

**ПОБОЉШАЊЕ АДСОРПЦИОНИХ КАРАКТЕРИСТИКА
ДИВЉЕГ СИРКА ХИДРОТЕРМАЛНОМ КАРБЕНИЗАЦИЈОМ У
МАТЕРИЈАЛ ВИСОКОГ АФИНТЕТА ЗА УКЛАЊАЊЕ ОЛОВА**

**HYDROTHERMAL CARBONIZATION OF JOHNSON GRASS
INTO CARBONACEOUS MATERIAL WITH A HIGH AFFINITY
FOR LEAD REMOVAL**

МАРИЈА СИМИЋ¹

ЈЕЛЕНА ПЕТРОВИЋ²

ЗОРАН МАКСИМОВИЋ³

МАРИЈА ЕРЦЕГОВИЋ⁴ МАРИЈА КОПРИВИЦА⁵

ЈЕЛЕНА ДИМИТРИЈЕВИЋ⁶ ДУШАН МИЛОЈКОВ⁷

Оригинални научни рад

DOI: 10.5937/VIK24449S

Резиме: Процес хидротермалне карбенизације (ХТЦ) је ефикасан за побољшање капацитета адсорпције биљних остатака. У овој студији, дивљи сирак (*Sorghum ha lense*) је трансформисан у угљенични материјал са одличним адсорпционим својствима за третман олова из отпадних вода применом ХТЦ третмана на 220°C. Карбенизација смањује садржај пепела и испарљивих материја у добијеном материјалу

¹ Марија Симић, Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Франше д'Епереа 86, Београд, m.petrovic@itnms.ac.rs, ORCID: 0000-0003-1717-7796

² Јелена Петровић, Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Франше д'Епереа 86, Београд, j.petrovic@itnms.ac.rs, ORCID: 0000-0003-4841-1899

³ Зоран Максимовић, Универзитет у Београду, Фармацеутски факултет, Војводе Степе 450, 11000 Београд, zoran.maksimovic@pharmacy.bg.ac.rs, ORCID: 0000-0003-2717-0555

⁴ Марија Ерцеговић, Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Франше д'Епереа 86, Београд, m.ercegovic@itnms.ac.rs, ORCID: 0000-0002-7145-8671

⁵ Марија Копривица, Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Франше д'Епереа 86, Београд, m.koprivica@itnms.ac.rs, ORCID: 0000-0002-1451-5959

⁶ Јелена Димитријевић, Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Франше д'Епереа 86, Београд, j.dimitrijevic@itnms.ac.rs, ORCID: 0000-0002-3830-2392

⁷ Душан Милојков, Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Франше д'Епереа 86, Београд, d.milojkov@itnms.ac.rs, ORCID: 0000-0003-0746-4185

услед разградње биомасе. Експериментални подаци су анализирани коришћењем Ленгмировог, Фројндлиховог и Редлих-Петерсон модела изотерми. Резултати су показали да Ленгмиров модел изотерме најбоље описује процес адсорпције, са максималним капацитетом од 28,40 mg/g. Ово указује да би дивљи сирак третиран ХТЦ третманом могао бити веома ефикасан адсорбент за пречишћавање отпадних вода.

Кључне речи: хидротермална карбонизација, дивљи сирак, уклањање олова, процес адсорпције, третман отпадних вода

Abstract: The hydrothermal carbonization (HTC) process is effective in enhancing the adsorption capacity of plant residues. In this study, Johnson grass (*Sorghum halepense*) was subjected to the HTC process at 220°C, transforming it into a carbonaceous material with excellent adsorption properties for removing lead from wastewater. Carbonization reduces the ash and volatile content in obtained hydrochar due to biomass degradation. Experimental data was analysed using Langmuir, Freundlich, and Redlich-Peterson isotherm models. The results showed that the Langmuir isotherm model best describes the adsorption process, with a maximum capacity of 28.40 mg/g. This indicates that HTC-treated Johnson grass could be a highly effective adsorbent for treating wastewater.

Key Words: hydrothermal carbonization, Johnson grass, lead removal, adsorption process, wastewater treatment

