modifikacijama ispranom i hidrotermalno obrađenom pepelu, na različitim temperaturama. Rezultati pokazuju da sorpcija kongo crvene (KC) na sva tri pepela raste s povećanjem temperature od 15 do 35 °C. Ovakav rezultat može biti posljedica povećane pokretljivosti velikih iona bojila pri povišenim temperaturama, kao i efekta bubrenja u unutrašnjosti sorbensa, čime je velikim molekulama bojila omogućeno dalje prodiranje [141].

Iz grafičkog prikaza (slika 45) uočava se da je masa sorbiranog bojila kongo crvene najveća na nemodificiranom pepelu, zatim na ispranom a najmanja na hidrotermalno obrađenom pepelu. Također se uočava da se masa sorbiranih molekula kongo crvene kod sva tri pepela povećava s povećanjem temperature.

Dobiveni eksperimentalni podaci sorpcije sustava lebdeći pepeo biomase/kongo crvena obrađeni su s tri modela sorpcijskih izotermi: Langmuirova, Freundlichova i Dubinin-Radushkevichova. U tablici 36 dane su značajke navedenih modela. Ispitivanja su provedena na tri različite temperature (15, 25 i 35 °C). Određivanje slaganja eksperimentalnih podataka s izotermama temelji se na usporedbi vrijednosti koeficijenta određivanja (determinacije)  $R^2$  za pojedine izoterme. Za izotermu za koju je dobivena vrijednost  $R^2$  najbliže jedinici smatra se da se najbolje podudara s eksperimentalnim podacima.



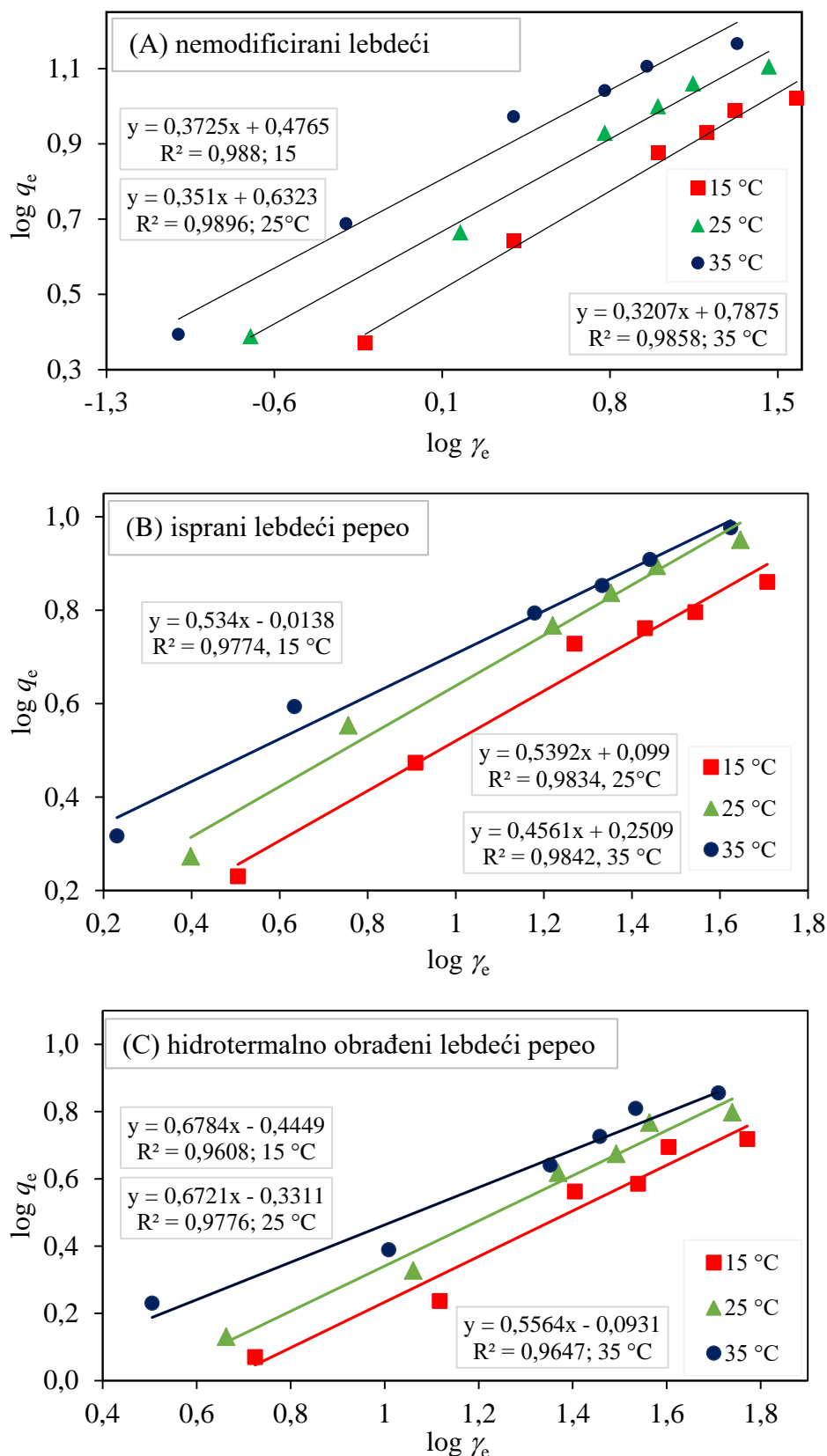
**Slika 45.** Sorpcijske izoterme bojila kongo crvene na uzorcima pepela: (A) nemodificirani lebdeći pepeo – uzorak 1, (B) isprani lebdeći pepeo –uzorak 2 i (C) hidrotermalno obrađeni lebdeći pepeo biomase uzorak 3, pri različitim temperaturama

**Tablica 36.** Freundlichova, Langmuirova i Dubinin-Radushkevicheva izoterma i njihovi linearni oblici

Izoterma	Freundlich	Langmuir	Dubinin-Radushkevich
Nelinearna jednađba	$q_e = K_f \cdot \gamma_e^{1/n}$	$q_e = \frac{q_m K_L \gamma_e}{1 + K_L \gamma_e}$	$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2)$ $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/\gamma_e)$
Linearni oblik	$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log \gamma_e$	$\frac{\gamma_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{\gamma_e}{q_m}$	$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$
Grafička ovisnost	$\log q_e$ o $\log \gamma_e$	$(\gamma_e / q_e)$ o $\gamma_e$	$\ln q_e$ o $\varepsilon^2$
Parametri	$K_f = \exp(\text{odsječak})$ $n = \text{nagib}^{-1}$	$q_e = \text{nagib}^{-1}$ $K_L = \text{nagib} / \text{odsječak}$	$q_m = \exp(\text{odsječak})$ $\beta = -\text{nagib}$

Grafički prikazi Freundlichovih izoterma za sorpciju kongo crvene na nemodificiranom pepelu, ispranom pepelu i hidrotermalno obrađenom pepelu biomase prikazani su na slici 46. Dobiveni parametri sorpcijskih izoterma i koeficijenti određivanja (determinacije)  $R^2$  prikazani su u tablici 37.

Freundlichova izoterma zasniva se na postojanju energetski heterogenih sorpcijskih centara na površini sorbensa. Ovaj model dobro opisuje višeslojnu sorpciju i sorpciju na heterogenim površinama. Parametri izoterme  $K_F$  i  $n$  izračunati su iz odsjeka i nagiba pravca (ovisnost  $\log \gamma_e$  o  $\log q_e$ , slika 46). Veličina eksponenta  $n$  daje intezitet sorpcije. Općenito se navodi da  $n$  vrijednosti u rasponu od 2-10 predstavljaju dobar, 1-2 umjeren, a manje od 1 loš intezitet sorpcije [19, 138, 142].  $n$  vrijednosti za nemodificirani lebdeći pepeo bile su 2,69, 2,85 i 3,12 na 15, 25 i 35 °C, redom, što ukazuje da je lebdeći pepeo biomase dobar sorbens za kongo crvenu [19, 138]. Za isprani lebdeći pepeo  $n$  vrijednosti iznosile su 1,87 i 1,86 na 15 i 25 °C, što ukazuje da je isprani lebdeći pepeo biomase na ovim temperaturama umjeren sorbens za kongo crvenu, dok je vrijednost  $n$  na temperaturi od 35 °C iznosila 2,19 što znači da je dobar sorbens.  $n$  vrijednosti za hidrotermalno obrađeni lebdeći pepeo bile su 1,47, 1,48 i 1,80 na 15, 25 i 35 °C, što ukazuje da je hidrotermalno obrađeni lebdeći pepeo biomase umjeren sorbens za kongo crvenu.

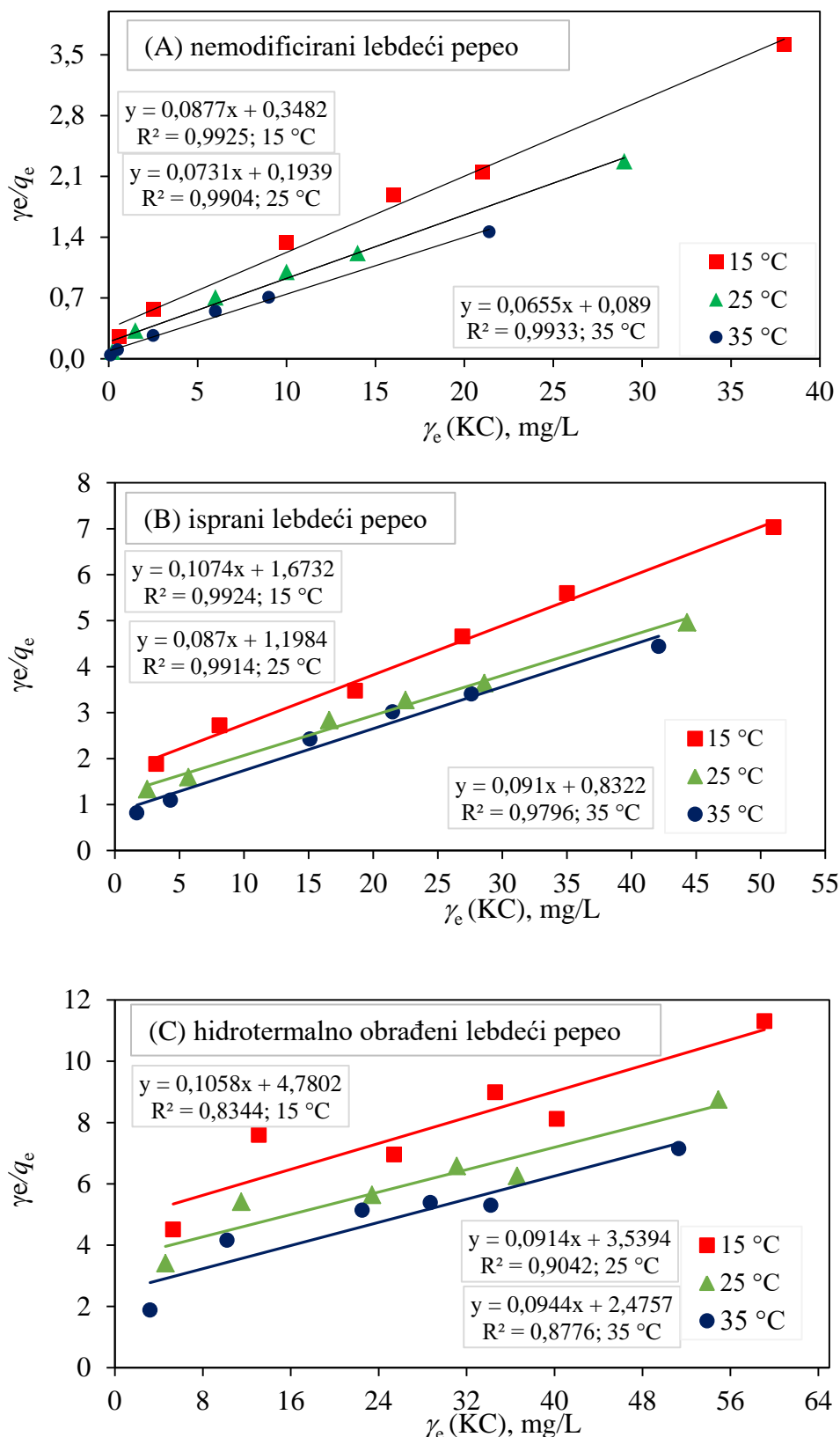


**Slika 46.** Grafički prikaz Freundlichovih izoterma za sorpciju kongo crvene na: (A) nemodificiranom lebdećem pepelu biomase, (B) ispranom lebdećem pepelu i (C) hidrotermalno obrađenom lebdećem pepelu biomase, pri različitim temperaturama

**Tablica 37.** Vrijednosti parametra Freundlichovhe izoterme za sva tri uzorka lebdećeg pepela biomase pri tri temperature (15 °C, 25 °C i 35 °C)

Freundlichova izoterma	Parametar	T, °C		
		15	25	35
Neomodificirani lebdeći pepeo	$n$	2,69	2,85	3,12
	$K_F, (mg/g)(L/mg)^{1/n}$	2,30	4,29	6,132
	$R^2$	0,9880	0,9896	0,9858
Isprani lebdeći pepeo	$n$	1,87	1,86	2,19
	$K_F, (mg/g)(L/mg)^{1/n}$	1,03	1,26	1,78
	$R^2$	0,9842	0,9834	0,9774
Hidrotermalno obrađeni lebdeći pepeo	$n$	1,47	1,49	1,80
	$K_F, (mg/g)(L/mg)^{1/n}$	2,79	2,14	1,24
	$R^2$	0,9608	0,9776	0,9647

Langmuirova izoterma najjednostavniji je teorijski model monoslojne sorpcije na površinu s ograničenim brojem identičnih mjesta [109]. Na slici 47 grafički je prikaz Langmuirovih izotermi za sorpciju kongo crvene na nemodificiranom pepelu, ispranom pepelu i hidrotermalno obrađenom lebdećem pepelu biomase. Dobiveni parametri sorpcijskih izotermi i koeficijenti određivanja (determinacije)  $R^2$  su prikazani u tablici 38.



