

UNIVERZITET SINGIDUMUM
FAKULTET ZA PRIMENJENU EKOLOGIJU – FUTURA

Ivana V. Jelić

**PRIMENA KOMPOZITNOG
GRAĐEVINSKOG OTPADA ZA
IMOBILIZACIJU RADIONUKLIDA I
TEŠKIH METALA SORPCIJOM**

doktorska disertacija

Beograd, 2017.

SINGIDUNUM UNIVERSITY

FACULTY OF APPLIED ECOLOGY – FUTURA

Ivana V. Jelic

**APPLICATION OF COMPOSITE
CONSTRUCTION WASTE FOR
IMMOBILISATION OF
RADIONUCLIDES AND HEAVY METALS
BY SORPTION**

PhD dissertation

Belgrade, 2017

MENTOR:

dr Dragi Antonijević,

Redovni profesor Fakulteta za primenjenu ekologiju – Futura, Univerzitet Singidunum

ČLANOVI KOMISIJE:

1. dr Dragan A. Marković, član,

Profesor emeritus Fakulteta za primenjenu ekologiju – Futura, Univerzitet Singidunum

2. dr Dragan M. Marković, član,

Redovni profesor Fakulteta za primenjenu ekologiju – Futura, Univerziteta Singidunum

3. dr Marija Šljivić-Ivanović, član,

Naučni saradnik Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane: _____

Želim da izrazim duboku zahvalnost svom mentoru, profesoru dr Dragom Antonijeviću sa Fakulteta za primenjenu ekologiju – Futura Univerziteta Singidunum na strpljivom i krajnje edukativnom usmeravanju u mom usavršavanju tokom svih godina doktorskih studija, a posebno na podršci i razumevanju tokom izrade doktorske disertacije. Njegove sugestije i saradnja u mnogim naučno-istraživačkim radovima rezultirali su i ovim konačnim ishodom doktorskih studija.

Takođe, neizmernu zahvalnost dugujem i svojoj komentorki i članu komisije, naučnom saradniku Mariji Šljivić-Ivanović iz Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ Univerziteta u Beogradu, pri Laboratoriji za zaštitu od zračenja i zaštitu životne sredine čija su pomoć, saveti i sugestije bili od esencijalnog značaja za planiranje i izradu eksperimenata, pisanje teze i raznih publikacija koje su iz ovog istraživanja proistekle.

Naime, svi eksperimenti za ovu doktorsku tezu urađeni su pri Laboratoriji za zaštitu od zračenja i zaštitu životne sredine Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ Univerziteta u Beogradu, uz veliku podršku i pomoć i kolega iz laboratorije dr Slavka Dimovića, dr Ivane Smičiklas i dr Mihajla Jovića kojima ovom prilikom želim da se zahvalim na podršci, saradnji, druženju i strpljenju tokom svih faza izrade ove doktorske disertacije.

Posebno želim da se zahvalim i ostalim članovima komisije, mojim cenjenim profesorima dr Draganu A. Markoviću i dr Draganu M. Markoviću na njihovom poverenju, podršci i sugestijama, kao i dr Iliji Plećašu koji je bio moj stub oslonca tokom izrade ove disertacije.

Izuzetnu zahvalnost dugujem i mojim dragim profesorima i kolegama, na prvom mestu dr Mesudu Adžemoviću, kao i dr Mihailu Crnobrnji, dr Jordanu Aleksiću i dr Iliji Brčeskom, ali i dr Gordani Dražić, dr Saši Miliću, pok. dr Draganu Popoviću, MSc Veri Jovanović i MSc Radmili Šerović i kolektivu Fakulteta za primenjenu ekologiju – Futura Univerziteta Singidunum koji su mi kontinualno pomagali i inspirisali me na profesionalnom putu.

U nadi da se niko neće uvrediti ukoliko slučajno nije pomenut u ovoj zahvalnici, osećam veliku potrebu da se zahvalim i svojoj porodici, prvenstveno mami, tati i suprugu, na poverenju i neizmernom trudu koji su uložili u mene tokom svih godina unazad.

Ovu doktorsku disertaciju želim da posvetim svom tati koji, nažalost, više nije u prilici da vidi rezultate svoje vere u mene.

PRIMENA KOMPOZITNOG GRAĐEVINSKOG OTPADA ZA IMOBILIZACIJU RADIONUKLIDA I TEŠKIH METALA SORPCIJOM

Rezime

Prateći evropske direktive o otpadu i politiku očuvanja prirodnih resursa, kao i usklađivanje svih procesa sa tzv. kriterijumom održivog razvoja „3R“: smanjenje korišćenja sirovina i štetnih emisija (*Reduce*), reciklaža (*Recycle*) i ponovno korišćenje (*Reuse*), ispitana je primena kompozitnog građevinskog otpada (*C&D*) i njegovih komponenti za imobilizaciju radionuklida i teških metala sorpcijom jona Sr(II), Co(II) i Ni(II). Izabrani *C&D* otpadni kompoziti su ekonomski isplativi i lokalno dostupni u velikim količinama, ali njihove sorpcione karakteristike u ovom trenutku su izuzetno malo ili nisu uopšte istražene.

Prikupljeni uzorci otpadnih betona, fasadnog materijala, raznih vrsta opeke, crepa, keramičkih pločica i asfalta, pre sorpcionih eksperimenata i sekvencijalne ekstrakcije, okarakterisani su u pogledu mineralnog i površinskog sastava, radioaktivnosti i stabilnosti pri različitim pH vrednostima, kao i pH vrednosti suspenzije i filtrata i elektroprovodljivosti filtrata.

XRD analiza ispitivanih otpadnih uzoraka pokazala je različite kristalne strukture i mineraloški sastav ovih komponenti. Navedeni rezultati su veoma bitni s obzirom da se radi o materijalima koji su bili izloženi raznim eksploatacionim i atmosferskim uslovima, pa je realno da njihov sastav bude izmenjen u odnosu na date nove materijale. Pokazano je da uzorci betona sadrže kvarc i amorfne karbonate, dok fasadni materijal sadrži kvarc, kalcit i muskovit. Mineralni sastav opeke čine različite faze u zavisnosti od njene vrste, odnosno starosti. Uzorak starije pune opeke sastoji se uglavnom od anortita iz feldspar grupe, kalcijum salicida, volastonita, mulita i elementarnog gvožđa. Noviji uzorak pune opeke sadrži kvarc, sanidin (oblik kalijum feldspara izloženog visokim temperaturama) i anortit. Za razliku od prethodna dva uzorka, šuplja opeka sadrži kvarc kao jedinu kristalnu fazu. Uzorak crepa sadrži kvarc i albit kao glavne mineralne sastojke, dok keramičke pločice predstavljaju mešavinu kvarca i kalcita. Kod uzorka asfalta glavne kristalne faze su kvarc, kalcit i dolomit.

Generalno, površinske grupe identifikovane FT-IR analizom u dobroj su korelaciji sa mineralnim sastavom uzoraka detektovanim pomocu XRD analize. Svi spektrogrami pokazali su prisustvo Si-O površinskih grupa uz prisustvo Si-O-Si i O-Si-O grupa. Takođe, trake niskog intenziteta koje potiču od AlO₆-grupa primećene su u svim uzorcima. Pikovi karakteristični za karbonatne grupe, detektovani su u spektrima betona, fasade, keramičkih pločica i asfalta.

Ekvivalent aktivnosti radijuma ($R_{a_{eq}}$) varira između 35,0 i 288,4 Bq/kg. Ovo je manje od 370,0 Bq/kg što predstavlja maksimalnu dozvoljenu vrednost za bezbedno korišćenje sirovina i gotovih proizvoda građevinskih materijala prema zakonskoj regulativi. Što se tiče alfa zračenja, usled potencijalnog udisanja radona koji potiče iz građevinskih materijala, nađeno je da svi uzorci sadrže manje od dozvoljenog limita za građevinske materijale za ²²⁶Ra koncentraciju, odnosno manje od 200,0 Bq/kg specifične aktivnosti ²²⁶Ra. Na osnovu ovoga, može da se zaključi da su ispitivani materijali C&D otpada bezbedni za dalje korišćenje sa radiološkog aspekta.

Stabilnost sorbenata je ispitana u rastvoru za izluživanje različitih početnih pH vrednosti i zavisi od vrste sorbenta. Finalne pH vrednosti direktno su proporcionalne inicijalnim, ali su najveće varijacije primećene u kiseloj sredini. Praktično za svaku početnu pH vrednost, finalna vrednost raste za svaki ispitivani sorbent. Količina rastvorenog Ca²⁺ jona relativno je visoka i zavisi od pH vrednosti. Najveća količina Ca²⁺ je izlužena pri početnoj pH 2, dok se pri pH 6 i 8 otpuštaju skoro iste količine. Količine izluženih Sr²⁺, Co²⁺ i Ni²⁺ jona iz ispitivanih C&D komponenti su ispod granice detekcije primenjene analitičke metode, za sve ispitivane pH uslove, što znači da C&D otpad ne sadrži ispitivane katjone.

Određivanje pH vrednosti otpada neophodno je usled procene korozivnosti i potencijalnog hazarda po životnu sredinu. S obzirom da su izmerene pH vrednosti suspenzija za odnose čvrsto/tečno: 1:200, 1:100, 1:20, 1:10 i 1:1 u opsegu između 2 i 12, prema EPA specifikaciji, ispitivani otpadni materijali su pogodni za odlaganje i dalje korišćenje i ne predstavljaju rizik po životnu sredinu. Izuzetak je suspenzija zidnog betona pri odnosima čvrsto/tečno 1:10 i višim.

Kapaciteti sorpcije određeni su u šaržnim uslovima, u jedno- i višekomponentnim rastvorima. Proces sorpcije ispitanih jona iz jednokomponentnih rastvora pri ravnotežnim

uslovima najbolje je opisan *Freundlich*-ovim ili *Langmuir*-ovim modelom sorpcionih izoterma kod većine ispitanih komponenti *C&D* otpada, osim pri sorpciji Sr^{2+} jona na kompozitima na bazi cementa, gde je zavisnost skoro linearna. Izuzeci su procesi sorpcije Sr^{2+} jona na uzorku zidnog betona koji opisuje S-tip izoterme, dok za sorpciju Co^{2+} nije pronađen adekvatni model. Selektivnost potencijalnih sorbenata razlikovala se u pogledu Co^{2+} i Ni^{2+} jona, dok je sorpcija Sr^{2+} jona generalno slaba. Uzorci obe vrste betona i fasade su pokazali najveće sorpcione kapacitete i najjaču interakciju sa ispitivanim jonima, što je dokazano metodom sekvencijalne ekstrakcije sorbenata sorbovanim navedenim jonima.

Simplex Centroid eksperimentalnim dizajnom ispitana je kompetitivnost sorpcije jona u multikomponentnim suspenzijama. Utvrđeno je da kod Sr^{2+} jona postoji kompeticija sa koegzistirajućim Co^{2+} i Ni^{2+} jonima, smanjujući njegov sorpcioni kapacitet, dok se proces sorpcije Co^{2+} i Ni^{2+} odvija nezavisno od postojanja drugih katjona u rastvoru.

Od svih simuliranih mešavina, odnosno simuliranog šuta, uzorak sa najvećim procentom zidnog betona pokazao je najefikasniju sorpciju svih katjona upravo usled veće količine betona u njegovom sastavu, što je prethodno potvrđeno i sorpcionim eksperimentima na pojedinačnim komponentama *C&D* otpada.

Uzimajući u obzir hemijsku kompatibilnost sa smesama koje se najčešće koriste za solidifikaciju radioaktivnog otpada ili prečišćavanje otpadnih voda i relativno visok afinitet prema ispitivanim katjonima u zavisnosti od vrste ispitivanog sorbenta, ispitivani *C&D* otpadni materijali, a posebno otpadni cementni materijali i šut, predstavljaju moguće efikasne sorbente u imobilizaciji teških metala i radionuklida.

Ključne reči: građevinski (*C&D*) otpad, šut, kompoziti, sorpcija, eksperimentalni dizajn, sekvencijalna ekstrakcija

APPLICATION OF COMPOSITE CONSTRUCTION WASTE FOR IMMOBILISATION OF RADIONUCLIDES AND HEAVY METALS BY SORPTION

Abstract

Following European Waste Framework Directive and the policy of natural resource conservation, as well as compliance of all processes with so-called „3R“ principle of sustainable development: reduced use of raw materials and harmful emissions (Reduce), recycling (Recycle), repeated use of items (Reuse) and the potential applicability of composite construction and demolition waste (C&D) was investigated, as well as its components for immobilization of radionuclide and heavy metals by Sr(II), Co(II) and Ni(II) ions sorption. Selected C&D waste composites are cost effective and locally available in large amounts, however, their sorption characteristics are, at the moment, very little or not at all explored.

Collected samples of waste concrete, facade material, various brick types, roof tiles, ceramic tiles and asphalt were, prior to sorption experiments and sequential extraction, characterized in respect to mineralogical and surface composition, radioactivity and stability at various pH values, as well as according to pH value of suspension and filtrates and electric conductivity of filtrates.