1. Увод

Биљни остаци имају потенцијал као лако доступна сировина за производњу горива и топлотне енергије. За конверзију ових остатака су се до сада користили различити термо-хемијски и биолошки поступци [1]. Међутим, у последњих пар година, научна заједница је све више усмерена ка испитивању нових и енергетски ефикаснијих процеса. Један од пожељнијих процеса је процес хидротермалне карбонизације (ХТЦ) јер омогућава једноставан поступак конверзије биљних остатака са високим садржајем влаге. Процес се изводи у воденој суспензији при повишеном притиску и повишеној температури, најчешће у опсегу од 150 до 280°C. Као резултат добијају се угљенични материјали са побољшаним карактеристикама. Потврда актуелности ове теме огледа се у великом броју објављених научних радова у којима се као сировина за ХТЦ процес испитују различити биљни остаци као што су пољопривредни отпад, отпад од хране, агроиндустријски отпад и тако даље [2-3]. Поред потенцијала за производњу висококвалитетних чврстих биогорива, ови материјали су захваљујући својој израженој функционалности, показали афинитет ка интеракцији са тешким металима па се стога спектар њихове примене шири и у том правцу. У ту сврху испитана је употреба хидрочађи комине грожђа као потенцијалног адсорбенса за уклањање јона олова из водених раствора. Овај материјал је модификован калијум хидроксидом и као такав примењен за адсорпционе експерименте. Детаљном карактеризацијом установљено је да је

хемијска структура веома погодна за уклањање Pb(II) јона из водених раствора [4]. Поред комине грожђа, лист Пауловније се показао као ефикасна сировина за добијање хидрочађи високог афинитета ка интеракцији са јонима тешких метала [5]. Детаљним испитивањима, утврђено је да оперативни параметри ХТЦ процеса имају велики утицај на структуру добијеног материјала а самим тим и на његове адсорпционе карактеристике. Тако су, Расам и сарадници у свом истраживању показали да притисак и температура играју битну улогу када су у питању адсорпционе карактеристике хидрочађи. У овој студији приказано је да добијена хидрочађ специфичне површине од 862,4 m²/g показује 1,4 пута ефикаснију адсорпцију Pb(II) јона (89,52 mg/g) у поређењу са комерцијалним активним угљем (64,18 mg/g) [6].

За истраживања приказана у овом раду коришћена је инвазивна биљка дивљи сирак. Сирак је подвргнут ХТЦ третману на 220°C у циљу добијања материјала са побољшаним адсорпционим карактеристикама (НС-S). НС-S испитан је као потенцијални адсорбент за уклањање јона олова из водених раствора. Серија експеримената је изведена у шаржном систему а на експерименталне податке је примењено више равнотежних модела. Циљ овог рада је да развије нови материјал добрих адсорпционих карактеристика за пречишћавање отпадних вода које су контаминирани првенствено тешким металима.

2. Материјал и методе

Дивљи сирак прикупљан је на околном пољу у Кумодражу, Београд. Узорак је испиран неколико пута и сушен на ваздуху након чега је уситњен, осушен до константне масе и као такав коришћен за припрему хидрочађи.

Хидротермална карбонизација узорка је вршена у лабораторијском аутоклаву капацитета 300 ml на 220°C током 1h у присуству воде као реакционог медијума. По завршеној припреми чврста хидрочађ је одвојена од течне фазе филтрацијом, испрана дестилованом водом, сушена на 105°C до константне масе и коришћена за адсорпционе експерименте.

Садржај пепела и испарљивих материја у узорку одређен је гравиметријски. Након одређеног садржаја влаге, одмерено је око 1g узорка у претходно ижарен порцелански тигл и жарен у пећи на 750°C током 2 h. Након хлађења тигл са узорком је измерен а садржај пепела израчунат је на основу формуле (1). За одређивање садржаја испарљивих материја, у петходно ижарени порцелански тигл са поклопцем на 950°C одмерено је 1 g сувог узорка. Узорак је жарен на 950°C током 7 min, охлађен и мерен. Садржај испарљивих материја израчунат је на основу формуле (2):

$$SP = [(m_3 - m_1) / (m_2 - m_1)] \times 100 \quad (1)$$

где је SP – садржај пепела (%), m_1 - маса порцеланског тига (g); m_2 - маса порцеланског тигла са узорком (g), m_3 - маса порцеланског тигла са пепелом (g).

$$IM = [(m_2 - m_3) / (m_2 - m_1)] \times 100 \quad (2)$$

где је IM – садржај испарљивих материја (%), m_1 - маса порцеланског тига са поклопцем (g); m_2 - маса порцеланског тигла са поклопцем и узорком (g), m_3 - маса порцеланског тигла, поклопца и узорка након жарења (g).

Радни раствори су припремани растварањем потребне количине $Pb(NO_3)_2 \times 6H_2O$ (п.а. степена чистоће) у дејонизованој води.

Адсорпциони експерименти су рађени у шаржном систему на орбиталном шејкеру током 2 h. Суспензија је филтрирана кроз филтер хартију а преостала концентрација јона олова у филтрату мерена је методом атомске апсорпционе спектрофотометрије на атомском апсорпционом спектрофотометру (Perkin Elmer 900 T, Waltham, MA, USA). Капацитет адсорпције израчунат је на основу следеће формуле:

$$q_e = (C_0 - C_e) \times V / m \quad (3)$$

где је q_e - количина адсорбованог јона олова на HC-S (mg/g); C_0 - почетна концентрација јона олова у раствору (mg/L); C_e - концентрација јона олова у филтрату (mg/L); V – запремина раствора (L) и m – маса HC-S (g).