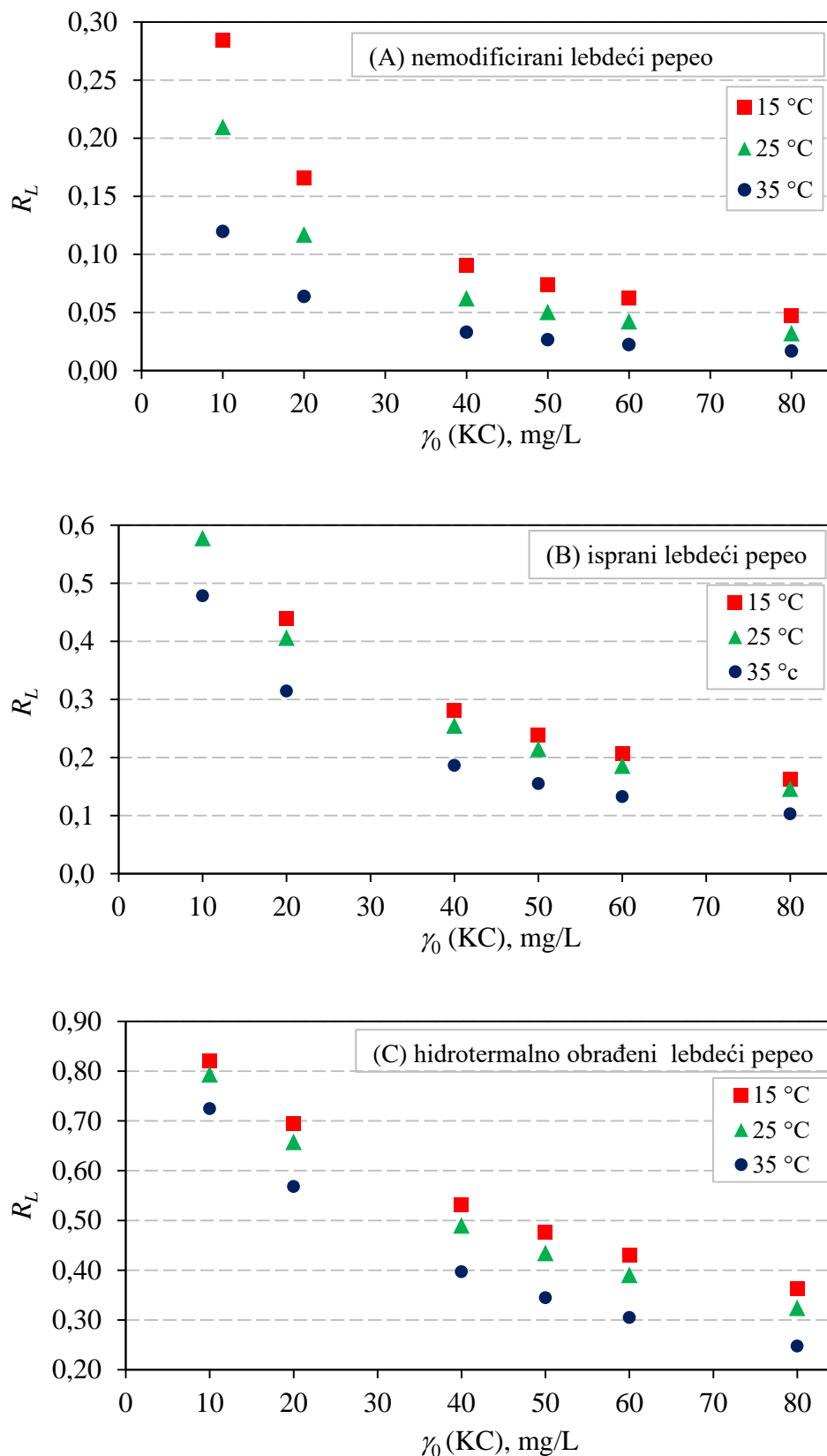
**Slika 47.** Grafički prikaz Langmuirove izoterme za sorpciju kongo crvene na: (A) nemodificiranom lebdećem pepelu biomase, (B) ispranom lebdećem pepelu biomase i (C) hidrotermalno obrađenom lebdećem pepelu biomase pri različitim temperaturama



**Tablica 38.** Vrijednosti parametra Langmuirove izoterme za sva tri uzorka lebdećeg pepela biomase pri tri temperature (15 °C, 25 °C i 35 °C)

Langmuirova izoterma	Parametar	T, °C		
		15	25	35
Nemodificirani pepeo	$q_m$ , mg/g	11,40	13,68	15,27
	$K_L$ , L/mg	0,252	0,377	0,736
	$R^2$	0,9925	0,9904	0,9933
Isprani pepeo	$q_m$ , mg/g	9,3	11,5	11,0
	$K_L$ , L/mg	0,064	0,073	0,109
	$R^2$	0,9924	0,9914	0,9796
Hidrotermalno obrađeni pepeo	$q_m$ , mg/g	9,45	10,9	10,6
	$K_L$ , L/mg	0,022	0,026	0,038
	$R^2$	0,8344	0,9042	0,8776

Prema rezultatima prikazanim u tablici 38 vrijednosti maksimalnog sorpcijskog kapaciteta ( $q_m$ ) svih uzoraka pepela rastu s porastom temperature procesa sorpcije. Najveći kapacitet sorpcije KC bojila pri svim temperaturama zabilježen je za nemodificirani pepeo biomase. Bitne karakteristike Langmuirove izoterme mogu se objasniti pomoću bezdimenzionalne konstantne zvane separacijski faktor ili ravnotežni parametar ( $R_L$ ) [110]. Grafički prikaz separacijskog faktora  $R_L$  prema početnoj koncentraciji otopine bojila kongo crvene pri različitim temperaturama prikazane su na slici 48, a dobivene vrijednosti dane su u tablici 39. Vrijednost konstante  $R_L$  određuje oblik izoterme. Na osnovu njene vrijednosti izoterma može biti ireverzibilna ( $R_L = 0$ ), povoljna ( $0 < R_L < 1$ ), linearna ( $R_L = 1$ ) ili nepovoljna ( $R_L > 1$ ) [110]. Vrijednosti  $R_L$  dobivene za bojilo kongo crvena na tri različite temperature za sva tri pepela su manje od 1, što ukazuje da je sorpcija povoljna u koncentracijskom rasponu koji se istražuje. Za sva tri ispitivana pepela vrijednosti  $R_L$  su se smanjile s porastom početne koncentracije boje što pokazuje da je proces sorpcije povoljniji pri višoj koncentraciji boje. Nemodificirani pepeo ima najniže vrijednosti  $R_L$ , zatim isprani pepeo, dok su najviše kod hidrotermalno obrađenog pepela, što znači da je sorpcija najpovoljnija za nemodificirani pepeo a najnepovoljnija za hidrotermalno obrađeni pepeo. Također vrijednost  $R_L$ , kod sva tri pepela opada s povećanjem temperature što potvrđuje da je sorpcija povoljnija na višim temperaturama.



**Slika 48.** Grafički prikaz separacijskog faktora ( $R_L$ ), za sorpciju bojila KC na: (A) nemodificiranom lebdećem pepelu biomase, (B) ispranom lebdećem pepelu biomase i (C) hidrotermalno obrađenom lebdećem pepelu biomase pri različitim temperaturama

**Tablica 39.** Vrijednosti separacijskog faktora  $R_L$  za sva tri uzorka lebdećeg pepela biomase pri tri temperature (15 °C, 25 °C i 35 °C)

Separacijski faktor	Uzorak	T, °C		
		15	25	35
$R_L$	Lebdeći pepeo biomase	0,047-0,284	0,032-0,210	0,017-0,120
$R_L$	Isprani lebdeći pepeo biomase	0,163-0,610	0,147-0,578	0,103-0,478
$R_L$	Hidrotermalno obrađeni lebdeći pepeo biomase	0,362-0,820	0,325-0,794	0,247-0,724

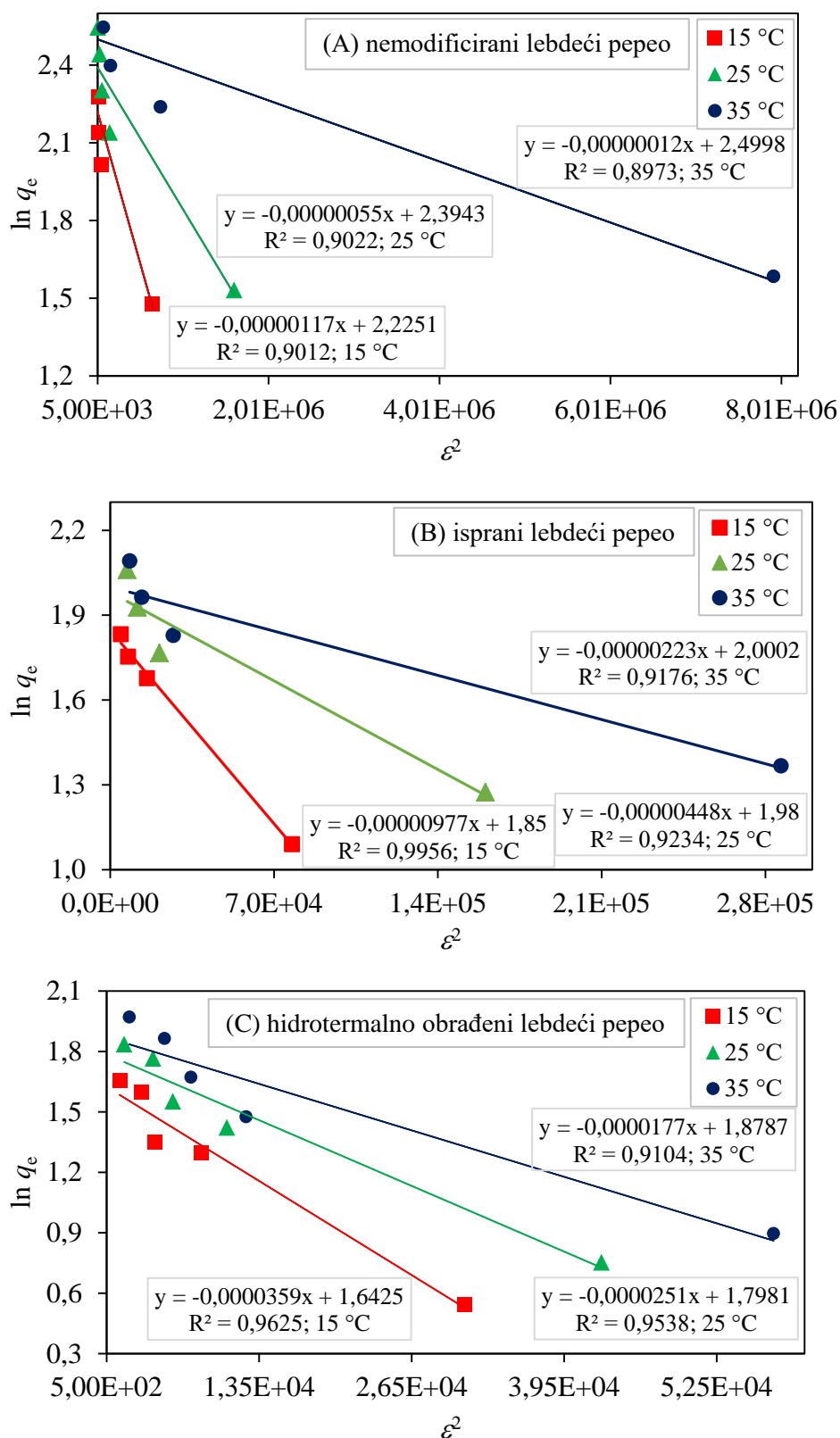
Na slici 49 grafički je prikaz Dubinin-Radushkevichevih izotermi za sorpciju kongo crvene na nemodificiranom pepelu, ispranom pepelu i hidrotermalno obrađenom lebdećem pepelu biomase. Dobiveni parametri sorpcijskih izotermi i koeficijenti određivanja ( $R^2$ ) su prikazani u tablici 40.

Dubinin-Radushkevicheva izoterma daje informaciju o energiji sorpcije. Ukoliko je vrijednost energije,  $E$ , manja od 8 kJ/mol tada se smatra da je ostvarena fizikalna sorpcija dok se kemisorpcija odvija ukoliko se vrijednosti energije ( $E$ ) kreću između 8 i 16 kJ/mol [111]. Dobivene vrijednosti energije sorpcije za sva tri pepela su manje od 8 kJ/mol što ukazuje na to da se radi o fizikalnoj sorpciji za sva tri pepela.

Vrijednosti energije opadaju slijedećim redoslijedom:

$E$  (nemodificirani pepeo) >  $E$  (isprani pepeo) >  $E$  (hidrotermalno obrađeni pepeo).

S povećanjem temperature energija sorpcije raste za sva tri pepela.



**Slika 49.** Grafički prikaz Dubinin-Radushkevicheve izoterme za sorpciju kongo crvene na: (A) nemodificiranom pepelu biomase, (B) ispranom lebdećem pepelu biomase i (C) hidrotermalno obrađenom lebdećem pepelu biomase.

**Tablica 40.** Vrijednosti parametra Dubinin-Radushkevicheve izoterme za sva tri uzorka lebdećeg pepela biomase pri tri temperature (15 °C, 25 °C i 35 °C)

Dubinin-Radushkevicheva izoterma	Parametar	T, °C		
		15	25	35
Neomodificirani pepeo	$\beta$ , (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )	$11,7 \times 10^{-7}$	$5,5 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^{-7}$
	$q_m$ (mg/g)	9,25	10,69	12,18
	E (KJ/mol)	0,6537	0,9535	2,041
	$R^2$	0,9012	0,9022	0,8973
Isprani pepeo	$\beta$ , (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )	$97,7 \times 10^{-7}$	$44,8 \times 10^{-7}$	$22,3 \times 10^{-7}$
	$q_m$ (mg/g)	6,34	7,25	7,39
	E (KJ/mol)	0,2262	0,3341	0,4735
	$R^2$	0,9956	0,9234	0,9176
Hidrotermalno obrađeni pepeo	$\beta$ , (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )	$359 \times 10^{-7}$	$251 \times 10^{-7}$	$177 \times 10^{-7}$
	$q_m$ (mg/g)	5,17	6,04	6,54
	E (KJ/mol)	0,1180	0,1411	0,1681
	$R^2$	0,9625	0,9538	0,9104

Ispitivanje linearnih izoterma Langmuirove, Freundlichove i Dubinin-Radushkevicheve za nemodificirani lebdeći pepeo upućuje da Langmuirov model daje mnogo bolje slaganje s eksperimentalnim podacima u odnosu na druge dvije izoterme. To potvrđuje visoka vrijednost  $R^2$  u slučaju Langmuira (0,9925, 0,9904, 0,9933) u odnosu na Freundlicha (0,9880, 0,9896, 0,9858), odnosno u odnosu na Dubinin-Radushkevicheva (0,9012, 0,9022, 0,8973) a to znači da je površina lebdećeg pepela pokrivena jednim slojem bojila te je raspodjela aktivnih mjesta na sorbensu homogena [138]. Visoka vrijednost  $R^2$  lineariziranih Langmuirovih modela upućuju da je pojedinačna površinska reakcija glavni sorpcijski korak, a i mogući korak koji utječe na brzinu sorpcije.