XRD analyses of investigated waste samples have revealed quite different crystalline phases and mineralogical composition of these components. Stated results are very important, given the fact that it is about materials exposed to various exploitation and atmospheric conditions, therefore, it is realistic to expect their composition to be modified in respect to given new materials. It has been shown that concrete samples were composed of quartz and amorphous carbonates, while facade material contains quarc, muscovite and calcite. Mineral composition of brick is concluded of various phases depending on brick type and/or age. Sample of an older, solid brick is mostly composed of anorthite from feldspar group, calcium silicide, wollastonite, mullite and elemental iron. Newer solid brick sample contains quarc, sanidine (a form of potassium feldspar exposed to high temperature treatment) and anorthite. In contrast to the previous two samples, hollow brick contains quarc as the only crystalline phase. Roof tile sample contains quarc and albite as main mineral ingredients, while ceramic tiles represent a mixture of quarc and

calcite. The main crystal phases found in asphalt samples were quartz, calcite and dolomite.

Generally, surface groups identified by FT-IR analysis are in good correlation with mineral composition detected by XRD analysis. All spectrograms showed existence of Si-O surface groups along with Si-O-Si and O-Si-O groups. Also, low intensity bands of AlO_6 -groups were observed in all investigated samples. The peaks that are characteristic for carbonate groups were detected in the spectra of concrete, facade, ceramic tiles and asphalt.

Radium equivalent activity (Ra_{eq}) varied between 35,0 and 288,4 Bq/kg. This is less than 370,0 Bq/kg, being the maximum permissible value for raw building materials and products concerning their safe use pursuant to legal regulations. Concerning alpha radiation, due to potential inhalation of radon originating from building materials, all samples were found to contain less than 200,0 Bq/kg of ^{226}Ra specific activity which is the limit for ^{226}Ra concentration in building materials. Finally, it can be concluded that investigated C&D waste materials are safe for further utilization or disposal, from the radiological aspect.

Stability of sorbent materials was investigated in leaching solution of various initial pH values and it depends on sorbent type. Final pH values were directly proportional to the initial ones, however, the greatest variations have been observed when using acidic solution. Practically, for each initial pH value, final value increases for each investigated sorbent. The amount of dissolved Ca^{2+} ion was relatively high and pH dependent. The highest amount of Ca^{2+} ions leached at initial pH 2, while at pH 6 and 8 almost the same amounts were dissolved. The amounts of leached Sr^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} ions from investigated C&D components were below detection limit of applied analytical method, for all investigated pH conditions, signifying that C&D waste does not contain investigated cations.

Determination of a waste pH is necessary in order to evaluate its corrosiveness and potential hazardous influence to the environment. Since obtained suspension pH values were in the ranges between 2 and 12 for the following solid/liquid ratios: 1:200, 1:100, 1:20, 1:10 i 1:1, according to EPA specification, investigated waste materials are suitable

for disposal and further utilization and do not pose the risk for the environment. The exception is wall concrete suspension for solid/liquid ratio 1:10 and higher.

Sorption capacities were determined in batch conditions, in single-component and multiple-component solutions. Sorption process of investigated ions from single-component solutions under equilibrium conditions is best described by Freundlich or Langmuir sorption isotherm models in most investigated components of C&D wastes, except in respect to Sr^{2+} ion sorption on cement based composites, where almost linear dependence has been observed. Exceptions are sorption processes of Sr^{2+} ions onto wall concrete sample, describing S-type isotherm, while no adequate model was found for Co^{2+} sorption. Selectivity of potential sorbents was different in respect to Co^{2+} and Ni^{2+} ions, while sorption of Sr^{2+} ions is generally weak. Samples of both concrete types and facade have exhibited the largest sorption capacities and the strongest interaction with investigated ions, which has been proven by sequential extraction method of sorbents sorbed by stated ions.

Simplex Centroid experimental design was used to examine ion sorption competitiveness in multi-component solutions. It has been determined that in respect to Sr^{2+} ion there is competition with coexisting Co^{2+} i Ni^{2+} ions, reducing its sorption capacity, while sorption of Co^{2+} and Ni^{2+} occurred independently on other cations' existence in multi-component solutions.

Out of all simulated mixtures, and/or simulated debris, the sample with the highest percentage of wall concrete exhibited the most efficient sorption of all cations, exactly due to higher amount of concrete in its composition, which had previously been, also, confirmed by sorption experiments on individual C&D waste components.

Taking into account chemical compatibility with mixtures that are most commonly used for radioactive waste solidification or waste water treatment, as well as relatively high affinity towards investigated cations depending on examined sorbent type, investigated C&D waste materials, and especially cement waste materials and debris, represent possible efficient sorbents in immobilization of heavy metals and radionuclides.

Key words: building (C&D) waste, debris, composites, sorption, experimental design, sequential extraction

Nomenklatura

- C_e – rezidualna koncentracija (koncentracija katjona u tečnoj fazi) [mmol/L]
- EC – elektroprovodljivost (konduktivitet) [$\mu\text{S}/\text{cm}$]
- F – *Fisher*-ov test u *ANOVA* analizi regresije [bezdimezionalna veličina]
- k – nagib prave (koeficijent pravca prave) [L/g]
- K_F – parametar *Freundlich*-ove izoterme [$(\text{mmol}^{1-n} \cdot \text{dm}^3/\text{g})$]
- K_L – *Langmuir*-ova konstanta koja se odnosi na energiju adsorpcije [L/mmol]
- n – parametar *Freundlich*-ove izoterme [bezdimezionalna veličina]
- p – test verovatnoće vrednosti u *ANOVA* analizi regresije [bezdimezionalna veličina]
- pH – pH vrednost [bezdimezionalna veličina]
- q – broj komponenti smese u *Simplex Centroid* dizajnu [bezdimezionalna veličina]
- Q_e – kapacitet sorpcije (sorbovana količina u čvrstoj fazi) [mmol/g]
- Q_m – maksimalni sorpcioni kapacitet [mmol/g]
- R^2 – koeficijenti određenosti [bezdimezionalna veličina]
- Ra_{eq} – radijumski ekvivalent [Bq/kg]
- S – konstanta vezana za ograničenje sorpcije pri niskim koncentracijama [mmol/dm^3]
- x_1 , x_2 i x_3 – početne koncentracije jona u rastvoru u regresionoj analizi (nezavisne promenljive) [mmol/L]
- x_1x_2 , x_1x_3 , x_2x_3 i $x_1x_2x_3$ – interakcije između ulaznih promenljivih, kvadratni i ternarni članovi u regresionoj analizi [bezdimezionalna veličina]
- Y – sorbovana količina datog jona u regresionoj analizi (zavisna promenljiva) [mmol/g]
- β_1 , β_2 i β_3 – koeficijenti regresije uz linearne članove [bezdimezionalna veličina]
- β_{12} , β_{13} , β_{23} i β_{123} – koeficijenti regresije uz kvadratne i ternarne članove [bezdimezionalna veličina]
- λ – talasna dužina [nm]
- ϵ – rezidual u regresionoj analizi [mmol/g]

SADRŽAJ

UVODNA RAZMATRANJA.....	1
1. KOMPOZITNI GRAĐEVINSKI MATERIJALI	5
1.1. Materijali na bazi cementa	5
1.2. Materijali na bazi gline.....	7
1.3. Materijali na bazi bitumena.....	8
2. RADIOAKTIVNI OTPAD I TEŠKI METALI.....	9
2.1. Radionuklidi i radioaktivni otpad (RAO).....	9
2.2. Teški metali i otpadne vode	10
3. TEORIJSKE OSNOVE PROCESA SORPCIJE I PRATEĆIH EKSPERIMENTALNIH METODA.....	12
3.1. Proces sorpcije.....	12
3.2. Eksperimentalni dizajn.....	15
3.3. Sekvencijalna ekstrakcija	17
4. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA	19
4.1. Sintetički sorbentni materijali	20
4.2. Prirodni sorbentni materijali.....	22
4.3. Otpadni materijali kao sorbenti	27
5. EKSPERIMENTALNI DEO.....	33
5.1. Karakterizacija uzoraka građevinskog (<i>C&D</i>) otpada	34
5.1.1. Priprema uzoraka.....	37
5.1.2. Rendgenska difrakciona (XRD) analiza.....	38
5.1.3. FT-IR spektroskopska analiza.....	38
5.1.4. Gama-spektrometrija.....	39
5.1.5. Stabilnost ispitivanih materijala na različitim pH vrednostima	39

5.1.6.	Određivanje pH vrednosti i elektroprovodljivosti.....	40
5.2.	Sorpcione izoterme jednokomponentnih rastvora	40
5.2.1.	Priprema sorpcionih eksperimenata	40
5.2.2.	Merenje koncentracije sorbovanih katjona.....	41
5.3.	Ispitivanje kompetitivne sorpcije metodom eksperimentalnog dizajna	41
5.4.	Distribucija sorbovanih jona u <i>C&D</i> komponentama nakon sorpcije iz trokomponentnih rastvora jona Sr^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	42
5.5.	Simulacija sorpcije na građevinskom (<i>C&D</i>) šutu.....	43
6.	REZULTATI I DISKUSIJA	45
6.1.	Rezultati karakterizacije uzoraka građevinskog (<i>C&D</i>) otpada.....	45
6.1.1.	Rendgenska difrakciona (XRD) analiza.....	45
6.1.2.	FT-IR spektroskopska analiza.....	50
6.1.3.	Gama-spektrometrija.....	55
6.1.4.	Ispitivanje stabilnosti materijala pri različitim pH vrednostima	56
6.1.5.	Rezultati pH i vrednosti konduktiviteta.....	59
6.2.	Sorpcione izoterme jednokomponentnih rastvora	62
6.2.1.	Proces sorpcije Sr^{2+} jona na komponentama <i>C&D</i> otpada.....	67
6.2.2.	Proces sorpcije Co^{2+} jona na komponentama <i>C&D</i> otpada.....	68
6.2.3.	Proces sorpcije Ni^{2+} jona na komponentama <i>C&D</i> otpada	69
6.2.4.	Finalne pH vrednosti rastvora nakon procesa sorpcije Sr^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} jona.....	70
6.2.5.	Modeli izotermi sorpcije Sr^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} jona na <i>C&D</i> komponentama	76
6.3.	Ispitivanje kompetitivne sorpcije metodom eksperimentalnog dizajna	81
6.3.1.	Statistička analiza.....	88
6.4.	Distribucija sorbovanih jona u <i>C&D</i> komponentama nakon sorpcije iz trokomponentnih rastvora jona Sr^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	96
6.5.	Sorpcija na simuliranom građevinskom (<i>C&D</i>) šutu	103
6.6.	Značaj dobijenih rezultata i mogućnost primene	105

ZAKLJUČAK	110
LITERATURA.....	113
PRILOZI	127

UVODNA RAZMATRANJA

Zagađenje svih sfera Zemlje, zauzimanje velike površine tla i troškovi odlaganja građevinskog otpada, kao i filozofija održivog razvoja i preporuka usklađivanja svih procesa sa tzv. kriterijumom „3R“: smanjenje korišćenja sirovina i štetnih emisija (*Reduce*), reciklaža (*Recycle*) i ponovno korišćenje (*Renew*) osnovni su razlozi ovog istraživanja. Takođe, veoma visoki troškovi imobilizacije, privremenog skladištenja i konačnog odlaganja tečnog radioaktivnog otpada (RAO) i prečišćavanja otpadnih voda od teških metala, na primer sorpcijom na aktivnom uglju [1], stimulišu istraživanje razvoja isplativih, jeftinijih (*low-cost*) sorbenata, posebno onih koji u proizvodnji ili nakon upotrebnog veka predstavljaju konačni otpad. Posebno je potrebno obratiti pažnju i na evropsko zakonodavstvo koje podstiče razvoj „cirkularne ekonomije“, koja podrazumeva efikasno korišćenje materijala [2].

Evropska unija (EU) proizvodi 2,3 milijarde tona otpada godišnje, od čega 10% (oko 250 miliona tona) čini otpad iz domaćinstava, dok 90% obuhvata industrijske, komercijalne, poljoprivredne i ostale vrste otpada koji se generišu tokom neke privredne delatnosti [3].

Građevinski otpad se, prema dostupnim podacima, smatra najvećom količinom otpada sa učešćem od skoro 75% u ukupnoj količini otpada [4]. Navedeni otpad na svetskom nivou, kao i na nivou SAD-a čini oko 40% ukupnog čvrstog otpada [5], dok u zemljama EU čini oko 31% [6] i predstavlja tzv. „istorijski otpad“ koji se najčešće odlaže na komunalnim deponijama, dok se samo mali deo reciklira. Iako uglavnom ne spada u kategoriju hazardnog otpada (ukoliko ne sadrži toksične metale, plastiku, gumu, organske ili druge opasne materijale), njegova količina i konstantno generisanje predstavljaju veliki problem s obzirom da zauzima i veliku površinu na mestima na kojima se odlaže.