Поред тога на добијене резултате примењени су равнотежни модели изотерми и то Ленгмиров, Фројндлихов и Редлицх-Петерсонов модел који су представљени једначинама 4, 6 и 7, респективно [7-9]:

$$q_e = q_{max} K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (4)$$

где је q_e – количина адсорбованог јона олова на HC-S (mg/g); q_{max} – максимална количина јона олова адсорбованог на HC-S (mg/g); C_e – концентрација јона олова на крају процеса адсорпције (mg/L) и K_L – Ленгмирова константа (L/mg). Вредности K_L и q_{max} су одређени на основу нагиба и дсечка криве која представља зависност q_e од C_e . На основу израчунатих константи, израчуната је вредност бездимензионог фактора R_L на основу следеће једначине:

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_0) \quad (5)$$

где је C_0 – почетна концентрација јона олова у раствору (mg/L).

Вредност R_L указује на природу адсорпционог процеса. Уколико су вредности $R_L > 1$ процес је неповољан, уколико је $R_L = 1$ процес је линеаран, у интервалу R_L од 0 до 1 процес је повољан а при вредностима $R_L < 0$ сматра се да је процес иреверзибилан.

Фројндлихов модел је развијен на претпоставкама да на површини материјала постоји више адсорпционих центара и да се процес адсорпције одвија на хетерогеној површини. Математички приказ овог модела дат је формулом (6):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

где је: K_F – Фројндлихова константа и $1/n$ – емпиријски параметар интензитета адсорпције. Вредности K_F и n су одређени из нагиба и одсечка криве зависности q_e од C_e . Параметар n указује на интензитет адсорпције. Афинитет биосорбента према металу је велики уколико су вредности n у интервалу од 2 до 10, сматра се да је афинитет адсорбента према адсорбату велики, умерен при вредностима n од 1 до 2 и слаб уколико је $n < 1$.

Редлицх-Петерсонов модел изотерми се изражава на основу следеће формуле:

$$q_e = K_{RP} C_e / (1 + a_{RP} C_e^g) \quad (7)$$

где су: K_{RP} и a_{RP} Редлицх-Петерсонове константе (L/g) и (mg/L)^{-g}, респективно, и g - емпиријски Редлицх-Петерсонов параметар ($g \leq 1$).

3. Резултати и дискусија

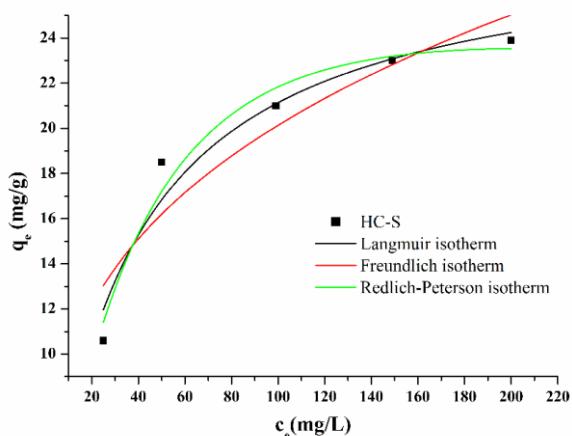
Досадашња истраживања су показала да ХТЦ процес утиче на промене у структури и карактеристикама материјала. У овом раду испитан је садржај пепела и испарљивих материја у узорку. На основу резултата установљено је да садржај пепела опада са 8,82 на 7,84 %, док се садржај испарљивих материја смањује за око 15 % (табела 1.) Ово је битна карактеристика јер шири спектар његове примене.

Табела 1. Садржај пепела и испарљивих материја у дивљем сирку пре и након ХТЦ третмана на 220°C

Table 1. Ash and volatile matter content in Johnson grass before and after HTC treatment at 220°C

Испитивани материјал	SP (%)	IM(%)
Дивљи сирак	8,82	93,25
НС-S	7,84	78,11

На експерименталне резултате примењени су горе наведени равнотежни модели чији је графички приказ дат на слици 1. У табели 2 дат је табеларни приказ израчунатих параметара.



Слика 1. Равнотежни модели изотерми адсорпције јона олова на HC-S
 Figure 1. Adsorption isotherm models of Pb(II) adsorption onto HC-S

На основу добијених резултата и израчунатих параметара (табела 2) утврђено је да HC-S има велики афинитет ка интеракцији са јонима олова из раствора (n у интервалу од 2 до 10) и да је процес адсорпције повољан (R_L је у интервалу од 0 до 1). Ленгмиров модел изотерми најбоље описује процес адсорпције јона олова на HC-S што указује да се процес адсорпције одвија на хомогеној површини. До сличних сазнања дошли су у свом истраживању Петровић и сарадници [4].