Na osnovi  $R^2$  vrijednosti, za nemodificirani lebdeći pepeo red najboljeg slaganja linearnih izoterma s eksperimentalnim podacima je:

Langmuir > Freundlich > Dubinin-Radushkevich model.

Maksimalni sorpcijski kapaciteti izračunati pomoću Langmuirovog modela za nemodificirani lebdeći pepeo biomase su 11,40 mg/g pri 15 °C, 13,68 mg/g pri 25 °C i 15,27 mg/g pri 35 °C. Ako se promatraju rezultati dobiveni za linearne Langmuirove, Freundlichove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme za isprani lebdeći pepeo upućuje da Langmuirov model daje najbolje slaganje. To potvrđuje visoka vrijednost  $R^2$  u slučaju Langmuira (0,9924, 0,9914, 0,9796) u odnosu na Freundlicha (0,9842, 0,9834, 0,9774), odnosno u odnosu na Dubinin-Radushkevicha (0,9956, 0,9234, 0,9176) što upućuje na to da je površina lebdećeg pepela pokrivena jednim slojem bojila te je raspodjela aktivnih mjesta na sorbensu homogena. Na osnovi  $R^2$  vrijednosti, za isprani lebdeći pepeo red najboljeg slaganja linearnih izoterma s eksperimentalnim podacima je Langmuir > Freundlich > Dubinin-Radushkevich model kao i kod nemodificiranog pepela. Maksimalni sorpcijski kapaciteti izračunati pomoću Langmuirovog modela za isprani lebdeći pepeo biomase su 9,3 mg/g pri 15 °C, 11,5 mg/g pri 25 °C i 11,0 mg/g pri 35 °C.

Kod hidrotermalno obrađenog pepela ispitivanje linearnih izoterma upućuje da Freundlichov model daje najbolje slaganje s eksperimentalnim podacima. To potvrđuju vrijednosti  $R^2$  koje su u slučaju Freundlicha za sve tri temperature > 0,96 (0,9608, 0,9776, 0,9765) u odnosu na Langmuira (0,8344, 0,9042, 0,8776), odnosno Dubinin-Radushkevicha (0,9652, 0,9538, 0,9910).

Na osnovi  $R^2$  vrijednosti, za hidrotermalno obrađeni lebdeći pepeo red najboljeg slaganja linearnih izoterma s eksperimentalnim podacima je Freundlichov > Dubinin-Radushkevichev > Langmuirov model. Maksimalni sorpcijski kapaciteti izračunati pomoću Langmuirovog modela za hidrotermalno obrađeni lebdeći pepeo biomase su 9,45mg/g pri 15 °C, 10,9 mg/g pri 25 °C i 10,6 mg/g pri 35 °C.

Usporedba vrijednosti kapaciteta sorpcije uzoraka lebdećeg pepela biomase korištenih u ovom radu s različitim sorbensima navedenim u literaturi u procesu uklanjanja bojila kongo crveno pri 25 °C (izračunato pomoću Langmuirovog modela) prikazana je u tablici 41.

**Tablica 41.** Usporedba kapaciteta sorpcije ( $q_m$ , mg KC/g sorbensa) nekonvencionalnih sorbensa u procesu uklanjanja bojila kongo crvene, kapaciteti sorpcije određeni su prema Langmuirskoj izotermi.

Sorbens	$q_m$ , mg KC/g sorbnsa	referenca
Aktivni ugljen (laboratorijske čistoće)	1,88	[143]
Citosan-Kvarcni pijesak	3,56	[144]
Otpadni crveni mulj	4,05	[145]
Ljuska indijskog oraščića	5,18	[146]
Aktivni ugljen iz kokosove srži	6,7	[147]
Crveni mulj	7,09	[100]
Australski kolin	7,27	[148]
Sjeme kaučuka ( <i>Hevea brasiliensis</i> )	9,82	[101]
Hidrotermalno obrađeni lebdeći pepeo	10,9	U ovom radu
Isprani lebdeći pepeo	11,5	U ovom radu
Lebdeći pepeo iz šećerne trske	11,88	[149]
Lebdeći pepeo biomase	13,68	U ovom radu
Prah biljke <i>Alternanthera bettzichiana</i>	14,67	[150]
Otpad od čaja	32,26	[22]
Prah lista drveta <i>Neem</i>	28,3-41,2	[151]
Šećerna trska	38,2	[152]
Korijen rogoza	38,79	[140]
Prah borove šiške	40,19	[153]
Jujuba sjemenke	55,56	[154]
Piljevina od eukaliptusova drva	66,6	[15]
Kationski modificiran prah narančine kore	107	[138]

#### 4.11.4. Termodinamika sorpcije

Dobiveni eksperimentalni podaci sorpcije pri temperaturama 15, 25 i 35 °C korišteni su za određivanje vrijednosti termodinamičkih parametra: promjena molarne slobodne Gibbsove energije ( $\Delta G^\circ$ ), promjena molarne standardne entalpije ( $\Delta H^\circ$ ) i promjena molarne standardne entropije ( $\Delta S^\circ$ ) sustava lebdeći pepeo biomase/kongo crvena. Termodinamički parametri se koriste za bolje razumijevanje utjecaja temperature na sorpciju KC bojila na lebdećem pepelu biomase (sorbensu).

Termodinamički parametri (promjena slobodne Gibbsove energije ( $\Delta G^\circ$ ), promjena entalpije ( $\Delta H^\circ$ ) i promjena entropije ( $\Delta S^\circ$ ) za sorpciju KC pomoću uzoraka lebdećeg pepela biomase izračunati su pomoću jednadžbi [112, 113]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K^\circ) \quad (4.1)$$

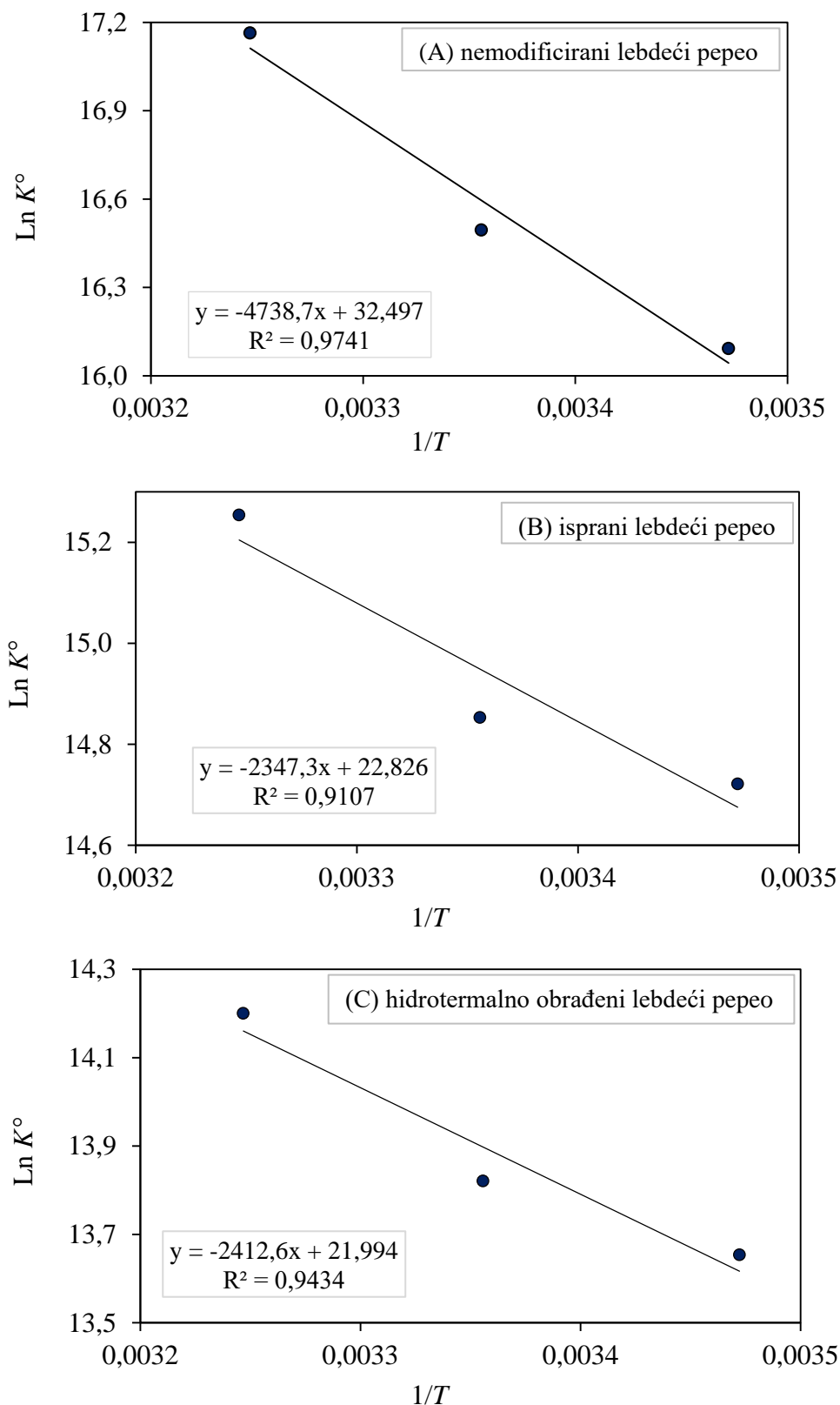
$$K^\circ = K_L \times M_{\text{adsorbata}} \times 1000 \times 55,5 \quad (4.2)$$

$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (4.3)$$

gdje je  $K^\circ$  bezdimenzijska standardna ravnotežna konstanta,  $K_L$  je Langmuirova sorpcijska ravnotežna konstanta (L/mg),  $M_{\text{sorbata}}$  je molarna masa (g/mol) sorbata kongo crvene, 55,5 je broj molova čiste vode po litri, 1000 (1 L = 1000 mL (ili g, jer je gustoća otopine  $\approx 1$  g/mL)),  $T$  je temperatura u (K) i  $R$  opća plinska konstanta (8,314 J/mol K).

$\Delta H^\circ$  i  $\Delta S^\circ$  dobiveni su iz nagiba i odsječka pravca  $\ln K^\circ$  o  $1/T$  (slika 50). Izračunati termodinamički parametri za KC sorpciju na lebdećem pepelu biomase navedeni su u tablici 42.





**Slika 50.** Grafički prikaz ovisnosti  $\ln K^\circ$  o  $1/T$  za određivanje termodinamičkih parametara sorpcije KC na: (A) nemodificiranom pepelu biomase, (B) ispranom lebdećem pepelu biomase i (C) hidrotermalno obrađenom lebdećem pepelu biomase.

**Tablica 42.** Termodinamički parametri za sorpciju bojila kongo crvene uzorcima lebdećeg pepela biomase

Uzorak	T, K	$\Delta G^\circ$ , kJ/mol	Rezultati regresije		
			$\Delta H^\circ$ , kJ/mol	$\Delta S^\circ$ , kJ/mol K	$R^2$
Nemodificirani lebdeći pepeo biomase	288	-38,53	39,40	0,27	0,9741
	298	-40,87			
	308	-43,95			
Isprani lebdeći pepeo	288	-35,25	19,52	0,19	0,9107
	298	-36,80			
	308	-39,06			
Hidrotermalno obrađeni lebdeći pepeo	288	-32,69	20,06	0,18	0,9434
	298	-34,24			
	308	-36,36			

Negativne vrijednosti slobodne Gibbsove energije ( $\Delta G^\circ$ ) za sva tri pepela upućuju na izvodljivost procesa sorpcije. Dobivene vrijednosti  $\Delta G^\circ$  smanjuju se s porastom temperature što pokazuje na spontanost procesa pri višim temperaturama [19, 22, 138]. Endotermna priroda potvrđena je i pozitivnim vrijednostima promjene entalpija ( $\Delta H^\circ = 39,40$  kJ/mol za nemodificirani pepeo,  $\Delta H^\circ = 19,52$  kJ/mol za isprani pepeo i  $\Delta H^\circ = 20,06$  kJ/mol za hidrotermalno obrađeni pepeo). Dobar afinitet bojila kongo crvene prema ispitanim sorbirajućim materijalima (sorbensima) pokazuje pozitivne vrijednosti promjene entropije ( $\Delta S^\circ$ ). Također su i drugi autori zabilježili endotermnu reakciju procesa sorpcije KC na otpadu od čaja [22], prahu narančine kore [138], korijenu rogoza [140], jujuba sjemenkama [154].

#### 4.11.5. Regeneracija pepela

Nakon završenih sorpcijskih pokusa provedena je regeneracija navedenih uzoraka lebdećeg pepela biomase spaljivanjem na tri različite temperature: 200 °C, 400 °C i 600 °C. Efikasnost regeneracije provedena je mjerenjem vrijednosti ukupnog organskog ugljika (TOC-a) prije i poslije termičke obrade, a dobiveni rezultati prikazani su u tablici 43.

**Tablica 43.** Vrijednosti ukupnog organskog ugljika (TOC-a)

T, °C	w (TOC), mas. %		
	Nemodificirani lebdeći pepeo + KC	Isprani lebdeći pepeo + KC	Hidrotermalno obrađeni lebdeći pepeo + KC
25	0,498	0,456	0,428
200	0,496	0,445	0,397
400	0,042	0,070	0,060
600	0,036	0,052	0,045
800	0,023	0,027	0,038

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da je moguće provesti regeneraciju pepela/kongo crvene za sve tri vrste pepela spaljivanjem pri temperaturi od 400 °C.