Procenjuje se da se oko 20-30% od oko 300 miliona tona otpada koji nastaje u procesu izgradnje i rušenja u SAD-u reciklira i ponovo koristi, dok precizna statistika o ukupnom obimu reciklaže nije dostupna za sve članice EU, mada se pretpostavlja da se generiše između 175 i 300 miliona tona otpada svake godine [7]. Od te količine reciklira se između 10 do 90% [2]. Takođe, nedostaju podaci za ostale zemlje sveta, ali je ekstrapolacijom u

odnosu na razvoj građevinske industrije i tehnološki razvoj, uopšte, moguće proceniti da se i u ovim zemljama godišnje stvara velika količina građevinskog otpada.

Najčešće i ekonomski isplativo rešenje za ponovno korišćenje građevinskog otpada danas je upotreba u niskogradnji, odnosno putnoj industriji. Globalno, postoji velika tendencija ponovnog korišćenja recikliranog građevinskog materijala isključivo u istoj grani industrije, umesto širenja primene i u drugim sektorima [8]. Međutim, velika količina nerecikliranog građevinskog otpada nastavlja da raste u svim zemljama, bez obzira na njihov nivo razvoja i stoga je, kroz istraživanja, neophodno razviti efikasne i finansijski prihvatljive metode i tehnike koje bi mogle da reše pitanje uvećanja količine ove vrste konačnog otpada i problema koji iz toga proističu u životnoj sredini.

Iako se ulažu veliki naponi da se reciklaža građevinskog otpada značajno podstakne usled njegovog nagomilavanja na deponijama, još uvek postoji potreba za daljim istraživanjima i širenjem oblasti upotrebe ove vrste otpada [6,8]. Za višenamensku upotrebu građevinskog otpada posebno je bitna činjenica da se generiše i deponuje u velikim količinama i da je lako dostupan [8]. Ovakvo upravljanje datim otpadom bi, takođe, omogućilo i sprovođenje zahteva u skladu sa Okvirnom direktivom EU 2008/98/EC u kojoj se ukazuje na neophodne napore da se obim reciklaže podigne na najmanje 70% [6]. Da bi se postigao navedeni cilj neophodno je ispitati mogućnosti primene građevinskog otpada i u raznim drugim oblastima i procesima osim u građevinskoj industriji, kao što je, na primer, prečišćavanje otpadnih voda ili imobilizacija radionuklida iz tečnog radioaktivnog otpada metodom sorpcije iz suspenzije.

Građevinarstvo je jedna od najstarijih industrija na svetu. Neke od njenih faza, kao što su proizvodnja i gradnja mogu da traju kontinualno ili više desetina godina, kao što je period eksploatacije objekata koji često podrazumeva i rekonstrukciju. Tokom proizvodnje, gradnje, eksploatacije, rekonstrukcije, obnove i rušenja objekata stvaraju se dve, po količini generisanog otpada, glavne vrste građevinskog otpada: otpad pri izgradnji (*Construction waste, C*) i otpad nakon rušenja (*Demolition waste, D*) celog ili dela objekta.

Najveća količina generisanog *C&D* otpada se odlaže na komunalnim i divljim deponijama, čime zagađuje životnu sredinu i zauzima velike površine zemljišta. Takođe,

i pravne direktive u cilju zaštite životne sredine obnovljivih prirodnih resursa i okupiranja velikog dela kapaciteta komunalnih deponija podstiču reciklažu građevinskog otpada.

Građevinski otpad se sastoji od različitih materijala kao što su beton, razne vrste keramičkih, odnosno glinenih proizvoda, na primer puna opeka, šuplja opeka, crep ili keramičke pločice, zatim asfalt, drvo, staklo, čelik i drugi proizvodi od metala, razne plastične mase i slično. Građevinski šut predstavlja heterogenu smesu kompozitnih građevinskih materijala (kompozita) na bazi cementa i gline. Najveći deo šuta čine velike količine otpadnog betona, raznih vrsta opeke i asfalta sa primesama kao što su crep i keramičke pločice. Količina otpadnih pločica i crepa, kao i podaci za njihovu reciklažu i ponovnu upotrebu nisu dostupni ni u zemljama EU zbog odsustva sistematskog evropskog sistema izveštavanja [9], ali imajući u vidu njihovu namenu u građevinskoj industriji može da se zaključi da je njihovo prisustvo u građevinskom otpadu značajno manje od ostalih glinenih proizvoda. Međutim, potrebno je ispitati i njihovo ponašanje u uslovima što bližim realnim uslovima, na osnovu predviđenih eksperimenata s obzirom da njihova količina ne može da se zanemari usled već pomenute velike količine *C&D* otpada u svetu [4].

S druge strane, dopunski cilj ove studije jeste da se izvrši sistematsko istraživanje imobilizacije jona teških metala poreklom iz raznih vrsta otpada i radioaktivnih nuklida iz tečnog radioaktivnog otpada sorpcijom na *C&D* otpadu. Rezultati istraživanja mogu da budu veoma korisni, s obzirom da su teški metali i radionuklidi veoma opasni za životnu sredinu i zdravlje ljudi [10].

Radioaktivni otpad predstavlja potencijalno najveći izvor hazarda u svetu. Prema definiciji Međunarodne agencije za atomsku energiju (IAEA), radioaktivni otpad je materijal koji sadrži ili je kontaminiran radionuklidima, odnosno radioaktivnim izotopima takvih aktivnosti koje premašuju granične vrednosti propisane zakonskom regulativom, koji pri tome nema nikakvu upotrebnu vrednost [11]. S druge strane, brz razvoj industrije doveo je do povećanja zagađenja teškim metalima svih sfera Zemlje, što predstavlja veliki ekološki problem [12].

Osnovu za ovo naučno istraživanje upravo predstavlja činjenica da navedeni otpadni kompoziti imaju velike sličnosti sa karakteristikama uobičajenih kompozitnih materijala

– solidifikacijskih matriksa za imobilizaciju tečnog radioaktivnog otpada i sorbenata za prečišćavanje otpadnih voda, kao što su beton, malter, staklo, bitumen i sl. [13-14].

U okviru ove doktorske disertacije, u naučnom istraživanju, formulisanju i prikazivanju rezultata istraživanja primenjen je veći broj eksperimentalnih metoda: analize uzoraka, eksperimentalne tehnike sorpcije i ispitivanje mobilnosti jona nakon sorpcije, kao i odgovarajuće statističke metode.

Navedena istraživanja favorizuju istovremeno rešavanje problema koji nastaju generisanjem tri vrste otpada: građevinskog i radioaktivnog otpada, kao i otpadnih voda. Upotrebom građevinskog otpada kao novog sorbenta mogu da budu delimično rešena tri velika pitanja zaštite životne sredine: deponovanje velike količine građevinskog otpada koji nema upotrebnu vrednost, imobilizacija tečnog RAO i prečišćavanje otpadnih voda.

Osnovni doprinos ove teze je ispitivanje mogućnosti iskorišćenja građevinskog otpada kao sorbenta radionuklida ili jona teških metala uz njegovu istovremenu redukciju na deponijama ili tokom faza izgradnje ili rušenja. S obzirom da je segregacija građevinskog otpada veoma zahtevan i potencijalno skup proces, varijanta razdvajanja građevinskog otpada *on site* je adekvatnija opcija za njegovo dalje korišćenje.

Upotreba alternativnih, ekonomski isplativih (*low-cost*) materijala bi trebalo da reši probleme koji bi mogli da nastanu usled ograničenih količina nekih sirovina u prirodi, kao i problem visokih troškova proizvodnje veštačkih materijala.

1. KOMPOZITNI GRAĐEVINSKI MATERIJALI

U ovom poglavlju su ukratko predstavljene teorijske osnove koje su od esencijalnog značaja za istraživanje primene kompozitnog građevinskog (*C&D*) otpada u cilju imobilizacije radionuklida i teških metala iz vodenih suspenzija.

Kako bi se eksperimenti adekvatno sprovodili i lakše tumačili dobijeni rezultati, neophodno je poznavanje sastava i fizičko-hemijskih svojstava kompozitnih građevinskih materijala. Takođe, od velikog značaja je i što bolje poznavanje njihovih karakteristika nakon perioda eksploatacije, s obzirom da se radi o materijalu koji je više godina ili decenija bio izložen raznim spoljašnjim uticajima o čemu će biti više razmatranja i tokom samog istraživanja.

Otpadni građevinski kompoziti koji će biti razmatrani kao potencijalni sorbenti radionuklida i teških metala mogu grubo da se podele u tri kategorije na osnovu predominantnog sastava:

- a) Materijali na bazi cementa – beton i malter;
- b) Materijali na bazi gline – opekarski i keramički materijali;
- c) Materijal na bazi bitumena – asfalt.

Na osnovu ove podele razmatrani su sastav i osobine novih odgovarajućih materijala.

1.1. Materijali na bazi cementa

Cement spada u grupu neorganskih hidrauličnih veziva i koristi se za proizvodnju maltera i betona. Naziv „hidraulično“ odnosi se na uslove za neophodno očvršćavanje veziva, koja fino usitnjena i pomešana sa vodom hidratišu i očvršćavaju u obliku tzv. veštačkog kamena.

Hemijski sastav ovih materijala čine kalcijumovi silikati, aluminati i feriti [15]. Najviše se koristi Portland cement koji predstavlja cement na bazi silikata. Praškasti Portland cement dobija se mlevenjem klinkera i male količine gipsa. Klinker nastaje pečenjem smese krečnjaka (sedimentna stena koja sadrži mineral kalcit, koji prema hemijskom sastavu predstavlja kalcijum karbonat), materijala od gline i raznih primesa. Postepenim

zagrevanjem date smese do izrazito visokih temperatura dolazi do povećanja gustine i mehaničke čvrstoće smese (tzv. sinterovanje). Smesa se prvo suši, a zatim se na višim temperaturama prisutna jedinjenja razlažu na okside. Tom prilikom od krečnjaka nastaje kalcijum oksid, a od glinenih minerala najviše silicijum dioksid, aluminijum oksid i gvožđe(III) oksid. Na temperaturama sinterovanja, od 1400 do 1500°C, u reakcijama baznog kalcijum oksida sa kiselim oksidima gline nastaju minerali klinkera. Portland cement karakteriše konstantan hemijski sastav kalcijum silikat hidrata (C-S-H), a najvažniji silikati su trikalcijum silikat, C₃S (65%), dikalcijum silikat, C₂S (8%), trikalcijum aluminat, C₃A (14%) i tetrakalcijum aluminoforit, C₄AF (9%) [15].

Čisti Portland cement ima visoku cenu, te se dodaju druge sirovine sa hidrauličnim osobinama, kao što su pucolan i metalurške zgure. Navedene sirovine u prisustvu aktivatora (npr. kalcijum hidroksida) reaguju sa vodom stvarajući koloidnu smesu koja, takođe, očvršćava na zadovoljavajući način [15]. Minerali klinkera se dalje lako hidratišu gradeći stabilna jedinjenja velike čvrstoće koja povezuju agregate. Na konačnu čvrstoću najviše utiču trikalcijum i dikalcijum silikati, dok kristalni kalcijum hidroksid nastao u reakciji kreča i vode ne doprinosi ukupnoj čvrstoći cementa [15]. Mešanjem cementa sa agregatima nastaju građevinski materijali kao što su malter i beton.

Malter je vezivni materijal koji nastaje mešanjem osnovnog veziva, najčešće cementa, vode i peska kao agregata. Pri gradnji za najveća opterećenja koristi se cementni malter, koji se pravi bez nehidrauličnog veziva, na primer kreča (kalcijum oksida). Naime, obični kreč ili tzv. gašeni kreč koji predstavlja hidratizani kreč (kalcijum hidroksid), kao vezivo ne doprinosi značajno čvrstoći maltera [15].

Beton je građevinski materijal koji se dobija mešanjem hidrauličnog veziva cementa, vode, agregata i male količine raznih vrsta aditiva. Betoni se razlikuju prema tzv. marki betona (MB) koja se odnosi na njegovu čvrstoću na pritisak. Ukoliko je marka veća beton može da prihvati veće opterećenje, pa je samim tim i kvalitetniji. Većoj čvrstoći doprinosi veća količina iskorišćenog cementa prilikom spravljanja betona [15]. Agregati učestvuju sa 70-80% u ukupnoj masi betona i od njihovih karakteristika zavise i svojstva betonskih smesa i svojstva očvrstlog betona. Za spravljanje betona se potpuno ravnomerno koriste prirodni pesak i šljunak.

Malter i beton, pored ostalih minerala, usled sastava agregata poseduju značajne količine silicijum dioksida [15]. I malter i beton očvršćavaju posle mešanja i ugrađivanja, usled procesa hidratacije cementa. Voda reaguje sa cementom koji očvršćava i tako povezuje ostale komponente u smesi [15]. Starenje oba materijala pod atmosferskim uslovima izaziva dekalifikaciju i polimerizaciju silikata [16].