Табела 2. Израчунате вредности параметара

Табле 2. Isothermal parameters

Ленгмиров модел изотерме	
q_m (mg/g)	28,4
K_L (L/mg)	0,029
R_L	0,02
R^2	0,95617
Фројндлихов модел изотерме	
K_F [(mg/g)	4,8
n_F	3,33
R^2	0,87792
Редлих-Петерсонов модел изотерме	
K_{RP} (L/g)	1,0
a_{RP} (mg/L) ^{-g}	0,04661
g	0,9535
R^2	0,89302

Вредност максималног адсорпционог капацитета за уклањање Pb(II) јона износи 28,40 mg/g што је задовољавајућа вредност у поређењу са другим адсорбенсима (табела 3).

Табела 3. Упоредна табела максималних адсорпционих капацитета различитих хидрочађи

Table 3. Comparison table of maximal adsorption capacities for different hydrochars

ВРСТА ХИДРОЧАЂИ	q (mg/g)	Реф
<i>Phragmites</i> - хидрочађ	5,46	[10]
Хидрочађ љуске лешника	13,05	[11]
Хидрочађ коштице кајсије	21,38	[12]
Хидрочађ комине грожђа	27,8	[4]
Ова студија	28,40	

4. Закључак

У овом раду испитана је могућност употребе хидрочађи дивљег сирка НС-S за уклањање јона олова из воденог раствора. Садржај пепела и испарљивих материја је испитан у нативном и карбонизованом материјалу. На основу резултата установљено је да се садржај оба параметра након ХТЦ процеса смањује. На резултате добијене адсорпционим експериментом у шаржном систему примењена су три равнотежна модела: Ленгмиров, Фројндлихов и Редлицх-Петерсонов. Резултати су показали да Ленгмиров модел изотерме најбоље описује процес адсорпције, са максималним капацитетом од 28,40 mg/g, што у поређењу са другим материјалима сврстава НС-S у групу материјала са добрим адсорпционим карактеристикама.

5. Захвалница

Аутори се захваљују Министарству просвете, науке и технолошког развоја које је својим финансирањем помогло описана истраживања (бр. 451-03-66/2024-03/200023).

6. Литература

- [1] Liu Z, Quek A, Hoekman S. K, Balasubramanian R, Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization, *Fuel*, 103, 943-949, 2013.
- [2] Kikuchi Y, Qian Q, Machida M, Tatsumoto H. Effect of ZnO loading to activated carbon on Pb (II) adsorption from aqueous solution. *Carbon*, 44:195–202. doi: 10.1016/j.carbon.2005.07.040, 2006.

- [3] Jiang Q, Xie W, Han S, Wang Y, Zhang Y, Enhanced adsorption of Pb(II) onto modified hydrochar by polyethyleneimine or H₃PO₄: An analysis of surface property and interface mechanism, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 583, 123962, 2019.
- [4] Петровић Ј, Стојановић М, Милојковић Ј, Петровић Ј, Шоштарић Т, Лаушевић М, Михајловић М, Alkali modified hydrochar of grape pomace as a perspective adsorbent of Pb²⁺ from aqueous solution, *Journal of Environmental Management*, Vol 182, 292-300, 2016.
- [5] Koprivica M, Simić M, Petrović J Ercegović M, Dimotrijević J, Evaluation of Adsorption Efficiency on Pb(II) Ions Removal Using Alkali-Modified Hydrochar from Paulownia Leaves, *Processes*, Vol 11, Iss 5, 1327, May 2023.
- [6] Rasam S, Moraveji M. K, Soria-Verdugo A, Salimi A. Synthesis, characterization and absorbability of Crocus sativus petals hydrothermal carbonized hydrochar and activated hydrochar. *Chem. Eng. Process*, 159, 108236[7], 2021.
- [7] Langmuir, L. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361–1368, 1918.
- [8] Freundlich, H. M. F. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.* 57, 384–470, 1906.
- [9] Redlich O. J, Peterson, D. L. A useful adsorption isotherm. *J. Phys. Chem*, 63, 1024, 1959.
- [10] Amro A. N, Abhary M. K, Shaikh M. M, Ali S, Removal of Lead and Cadmium Ions from Aqueous Solution by Adsorption on a Low-Cost *Phragmites* Biomass. *Processes*, 2019.
- [11] Imamoglu M, Tekir O. Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks. *Desalination*. 228:108–113. doi: 10.1016/j.desal.2007.08.011, 2008.
- [12] Mouni L, Merabet D, Bouzaza A, Belkhiri L. Adsorption of Pb (II) from aqueous solutions using activated carbon developed from Apricot stone. *Desalination*. 276:148–153. doi: 10.1016/j.desal.2011.03.038, 2011.