## 5. ZAKLJUČCI

Na temelju provedenih istraživanja zaključeno je sljedeće:

### *Karakterizacija pepela*

- Gubitak žarenjem određuje sadržaj preostalog neizgorenog ugljika u lebdećem pepelu što je ujedno i direktan pokazatelj učinkovitosti sustava izgaranja. Mala vrijednost rezultata određivanja gubitka žarenjem (7,3 %) ukazuje na dobro izgaranje biomase, dok visoka vrijednost sadržaja pepela u iznosu od 95,5 % potvrđuje da je pepeo uglavnom sastavljen od anorganskih tvari.
- Uspoređujući sadržaje elemenata u nemodificiranom pepelu i dvjema modifikacijama pepela, vidljivo je da postoji razlika u njihovom sastavu.
- Kemijski sastav glavnih i sporednih elemenata određen pomoću EDXRF analize pokazuje da je CaO glavna komponenta u sva tri pepela, zatim SiO<sub>2</sub>. Vrijednosti K<sub>2</sub>O, CaO, Na<sub>2</sub>O i SO<sub>3</sub> u ispranom i hidrotermalno obrađenom pepelu smanjile su se u odnosu na vrijednosti istih u nemodificiranom pepelu jer se radi o topljivim i lakotopljivim spojevima. Za razliku od navedenih spojeva sadržaj teško topljivih spojeva kao što su SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i TiO<sub>2</sub> u obje modifikacije pepela su porasli.
- Dobiveni rezultati potvrđeni su i SEM-EDS te FTIR analizom uzoraka lebdećeg pepela biomase.
- Kvalitativnom rendgenskom difrakcijskom analizom utvrđeno je da je u sva tri uzorka pepela glavna mineralna komponenta kalcit (CaCO<sub>3</sub>). U sva tri uzorka pepela identificirane su sporedne faze: portlandit (Ca(OH)<sub>2</sub>), kalijev alumosilikat (KAlSiO<sub>4</sub>), gips (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), periklas (MgO) i kalcijev silikat (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>). Sadržaj svih faza je stabilan, samo se sadržaj portlandita i gipsa smanjuje nakon modifikacije. Dodatno u nemodificiranom uzorku uočeno je nekoliko faza temeljenih na Ca; to su vapno (CaO), kao sporedna komponenta, i gismondin (Ca(AlSiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) te kalcij aluminijev oksid (CaO (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) u tragovima. U hidrotermalno obrađenom uzorku, s druge strane, formirale su se hidroksidne faze: brucit (Mg(OH)<sub>2</sub>), katoit (Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>) i tobermorit (Ca<sub>2,25</sub>(Si<sub>3</sub>O<sub>7,5</sub>·(OH)<sub>1,5</sub>)·H<sub>2</sub>O).
- U sva tri pepela utvrđeno je prisustvo slijedećih elemenata u tragovima: Li, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sb, Ba, Pb i Hg.

- Uspoređujući sadržaje elemenata u tragovima nemodificiranog lebdećeg pepela i njegovih modifikacija vidljivo je da postoji razlika u njihovom sastavu. Općenito, sadržaj elemenata u tragovima manji je u modificiranim uzorcima pepela (ispranom i hidrotermalno obrađenom lebdećem pepelu).
- Vrijednosti toksičnih elemenata Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg i Cr niže su od MDK vrijednosti propisanih Pravilnikom (NN 2008) te se u skladu s tim, pepeo može koristiti kao poboljšivač tla.
- Rezultati provedeni TGA analizom pepela sva tri uzorka potvrđuju manji gubitak mase kao posljedica isparavanja organskih tvari u temperaturnom području od oko 300-450 °C i drugi veći gubitak kao posljedica raspadanja kalcijevog karbonata u temperaturnom području od oko 450-950 °C. Dvije modifikacije pepela pokazuju i mali gubitak vlage zaostale u pepelu nakon modifikacije. TGA rezultati se podudaraju s rezultatima fizikalnih parametara (gubitak žarenjem, pepeo i sadržaj vlage).

### ***Sekvencijska ekstrakcijska procedura***

Za frakcioniranje elemenata u nemodificiranom lebdećem pepelu biomase korištena je modificirana standardizirana BCR sekvencijska ekstrakcijska analiza u tri koraka. Sekvencijska ekstrakcija lebdećeg pepela provedena je zbog proučavanja distribucije teških metala u različitim frakcijama, izmjenjivoj (lako topljivoj), reducibilnoj, oksidabilnoj, te rezidualnoj frakciji. Koncentracije teških metala As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb i Zn u svakoj od tih frakcija su niskih vrijednosti.

- Usporedbom dobivenih rezultata tri BCR frakcije može se zaključiti da je mobilnost svih ispitivanih elemenata u tragovima veća u BCR 2 i BCR 3 od mobilnosti elemenata u BCR 1 frakciji. Nadalje, utvrđeno je da se teški metali akumuliraju u rezidualnoj frakciji.
- U BCR 1 frakciji Cr pokazuje najveću koncentraciju koju slijedi Ni. U drugoj i trećoj frakciji najveću koncentraciju ima Zn dok u rezidualnoj Cu. Nadalje Cr i Ni su jako raspoređeni među svim frakcijama.
- Rezultati dobiveni u prvoj frakciji, tj. izmjenjivoj (lako topljivoj), primjenom BCR sekvencijalne ekstrakcijske analize, korišteni su za procjenu potencijalnog ekološkog rizika lebdećeg pepela.
- Dobiveni rezultati pokazuju da Ni i Cr imaju najveći pojedinačni kontaminacijski faktor kao i najviši potencijalni ekološki rizik. Vrijednost indeksa potencijalne toksičnosti iznosila je 0,323 što predstavlja slab ekološki rizik. Stoga se procjenjujući potencijalni

ekološki rizik teških metala koji se ispuštaju iz lebdećeg pepela biomase može zaključiti da ne dolazi do ispuštanja metala u izmjenjivom obliku te da se pepeo može koristiti kao gnojivo u poljoprivredi i kao jeftini sorbens.

### ***Izluživanje uzoraka pepela***

Testovi izluživanja provedeni su na nemodificiranom lebdećem pepelu, statičkim postupkom u destiliranoj vodi, octenoj kiselini (2,5 % tnoj) i nitratnoj kiselini (0,5 mol/L). Omjer kruto/tekuće je iznosio 1/10, a vrijeme kontakta 24 sata. U dobivenim eluatima izmjerena je pH-vrijednost, elektrovodljivost, sadržaj izluženih aniona i kationa te sadržaj metala.

- U sva tri eluata zabilježena je visoka pH-vrijednost: 12,75 u destiliranoj vodi, 11,27 u 2,5 %-tnoj octenoj kiselini, te 10,37 u nitratnoj kiselini. Visoka pH -vrijednost je posljedica otapanja baznih oksida (CaO, K<sub>2</sub>O, MgO, Na<sub>2</sub>O) koji daju lužnatu reakciju.
- Vrijednosti elektrovodljivosti eluata nakon izluživanja uzoraka pepela su također dosta visoke (10,7, 11,8 i 15,0 mS/cm) što je u korelaciji s izmjerenom koncentracijom izluženih aniona i kationa kao i koncentracijom hidroksid iona (pH-vrijednosti).
- Izmjerene vrijednosti aniona u destiliranoj vodi, 2,5 % tnoj otopini octene kiseline i 0,5 mol/L nitratnoj kiselini, pokazuju da sadržaj aniona Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> i PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> blago raste, dok su vrijednosti kationa u značajnom porastu promjenom ekstraktanta.
- Najviša vrijednost zabilježena je za kalij u destiliranoj vodi 23910 mg/kg, dok je u 2,5 %-tnoj octenoj kiselini najviše otopljeno kalcija (73980 ± 197 mg/kg) kao i u nitratnoj kiselini (89660 ± 116 mg/kg).
- Većina teških metala u eluatima prisutna je u vrlo niskim koncentracijama, što u postotcima iznosi manje od 1% svakog pojedinog elementa, a to ukazuje da su teško topljivi. Razlog tome može biti njihova mala količina u pepelu, njihova prisutnost u manje topljivoj fazi, činjenica da njihovo izluživanje ovisi o pH-vrijednosti i omjeru količine medija i pepela.
- Usporedbom izmjerenih vrijednosti s graničnim vrijednostima parametara eluata otpada iz *Pravilnika o načinima i uvjetima odlaganja otpada, kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada* (NN 114/2015) vidljivo je da svi izmjereni elementi propisani ovim pravilnikom u eluatima vode, octene i nitratne kiseline nakon ukupnog vremena izluživanja zadovoljavaju postavljene kriterije za odlaganje neopasnog otpada.
- U sva tri eluata koncentracije elemenata u tragovima osim kroma i barija, manje su od 1 mg/kg svakog pojedinog elementa, a to ukazuje da su teško topljivi. Razlog tome može

biti njihova mala količina u pepelu, njihova prisutnost u manje topljivoj fazi, činjenica da njihovo izluživanje ovisi o pH-vrijednosti i omjeru količine medija i pepela.

### **Sorpcijski pokusi**

Ispitana je i mogućnost primjene nemodificiranog i modificiranog pepela biomase kao potencijalnog sorbensa za uklanjanje toksičnog i karcinogenog diazo bojila (kongo crvene) iz vodene otopine. Istražio se utjecaj promjene početne koncentracije bojila, temperature i vremena na proces sorpcije. Šaržnim postupkom odredili su se ravnotežni, kinetički i termodinamički parametri ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  i  $\Delta G^\circ$ ) procesa sorpcije bojila kongo crvena na nemodificiranom i modificiranim uzorcima lebdećeg pepela biomase.

- Utvrđeno je da je ravnotežno vrijeme sorpcije 120 min.
- Rezultati pokazuju da se povećanjem početne koncentracije i temperature povećava kapacitet sorpcije uzoraka lebdećeg pepela. Najveći kapacitet sorpcije dobiven je nemodificiranim pepelom biomase, potom slijedi isprani lebdeći pepeo i hidrotermalno obrađeni lebdeći pepeo biomase.
- Kinetički eksperimentalni podaci sorpcije bojila kongo crvene (KC) na uzorcima lebdećeg pepela obrađeni su pomoću Lagergrenovog modela pseudo-prvog reda i Hoovog modela pseudo-drugog reda. Mehanizam procesa sorpcije određen je difuzijskim modelima. Rezultati kinetičkih istraživanja pokazali su da je sorpcija KC bojila na lebdeći pepeo biomase najbolje opisana pomoću kinetičkog modela pseudo-drugog reda. Analizom eksperimentalnih podataka s dva modela unutarčestične difuzije (Weber-Morrisov te Boydov model) utvrđeno je da procesom sorpcije uglavnom upravlja vanjski prijenos mase odnosno difuzija kroz film.
- Dobiveni eksperimentalni podaci sorpcije sustava lebdeći pepeo biomase/kongo crvena pri temperaturi 15, 25 i 35 °C obrađeni su s tri modela sorpcijskih izoterma: Langmuirova, Freundlichova i Dubinin-Radushkevichova.
- Na osnovi  $R^2$  vrijednosti, za nemodificirani lebdeći pepeo red najboljeg slaganja linearnih izoterma s eksperimentalnim podacima je: Langmuir > Freundlich > Dubinin-Radushkevich model. Maksimalni sorpcijski kapaciteti izračunati pomoću Langmuirovog modela za nemodificirani lebdeći pepeo biomase su 11,40 mg/g pri 15 °C, 13,68 mg/g pri 25 °C i 15,27 mg/g pri 35 °C.
- Za isprani lebdeći pepeo red najboljeg slaganja linearnih izoterma s eksperimentalnim podacima je Langmuir > Freundlich > Dubinin-Radushkevich model. Maksimalni

sorpcijski kapaciteti izračunati pomoću Langmuirovog modela za isprani lebdeći pepeo biomase su 9,3 mg/g pri 15 °C, 11,5 mg/g pri 25 °C i 11,0 mg/g pri 35 °C.

- Kod hidrotermalno obrađenog pepela, red najboljeg slaganja linearnih izoterma s eksperimentalnim podacima je Freundlichov > Dubinin-Radushkevichev > Langmuirov model. Maksimalni sorpcijski kapaciteti izračunati pomoću Langmuirovog modela za hidrotermalno obrađeni lebdeći pepeo biomase su 9,45mg/g pri 15 °C, 10,9 mg/g pri 25 °C i 10,6 mg/g pri 35 °C.
- Izračunati termodinamički parametri ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  i  $\Delta S^\circ$ ) pokazali su da je sorpcija KC na uzorcima lebdećeg pepela izvodljiva, spontana i endotermna. Eksperimentalni rezultati potvrdili su da lebdeći pepeo biomase ima potencijal da se koristi kao jeftini materijal u procesu uklanjanja bojila kongo crvene iz vodenih medija.



## 6. LITERATURA

- [1] S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, C. G. Vassileva, An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification, *Fuel*, **105** (2013) 40–76.
- [2] J. Száková, P. Ochevova, T. Hanzliček, I. Perna, P. Tlustoš, Variability of total and mobile element contents in ash derived from biomass combustion, *Chem. Pap.*, **67** (2013) 1376–1385.
- [3] R. M. Pitman, Wood ash use in forestry – a review of the environmental impacts, *Forestry*, **79** (2006) 563–588.
- [4] S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, C. G. Vassileva, An overview of the composition and application of biomass ash. Part 2. Potential utilisation, technological and ecological advantages and challenges, *Fuel*, **105** (2013) 19–39.
- [5] R. Rajamma, R. J. Ball, L. A. C. Tarelho, G. C. Allen, J. A. Labrincha, V. M. Ferreira, Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials, *J. Hazard. Mat.*, **72** (2009) 1049–1060.
- [6] R. Pöykiö, H. Nurmesniemi, O. Dahl, M. Mäkelä, Chemical fractionation method for characterization of biomass-based bottom and fly ash fractions from large-sized power plant of an integrated pulp and paper mill complex, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **24** (2014) 588–596.
- [7] J. Kalembkiewicz, E. Sitarz-Palczak, Efficiency of leaching tests in the context of the influence of the fly ash on the environment, *J. Ecol. Eng.*, **16** (2015) 67–80.
- [8] M. K. Tiwari, S. Bajpai, U. K. Dewangan, R. K. Tamrakar, Suitability of leaching test methods for fly ash and slag: A review, *J. Radiat. Res. Appl. Sci.*, **8** (2015) 523–537.
- [9] R. Pöykiö, M. Mäkelä, G. Watkins, H. Nurmesniemi K. Manskinen, O. Dahl, Heavy metals leaching in bottom ash and fly ash fractions from industrial-scale BFB-boiler for environmental risks assessment, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **26** (2016) 256–264.
- [10] L. Håkanson, An ecological risk index for aquatic pollution control, a sedimentological approach, *Water Res.*, **14** (1980) 975–1001.
- [11] B. G. Kutchko, A. G. Kim, Fly ash characterization by SEM-EDS, *Fuel*, **85** (2006) 2537–2544.