1.2. Materijali na bazi gline

Glina je osnovna sirovina od koje se dobijaju pečeni glineni kompozitni materijali, odnosno opekarski i keramički proizvodi. Nastaje raspadanjem silikatnih stena koje sadrže minerale alumosilikate. Glina je opšti pojam koji uključuje razne kombinacije jednog ili više minerala s tragovima metalnih oksida i organskih supstanci. Prevažodno se sastoji od silikatnih kristala veličine ispod $2\mu\text{m}$ [15].

Kaolinit je najčešći mineral gline, pored montmorilonita i ilita. Ima opštu molekulsku formulu $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Njegovu strukturu čine $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetraedarski joni u kombinaciji sa oktaedarski koordinisanim aluminijumovim Al^{3+} jonima koji zauzimaju dve trećine oktaedarskih položaja [17].

Sposobnost vezivanja vode i građenja koloidnog gela omogućava njenu plastičnost i sposobnost vezivanja primesa, odnosno adsorpcije ili izmene jona s jonima dispergovanog sredstva zahvaljujući jono-izmenjivačkim grupama koje sadrže minerali gline [17].

Opeka je zidni građevinski materijal koji se dobija oblikovanjem, sušenjem i pečenjem plastične smese glinenog materijala i vode. Dosadašnja istraživanja pokazuju da su kvarc i kalcit pored minerala gline najčešće primese u opekarskim i keramičkim proizvodima [18]. Opeka je najmasovniji proizvod keramičke industrije, kao što su puna opeka, šuplja opeka, crep i sl. Opekarski i keramički materijali čine oko 54% ukupne količine C&D otpada [19]. Predominantna opcija zbrinjavanja ove vrste otpada je odlaganje na deponijama [19].

1.3. Materijali na bazi bitumena

Asfalt je mešavina mineralnih supstanci i bitumena kao vezivnog sredstva, koji s obzirom na sastav smese može da ima različiti količinski udeo šljunka, peska i bitumenskih veziva. S obzirom na sastav komponenti proizvode se asfalti različitih osobina [15].

Bitumen spada u grupu organskih veziva. Bitumen je, u širem smislu, zajedničko ime za smese cikličnih i acikličnih ugljovodonika i njihovih derivata koji sadrže manji udeo atoma kiseonika, azota i sumpora [15].

Obično se proizvodi rafinacijom sirove nafte i njenih derivata. Bitumen je gusta, viskozna smesa koja se u zavisnosti od temperature javlja u viskozno-tečnom, plastično-elastičnom ili očvrslom stanju [15]. Velika gustina i viskoznost potiču upravo od njegovog hemijskog sastava, odnosno posledica su prisustva velikih molekula ugljovodonika, tzv. asfaltena i smola. Zbog ovakvog sastava izrazito je i hidrofoban.

Usled oksidacije ugljovodonika, kao i kod drugih makromolekula, bitumen je podložan starenju, što dovodi do povećanja tvrdoće i krtosti. Ovaj proces ubrzava dejstvo sunčeve svetlosti ili povišenih temperatura [15].

2. RADIOAKTIVNI OTPAD I TEŠKI METALI

U nastavku ovog poglavlja predstavljene su glavne osobine otpada na čiji se tretman procesima sorpcije na *C&D* komponentama otpada odnosi ovo istraživanje. Informacije o ovim vrstama otpada date su u cilju što boljeg razumevanja opasnosti koje ovakve otpadne materije mogu da prouzrokuju u životnoj sredini, kao i neophodnosti pronalaženja ekonomski i tehnički što prihvatljivih rešenja za njihovu imobilizaciju.

2.1. Radionuklidi i radioaktivni otpad (RAO)

Jezgra koja emituju radioaktivno zračenje nazivaju se radioaktivnim izotopima. Radioaktivno zračenje predstavlja emisiju alfa- i beta-čestica, kao i gama zračenja, koje nastaju prilikom alfa, beta i gama raspada jezgara radioaktivnih izotopa.

Prilikom alfa raspada nastaju jezgra atoma helijuma ${}^4\text{He}^{2+}$, dok je kod beta raspada osnovni proces emisija elektrona (e^-) velike brzine. Za gama raspad je karakteristično da jezgro emituje gama zrake, odnosno elektromagnetno zračenje velike energije [20].

Alfa zračenje, iako nema veliku prodornost, može da predstavlja izuzetno opasan vid zračenja ukoliko se izotopi koji ga emituju unesu u živi organizam (npr. inhalacijom). Beta zračenje ima veću prodornost s obzirom da beta čestica ima manju masu i veću brzinu, pa shodno tome ima i štetniji biološki efekt. Najopasnije po živi svet je gama zračenje s obzirom da ima, kako je pomenuto, izuzetno veliku energiju, ali i jako veliku prodornost pošto ne poseduje nikakvo naelektrisanje. Sva ova zračenja mogu da jonizuju sredinu kroz koju prolaze, ali je gama zračenje najopasnije upravo zbog svoje velike prodornosti [20].

Radionuklidi serije ${}^{238}\text{U}$ i ${}^{232}\text{Th}$, kao i radioaktivni izotop kalijuma ${}^{40}\text{K}$ prirodno se nalaze u životnoj sredini i prisutni su u zemljištu i vodi [20-21]. Usled toga, materijali izvedeni iz stena i tla uglavnom sadrže radionuklide iz serije uranijuma ${}^{238}\text{U}$ i torijuma ${}^{232}\text{Th}$ i izotop kalijuma ${}^{40}\text{K}$. U seriji ${}^{238}\text{U}$, deo lanca raspada koji počinje od izotopa ${}^{226}\text{Ra}$ radiološki je najbitniji zbog eksterne i interne (inhalacione) izloženosti zračenju s obzirom da su ${}^{238}\text{U}$ i prekursori ${}^{226}\text{Ra}$ alfa i beta emiteri [20-21].

Od izotopa radona, u prirodi je najzastupljeniji izotop radona ^{222}Rn , potomak radijuma ^{226}Ra . Radon je inertni gas koji lako napušta mesto generisanja (stene, zemljište ili voda) i nakuplja se u nižim slojevima atmosfere s obzirom da je 7,5 puta gušći od vazduha [22]. Period poluraspada ovog izotopa je 3,824 dana i njegovim raspadom nastaju kratkooživeći radioaktivni potomci polonijuma, olova i bizmuta, ali i izotop olova ^{210}Pb čiji je period poluraspada 22,3 godine. Taloženje olova ^{210}Pb na površinskom sloju materijala usled toga može da bude veoma izraženo [23].

Drugi izvor radionuklida su ljudske aktivnosti, kao što je testiranje nuklearnog oružja, industrijska, istraživačka i medicinska upotreba ili akcidenti u nuklearnim elektranama [11]. Na primer, radionuklid ^{137}Cs nastaje fisijom u nuklearnom reaktoru i nije postojao u prirodi pre početka nuklearnih proba i nesreća u nuklearnim postrojenjima [11].

Prestankom rada nuklearne elektrane, odnosno njenom dekomisijom nastaje velika količina visoko-radioaktivnog otpada. Glavni fisioni produkti su ^{90}Sr i ^{137}Cs , dok su aktivacioni produkti u reaktoru tokom dekomisije ^{55}Fe , ^{60}Co , ^{59}Ni , ^{63}Ni , ^{39}Ar , ^{94}Nb u čeličnim konstrukcijama, ^3H , ^{14}C , ^{41}Ca , ^{55}Fe , ^{60}Co , ^{152}Eu , ^{154}Eu u betonskim i ^3H , ^{14}C , ^{152}Eu i ^{154}Eu u grafitnim delovima. Nakon 20 do 30 godina, najobilnije količine radionuklida koje zaostaju su ^{60}Co , ^{63}Ni , ^{90}Sr i ^{137}Cs izotopi [11].

Kondicioniranje radioaktivnog otpada podrazumeva operacije transformacije u forme pogodne za kasniju manipulaciju (rukovanje, prevoz, privremeno skladištenje i trajno odlaganje). Uobičajeni postupci imobilizacije radioaktivnog otpada su tehnološke operacije prevođenja ovih materijala u stabilne nerastvorne forme pomoću matriks materijala (solidifikacija). Standardni matriksi za imobilizaciju radioaktivnog otpada su već pomenuti materijali kao što su cement, malter, beton, bitumen, staklo (vitifikacija), plastika itd. [13-14].

2.2. Teški metali i otpadne vode

Teški metali, prisutni u životnom okruženju kao rezultat prirodnih i antropogenih aktivnosti, predstavljaju veoma opasne polutante s obzirom da njihovi joni, kako je pomenuto, ne podležu biodegradaciji kao većina organskih supstanci [24].

Međutim, živa bića na više načina zavise od teških metala, odnosno njihovih jona. Neki su u niskim koncentracijama esencijalni za biološke procese, ali se u većim

koncentracijama smatraju izuzetno toksičnim. Usled toga, teški metali sa biološkog stanovišta mogu da se podele u dve grupe. Prvu grupu čine mikroelemenati koji u malim koncentracijama u živim organizmima imaju fiziološku funkciju, kao što su npr. gvožđe, cink, mangan, hrom, kobalt, bakar i moliden [24]. Drugu grupu čine teški metali koji su toksični i predstavljaju veliku opasnost po zdravlje ljudi i životnu sredinu, npr. emisije arsena, kadmijuma, živinih isparenja, taloženje olova, mangana, kobalta, nikla itd. Ovi metali na ćelijskom nivou mogu da uzrokuju razne nepravilnosti u fiziološkim mehanizmima [24-25].

Industrijske aktivnosti, proizvodnja energije, ispuštanje otpadnih voda, odlaganje čvrstog opasnog otpada, emisija izduvnih gasova i slično, glavni su izvori kontaminacije teškim metalima [26]. Najčešći teški metali, odnosno njihovi joni, koji predstavljaju zagađivače životne sredine i moraju da budu u najvećoj mogućoj meri uklonjeni ili imobilisani su bakar, kobalt, hrom, kadmijum, nikl, olovo, mangan, zink itd. [27].

Prečišćavanje otpadnih voda od teških metala danas predstavlja jedan od većih problema u oblasti zaštite životne sredine. Konvencionalne tehnologije za uklanjanje jona teških metala iz rastvora su reversna osmoza, elektrohemijski tretman i sorpcija. U procesu prečišćavanja otpadnih voda od teških metala gline imaju veliku primenu zbog hemijske i mehaničke stabilnosti, zastupljenosti u prirodi, finansijske isplativosti i mogućnosti regeneracije. Najčešće se primenjuju razne vrste modifikovanih glina na bazi minerala kaolinita ili montmorilonita (npr. bentonit kao podvrsta), zeoliti i slično [28-30]. Takođe, kako će kasnije biti navedeno, veliku primenu do sada su imali i veštački materijali, kao što su polistireni, poliakrili i razni drugi materijali.

3. TEORIJSKE OSNOVE PROCESA SORPCIJE I PRATEĆIH EKSPERIMENTALNIH METODA

S obzirom da okosnicu istraživanja predstavlja eksperimentalna provera sorpcionog kapaciteta više komponenti građevinskog otpada pri sorpciji jona karakterističnih za tečni radioaktivni otpad i jona teških metala iz otpadnih voda u cilju njihove imobilizacije, neophodno je poznavanje teorijskih osnova procesa sorpcije.

Takođe, u ovom poglavlju će biti razmotrene i metode eksperimentalnog dizajna multikomponentnih rastvora i sekvencijalne ekstrakcije, imajući u vidu da su obe metode usko vezane za procese sorpcije. Eksperimentalnim dizajnom kao statističkom metodom, biće ispitivana kompeticija izabranih jona tokom sorpcije iz multikomponentnih suspenzija, dok će metodom sekvencijalne ekstrakcije jona nakon sorpcije iz jednokomponentnih rastvora biti određena stabilnost veze jon – sorbent, odnosno definisana mobilnost jona nakon sorpcije.

Pored navedenih metoda u okviru karakterizacije uzoraka građevinskog (*C&D*) otpada, korišćene su i široko poznate, standardne metode kao što su rendgenska difrakciona (XRD) analiza, FT-IR spektroskopija i spektrometrija γ -emitera. Izvršeno je i ispitivanje stabilnosti ispitivanih materijala pri različitim pH vrednostima, kao i određivanje pH vrednosti i elektroprovodljivosti u vodenom medijumu.

3.1. Proces sorpcije

Termin „sorpcija“ podrazumeva sve procese koji se odvijaju u suspenziji na površini čvrste faze (spoljašnja i površina u porama) [31], pri čemu nastaju stabilnije forme [32]. U ovakvom ishodu procesa, energetska stanje sistema nakon sorpcije na nižem je nivou nego stanje sistema pre sorpcije što je karakteristično za spontane procese [33-34].

Tokom kontakta između sorbenta i sorbata u suspenziji sorbat se vezuje za sorbent. Nakon izvesnog vremenskog perioda, u suspenziji se uspostavlja ravnoteža između slobodnih i vezanih jona sorbata. Na ovaj način može da se odredi kapacitet sorpcije sorbenta pod određenim eksperimentalnim uslovima (u jednokomponentnim ili multikomponentnim

rastvorima i suspenzijama), kao i selektivnost sorbenta u slučaju drugih koegzistirajućih sorbata (u multikomponentnim rastvorima i suspenzijama) [35].