- [12] P. Janoš, H. Buchtová, M. Rýznarová, Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash, *Water Res.*, **37** (2003) 4938–4944.
- [13] P. Pengthamkeerati, T. Satapanajaru, N. Singchan, Sorption of reactive dye from aqueous solution on biomass fly ash, *J. Hazard. Mat.*, **153** (2008) 1149–1156.
- [14] R. Kaur, H. Kaur, Electrochemical Degradation of Congo Red from Aqueous Solution: Role of Graphite Anode as Electrode Material, *Portugaliae Electrochim Acta*, **34**(3) (2016) 185–196.
- [15] V. S. Mane, P. V. Vijay Babu, Kinetic and equilibrium studies on the removal of Congo red from aqueous solution using Eucalyptus wood (*Eucalyptus globulus*) saw dust, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **44** (2013) 81–88.
- [16] K. Gupta, Suhas, Application of Low-Cost Adsorbents for Dye Removal-A Review, *J. Environ. Manage.*, **90** (2009) 2313–2342.
- [17] P. Pengthamkeerati, T. Satapanajaru, N. Chatsatapattayakul, P. Chairattanamanokorn, N. Sananwai, Alkaline treatment of biomass fly ash for reactive dye removal from aqueous solution, *Desalination*, **261** (2010) 34–40.
- [18] R. Barbosa, N. Lapa, H. Lopes, A. Günther, D. Dias, B. Mendes, Biomass fly ashes as low-cost chemical agents for Pb removal from synthetic and industrial wastewaters, *J. Colloid Interf. Sci.*, **424** (2014) 27–36.
- [19] D. Pathania, A. Sharma, Z.M. Siddiqi, Removal of congo red dye from aqueous system using *Phoenix dactylifera* seed, *J. Mol. Liq.*, **219** (2016) 359–367.
- [20] K. S. Chou, J. C. Tsai, C.T. Lo, The adsorption of Congo red and vacuum pump oil by rice hull ash, *Bioresour. Technol.*, **78** (2001) 217–219.
- [21] M. Abbas, M. Trari, Kinetic, equilibrium and thermodynamic study on the removal of Congo Red from aqueous solutions by adsorption onto apricot stone, *Process Saf. Environ.*, **98** (2015) 424–436.
- [22] M. Foroughi-Dahr, H. Abolghasemi, M. Esmaili, A. Shojamoradi, H. Fatoorehchi, Adsorption Characteristics of Congo Red from Aqueous Solution onto Tea Waste, *Chem. Eng. Commun.*, **202** (2015) 181–193.
- [23] U. M. K. Nagpal, H. Rezaei, Equilibrium sorption studies for  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  metal ions on three different biomasses, *Curr. World Environ.*, **5** (2010) 243–251.
- [24] K. Rastogi, J. N. Sahu, B. C. Meikap, M. N. Biswas, Removal of methylene blue from

- wastewater using fly ash as an adsorbent by hydrocyclone, *J. Hazard. Mater.*, **158**(2–3) (2008) 531–540.
- [25] Narodne novine, Zakon o energiji, NN 120/12, 14/14, 95/15, 102/15.
- [26] A. Demirbas, Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **31** (2005) 171–192.
- [27] B. Labudović, Osnove primjene biomase, Zagreb: Energetika marketing d.o.o., 2012.
- [28] A. A. T. Masiá, B. J. P. Buhre, R. P. Gupta, T. F. Wall, Characterising ash of biomass and waste, *Fuel Process. Technol.*, **88** (2007) 1071–1081.
- [29] A. Saidur, E. Abdelaziz, A. Demirbas, M. Hossain, S. Mekhilef, A review on biomass as a fuel for boilers, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **15** (2010) 2262–2289.
- [30] Energija u Hrvatskoj 2015, [www.eihp.hr/wp-content/uploads/2016/12/Energija2015.pdf](http://www.eihp.hr/wp-content/uploads/2016/12/Energija2015.pdf) (preuzeto 02.07.2017).
- [31] T. Loibnegger, Smjernice za primjenu normi za goriva iz drvene biomase, [http://www.biomassstradecentre2.eu/scripts/download.php?file=/data/pdf\\_vsebine/literature/smjernice\\_WhS.pdf](http://www.biomassstradecentre2.eu/scripts/download.php?file=/data/pdf_vsebine/literature/smjernice_WhS.pdf) (preuzeto 02.07.2017).
- [32] A. Demirbas, Combustion characteristics of different biomass fuels, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **30** (2004) 219–230.
- [33] D. Lončar, G. Krajačić, M. Vujanović, Podrška developerima – primjeri najbolje prakse za kogeneraciju na drvenu biomasu. Centar za transfer tehnologije, CTT URL: [http://oie.mingorp.hr/UserDocsImages/BIOCHP\\_HR.pdf](http://oie.mingorp.hr/UserDocsImages/BIOCHP_HR.pdf), 2009.
- [34] Narodne novine, Strategija energetskeg razvoja Republike Hrvatske, (NN 130/09).
- [35] Hrvatski operator tržišne energije d.o.o (HROTE), <http://www.hrote.hr/ugovaranje>, (pristupljeno 28.06.2017.).
- [36] I. Obernberger, F. Biedermann, W. Widmann, R. Riedl, Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions, *Biomass Bioenergy*, **12** (1997) 211–224.
- [37] S. V. Vassilev, D. Baxter, L. Andersen, An overview of the chemical composition of biomass, *Fuel*, **85** (2016) 913–933.
- [38] L. Etiégni, A. G. Campbell, Physical and chemical characteristics of wood ash, *Bioresour. Technol.*, **37**(2) (1991) 173–178.

- [39] C. Lanzerstorfe, Chemical composition and physical properties of filter fly ashes from eight grate-fired biomass combustion plants, *J. Environ. Sci.*, **30** (2015) 191–197.
- [40] A. Radojević, B. Repić, D. Dakić, A. Erić, Analysis and testing of agricultural biomass ash and potential additives, *Cont. Agr. Engng.*, **36**(4) (2010) 357–365.
- [41] K. S. I. Obernberger, Possibilities of ash utilization from biomass combustion plants, in *Proceedings of the 17<sup>th</sup> European Biomass Conference and Exhibition*, (2009) 1–12.
- [42] M. Ingerslev, S. Skov, L. Sevel, L. B. Pedersen, Element budgets of forest biomass combustion and ash fertilisation-A Danish case-study, *Biomass Bioenergy*, **35** (2011) 2697–2704.
- [43] H. H. Pan, T. Eberhardt, Fly ash as a soil amendment, *Bioresources*, **6**(4) (2011) 3987–4004.
- [44] M. Salvo, S. Rizo, M. Cardilora, G. Novajra, F. Canonico, M. Bianchi, M. Feraris, Biomass ash as supplementary cementitious material (SCM), *Adv. Appl. Ceram.*, **114** (2015) S3–S10.
- [45] N. Ukrainczyk, N. Vrbos, A.E. Koenders, Reuse of Woody Biomass Ash Waste in Cementitious Materials, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, **30**(2) (2016) 137–148.
- [46] S. Chowdhury, M. Mishra, O. Suganya, The incorporation of wood waste ash as a partial cement replacement material for making structural grade concrete: An overview, *Ain Shams Engineering Journal*, **6**(2) (2015) 429–437.
- [47] Narodne novine, Zakon o održivom gospodarenju otpadom, (NN 94/13).
- [48] Narodne novine, Pravilnik o katalogu otpada, (NN90/15).
- [49] Narodne novine, Pravilnik o načinim i uvjetima odlaganja otpada, kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada, (NN 114/2015).
- [50] Narodne novine, Pravilnik o nusproizvodima i ukidanju statusa otpada, (NN117/14).
- [51] M. Berra, T. Mangialardi, A. E. Paolini, Reuse of woody biomass fly ash in cement-based materials, *Constr. Build. Mater.*, **76** (2015) 286–296.
- [52] F. Grau, H. Choo, J. W. Hu and J. Jung, Engineering Behavior and Characteristics of Wood Ash and Sugarcane Bagasse Ash, *Materials*, **8** (2015) 6962–6977.
- [53] G. C. H. Doudart de la Grée, M. V. A. Florea, A. Keulen, H. J. H. Brouwers, Contaminated biomass fly ashes – Characterization and treatment optimization for reuse as building materials, *Waste Manage*, **49** (2016) 96–109.

- [54] K. Umamaheswaran, Vidya S. Batra, Physico-chemical characterisation of Indian biomass ashes, *Fuel*, **87** (2008) 628–638.
- [55] L. Febrero, E. Granada, C. Pérez, Characterisation and comparison of biomass ashes with different thermal histories using TG-DSC, *J. Term. Anal. Calorim.*, **118**(2) (2014) 669–680.
- [56] H. Górecka, K. Chojnacka, H. Górecki, The application of ICP-MS and ICP-OES in determination of micronutrients in wood ashes used as soil conditioners, *Talanta*, **70** (2006) 950–956.
- [57] L. Li, C. Yu, J. Bai, Q. Wang, Heavy metal characterization of circulating fluidized bed derived biomass ash, *J. Hazard. Mater.*, **233** (2012) 41–47.
- [58] T. L. Eberhardt, H. Pan, Analysis of the fly ash from the processing of wood chips in a pilot-scale downdraft gasifier: Comparison of inorganic constituents determined by PIXE and ICP-AES, *Biomass Bioenergy*, **51** (2013) 163–168.
- [59] S. Wang, L. Baxter, F. Fonseca, Biomass fly ash in Concrete: SEM, EDX, and ESEM analysis, *Fuel*, **87** (2008) 372–379.
- [60] A. Kim, P. Hesbach, Comparison of fly ash Leaching methods, *Fuel*, **88** (2009) 926–937.
- [61] W. M. Gitari, O. O. Fatoba, L. F. Petrik, V. R. K. Vadapalli, Leaching characteristics of selected South African Fly ashes: Effect of pH on the release of major and trace species, *J. Environ. Sci. Heal. Part A.*, **44** (2009) 206–220.
- [62] A. Tessier, P. G. C. Campbell, M. Bisson, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem.*, **51** (1979) 844–850.
- [63] M. Horváth, V. Boková, G. Heltai, K. Flórián, I. Fekete, Study of application of BCR sequential extraction procedure for fractionation of heavy metal content of soils, sediments, and gravitation dusts, *Toxicol. Environ. Chem.*, **93**(3) (2010) 56–65.
- [64] G. Heltai, D. Remeteiová, M. Horváth, É. Széles, G. Halász, I. Fekete, K. Flórián, Various fractionation procedures in study of heavy metals mobility in the environment, *Ecol. Chem. Eng.*, **18**(1) (2011) 55–65.
- [65] A. V. Filgueiras, I. Lavillaa, C. Bendicho, Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples, *J. Environ. Monit.*, **4**(6) (2002) 823–857.
- [66] G. Rauret, J. F. Lopez-Sanchez, A. Sahuquillo, R. Rubio, C. Davidson, A. Ure,

- Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials, *J. Environ. Monit.*, **1** (1999) 57–6.
- [67] M. Kerolli-Mustafa, H. Fajković, S. Rončević, L. Ćurković, Assessment of metals risks from different depths of jarosite tailing waste of Trepča Zinc Industry, Kosovo based on BCR procedure, *J. Geochem. Explor.*, **148** (2015) 161–168.
- [68] S. Estifanos, Heavy metal pollution assessment by partial geochemical extraction technique, *Momona Ethiopian Journal of Science (MEJS)*, **5**(1) (2013) 71–88.
- [69] G. Rauret, J. F. López-Sánchez, A. Sahuquillo, E. Barahona, M. Lachica, A. M. Ure, C. M. Davidson, A. Gomez, D. Lück, J. Bacon, M. Yli-Halla, H. Muntau, P. Quevauviller, Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid, *J. Environ. Monit.*, **2**(3) (2000) 228–33.
- [70] A. M. Ure, P. Quevauviller, H. Muntah, B. Griepink, Speciation of heavy metals in soils and sediments, An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the European communities, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **51** (1-4) (1993) 135–151.
- [71] J. F. López-Sánchez, A. Sahuquillo, H. D. Fiedler, R. Rubio, G. Rauret, H. Muntau, P. Quevauviller, CRM 601, A stable material for its extractable content of heavy metals, *Analyst*, **123** (1998) 1675–1677.
- [72] U. Förstner, Traceability of sediment analysis, *Trends Anal. Chem.*, **23**(3) (2004) 217–236.
- [73] X. Min, X. Xie, L. Chai, Y. Liang, M. Li, Y. Ke, Environmental availability and ecological risk assessment of heavy metals in zinc leaching residue, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **23** (2013) 208–218.
- [74] D. S. Kosson, H. A. Van der Sloot, F. Sanchez, A. C. Garrabrants, An Integrated Framework for Evaluating Leaching in Waste Management and Utilization of Secondary Materials, *Environ. Eng. Sci.*, **19** (2002) 159–204.
- [75] Hrvatski zavod za norme, HRN EN 12457-4 Karakterizacija otpada-Izluživanje- Provjera izluživanja zrnatoga otpadnog materijala i muljeva - 4. dio: Jednostupanjski postupak kod omjera tekuće-čvrsto od 10 L kg<sup>-1</sup> za materijale s veličinom čestica