Sorpcija je jednostavan i atraktivan način za uklanjanje jona iz vodenih rastvora i suspenzija usled visoke efikasnosti i jednostavnosti.

Na proces sorpcije utiču brojni faktori, kao što su koncentracije sorbenta i sorbata, njihov hemijski sastav i različiti uslovi pri kojima se proces odvija. Sorpcija zavisi od koncentracije jona i koncentracije konkurentskih katjona u rastvoru [36]. Takođe, sorpcija zavisi i od pH vrednosti suspenzije, vremena kontakta i količine sorbenta i sorbata, temperature, specifične površine sorbenta i sl. [37].

U raznim istraživanjima pokazano je da proces sorpcije može da podrazumeva jedan ili više mehanizama interakcije između površine čvrste faze i vrsta prisutnih u suspenziji baziranih na hemijskim i fizičkim procesima ili njihovoj kombinaciji [31]. Ove pojave mogu da budu površinska adsorpcija izazvana dejstvom privlačnih molekulskih sila, jonska izmena, stvaranje jonskih parova, precipitacija, specifična sorpcija (najčešće kombinacija adsorpcije i precipitacije), građenje vodoničnih veza ili kompleksnih jedinjenja, kao i njihova kombinacija. Mehanizmi sorpcije najviše zavise od fizičko-hemijskih svojstava materijala (sorbenta) i vrste datog jona.

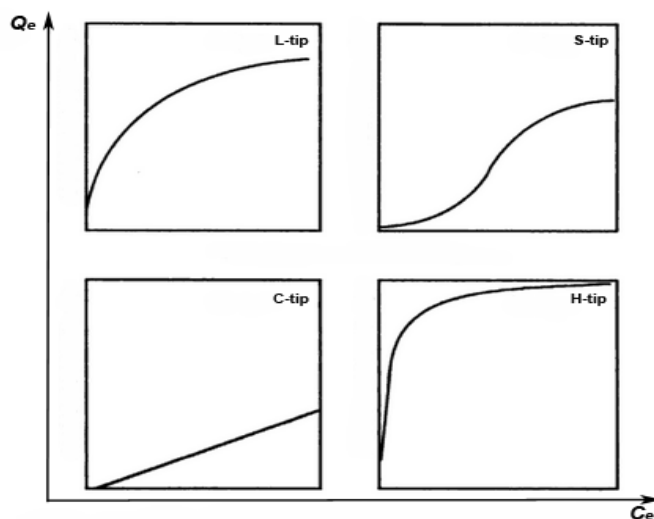
Prema vrsti interakcija između sorbenta i sorbata, sorpcija može da bude zasnovana na fizičkim ili hemijskim interakcijama. Fizičku sorpciju karakteriše manja količina razmenjene toplote i odigrava se na nižim temperaturama, s obzirom da ima nisku energiju aktivacije. S druge strane, sorpcija može da bude izazvana i hemijskim faktorima, kao što su promena redoks potencijala, pH vrednosti rastvora ili koncentracije supstanci. To dalje utiče na ravnotežu procesa u suspenziji ili rastvoru i stvaranje hemijskih veza između datih jona ili molekula u rastvoru sa aktivnim grupama na površini čvrste faze [38]. Sorpcija izazvana hemijskim faktorima ima značajno višu energiju aktivacije procesa [33-34].

Ukoliko sorbent i jon iz rastvora dođu u kontakt dolazi do vezivanja jona, nekim od gore navedenih mehanizama, za sorbent. Međutim, istovremeno se dešava i suprotan proces, odnosno proces desorpcije. Kada se brzine ova dva procesa izjednače uspostavlja se ravnotežno stanje. Nakon uspostavljanja ravnoteže, moguće je određivanje sorpcionog kapaciteta datog sorbenta pri zadatim eksperimentalnim uslovima [39].

Rezultati sorpcionih eksperimenata se predstavljaju sorpcionim izotermama koje definišu zavisnost sorbovane količine u čvrstoj fazi Q_e [mmol_{jona}/g_{sorbenta}] od koncentracije primenjenog katjona C_e [mmol_{jona}/L_{rastvora}] u tečnoj fazi nakon dostizanja ravnoteže pri konstantnoj temperaturi [39].

Sorpcione izoterme mogu da se podele u četiri grupe u zavisnosti od oblika krive [28,39]:

1. L-tip koji ima konkavni oblik;
2. S-tip koji predstavlja sigmoidalnu funkciju sa tačkom prevoja;
3. C-tip koji prati linearnu zavisnost;
4. H-tip koji je, zapravo, podvarijanta L-tipa za niske početne koncentracije.



Slika 1. Klasifikacija sorpcionih izotermi prema obliku [28]

Za opisivanje izotermi L-tipa najviše se koriste hipotetički *Langmuir*-ov i empirijski *Freundlich*-ov model [39], predstavljeni jednačinama (1), odnosno (2):

$$Q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (1)$$

$$Q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (2)$$

Matematički ovi modeli mogu da se predstavje i linearnim formulama.

Langmuir-ova linearna jednačina [40]:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{q_m \cdot K_L} \quad (3)$$

gde je:

C_e – ravnotežna koncentracija jona u tečnoj fazi [mmol/L];

Q_e – ravnotežna koncentracija jona na čvrstoj fazi [mmol/g];

Q_m – maksimalni sorpcioni kapacitet [mmol/g];

K_L – Langmuir-ova konstanta koja se odnosi na energiju adsorpcije [L/mmol].

Freundlich-ova linearna jednačina [41]:

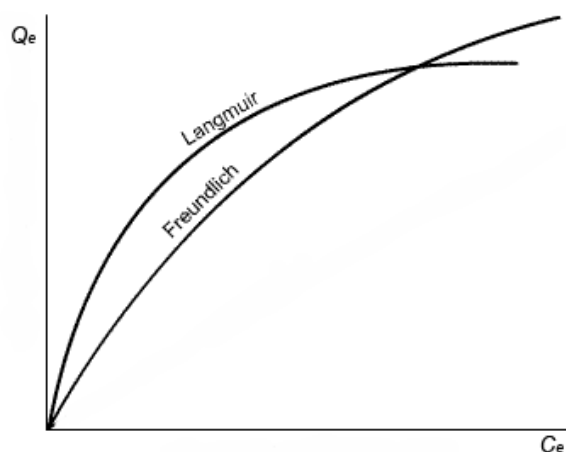
$$\ln Q_e = \ln K_F + n \cdot \ln C_e \quad (4)$$

gde je:

Q_e – ravnotežna koncentracija jona na čvrstoj fazi [mmol/g];

K_F, n – parametri Freundlich-ove izoterme; K_F [(mmol¹⁻ⁿ·dm³ⁿ/g)], parametar n nema jedinicu;

C_e – ravnotežna koncentracija jona u tečnoj fazi [mmol/L].



Slika 2. Langmuir-ova i Freundlich-ova izoterma [42]

3.2. Eksperimentalni dizajn

Prva istraživanja sa elementima planiranja eksperimenata izvedena su još 1747. godine kada je hirurk *James Lind* izveo sistematično ispitivanje uticaja lekova na pacijente koji boluju od skorbuta [43]. Međutim, razvoj statističkih metoda u dizajniranju eksperimenata započinje statističar *Ronald Fisher*, tek 1825. godine [44].

Eksperimentalni dizajn je statistička metoda koja omogućava simultano variranje svih faktora nekog ispitivanog procesa, pri čemu se dobija veliki broj informacija o datom

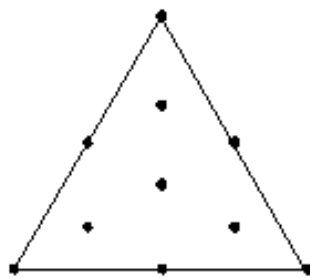
procesu uz relativno mali broj eksperimenata. Ovakav dizajn omogućava definisanje empirijskih matematičkih modela koji opisuju dati proces. Pravilnom selekcijom nezavisnih promenljivih, njihovim variranjem i praćenjem odgovora sistema, može da se definiše uticaj faktora i uticaj njihovih međusobnih interakcija na odgovor sistema, odnosno zavisnu promenljivu [45].

U zavisnosti od vrste problema i cilja sa kojim se vrši ispitivanje, razvijeni su različiti tipovi eksperimentalnog dizajna. Ukoliko je cilj definisanje značajnih procesnih varijabli (*screening*) najčešće se koriste faktorijalni dizajn (potpuni ili frakcionisani) i *Plackett-Burman*-ov dizajn. Sa ciljem da se neki proces optimizuje, koriste se različiti tipovi dizajna odzivne površine (npr. *Box-Behnken* dizajn, centralni kompozitni dizajn, *Taguchi* dizajn itd.) [46].

Dizajn smese je posebna vrsta dizajna u kome se kao nezavisni faktori variraju količine ili udeli različitih komponenti u smesi čiji se uticaj ispituje na nekakvo određeno svojstvo smese (zavisna promenljiva, odgovor sistema i sl.) za koje se pretpostavlja da je funkcija samo sastava smese. Postoje tri tipa dizajna smese: *Simplex Centroid*, *Simplex Lattice* i dizajn ekstremnih temena (*Extreme Vertices Design*). Eksperimentalni domen *Simplex* dizajna obuhvata sve udele komponenata u smesi, odnosno pokriva celu površinu *Simplex*-a, dok dizajn ekstremnih temena pokriva samo deo *Simplex*-a i koristi se kada postoje ograničenja količine / udela neke ili svih komponenti u smesi [46].

Ukoliko se razmatra trokomponentna smesa ($q = 3$, gde je q broj komponenti smese), broj eksperimentalnih tačaka koje odgovaraju broju jedno-, dvo- ili trokomponentnim ekvimolarnim smesama u *Simplex Centroid* dizajnu je $7 (2q - 1 = 7)$.

Grafička interpretacija dobijenih rezultata može da se prikaže u obliku ternarnih kontura. Date tačke predstavljaju tri tačke jednokomponentne smese, tri tačke dvokomponentne ekvimolarne smese i jednu tačku trokomponentne ekvimolarne smese i nalaze se na temenima trougla, na sredinama stranica i jedna u centru, respektivno (Slika 3.). Ovim tačkama moguće je pridodati još tri tačke koje se odnose na trokomponentne smese sastava $2/3$ jedne komponente i $1/3$ ukupnih ostalih komponenti, odnosno po $1/6$ preostale dve komponente u datoj trokomponentnoj smesi. Navedene tri tačke odgovaraju sastavu smese sa svim permutacijama, a to su $2/3:1/6:1/6$, $1/6:2/3:1/6$ i $1/6:1/6:2/3$. Na taj način dobija se ukupno 10 tačaka prikazanih na Slici 3. [45-46].



Slika 3. Raspored tačaka u korišćenom Simplex Centroid dizajnu [46]

U ovom radu je *Simplex Centroid* dizajn, kao statistički metod, upotrebljen za ispitivanje kompeticije izabranih jona tokom procesa sorpcije. S obzirom da su i tečni radioaktivni otpad i otpadne vode obično rastvori koje čini više komponenti, odnosno više jonskih vrsta, metoda eksperimentalnog dizajna se vrši u cilju ispitivanja sorpcije pod uslovima što bližim realnim.

Ova metodologija se koristi kako bi se, kao prvo, utvrdili empirijski matematički modeli koji mogu da posluže za predikciju odgovora sistema za bilo koji odnos komponentata u smesi i, kao drugo, da bi se definisao efekat svake komponente individualno ili u kombinaciji sa drugim komponentama na odgovor sistema.

Dizajniranje matrice i analiza dobijenih rezultata može da se izvrši pomoću programa *Minitab Release 13.2*. Rezultati sorpcionih eksperimenata predstavljenih u ovom istraživanju dati su kao srednje vrednosti dvostrukih merenja za svaki multikomponentni rastvor sa odgovarajućom greškom.

3.3. Sekvencijalna ekstrakcija

Sekvencijalna ekstrakcija je metoda u kojoj se sukcesivnom primenom reagenasa rastuće ekstrakcione sposobnosti selektivno raskidaju veze između katjona i sorbenta.

Postoji više varijanti ove metode, sa različitim reagensima i brojem sekvencijalnih koraka. Najviše korišćene su sekvencijalne ekstrakcije po *Tessier*-ovoj proceduri [47] i njene modifikovane varijante. *Tessier*-ova procedura je prvenstveno osmišljena kao metoda za specifikaciju interakcije teških metala sa zemljištem [47], ali vrlo jednostavno može da se primeni i na interakcije katjona sa bilo kojim čvrstim materijalom, kao što su čvrsti otpad iz domaćinstava [48], bio-apatit [49], zaostatak nakon prerade boksita [50] ili za sirovine iz proizvodnje cementa, klinker i malter [51].