- manjom od 10 mm, 2005.
- [76] Hrvatski zavod za norme, HRN EN 14429 Karakterizacija otpada-Ispitivanje ponašanja pri izluživanju – Utjecaj pH-vrijednosti na izluživanje uz početni dodatak kiseline/lužine, 2015.
- [77] U.S. EPA, Toxicity characteristic leaching procedure (TCLP), Test Method 1311:1992, [www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/1311.pdf](http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/1311.pdf) (preuzeto 21.6.2017.).
- [78] U.S. EPA, Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP), Test Method 1312.1994, <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/1312.pdf> (preuzeto 21.06.2017.).
- [79] G. Qingjie, D. Jun, Calculating pollution indices by heavy metals in ecological geochemistry assessment and a case study in Parks of Beijing, *J. China Univ. Geosci.*, **3** (2008) 230–240.
- [80] S. Pervan, A. Antonović, M. Humar, A. Straže, Ž Gorišek, Kemizam promjene boje parene i kuhane orahovine, *Drvna industrija.*, **57** (2006) 127–133.
- [81] Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Zavod za organsku tehnologiju, Bojila i bojenje, ([https://tkojetko.irb.hr/documents/16691\\_2078.pdf](https://tkojetko.irb.hr/documents/16691_2078.pdf)), (preuzeto 30.06.2017).
- [82] I. Gudelj, J. Hrenović, T. Landeka Dragičević, F. Delaš, V. Šoljan, H. Gudelj, Azo boje, njihov utjecaj na okoliš i potencijal biotehnološke strategije za njihovu biorazgradnju i detoksifikaciju, *Arh. Hig. Rada Toksikol.*, **62** (2011) 91–101.
- [83] K. P. Shinde, P. R. Thorat, Biodecolorization of diazo direct dye congo red by *Fusarium* sp. TSF-01, *Rev Res.*, **2**(8) (2013) 1–7.
- [84] G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, *Bioresour. Technol.*, **97** (2006) 1061–1085.
- [85] D. Ljubas, L. Ćurković, S. Dobrović, Photocatalytic degradation of an azo dye by UV irradiation at 254 and 365 nm, *Transactions of FAMENA*, **34**(4) (2010) 19–28.
- [86] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents; a review, *J. Hazard. Mater.*, **177**(1-3) (2009) 70–80.
- [87] N. Nasuha, B. H. Hamee, Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto NaOH-modified rejected tea, *Chem. Eng. J.*, **166** (2011) 783–786.
- [88] S. Mondal, Methods of dye removal from dye house effluent-an overview, *Environ.*

- Eng. Sci.*, **25** (2008) 383–396.
- [89] M. Z. B. Mukhlis, M. M. R. Khan, A. R. Islam, A. N. M. S. Akanda, Removal of reactive dye from aqueous solution using coagulation-flocculation coupled with adsorption on papaya leaf, *J. Mech. Eng. Sci.*, **10** (2016) 1884–1894.
- [90] K. P. Gopinath, K. Muthukumar, M. Velan, Sonochemical degradation of Congo red: Optimization through response surface methodology, *Chem. Eng. J.*, **157** (2010) 427–433.
- [91] A. M. S. Solano, S. Garcia-Segura, C. A. Martínez-Huitle, E. Brillas, Degradation of acidic aqueous solutions of the diazo dye Congo Red by photo-assisted electrochemical processes based on Fenton's reaction chemistry, *Appl. Catal. B-Environ.*, **168-169** (2015) 168–171.
- [92] V. Marinović, D. Ljubas, L. Čurković, Effects of concentration and UV radiation wavelengths on photolytic and photocatalytic degradation of azo dyes aqueous solutions by sol-gel TiO<sub>2</sub> films, *The Holistic Approach to Environment*, **7** (2017) 3–14.
- [93] T. Puspasari, K.V. Peinemann, Application of thin film cellulose composite membrane for dye wastewater reuse, *J. Water Process Eng.*, **13** (2016) 176–182.
- [94] V. K. Gupta, Suhas, Application of Low-Cost Adsorbents for Dye Removal-A Review, *J. Environ. Manage.*, **90** (2009) 2313–2342.
- [95] M. Rožič, I. Senji, S. Miljanić, Methylene blue sorption characterisation onto orange and lemon peels, *The Holistic Approach to Environment*, **4(3)** (2014) 97–110.
- [96] F. Deniz, S. Karaman, Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by pine tree leaves, *Chem. Eng. J.*, **170(1)** (2011) 67–74.
- [97] M. Auta, B. H. Hameed, Modified mesoporous clay adsorbent for adsorption isotherm and kinetics of methylene blue, *Chem. Eng. J.*, **198-199** (2012) 219–227.
- [98] M. R. R. Kooh, L. B. L. Lim, L. H. Lim, M. K. Dahri, Separation of toxic rhodamine B from aqueous solution using an efficient low-cost material, *Azolla pinnata*, by adsorption method, *Environ. Monit. Assess*, **188(2)** (2016) 1–15.
- [99] S. Banerjee, G. C. Sharma, R. K. Gautam, M. C. Chattopadhyaya, S. N. Upadhyay, Y. C. Sharma, Removal of Malachite Green, a hazardous dye from aqueous solutions using *Avena sativa* (oat) hull as a potential adsorbent, *J. Mol. Liq.*, **2013** (2016) 162–172.
- [100] A. Tor, Y. Gengelglu, Removal of congo red from aqueous solution by adsorption



- onto acid activated red mud, *J. Hazard. Mater.*, **138** (2006) 409–415.
- [101] M. A. Zulfikar, H. Setiyanto, Rusnadi, L. Solakhudin, Rubber seeds (*Hevea brasiliensis*): an adsorbent for adsorption of congo red from aqueous solution, *Desalin. Water Treat.*, **56** (2015) 2976–2987.
- [102] S. Langergren, B. K. Svenska, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Veternskapsakad Handlingar*, **24**(4) (1989) 1–39.
- [103] Y. S. Ho, G. McKay, The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solutions by sphagnum moss peat, *Can. J. Chem. Eng.*, **76** (1998) 822–826.
- [104] K. Vasanth Kumar, V. Ramamurthi, S. Sivanesan, Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash, *J. Colloid. Interface. Sci.*, **284** (2005) 14–21.
- [105] W. J. Weber, J. C. Moris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, **89**(2) (1963) 31–60.
- [106] G. E. Boyd, A. W. Adamson, L. S. Myers Jr, The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. II. Kinetics, *J. Am. Chem. Soc.*, **69** (1947) 2836–2848.
- [107] Y. Önal, C. Akmil-Basar, C. Sarıci-Özdemir, Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon, *J. Hazard. Mater.*, **146** (2007) 194–203.
- [108] H. M. F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.*, **57** (1906) 385–471.
- [109] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, **38**(1) (1916) 2221–2295.
- [110] K. R. Hall, L. C. Eagleton, A. Acrivos, T. Vermeulen, Pore-and solid-diffusion kinetics in fixed-bed absorption under constant-pattern conditions, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **5** (1966) 212–223.
- [111] L. Yu, Y.M. Luo, The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon, *J. Environ. Chem. Eng.*, **2** (2014) 220–229.
- [112] X. Zhou, X. Zhou, The Unit Problem in the Thermodynamic Calculation of Adsorption Using the Langmuir Equation, *Chem. Eng. Comm.*, **201** (2014) 1459–1467.

- [113] H. N. Tran, S. J. You, H. P. Chao, Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study, *J. Environ. Chem. Eng.*, **4** (2016) 2671–2682.
- [114] Hrvatski zavod za norme, HRI CEN/TR 15310-2:2008 Karakterizacija otpada-Uzorkovanje otpadnih materijala - 2. dio: Upute za tehnike uzorkovanja (CEN/TR 15310-2:2006), 2008.
- [115] Hrvatski zavod za norme, HRI CEN/TR 15310-3:2008 Karakterizacija otpada-Uzorkovanje otpadnih materijala - 3. dio: Upute za poduzorkovanje na terenu (CEN/TR 15310-3:2006), 2008.
- [116] Hrvatski zavod za norme, HRI CEN/TR 15310-4:2008 Karakterizacija otpada-Uzorkovanje otpadnih materijala - 4. dio: Upute za postupke pakiranja, skladištenja, čuvanja, transporta i dostave uzoraka (CEN/TR 15310-4:2006), 2008.
- [117] Hrvatski zavod za norme, 4. HRN EN 15002:2007 Karakterizacija otpada-Priprema ispitnih dijelova iz laboratorijskog uzorka (EN 15002:2006), 2007.
- [118] Hrvatski zavod za norme, HRN EN 14346:2007 Karakterizacija otpada-Izračunavanje suhe tvari određivanjem suhog ostatka ili sadržaja vode (EN 14346:2006), 2007.
- [119] Hrvatski zavod za norme, HRN EN ISO 18122:2015 Čvrsta biogoriva-Određivanje udjela pepela (ISO 18122:2015; EN ISO 18122:2015), 2015.
- [120] American Society for Testing and Materials, ASTM D 7348-13: Standard Test Methods for Loss on Ignition (LOI) of Solid Combustion Residues.
- [121] Hrvatski zavod za norme, HRN EN ISO 16948:2015 Čvrsta biogoriva-Određivanja ukupnog udjela ugljika, vodika i dušika (ISO 16948:2015; EN ISO 16948:2015), 2015.
- [122] Hrvatski zavod za norme, HRN EN ISO 16994:2015 Čvrsta biogoriva-Utvrđivanje ukupnog udjela sumpora i klora (ISO 16994:2015; EN ISO 16994:2015.), 2015.
- [123] Hrvatski zavod za norme, HRN EN 13137:2005 Karakterizacija otpada-Određivanje ukupnoga organskog ugljika (TOC) u otpadu, muljevima i sedimentima (EN 13137:2005), 2005.
- [124] Hrvatski zavod za norme, HRN EN 15309:2008 Karakterizacija otpada i tla-Određivanje osnovnog sastava fluorescentnim X- zrakama (EN 15309:2007), 2008.
- [125] Hrvatski zavod za norme, HRN EN 13656:2008 Karakterizacija otpada-Mikrovalna razgradnja potpomognuta fluoridnom kiselinom (HF), nitratnom kiselinom (HNO<sub>3</sub>) i

- kloridnom kiselinom (HCl) za naknadno određivanje topljivih elemenata (EN 13657:2002), 2008.
- [126] Hrvatski zavod za norme, HRN EN ISO 17294-1:2008 Kakvoća vode-Primjena masene spektrometrije s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS) za određivanje elemenata-1. dio: Opće smjernice i osnovna načela (ISO 17294-1:2004; EN ISO 17294-1:2006), 2008.
- [127] Hrvatski zavod za norme, HRN EN ISO 17294-2: 2008 Kakvoća vode-Primjena masene spektrometrije s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS) za određivanje elemenata-2. dio: Određivanje 62 elementa (ISO 17294-2:2003; EN ISO 17294-2:2004), 2008.
- [128] International Organization for Standardization, ISO 17378-2 :2014 Water quality- Determination of arsenic and antimony Part 2: Method using hydride generation atomic absorption spectrometry (HG- AAS), 2014.
- [129] Hrvatski zavod za norme, HRN ISO 10523:2012 Kakvoća vode-Određivanje pH vrijednosti (ISO 10523:2008; EN ISO 10523:2012), 2012.
- [130] Hrvatski zavod za norme, HRN EN 27888:2008 Kakvoća vode-Određivanje električne vodljivosti (ISO 7888:1985; EN 27888:1993), 2008.
- [131] Hrvatski zavod za norme, HRN EN ISO 1034-1:2009 Kakvoća vode-Određivanje otopljenih aniona ionskom tekućinskom kromatografijom-1. dio: Određivanje bromida, klorida, fluorida, nitrata, nitrita, fosfata i sulfata (ISO 10304-1:2007; EN ISO 10304-1:2009), 2009.
- [132] Hrvatski zavod za norme, HRN EN ISO 14911:2001 Određivanje otopljenih natrija, amonija, kalija, kalcija i magnezija ionskom kromatografijom (ISO 14911:1998; EN ISO 14911:1999), 2001.
- [133] Narodne novine, Pravilnik o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi, (NN 38/2008).
- [134] T. Koukkanen, R. Poykio, H Nurmesniemi, J. Ramo, Sequential leaching of heavy metals and sulfur in bottom ash and fly ash from the co-combustion of wood and peat at a municipal district heating plant, *J. Chem. Spec. Bioavailab.*, **18** (2006) 131–142.
- [135] B. M. Steenari, O. Lindqvisto, Fly ash characteristics in co-combustion of wood with coal, oil or peat, *Fuel*, **7** (1999) 479–488.
- [136] P. Van Herck, C. Vandecastelli, Evaluation of the use of a sequential extraction procedure for the characterization and treatment of metal containing solid waste, *J.*

- Waste Management*, **218** (2001) 685–694.
- [137] A. Maresca, T. Astrup, Leaching from biomass combustion ash, in *Fifth International Symposium on Energy from Biomass and Waste San Servolo*, Venice, Italy, (2014) 17–20.
- [138] V. S. Munagapati, D. S. Kim, Adsorption of anionic azo dye Congo Red from aqueous solution by Cationic Modified Orange Peel Powder, *J. Mol. Liq.*, **220** (2016) 540–548.
- [139] M. Toor, B. Jin, Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye, *Chem. Eng. J.*, **187** (2012) 79–88.
- [140] Z. Hu, H. Chen, F. Ji, S. Yuan, Removal of Congo Red from aqueous solution by cattail root, *J. Hazard. Mater.*, **173** (2010) 292–297.
- [141] S. D. T. K. Sen, Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design, *Water Res.*, **46** (2012) 1933–1946.
- [142] M. Hadi, M. R. Samarghandi, Equilibrium two-parameter isotherms of acid dyes sorption by activated carbons: Study of residual errors, *Chem. Eng. J.*, **160** (2010) 408–416.
- [143] I. D. Mall, V.C. Srivastava, N. K. Agarwal, I. M. Mishra, Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: Kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Chemosphere*, **61** (2005) 492–501.
- [144] T. Feng, F. Zhang, J. Wang, L. Wang, Application of Chitosan-Coated Quartz Sand for Congo Red Adsorption from Aqueous Solution, *Journal of Applied Polymer Science*, **125** (2012) 1766–1772.
- [145] C. Namasivayam, D. J. S. E. Arasi, Removal of congo red from wastewater by adsorption onto waste red mud, *Chemosphere*, **34** (1997) 401–417.
- [146] P. Senthil-Kumar, S. Ramalingam, C. Senthamarai, M. Niranjanna, P. Vijayalakshmi, S. Sivanesan, Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions, *Desalination*, **261** (2010) 52–60.
- [147] C. Namasivayam, D. Kavitha, Removal of congo red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste, *Dyes Pigment.*, **54** (2002) 47–58.