Uloga navedene metode je ispitivanje distribucije sorbovanih jona u uzorcima, kao i prirode veze jon – sorbent. Naime, ovom metodom određuje se stabilnost veze katjon – sorbent, odnosno definiše se mobilnost jona nakon sorpcije i procenjuje se rizik od potencijalne kontaminacije životne sredine [52-54]. Navedena metoda daje preciznije parametre od klasičnih eksperimenata desorpcije, odnosno testova izluživanja (*Leaching Tests*) koji mogu i lako da se porede sa literaturnim podacima.

Prema jednoj od modifikovanih *Tessier*-ovih procedura uzorci se tretiraju u pet operativno definisanih frakcija (faza):

1. Jono-izmenljiva (F1);
2. Vezana za karbonate (F2);
3. Vezana za okside gvožđa i mangana – reducibilna (F3);
4. Vezana za organske grupe – oksidabilna (F4);
5. Rezidualna (F5).

Detalji korišćene metode navedeni su u eksperimentalnom delu istraživanja.

Svaki korak (faza) podrazumeva tačno određenu proceduru, odnosno planiranje količina i koncentracija ekstrakcionih reagenasa, temperature, perioda kontakta / vremena reakcije i slično [55]. Prva faza predstavlja najlabilniju fazu, a u poslednjoj, odnosno, u ovoj varijanti sekvencijalne ekstrakcije u petoj rezidualnoj fazi zaostaju joni koji imaju najmanju mobilnost.

4. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

Procesi sorpcije, njihovo istraživanje, tehnologija sinteze sorbenata, kao i njihova laboratorijska i industrijska primena vode poreklo još od najranijih otkrića [56]. Jedno od prvih kvantitativnih zapažanja potiče iz 1777. godine kada je naučnik *Felice Fotana* izvršio eksperimente adsorpcije gasova na uglju i glini [57]. Savremena primena adsorpcije povezana je sa eksperimentima *Tobias-a Lovitz-a* 1786. godine koji je koristio ugalj kao adsorbent za prečišćavanje vinske kiseline od organskih nečistoća [58]. *James William McBain* je uveo termin „apsorpcija“ 1909. godine za proces vezivanja vodonika na uglju, s obzirom da je ovaj proces bio daleko sporiji od do tada poznatih procesa adsorpcije. On je, takođe, za ova dva procesa prvi predložio i zajednički naziv „sorpcija“ [59], koji je kasnije proširen na različite vrste mehanizama, kako je već pomenuto.

Početak prošlog veka ovi procesi su i teorijski i matematički opisani od strane nekoliko naučnika pri čemu su neke od izvedenih jednačina, kao što su npr. *Langmuir-ova* i *Freundlich-ova* i dalje u širokoj upotrebi [39], o čemu će biti i više reči u drugim poglavljima. Od tada, ispitivanje procesa sorpcije raznih materijala i njihova primena proširili su se u mnogim smerovima, od teorijskih istraživanja radi prečišćavanja nekih sirovina ili otpadnih materijala do njihove praktične industrijske primene. Danas je istraživanje procesa sorpcije u funkciji zaštite životne sredine izuzetno popularno i ima veliku primenu. Pregledom stručne literature moguće je zapaziti da se veliki broj istraživača decenijama unazad bavi problematikom imobilizacije radionuklida i teških metala iz suspenzija ili rastvora.

Ispitivanje procesa sorpcije u cilju onemogućavanja interakcije teških metala i radionuklida sa živim tkivom i njihova akumulacija (s obzirom da ovi joni nisu biodegradibilni kao većina organskih supstanci [24], dok radionuklidi emituju i izuzetno opasno radioaktivno zračenje [20]), kao i praćenje procesa njihove migracije u životnoj sredini i pronalaženje tehnoloških inovacija za njihovu imobilizaciju je trenutno u ekspanziji.

Veliki broj istraživanja zasnovan je na pronalaženju sorbenata što veće efikasnosti, odnosno kapaciteta sorpcije uz istovremeno smanjenje troškova njihove proizvodnje. Usled aktuelnosti navedenih činjenica, u mnogobrojnim istraživanjima ispitivani su razni sorbentni materijali koji su lokalno lako dostupni i čija ekonomska isplativost može da opravda njihovu široku primenu.

S obzirom da tržišna vrednost jednog od do sada najviše korišćenih adsorbenata, aktivnog uglja raste usled smanjenja prirodne sirovine i uvećanja troškova za njegovu proizvodnju termalnom obradom iz otpadnih bio-materijala, na primer ljuske koštunjavih plodova [1,60], novija istraživanja obuhvataju testiranje procesa sorpcije i na raznim drugim, organskim i neorganskim sorbentima. Veliku popularnost, u početku, imali su sintetički materijali, dok se sada sve više koriste prirodni minerali kao finansijski isplativije alternative.

4.1. Sintetički sorbentni materijali

Od sintetičkih materijala u širokoj upotrebi su razne jono-izmenjivačke smole, odnosno modifikovani polimeri (npr. polistireni i poliaktrili) za vrlo efikasno uklanjanje jona teških metala iz rastvora i suspenzija. Na primer, nikel(II) i cink(II) sorbovani su iz otpadnih voda na jono-izmenjivačkoj smoli komercijalnog naziva *Dowex HCR S/S* [61], cezijum(IV), gvožđe(III) i olovo(II) na smoli *Purolite C100* [62] i kobalt(II), nikel(II) i hrom(III) na smoli *Amberlite IRN-77* [63], koje sve zapravo predstavljaju modifikovane polistirene i to izuzetno visoke efikasnosti [61-63]. Dobijeni rezultati ovih istraživanja pokazali su da procesi sorpcije zavise od niza faktora, kao što su pH vrednost rastvora [61], koncentracija sorbata i radijus katjona [62], kao i kompeticija jona u rastvoru [63]. Na primer, istraživanje na jono-izmenjivačkoj smoli *Dowex HCR S/S* [61] pokazalo je da je ovom metodom uz primenu optimalnih uslova, moguće odstraniti 98% jona nikla i cinka iz rastvora [61]. Takođe, polistirenska jono-izmenjivačka smola *Amberlite XAD-16* pokazala je odlične karakteristike, odnosno visoki afinitet adsorpcije jona Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} i Ni^{2+} vezanih za huminske materije u otpadnim vodama [64]. Dobijeni rezultati pokazuju da katjonske jono-izmenjivačke smole imaju veliki potencijal uklanjanja jona teških metala iz otpadnih voda, kao i veliku sposobnost regeneracije smole (> 95%) nakon jonske izmene [64].

Modifikovani polistireni u funkciji tretmana otpadnih voda poreklom iz raznih grana industrije imaju veoma široku upotrebu, a razne njihove forme su testirane i u mnogim studijama sa različitim jonima teških metala i pri različitim eksperimentalnim uslovima. Na primer, kinetička i termodinamička ispitivanja procesa sorpcije hroma(III), u funkciji temperature i vremena kontakta, ispitivani su na pomenutom polistirenu komercijalnog naziva *Amberlite IRN-77* [65]. Ovo istraživanje pokazalo je da povećanje temperature utiče na ubrzanje procesa difuzije čestica prisutnih u rastvoru. Određivanjem funkcija stanja ovakvog sistema: promene entropije (ΔS), promene entalpije (ΔH) i promene *Gibbs*-ove energije (ΔG) na sobnoj temperaturi (25°C), utvrđeno je da je proces sorpcije hroma(III) endotermni proces. Usled toga povećanje temperature na kojoj se proces odvija, odnosno dovođenje određene količine toplotne energije sistemu sorbent/sorbat, favorizuje aktivaciju i odvijanje procesa sorpcije [65]. U istraživanjima sorpcije hroma(III) na polistirenskoj jono-izmenjivačkoj smoli *Amberlyst 15* [66] i jona Cs^+ , Co^{2+} i Eu^{3+} na cirkonijum silikatnoj jono-izmenjivačkoj smoli [67], dobijeni su vrlo slični rezultati termodinamičkih parametara. Navedena istraživanja ukazuju da povećanje temperature povoljno utiče na proces sorpcije, favorizujući vezivanje jona metala iz rastvora za primenjene polistirenske smole.

Istraživane su, takođe, i metode koje podrazumevaju nešto složenije kombinacije mehanizama sorpcije korišćenjem jono-izmenjivačkih smola ili nano-membrana uz precipitaciju pomoću sulfida ili kreča [68-69]. Tretirani su joni metala As, Cd, Pb, Se, Fe i Zn iz otpadnih voda poreklom iz pirometalurških procesa [68], kao i otpadne vode rudnika zlata [69]. Obe studije su sprovedene kako bi se optimizovao proces prečišćavanja otpadnih voda. Proces precipitacije može da se koristi u kombinaciji sa nanofiltracijom kroz odgovarajuće membrane ili jonskom izmenom, i to različitim redosledom primenjenih procesa. Otpadne vode iz metalurškog procesa prvo su filtrirane, nakon čega je izvršena precipitacija sulfidima u cilju njenog prečišćavanja i ponovnog direktnog korišćenja [68]. Drenažne vode iz rudnika su prvo podvrgnute precipitaciji, pa su zatim propuštene kroz jono-izmenjivačke kolone [69]. Rezultati obe studije pokazali su da kombinacija navedenih procesa ima visoku efikasnost [68-69]. S jedne strane, proces precipitacije postiže bolji efekat ukoliko se prethodno iz rastvora ukloni izvesna količina jona, odnosno precipitacija je efikasnija ukoliko je koncentracija jona u rastvoru niža od koncentracije jona ispuštenih u otpadnu vodu [68]. S druge strane, ukoliko jonskoj

izmeni prethodi precipitacija, jono-izmenjivačke kolone će se sporije zasititi jonima, te će i ovaj proces biti efikasniji [69]. Dodatno, regenerisanjem katjonskih kolona sa izmenljivim Ca(II) jonima sumpornom kiselinom generiše se gips (kalcijum sulfat) tehničke čistoće, koji kao nus-proizvod može dalje da se koristi kao sirovina u industriji [69].

Pored polistirena, ispitivani su i modifikovani akrili [70], sintetički i prirodni apatiti [71] [72] i sintetički i prirodni zeoliti [73-76].

Poliakrilamid sa dodatkom bentonita korišćen je kao novi sorbent za vezivanje Cu(II) jona [70]. Proces sorpcije na ovako modifikovanom poliakrilu ispitivan je uporedo sa sorpcijom na čistom bentonitu, kao i u zavisnosti od pH vrednosti, količine sorbenta, koncentracije metalnog jona i temperature, a rezultati su pokazali da sorpcija u velikoj meri zavisi od pH vrednosti i temperature. Povećanjem pH vrednosti od jako kisele do neutralne sredine povećava se i vezivanje jona Cu(II) i preko deset puta. Temperatura, takođe, ima pozitivan efekat na proces sorpcije, s obzirom da se pokazalo da je i ovaj proces endoterman. Eksperimenti su pokazali da se nakon vezivanja katjona za kompozit proces desorpcije odvija vrlo sporo, posebno u poređenju sa sorpcijom na čistom bentonitu, tako da metalni joni u velikoj meri ostaju vezani za čvrstu fazu [70]. Poređenjem ova dva sorbenta prilikom procesa sorpcije, ustanovljeno je da je modifikovani bentonit efikasniji i to sa sorpcionim kapacitetom za Cu(II) od 33 mg/g (0,519 mmol/g), dok je kod čistog bentonita 20 mg/g (0,315 mmol/g).

4.2. Prirodni sorbentni materijali

Apatiti, kao prirodni minerali, isplativi su adsorbenti metala prisutnih u zemljištu, koji veoma efikasno vezuju jone olova smanjujući njihovu mobilnost i bioraspoloživost. [71]. Međutim, u poređenju sa sintetičkim hidroksi apatitima pokazuju lošije karakteristike pri procesu sorpcije [71]. Naime, hidroksi apatit na sobnoj temperaturi (25°C) dostiže kapacitet sorpcije od 0,480 mmol/g, dok prirodni apatit na istoj temperaturi ima sorpcioni kapacitet od samo 0,053 mmol/g. U studiji koja se bavila faktorima koji utiču na sorpciju dvovalentnih katjona iz rastvora pomoću hidroksi apatita [72], sorpcija olova(II) pokazala je i bitne razlike u odnosu na druge ispitivane katjone u ovoj studiji: kadmijum(II), cink(II) i stroncijum(II) [72]. Primećeno je da proces sorpcije olova(II) ne zavisi od pH

vrednosti rastvora u opsegu od vrlo kisele do vrlo bazne sredine, dok kapacitet sorpcije ostalih ispitivanih jona raste sa porastom pH vrednosti. Takođe, i vreme kontakta za postizanje ravnotežnih uslova za jon olova(II) je daleko manje (do 30 minuta) nego kod drugih katjona (oko 24 časa). U ovom istraživanju je zaključeno da je sorpcija Pb(II) jona značajno veća od sorpcije ostalih katjona, odnosno da je sorpcioni kapacitet za jon olova, usled navedenih faktora, više od pet puta veći od kapaciteta prvog sledećeg katjona u nizu, jona Cd(II) [72]. Sorpcioni kapaciteti iznosili su 3,263 mmol/g za Pb(II), 0,601 mmol/g za Cd(II), 0,574 mmol/g za Zn(II) i 0,257 mmol/g za Sr(II). Uprkos dobrim rezultatima, a imajući u vidu manju ekonomsku isplativost modifikovanih apatita usled procesa sinteze, zaključeno je da prirodni apatiti ipak mogu da predstavljaju racionalnije rešenje za sorpciju jona teških metala [71].