- 
- [148] V. Vimonses, S. Lei, B. Jin, C. W. K. Chow, C. Saint, Adsorption of congo red by three Australian kaolins, *Appl. Clay Sci.*, **43** (2009) 465–472.
- [149] I. D. Mall, V. C. Srivastava, N. K. Agarwal, I. M. Mishra, Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: Kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Chemosphere*, **61** (2005) 492–501.
- [150] A. K. Patil, V. S. Shrivastava, *Alternanthera bettzichiana* plant powder as low cost adsorbent for removal of Congo red from aqueous solution, *Int. J. Chem. Tech. Res.*, **2** (2010) 842–850.
- [151] K. G. Bhattacharyya, A. Sharma, *Azadirachta indica* leaf powder as an effective biosorbent for dyes: a case study with aqueous Congo red solutions, *J. Environ. Manag.*, **71** (2004) 217–229.
- [152] Z. Zhang, L. Moghaddam, I. M. O'Hara, W. O. S. Doherty, Congo red adsorption by ballmilled sugarcane bagasse, *Chem. Eng. J.*, **178** (2011) 122–128.
- [153] S. Dawood, T. K. Sen, Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design, *Water Res.*, **46** (2012) 1933–1946.
- [154] M. C. Somasekhara Reddy, L. Sivaramkrishna, A. Varada Reddy, The use of an agricultural waste material, Jujuba seeds for the removal of anionic dye (Congo red) from aqueous medium, *J. Hazard. Mater.*, **203-204** (2012) 118–127.

## 7. DODACI

### 7.1. POPIS SLIKA

<b>Slika 1.</b>	Udjeli oblika energije u neposrednoj potrošnji u RH [30].....	6
<b>Slika 2.</b>	Glavne opcije pretvorbe biomase za sekundarne energente [29].....	8
<b>Slika 3.</b>	Raspodjela veličine čestica u uzorcima lebdećeg pepela iz kestena (WBFA1), topole (WBFA2) i tretiranog drveta (WBFA3) [51].....	22
<b>Slika 4.</b>	Difraktogram lebdećeg pepela biomase [5] .....	25
<b>Slika 5.</b>	Difraktogram pepela drvenih peleti pri različitim temperaturama: (a) lebdeći pepeo LTA - temperatura spaljivanja 550 °C i (b) lebdeći pepeo HTA - temperatura spaljivanja 1000 °C [55] .....	26
<b>Slika 6.</b>	Difraktogram pepela ljuski indijskog oraha (m-periklas, c-kalcijev silikat, s-silicijev oksid, k-kalijev sulfat, a-aluminijev sulfat, l-silvit, n-natrij fosfat) [54]..	27
<b>Slika 7.</b>	Prikaz čestica lebdećih pepela dobiven pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM): (a) lebdeći pepeo drveća, (b) lebdeći pepeo šećerne trske, (c) lebdeći pepeo ugljena, klasa C [52].....	29
<b>Slika 8.</b>	SEM-EDX snimka lebdećeg pepela biomase [5].....	30
<b>Slika 9.</b>	TG/DTA analiza lebdećeg pepela iz ostataka šumske biomase (F1) i pepela iz kogeneracijskog postrojenja za preradu celuloze i papira (F2)[5].....	31
<b>Slika 10.</b>	Kromoforne skupine [81].....	42
<b>Slika 11.</b>	Strukturna formula bojila kongo crvena .....	44
<b>Slika 12.</b>	Grafički prikaz linearnog oblika Freundlichove jednadžbe.....	53
<b>Slika 13.</b>	Grafički prikaz linearnog oblika Langmuirove jednadžbe .....	54
<b>Slika 14.</b>	Bojilo kongo crvena.....	59
<b>Slika 15.</b>	TOC analizator TOC-VCSH i jedinica za krute uzorke SSM-5000A .....	61
<b>Slika 16.</b>	EDXRF spektrometar, EDX-800 HS .....	63
<b>Slika 17.</b>	Uređaj za mikrovalnu digestiju.....	64
<b>Slika 18.</b>	ICP-MS za određivanje sadržaja elemenata u tragovima .....	65
<b>Slika 19.</b>	Pretražni elektronski mikroskop uz detektor energetske disperzivni spektrometar (SEM/EDS) .....	66
<b>Slika 20.</b>	Lebdeći pepeo biomase: (A) nemodificirani lebdeći pepeo biomase – uzorak 1, (B) isprani pepeo biomase – uzorak 2 i (C) hidrotermalno obrađeni pepeo biomase – uzorak 3 .....	85

<b>Slika 21.</b>	Grafički prikaz raspodjele veličine čestica neobrađenog lebdećeg pepela biomase (kumulativna distribucija) .....	88
<b>Slika 22.</b>	Grafički prikaz glavnih i sporednih elemenata u uzorcima lebdećeg pepela biomase.....	91
<b>Slika 23.</b>	Difraktogram uzorka nemodificiranog lebdećeg pepela biomase (uzorak 1).....	96
<b>Slika 24.</b>	Difraktogram uzorka ispranog lebdećeg pepela biomase (uzorak 2).....	96
<b>Slika 25.</b>	Difraktogram hidrotermalno obrađenog lebdećeg pepela biomase (uzorak 3).....	97
<b>Slika 26.</b>	Difraktogram sva tri uzorka pepela (nemodificirani – uzorak 1, isprani – uzorak 2 i hidrotermalno obrađeni – uzorak 3).....	98
<b>Slika 27.</b>	SEM snimke uzoraka (A) nemodificiranog lebdećeg pepela biomase, (B) hidrotermalno obrađenog pepela (C) i (D) ispranog pepela.....	99
<b>Slika 28.</b>	SEM slika bojila kongo crvena pri različitom povećanju.....	100
<b>Slika 29.</b>	SEM snimke uzoraka (A) nemodificiranog lebdećeg pepela biomase + bojilo KC (B) hidrotermalno obrađenog + bojilo KC i (C) ispranog pepela + bojilo KC.....	100
<b>Slika 30.</b>	EDX polukvantitativna analiza odabranih čestica: (A) nemodificiranog lebdećeg pepela, (B) ispranog i (C) hidrotermalno obrađenog lebdećeg pepela.....	101
<b>Slika 31.</b>	FTIR spektri: (A) nemodificiranog lebdećeg pepela – uzorak 1, (B) ispranog lebdećeg pepela – uzorak 2 i (C) hidrotermalno obrađenog pepela – uzorak 3...	102
<b>Slika 32.</b>	FTIR spektar bojila kongo crvena.....	103
<b>Slika 33.</b>	FTIR spektri uzoraka lebdećeg pepela nakon sorpcije bojila KC: (A) lebdećeg pepela biomase – uzorak 1, (B) ispranog pepela – uzorak 2 i (C) hidrotermalno obrađenog pepela – uzorak 3 .....	103
<b>Slika 34.</b>	TGA termogram nemodificiranog lebdećeg pepela biomase – uzorak 1 .....	105
<b>Slika 35.</b>	TGA termogram ispranog lebdećeg pepela biomase – uzorak 2 .....	105
<b>Slika 36.</b>	TGA termogram hidrotermalno obrađenog lebdećeg pepela biomase – uzorak 3 ....	106
<b>Slika 37.</b>	Usporedba koncentracije teških metala u pojedinim frakcijama i rezidualnoj u nemodificiranom lebdećem pepelu .....	108
<b>Slika 38.</b>	Kinetika sorpcije bojila kongo crvene na nemodificiranom lebdećem pepelu za tri različite početne koncentracije bojila KC. Uvjeti: $m$ (pepela) = 200 mg, $V$ (KC) = 50 mL, brzina miješanja = 300 okr/min, $T = 25^\circ \text{C}$ .....	116
<b>Slika 39.</b>	Utjecaj vremena kontakta na učinkovitosti uklanjanja ( $E$ , %) bojila kongo crvene pomoću nemodificiranog lebdećeg pepela biomase. Uvjeti: $m$ (pepela) = 200 mg, $V$ (KC) = 50 mL, vrijeme miješanja = 300 okr/min, $T = 25^\circ \text{C}$ .....	117

- Slika 40.** Učinak početne koncentracije bojila i temperature na količinu sorpcije ( $q_e$ , mg/g) i učinkovitosti uklanjanja ( $E$ , %) bojila kongo crvene pomoću nemodificiranog lebdećeg pepela biomase. Uvjeti:  $m$  (pela biomase) = 200 mg,  $V$  (KC) = 50 mL,  $t = 120$  min)..... 118
- Slika 41.** Kinetika sorpcije pseudo – prvog reda kongo crvene na nemodificiranom lebdećem pepelu biomase ..... 119
- Slika 42.** Kinetika sorpcije pseudo – drugog reda kongo crvene na nemodificiranom lebdećem pepelu biomase ..... 120
- Slika 43.** Model unutarčestične difuzije bojila kongo crvene na nemodificiranom lebdećem pepelu biomase pri 25 °C..... 122
- Slika 44.** Grafički prikaz ovisnosti  $Bt$  o  $t$  za sorpciju kongo crvene na nemodificiranom lebdećem pepelu biomase za tri različite koncentracije..... 124
- Slika 45.** Sorpcijske izoterme bojila kongo crvene na uzorcima pepela: (A) nemodificirani lebdeći pepeo – uzorak 1, (B) isprani lebdeći pepeo –uzorak 2 i (C) hidrotermalno obrađeni lebdeći pepeo biomase uzorak 3, pri različitim temperaturama..... 126
- Slika 46.** Grafički prikaz Freundlichovih izoterma za sorpciju kongo crvene na: (A) nemodificiranom lebdećem pepelu biomase, (B) ispranom lebdećem pepelu i (C) hidrotermalno obrađenom lebdećem pepelu biomase, pri različitim temp..... 128
- Slika 47.** Grafički prikaz Langmuirove izoterme za sorpciju kongo crvene na: (A) nemodificiranom lebdećem pepelu biomase, (B) ispranom lebdećem pepelu biomase i (C) hidrotermalno obrađenom lebdećem pepelu biomase pri različitim temp..... 130
- Slika 48.** Grafički prikaz separacijskog faktora ( $R_L$ ), za sorpciju bojila KC na: (A) nemodificiranom lebdećem pepelu biomase, (B) ispranom lebdećem pepelu biomase i (C) hidrotermalno obrađenom lebdećem pepelu biomase pri različitim temp. .... 132
- Slika 49.** Grafički prikaz Dubinin-Radushkevicheve izoterme za adsorpciju kongo crvene na: (A) nemodificiranom pepelu biomase, (B) ispranom lebdećem pepelu biomase i (C) hidrotermalno obrađenom lebdećem pepelu biomase. .... 134
- Slika 50.** Grafički prikaz ovisnosti  $\ln K^\circ$  o  $1/T$  za određivanje termodinamičkih parametara sorpcije KC na: (A) nemodificiranom pepelu biomase, (B) ispranom lebdećem pepelu biomase i (C) hidrotermalno obrađenom lebdećem pepelu biomase. .... 139



## 7.2. POPIS TABLICA

<b>Tablica 1.</b>	Fizikalna, kemijska i ogrijevna svojstva biomase i ugljena [32] .....	7
<b>Tablica 2.</b>	Povlašteni proizvođači s kojima je HROTE sklopio ugovor o otkupu električne energije, a čija su postrojenja u sustavu poticanja (stanje na dan 27.06.2017.) [35] .....	11
<b>Tablica 3.</b>	Dopuštene vrijednosti koncentracija teških metala i bora u pepelu nastalom sagorijevanjem biomase, koji se koristi kao poboljšivač tla u šumama i poljoprivredi. Koncentracija pojedinih elemenata iskazana je u mg/kg suhe tvari [39]. .....	16
<b>Tablica 4.</b>	Usporedni prikaz graničnih vrijednosti parametara eluata otpada (s. t.: suha tvar) [49] .....	20
<b>Tablica 5.</b>	Kemijski sastav drvenog pepela različitih vrsta drveća, sadržaj oksida je iskazan u masenim udjelima [37] .....	24
<b>Tablica 6.</b>	Shema frakcioniranja elemenata pomoću modificirane standardizirane BCR sekvencijske ekstrakcijske analize u tri koraka [9, 67] .....	34
<b>Tablica 7.</b>	Usporedba testova izluživanja [8] .....	38
<b>Tablica 8.</b>	Faktori toksični koje je predložio Håkanson [10] .....	41
<b>Tablica 9.</b>	Metode uklanjanja bojila iz otpadnih voda [84] .....	45
<b>Tablica 10.</b>	Ispitni uzorci lebdećeg pepela biomase i postupci modifikacije .....	57
<b>Tablica 11.</b>	Podaci kontrole kvalitete mikrovalne razgradnje upotrebom certificiranog referentnog materijala BCR-146R <i>sewage sludge from industrial origin</i> .....	72
<b>Tablica 12.</b>	Radni uvjeti XRD analize .....	73
<b>Tablica 13.</b>	Radni uvjeti SEM-EDX .....	74
<b>Tablica 14.</b>	Podaci kontrole kvalitete sekvencijske ekstrakcije upotrebom certificiranog referentnog materijala BCR – 701 <i>lake sediment</i> .....	77
<b>Tablica 15.</b>	Uvjeti testova izluživanja [7]. .....	78
<b>Tablica 16.</b>	Kromatografski uvjeti za određivanje aniona i kationa .....	79
<b>Tablica 17.</b>	Podaci kontrole kvalitete sekvencijske ekstrakcije upotrebom certificiranog referentnog materijala SRM 1643e <i>Trace elements in Water</i> .....	80
<b>Tablica 18.</b>	Odnos između indeksa potencijalne toksičnosti ( $R$ ), indeksa potencijalno ekološkog rizika ( $Efi$ ) i faktora zagađenja [67, 73] .....	81
<b>Tablica 19.</b>	Fizikalna svojstva uzoraka lebdećeg pepela biomase iskazani u masenim udjelima .....	86