Adsorpcija jona Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} i Zn^{2+} iz kiselih drenažnih voda rudnika ispitana je na klinoptilolitu, prirodnom zeolitu, u cilju dekontaminacije ovakvih otpadnih voda od teških metala [73]. Eksperimenti su pokazali da se u ovom slučaju proces sorpcije odvija jono-izmenjivačkim mehanizmom uz precipitaciju hidroksida metalnih jona. Jono-izmenjivački mehanizam zavisi od pH vrednosti, s obzirom da pri većoj koncentraciji vodoničnih jona dolazi do njihove kompeticije sa jonima metala u rastvoru. Sorpcioni kapaciteti opadaju u nizu $Fe(III) > Zn(II) > Cu(II) > Mn(II)$ [73]. Zaključeno je da prirodni zeolit i termalno modifikovani zeolit imaju veliki potencijal kao alternativni i ekonomski isplativi adsorbenti u razblaženim kiselim rastvorima teških metala, te da mogu da se koriste umesto skupljih adsorbentata ili metoda kao što je elektro-dijaliza [73]. Slična zapažanja su primećena i prilikom sorpcije Mn^{2+} na čileanskom zeolitu, koji se sastoji pretežno od klinoptilolita [74]. Najviši kapaciteti sorpcije postignuti su u slabo kiseloj sredini, na pH vrednostima od 6,0 do 6,8 i to oko 0,770 mmol/g [74]. Iako se zeoliti javljaju u prirodi kao minerali hidratiranih silikata, sintetički zeolit može da se proizvede i u laboratorijskim uslovima. Osnovna mana je što se u tom procesu dobija praškasta forma izuzetno fine granulacije koja otežava eksperimente sorpcije, posebno manipulaciju sorbentom i filtraciju nakon sorpcije, uprkos većoj specifičnoj površini [75]. Međutim, pokazano je da njegovom sintezom iz elektrofilterskog pepela nastaje tzv. zeolit X kao vrlo efikasan sorbent za katjone bakra, kadmijuma i olova [76]. Na ovaj način se podstiče i upotreba elektrofilterskog (letećeg) pepela koji predstavlja konačni otpad nakon procesa eksploatacije uglja u termoelektranama. Dobijeni sorpcioni

kapaciteti za navedene jone na ovakvom zeolitu veći su nego oni nađeni u literaturnim podacima (2,030 mmol/g za Pb^{2+} , 1,430 mmol/g za Cu^{2+} i 0,870 mmol/g za Cd^{2+}), te se nameće zaključak da zeolit X potencijalno može da bude dobar sorbent za većinu metalnih jona otpadnih voda [76].

Ispitivanja su, takođe, vršena i na silikatima i raznim vrstama gline, odnosno njenim prirodnim ili modifikovanim mineralima, kao što su kaolinit i montmorilonit.

Za potrebe jednog ispitivanja modifikovanih silikata kao sorbenata, napravljena je jono-izmenjivačka kolona od huminskih materija ekstrahovanih iz tresetnog zemljišta imobilisanih u silikatnom matriksu [77]. Eksperimenti sorpcije su sprovedeni sa jednokomponentnim rastvorima jona Cu(II) i Pb(II) , kao i sa multikomponentnim rastvorom jona Cd(II) , Cu(II) , Pb(II) , Ni(II) i Cr(III) . Zaključeno je da ovakav matriks pokazuje visok nivo sorpcionog kapaciteta navedenih jona, čak i bolji od mnogih sličnih sorbenata, te da predstavlja dobru alternativu kao finansijski isplativ i ekološki podoban sorbent [77]. Najviši sorpcioni kapaciteti su bili 0,189 mmol/g za jon Cu(II) i 0,160 mmol/g za Pb(II) jon, dok je selektivnost primenjenog sorbenta opadala u nizu $\text{Cr(III)} > \text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Ni(II)}$. Slični eksperimenti su rađeni i sa taninom (derivat polifenola) imobilisanim silikatnim matriksom u svrhu sorpcije jona Cr(III) , a dobijeni rezultati pokazali su izuzetno visok sorpcioni kapacitet od 1,300 mmol/g jona Cr(III) [78].

Sirova glina i njeni minerali ili njihove modifikovane forme istraživane su u velikom broju studija. Tri vrste gline, *Khaiber*, *Baha* i *Tabuk* glina, poreklom iz Saudijske Arabije testirane su kao sorbenti jona olova(II) [79]. Dobijeni rezultati ukazali su na kapacitete sorpcije od 10 mg/g (0,05 mmol/g) za *Khaiber* glinu, < 25 mg/g (0,12 mmol/g) za *Baha* glinu i 33 mg/g (0,16 mmol/g) za *Tabuk* glinu [79]. Sve tri vrste gline su tretirane hlorovodoničnom kiselinom kako bi se eventualno izvršila aktivacija adsorpcionih mesta čestica, ali su rezultati pokazali da se sorpcioni kapaciteti ne povećavaju nakon ovakvog tretmana. Međutim, dobijeni rezultati pokazuju da su ove vrste gline sasvim pogodne kao sorbenti teških metala, te da se mogu koristiti za prečišćavanje otpadnih voda [79]. Slična ispitivanja su sprovedena na kaolinitskoj glini sa jonima Pb(II) , Cd(II) , Ni(II) i Cu(II) [80], a rezultati se dobro uklapaju sa rezultatima drugih istraživanja. Ispitivanje procesa sorpcije jona olova(II), kadmijuma(II) i cinka(II) na čistoj glini i glini iz opeke sprovedeno je u funkciji više parametara u cilju poređenja efikasnosti sorpcije navedenih

sorbenata [81]. Kao sorbati korišćene su veštački pripremljeni multikomponentni rastvori navedenih materijala i otpadne vode drveno-prerađivačke industrije. Nakon sprovedenih eksperimenata, zaključeno je da sorpcioni kapaciteti u slučaju pečene gline iz opeke pokazuju bolje sorpcione kapacite u odnosu na sve ispitivane jone [81]. Proces sorpcije izražen u procentima kod olova, kadmijuma i cinka na sprašenoj glini je 69,0; 22,7 i 12,9%, respektivno, dok je na sprašenoj otpadnoj opeki, redom, 77,3; 29,5 i 13,5% pri istoj pH vrednosti [81]. Uopšteno, gline i njihovi minerali pokazali su se vrlo efikasnim i ekonomičnim sorbentima u procesima sorpcije raznih toksičnih materija iz otpadnih voda, posebno teških metala [82].

U jednom od sprovedenih istraživanja uporedno je ispitana sorpcija Cu(II) jona na zeolitu, glini i dijatomitom poreklom iz Republike Srbije [83]. Sastav zeolita je pretežno činio klinoptilolit, glina je sadržala minerale kaolinit, muskovit i montmorilonit, dok je dijatomit, odnosno dijatomejska zemlja zapravo porozna stena izgrađenja od amorfnih silikata [83]. Eksperimenti sorpcije su izvršeni pri različitim pH vrednostima, pri čemu je zapaženo da kod svih uzoraka sorpcija metalnog jona opada sa snižavanjem pH vrednosti i to u nizu zeolit (0,128 mmol/g) > glina (0,096 mmol/g) > dijatomit (0,047 mmol/g), na osnovu čega je zaključeno da zeolit predstavlja najefikasniji potencijalni sorbent teških metala [83].

Navedene studije pokazale su da pažljivim izborom eksperimentalnih uslova i odabirom adekvatnih sorbenata svi navedeni materijali mogu da se koriste za prečišćavanje kontaminiranih voda od teških metala.

Upotreba prirodnih i modifikovanih minerala, kao što su već pomenjeni apatiti, zeoliti, silikati ili razne vrste gline, odnosno njenih prirodnih ili modifikovanih minerala (npr. kaolinita i montmorilonita) istraživana je u mnogobrojnim studijama vezano za sorpciju jona teških metala. Međutim, bitno je obratiti pažnju i na sorbente koji efikasno mogu da vezuju i na taj način imobilizuju i radionuklide. Kako neki od metala poseduju i radioaktivne izotope, prethodno navedene studije mogu da budu primenjene i za imobilizaciju radioaktivnih izotopa pomenutih metala. U nastavku ovog poglavlja predstavljena su neka od istraživanja koja su direktno bazirana na sorpciji radionuklida.

Na primer, zeolitski tuf koji predstavlja stenu poreklom od vulkanskog pepela može da se koristi za dekontaminaciju tečnog radioaktivnog otpada od radionuklida stroncijuma

[84]. Međutim, pokazalo se da je maksimalni sorpcioni kapacitet samo nešto veći od 40% od teorijski proračunatog kapaciteta usled kompeticije Sr(II) jona sa Ca(II) jonima i ograničene dostupnosti izmenljivih kalcijumovih katjona u strukturi zeolita [84]. Ispitivana je i ekstrakcija radionuklida filterima od jedne vrste zeolitskog tufa, klinoptilolitskog tufa iz drenažnih voda nuklearnih postrojenja gde je utvrđeno da je izmena jona klinoptilolita Sr^{2+} jonima favorizovana na višim temperaturama [85-86]. Sprovedena su i detaljna istraživanja sorpcije u funkciji imobilizacije radionuklida Cs^+ , Co^{2+} i Sr^{2+} na klinoptilolitu poreklom iz Republike Srbije [87]. Proces sorpcije u datim eksperimentalnim uslovima moguće je opisati *Langmuir*-ovom jednačinom, na osnovu čega su dobijeni i maksimalni kapaciteti sorpcije: $\approx 50 \text{ mg/g}$ ($0,376 \text{ mmol/g}$) za Cs^+ jon, $< 10 \text{ mg/g}$ ($0,114 \text{ mmol/g}$) za Sr^{2+} i 5 mg/g ($0,085 \text{ mmol/g}$) za Co^{2+} jon. Međutim, studija je dovela do zaključka da domaći klinoptilolit pokazuje umereni sorpcioni kapacitet u poređenju sa drugim prirodnim klinoptilolitima [81,87].

Takođe, predložena je i primena aluminosilikatnih glina, odnosno minerala montmorilonita i vermikulita za imobilizaciju radionuklida ^{137}Cs , ^{85}Sr , i ^{152}Eu iz kontaminiranih voda [88]. Navedeno istraživanje je pokazalo da kolone ispunjene sistemima vermikulit/pesak i montmorilonit/pesak mogu efikasno da se koriste u tretmanu prečišćavanja otpadnih voda od teških metala. Eksperimenti su pokazali da radioaktivnost efluenta brzo opada bez obzira na povećanje njegove zapremine, što ukazuje na visok stepen vezivanja ispitivanih jona radionuklida na datim kolonama [88]. Istraživana je i sorpcija radionuklida ^{60}Co na modifikovanom bentonitu [89], čime je pokazano da je ovakav bentonit vrlo efikasan sorbent radionuklida ^{60}Co sa kapacitetom sorpcije $4,42 \text{ mmol/g}$ pri pH vrednosti 6, te se preporučuje njegovo korišćenje pri procesu sorpcije datog izotopa [89]. Takođe, sprovedene su i studije na drugim mineralima gline ili modifikovanim glinama, kao što su simultana sorpcija Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} i Zn^{2+} jona na bentonitu [90], sorpcija Ca^{2+} i Sr^{2+} na modifikovanom ilitu [91], sorpcija $^{90}\text{Sr}^{2+}$ na modifikovanom montmorilonitu [92], urana(VI) i radijuma(II) na modifikovanom kaolinitu [93], kao i sorpcija $^{63}\text{Ni}^{2+}$ u vodenoj suspenziji ilita [94] u cilju utvrđivanja sorpcionih kapaciteta, odnosno efikasnosti navedenih sorbenata. Sva ispitivanja su pokazala visoku efikasnost sorpcije datih sorbata na primenjenim sorbentima ($< 80\%$).

U okviru eksperimenata vezanih za ovu doktorsku disertaciju po prvi put je istraživani proces sorpcije jona Sr^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} na otpadnim pločicama i crepu, kao materijalima na

bazi gline, u cilju imobilizacije radionuklida i teških metala iz suspenzija [95]. Otpadni crep i keramičke pločice pokazali su se kao efikasni sorbenti ispitivanih jona metala, uz istovremenu redukciju ovog otpadnog materijala na deponijama [95], o čemu će biti više reči u drugim poglavljima.