<b>Tablica 20.</b>	Raspodjela uzoraka po frakcijama, izraženo u udjelima .....	87
<b>Tablica 21.</b>	Rezultati određivanja elementarnog sastava i TOC-a .....	88
<b>Tablica 22.</b>	Glavni i sporedni elementi u uzorcima lebdećeg pepela biomase iskazani u masenim udjelima .....	90
<b>Tablica 23.</b>	Elementi u tragovima u uzorcima lebdećeg pepela biomase iskazani u mg/kg. 92	
<b>Tablica 24.</b>	Minerali (kristalne faze) utvrđeni u uzorcima lebdećeg pepela biomase te odgovarajuće kemijske formule .....	95
<b>Tablica 25.</b>	Sadržaj metala u pojedinim frakcijama za nemodificirani lebdeći pepeo biomase iskazani u mg/kg .....	107
<b>Tablica 26.</b>	Redoslijed mobilnosti teških metala u nemodificiranom lebdećem pepelu biomase.....	109
<b>Tablica 27.</b>	Izmjerene pH-vrijednost u eluatu nemodificiranog lebdećeg pepela s različitim ekstraktantima .....	110
<b>Tablica 28.</b>	Elektrovodljivost u eluatu nemodificiranog lebdećeg pepela s različitim ekstraktantima nakon 24 h eluiranja.....	110
<b>Tablica 29.</b>	Rezultati analize topljivih aniona i kationa u eluatu iskazani u mg/kg .....	111
<b>Tablica 30.</b>	Sadržaj elemenata u tragovima u eluatima iskazani u mg/kg .....	113
<b>Tablica 31.</b>	Vrijednosti potencijalnog ekološkog rizika teških metala za nemodificirani lebdeći pepeo biomase .....	114
<b>Tablica 32.</b>	Izračunate vrijednosti parametara $\gamma_t$ , $q_t$ , i $E$ obzirom na početnu koncentraciju bojila kongo crvene i vrijeme sorpcije na nemodificiranom pepelu biomase. Uvjeti: $m$ (pepela) = 200 mg, $V$ (otopine KC) = 50 ml, $T = 25^\circ \text{C}$ .....	116
<b>Tablica 33.</b>	Značajke primijenjenih kinetičkih modela .....	119
<b>Tablica 34.</b>	Kinetički parametri sorpcijskog sustava nemodificirani lebdeći pepeo/kongo crvena .....	120
<b>Tablica 35.</b>	Konstante i korelacijski koeficijenti za model unutarčestične difuzije za sorpciju bojila kongo crvena na nemodificiranom lebdećem pepelu biomase .....	123
<b>Tablica 36.</b>	Freundlichova, Langmuirova i Dubinin-Radushkevicheva izoterma i njihovi linearni oblici.....	127
<b>Tablica 37.</b>	Vrijednosti parametra Freundlichovhe izoterme za sva tri uzorka lebdećeg pepela biomase pri tri temperature (15 °C, 25 °C i 35 °C) .....	129
<b>Tablica 38.</b>	Vrijednosti parametra Langmuirove izoterme za sva tri uzorka lebdećeg pepela biomase pri tri temperature (15 °C, 25 °C i 35 °C).....	131

<b>Tablica 39.</b>	Vrijednosti separacijskog faktora $R_L$ za sva tri uzorka lebdećeg pepela biomase pri tri temperature (15 °C, 25 °C i 35 °C) .....	133
<b>Tablica 40.</b>	Vrijednosti parametra Dubinin-Radushkevicheve izoterme za sva tri uzorka lebdećeg pepela biomase pri tri temperature (15 °C, 25 °C i 35 °C) .....	135
<b>Tablica 41.</b>	Usporedba kapaciteta sorpcije ( $q_m$ , mg KC/g sorbensa) nekonvencionalnih sorbensa u procesu uklanjanja bojila kongo crvene, kapaciteti sorpcije određeni su prema Langmuirskoj izotermi. ....	137
<b>Tablica 42.</b>	Termodinamički parametri za sorpciju bojila kongo crvene uzorcima lebdećeg pepela biomase .....	140
<b>Tablica 43.</b>	Vrijednosti ukupnog organskog ugljika (TOC-a) .....	141

### 7.3. POPIS KRATICA I SIMBOLA

#### Kratice

<b>ATR</b>	Totalna unutarnja refleksija (engl. <i>Attenuated total reflectance</i> )
<b>BCR</b>	(engl. <i>Community Bureau of Reference</i> )
<b>CEN</b>	Europska komisija za standardizaciju (engl. <i>European Committee for Standardization</i> )
<b>C.I.</b>	<i>Colour Indeks</i>
<b>CRM</b>	Certificirani referentni materijal
<b>DSC</b>	Diferencijalna pretražna kalorimetrija
<b>DTA</b>	Diferencijalna termička analiza
<b>EDXRF</b>	Energijska disperzivna spektrometrija fluorescencije pobuđivanjem rendgenskim zrakama
<b>FTIR</b>	Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala
<b>ICP-AES</b>	Optička emisijska atomska spektrometrija s pobudom u plazmi
<b>ICP-MS</b>	Spektrometrija masa s ionizacijom u plazmi
<b>ICP-OES</b>	Optička emisijska spektrometrija s pobudom u plazmi
<b>IR</b>	Infracrvena spektrometrija
<b>KC</b>	Kongo crvena
<b>LOI</b>	Gubitak žarenjem (engl. <i>Loss-on-ignition</i> )
<b>L/S</b>	Omjer tekuće/kruto

<b>MDK</b>	Maksimalno dozvoljena koncentracija
<b>NAA</b>	Neutronska aktivacijska analiza
<b>ND</b>	nije detektirano
<b>PERI</b>	Indeks potencijalnog ekološkog rizika (engl. <i>Potential Ecological Risk Index</i> )
<b>SEM</b>	Skenirajući elektronski mikroskop
<b>SEM-EDX</b>	Pretražna elektronska mikroskopija uz energijski disperzivni detektor
<b>TCLP</b>	Procedura izluživanja elemenata toksičnih karakteristika (engl. <i>Toxicity characteristic leaching procedure</i> )
<b>TEM</b>	Transmisijska elektronska mikroskopija
<b>TG</b>	Termogravimetrijska analiza
<b>U.S. EPA</b>	Sjedinjeno američka agencija za zaštitu okoliša (engl. <i>United States Environmental Protection Agency</i> )
<b>XRD</b>	Rendgenska difrakcijska analiza
<b>XRF</b>	Spektrometrija fluorescencije pobuđivanjem rendgenskim zrakama

### Simboli

$C_D$	stupanj kontaminacije
$C_f^i$	kontaminacijski faktor
$C_{uzorka}^i$	izmjerena vrijednost elementa u uzorku
$C_{referentna}^i$	referentni parameter
$E$	srednja energija adsorpcije (kJ/mol)
$E_f^i$	Potencijalni indeks ekološkog rizika
$K_f$	Freundlichova konstanta (kapacitet adsorpcije) $(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$
$K_L$	Langmuirova konstanta (L/mg)
$k_1$	konstanta brzine reakcije prvog reda (1/min)
$k_2$	konstanta brzine reakcije drugog reda (g/(mg min))
$k_p$	konstanta unutarčestične difuzije (g/(mg min <sup>1/2</sup> ))
$M$	molarna masa (g/mol)
$m$	masa (g)
$n$	Freundlichova konstanta (intenzitet adsorpcije)
$R$	plinska konstanta (3.314 J/molK)
$R^2$	koeficijent determinacije

---

<b><i>RI</i></b>	Indeks potencijalne toksičnosti
<b><i>R<sub>L</sub></i></b>	bezdimenzijski parametar Langmuirove izoterme
<b><i>T</i></b>	temperatura (°C)
<b><i>T</i></b>	vrijeme (min)
<b><i>t<sub>e</sub></i></b>	ravnotežno vrijeme (min)
<b><i>T<sub>f</sub><sup>i</sup></i></b>	faktor toksičnosti za pojedini element
<b><i>U</i></b>	mjerna nesigurnost
<b><i>V</i></b>	volumen
<b><i>ΔG°</i></b>	promjena molarne standardne slobodne Gibbsove energije (J/mol)
<b><i>ΔH°</i></b>	promjena molarne standardne entalpije (J/mol)
<b><i>ΔS°</i></b>	promjena molarne standardne entropije (J/molK)
<b><i>β</i></b>	konstanta energije sorpcije (mol <sup>2</sup> /kJ)
<b><i>λ</i></b>	valna zraka, nm
<b><i>σ</i></b>	standardno odstupanje
<b><i>γ<sub>e</sub></i></b>	ravnotežna masena koncentracija otopljene tvari u otopini (mg/L)
<b><i>q<sub>e</sub></i></b>	ravnotežna masa sorbiranih molekula po jedinici mase sorbensa (mg/g)
<b><i>q<sub>m</sub></i></b>	maksimalni kapacitet adsorpcije (mg/g)
<b><i>ε</i></b>	Polanyjev potencijal
<b><i>q<sub>t</sub></i></b>	ravnotežna masa sorbiranih molekula po jedinici mase sorbensa u vremenu (mg/g)
<b><i>γ<sub>0</sub></i></b>	početna masena koncentracija kongo crvene (mg/L)
<b><i>γ<sub>t</sub></i></b>	ravnotežna masena koncentracija kongo crvene u vremenu <i>t</i> (mg/L)
<b><i>q<sub>exp</sub></i></b>	eksperimentalno određena ravnotežna masa adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa (mg/g)

## 7.4. ŽIVOTOPIS

Mirela Jukić [REDACTED] je završila osnovnu i srednju školu. Diplomirala je 1998. godine na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu, Sveučilišta u Zagrebu, smjer kemija. Diplomski rad „Živini (II) spojevi s pikolinskom kiselinom i 2-merkaptio-1-metil-imidzolum“ izradila je na Zavodu za opću i anorgansku kemiju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu.

Od 2000.–2005. godine radila je u tvornici papira Zagreb, obavljajući poslove tehnologa, a potom voditelja proizvodnje papira. Od 2006. godine zaposlena je u Zavodu za javno zdravstvo „dr. Andrija Štampar“, kao stručni suradnik, a od 2009. godine voditelj Laboratorija za tlo i otpad.

### Popis radova:

#### Izvorni znanstveni i pregledni radovi u CC časopisima:

1. **M. Jukić**, L. Ćurković, J. Šabarić; M. Kerolli-Mustafa, Fractionation of Heavy Metals in Fly Ash from Wood Biomass Using the BCR Sequential Extraction Procedure, *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, **99** (2017) 524–529.
2. L. Ćurković, **M. Jukić**, Z. Šokčevića, M. Majić Renjo, Woody biomass fly ash as a low-cost sorbent for the removal of ionic dye from aqueous solution: Isotherm, kinetic modelling and thermodynamics, *Desalination and Water Treatment*, **89** (2017) 171–180.
3. B. Skoko, G. Marović, D. Babić, M. Šošarić, **M. Jukić**, Plant uptake of <sup>238</sup>U, <sup>235</sup>U, <sup>232</sup>Th, <sup>226</sup>Ra, <sup>210</sup>Pb and <sup>40</sup>K from a coal ash and slag disposal site and control soil under field conditions: A preliminary study, *Journal of environmental radioactivity*, **172** (2017) 113–121.

#### Znanstveni radovi u drugim časopisima:

1. M. Rožić, M. Vukoje, K. Vinković, N. Galić, **M. Jukić**, Degradation of inkjet ink by greensand and ultrasonic sonification, *Acta graphica*, **28**(1) (2017) 25–34

#### Znanstveni radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom.

1. L. Ćurković, **M. Jukić**, J. Šipušić, Z. Šokčević, Sorption kinetics of ionic dye from aqueous solution on biomass fly ash, WATER FOR ALL, Osijek, Prehrambeno-tehnološki fakultet (2016) 39–50 (predavanje, međunarodna recenzija, objavljeni rad, znanstveni).

#### Sažeci u zbornicima skupova

1. L. Ćurković, **M. Jukić**, J. Šipušić, Z. Šokčević, Sorption kinetics of ionic dye from aqueous solution on biomass fly ash, WATER FOR ALL, Osijek: Faculty of Food Technology Osijek, (2016) 35–36 (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
2. **M. Jukić**, L. Ćurković, J. Šabarić, J. Kosić Vukšić, Z. Šokčević, Speciation of heavy metals in fly ash using the BCR sequential extraction procedure, 4<sup>th</sup> International Symposium on Environmental Management - Towards Circular Economy, Zagreb: University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, (2016) 50. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
3. **M. Jukić**, I. Hrga, S. Ožić, Ž. Cvetković, B. Cvetković, D. Strižić, S. Šikić, A. Krivohlavek, S. Radović, Analize otpada na lokacijama onečišćenim opasnim otpadom u Republici Hrvatskoj u sklopu programa PHARE 2006, Book of Abstracts, 4<sup>th</sup> International Symposium of Environmental Management-Towards Circular Economy, Zagreb : University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, (2016) 35. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, stručni).
4. **M. Jukić**, J. Šipušić, L. Ćurković, N. Ukrainczyk, M. Trkmić, Properties of fly ash generated from biomass combustion facility, XI. susret mladih kemijskih inženjera 2016., Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, (2016) 119. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
5. **M. Jukić**, L. Ulm, I. Hrga, A. Krivohlavek, Organski (aox) i ekotoksikološki pokazatelji (daphnia magna) u ocjenjivanju otpadnih voda, 14. Stručni sastanak laboratorija ovlaštenih za ispitivanje voda, Rijeka: Revelin d.o.o., (2016) 121 (predavanje, domaća recenzija, sažetak, stručni).
6. **M. Jukić**, L. Ulm, I. Hrga, A. Krivohlavek, Validacija metode za određivanje adsorbilnih organski vezanih halogena (AOX), 14. Stručni sastanak laboratorija ovlaštenih za ispitivanje voda, Rijeka: Revelin d.o.o., (2016) 125 (poster, domaća recenzija, sažetak, stručni).
7. S. Likić, M. Maslač, **M. Jukić**, M. Tkalec, The effect of the oil refinery pollution on heavy metal content and secondary metabolites in lichens *Flavoparmelia caperata* and *Parmelia sulcata*, Book of abstracts 5<sup>th</sup> Croatian Botanical Symposium with international participation, Zagreb: Hrvatsko botaničko društvo, (2016) 114–115 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).

8. Z. Šokčević, L. Čurković, Š. Ukić, **M. Jukić**, J. Šipušić, Sorption of diazo dye on fly ash, XI. susret mladih kemijskih inženjera 2016., Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, (2016) 162 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).

Neobjavljena sudjelovanja na skupovima:

1. **M. Jukić**, S. Siročić, M. Janković, I. Hrga, A. Krivohlavek, Pregled toplinskih vrijednosti muljeva s različitih uređaja za pročišćavanje otpadnih voda u Republici Hrvatskoj, 24. HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, (2015) 37. (poster, domaća recenzija, neobjavljeni rad, stručni).
2. **M. Jukić**, M. Simon, V. Lazić, A. Krivohlavek, S. Šikić, S. Ožić, Određivanje adsorbilnih organski vezanih halogena (AOX ) u vodi, (2013) (predavanje ,domaća recenzija, ppt prezentacija, stručni).