4.3. Otpadni materijali kao sorbenti

Svi gore navedeni materijali pokazali su se kao solidni sorbenti teških metala iz otpadnih voda i pojedinih radioizotopa. Međutim, smanjenje sirovina i sve veći troškovi sintetizovanja novih materijala doprinose da se istraživanja nadalje sve više sprovode u smeru primene ekonomski prikladnijih, lokalno dostupnih materijala, posebno materijala koji nastaju od obnovljivih resursa, troše manje prirodnih resursa i energije za proizvodnju ili onih koji predstavljaju krajnji otpad nakon nekog procesa proizvodnje ili svog upotrebnog veka i dalje nemaju nikakvu upotrebnu vrednost [2]. Do sada je objavljeno i više stotina studija vezanih za korišćenje ovakvih sorbenata. Sve veći je trend istraživanja sorpcionih karakteristika raznih prirodnih materijala, odnosno lako dostupnih sirovina ili otpada iz poljoprivrede [96] i industrijskih otpada ili nus-proizvoda [97].

Dodatni doprinos studija koje se bave otpadnim materijalima kao sorbentima je i direktno smanjenje količina ovakvih vrsta otpada, troškova njihovog odlaganja i umanjenje opasnosti od hazarda koje neki od ovih otpada potencijalno mogu da izazovu u životnoj sredini. Ovo se posebno odnosi na otpade iz pojedinih grana industrije kao što je, na primer otpad iz prerade boksita pri dobijanju aluminijuma (crveni mulj), šljaka visokih peći, elektrofilterski (leteći) pepeo, proizvodnja baterija, otpad iz destilerija i sl. [98]. Pored navedenih otpada, istraživanja sorpcije teških metala fokusirana su i na upotrebu ostalih otpadnih materijala kao što su razne vrste biomase, piljevina, agro-otpada i otpad iz domaćinstava, npr. animalne kosti i slični otpadni materijali.

Mineralni otpad industrijske prerade boksita, heterogenog sastava, tzv. crveni mulj može da se iskoristi kao efikasan sorbent Ni(II) jona ukoliko se tretira rastvorom kiseline kako bi se smanjila njegova visoka alkalnost koja predstavlja ograničavajući faktor pri sorpciji [99]. Crveni mulj tretiran kiselinom pokazao je kapacitet sorpcije od oko 0,014 mmol/g [99]. Takođe, zaključeno je da odlaganje ovakvog crvenog mulja predstavlja manji ekološki problem usled njegove niže pH vrednosti od početne i većeg sadržaja

imobilisanih, vezanih jona teških metala u suspenziji nakon sorpcije [99]. U drugoj studiji, u kojoj je takođe korišćen crveni mulj, ispitivana je sorpcija Ni(II) jona na ispranom crvenom mulju i mulju koji je žaren na temperaturama od 200 do 900°C [100]. Količina sorbovanog katjona rasla je s porastom temperature do 600°C, nakon čega je ponovo počela da opada usled fizičkih i hemijskih promena samog sorbenta pod uticajem viših temperatura. Sistem sorbent/jon na temperaturi od 600°C pokazao je i najveću stabilnost sa kapacitetom sorpcije 0,470 mmol/g, dok je isprani crveni mulj pokazao sorpcioni kapacitet od 0,372 mmol/g [100].

Šljaka visokih peći sadrži uglavnom silikate i manju količinu karbonata, što je utvrđeno XRD analizom u okviru jedne od studija [101]. Ovo istraživanje je imalo za cilj da ispita mogućnost korišćenja šljake kao višefunkcionalnog sorbenta, pa su u eksperimentima korišćeni i katjonski i anjonski sorbati, odnosno joni Cu(II) i Zn(II) i hromati (CrO_4^{2-}). Dodijeni sorpcioni kapaciteti za katjone bili su sasvim zadovoljavajući, dok je sorpcija hromata bila oko sto puta manja (za Cu(II) 0,38 mmol/g, za Zn(II) 0,35 mmol/g i za Cr(VI) 89 $\mu\text{mol/g}$) [101]. Za mehanizam sorpcije katjona pretpostavljen je proces adsorpcije koji sledi precipitacija hidroksida, na šta ukazuje povećanje pH vrednosti nakon sorpcije. Zaključeno je da sorpcija Cr(VI) iz hromata može da se poveća u koncentrovanijim suspenzijama usled većeg prisustva jona Fe^{2+} koji sa Cr(VI) reaguje formirajući gvožđe(II) dihromate koji lako precipitiraju u hrom hidroksid i talože se na površini čestica šljake. Na osnovu rezultata zaključeno je da šljaka visokih peći može da se koristi za prečišćavanje otpadnih voda koje sadrže metale i u katjonskom i u anjonskom obliku [101]. I druga istraživanja potvrdila su ovakav zaključak. Joni Cd^{2+} , Pb^{2+} i Cu^{2+} sorbovani su na šljaki visoke peći i rezultati su pokazali relativno visoke kapacitete sorpcije svih ispitivanih jona. Maksimalni kapaciteti sorpcije za jone Cu^{2+} , Cd^{2+} i Pb^{2+} bili su 0,101; 0,058 i 0,120 mmol/g, respektivno [102]. Određivanje termodinamičkih parametara pokazalo je da je proces sorpcije u sva tri slučaja spontan ($\Delta G < 0$). Proces prati povećanje entropije ($\Delta S > 0$) što je i glavni razlog spontanosti navedenog procesa sorpcije. Pošto je sorpcija metalnih jona na ovom sorbentnom materijalu pokazala zadovoljavajuću efikasnost, uz činjenicu da je ovo sorbent velike obilnosti i finansijske isplativosti s obzirom da predstavlja konačni otpad, i iz ove studije sledi preporuka korišćenja šljake kao sorbenta metalnih jona [102].

Sorpcija Pb^{2+} i Cu^{2+} istraživana je na elektrofilterskom pepelu i dobijeni su zadovoljavajući kinetički parametri (brzo vezivanje katjona), slabo zavisni od pH vrednosti, koji ukazuju na visoki potencijal ovog sorbenta [103]. Naime, povećanjem pH vrednosti zapažen je vrlo blag porast efikasnosti sorpcije. U ovoj studiji je proučavan i mehanizam sorpcije oba katjona, pri čemu je zaključeno da se sorpcija sastoji od adsorpcije jona, ali i od precipitacije metalnih hidroksida na površini letećeg pepela [103]. U još jednoj studiji ispitivana je sorpcija Cu^{2+} jona na letećem pepelu u funkciji inicijalne koncentracije katjona, količine sorbenta, temperature i pH vrednosti [104]. Takođe, XRD analizom je utvrđen i sastav letećeg pepela, koji je predominantno amorfno staklast, sa velikom količinom silicijum dioksida i mulita. Dobijeni rezultati eksperimenata sorpcije ukazuju na bolju sorpciju pri nižim početnim koncentracijama Cu^{2+} jona, pri višim temperaturama i višim pH vrednostima [104]. S druge strane, utvrđeno je da količina ekektrofilterskog pepela ne utiče bitno na povećanje efikasnosti sorpcije. Na osnovu svih zaključaka, i ova studija pokazala je da ovakav *low-cost* sorbent može da se koristi za imobilizaciju jona teških metala iz rastvora i suspenzija, s obzirom da je dobijeni kapacitet sorpcije iznosio 0,98 mg/mg [104].

Procesi sorpcije na biomasi, tzv. biosorpcija, postali su sve atraktivniji u istraživanjima. Na primer, biomasa algi ima veliku sposobnost vezivanja metalnih jona usled toga što ćelijski zid algi, kao i polimeri koji ulaze u sastav algi sadrže različite negativno naelektrisane funkcionalne grupe [105]. S obzirom da se metalni joni u rastvorima i suspenzijama obično nalaze u katjonskom obliku lako se vezuju za ovakvu biomasu.

Ovakva vrsta sorpcije ima veliki potencijal i može da se koristi za široki spektar katjona i u komercijalne svrhe [105]. Biosorpcija katjona olova, bakra i kadmijuma ispitivana je i na otpadnoj biomasi iz pivarske industrije [106]. Rezultati su pokazali visoke kapacitete sorpcije za sva tri katjona (0,465 mmol/g za $Pb(II)$ jon, 0,769 mmol/g za $Cu(II)$ i 0,127 mmol/g za $Cd(II)$ jon na $35^{\circ}C$). Merenjem termodinamičkih parametara, pokazano je da je proces endoterman, te da povećanje temperature ima značajan uticaj na sorpciju [106].

Kao biomasa za sorpciju, odnosno otpad iz domaćinstava mogu da se koriste kora nara ili krompira, na primer [107-108]. U jednoj od studija kora nara korišćena je za sorpciju katjona olova i bakra uporedo sa aktivnim ugljem sintetisanim iz navedene kore [107]. Eksperimenti su izvršeni u zavisnosti od pH vrednosti, vremena kontakta, inicijalne

koncentracije katjona i količine sorbenta. Vrednost pH značajano utiče na proces sorpcije, s obzirom da utiče i na naelektrisanje površine sorbenta i stepen jonizacije molekulskih vrsta prisutnih u rastvoru. Maksimalni efekat sorpcije za oba katjona primećen je u oblasti pH vrednosti od 5 do 8. Na nižim pH vrednostima dolazi do kompeticije ispitivanih katjona i vodoničnih jona, dok pri višim pH vrednostima dolazi do brze precipitacije hidroksida ovih katjona što smanjuje njihovu dostupnost u rastvoru, te onemogućava vezivanje za sorbent. Dobijeni rezultati ukazuju da sorpcioni kapaciteti rastu sa povećanjem vremena kontakta, smanjenjem početne koncentracije katjona i povećanjem količine sorbenta. Međutim, sintetisani aktivni ugalj se ipak pokazao kao bolji sorbent nego sirova kora nara [107]. U sličnoj studiji kao sorbent je korišćen aktivni ugalj dobijen sagorevanjem kore krompira [108]. Rezultati su pokazali da ovako sintetisani aktivni ugalj ima veliku efikasnost u uklanjanju jona bakra iz rastvora. Termodinamički parametri pokazuju da je proces egzoterman i spontan, te da se odvija po mehanizmu adsorpcije. Zaključeno je da iako je za sintezu aktivnog uglja iz kore krompira potrebno uložiti određenu količinu toplote, ovakav sorbent i dalje može da se smatra ekonomski prihvatljivim, posebno zbog njegove velike efikasnosti [108].

I animalne kosti su se pokazale kao potencijalni sorbent [35,109]. Uporedo su ispitivane sirove i različito tretirane goveđe kosti [35]. Jedan uzorak je samo fino sprашen, drugi sprашeni uzorak je oksidovan vodonik peroksidom, a ostali su termički obrađeni na temperaturama od 400, 600, 800 i 1000°C. Afinitet prema ispitivanom katjonu Co^{2+} je opadao u nizu $\text{B400} > \text{BH}_2\text{O}_2 > \text{B600} > \text{B} > \text{B800} > \text{B1000}$, odakle može da se zaključi da je uzorak zagrevan na 400°C najoptimalniji za širu upotrebu. Kapacitet sorpcije kretao se u rasponu 0,191 – 0,384 mmol/g [109]. Kao glavni mehanizam sorpcije ustanovljena je jonska izmena sa Ca^{2+} jonima prisutnim u kostima [35]. Slično ispitivanje je izvršeno i za jon Sr^{2+} , posebno zbog potencijalne imobilizacije njegovog radioaktivnog izotopa ^{90}Sr [109]. U ovoj studiji su korišćeni isti uzorci goveđih kostiju kao i u prethodnom istraživanju. Najveći sorpcioni kapacitet prema jonu Sr^{2+} pokazali su uzorci BH_2O_2 i B400. U ovom slučaju pronađena su dva mehanizma sorpcije: jonska izmena sa Ca^{2+} jonima i specifična sorpcija katjona Sr^{2+} [109]. Obe studije pokazale su da nakon procesa sorpcije postoji odlična stabilnost sistema sorbent/jon.

Zajedničko za prethodno navedene studije je da su pokazale veliki potencijal otpadnih materijala pri sorpciji katjona, kao i mogućnosti daljih istraživanja, odnosno modifikacije

sorbenata i, posebno, varijacije eksperimentalnih uslova što predstavlja ekonomski isplativiju alternativu. Najbitniji zaključak je da sorbenti ovog tipa vrlo efikasno mogu da zamene skuplje prirodne ili veštačke sorbentne materijale i u bliskoj budućnosti dobiju i komercijalnu ulogu u imobilizaciji katjona teških metala ili radioaktivnih izotopa iz tečnog radioaktivnog otpada.

Građevinski otpad i njegove kompozitne komponente kao sorbenti su dosada bili veoma malo ispitivani. Međutim, usled velike dostupnosti, obilnosti i ekonomske isplativosti ovi materijali predstavljaju veliki potencijal, posebno ako se ima u vidu široki spektar sastava građevinskog otpada (šuta) [2].

Generisanje i dalje lomljenje građevinskog (*C&D*) otpada dovodi do stvaranja grube frakcije koja se sastoji od primarnih agregata kao što su šljunak, kamen, lomljena opeka i sl. Međutim, u ovim procesima generiše se i velika količina finih čestica, dimenzija manjih od 5 mm. Za razliku od osnovne grube frakcije, fino sprášena frakcija ne može direktno ponovo da se iskoristiti kao građevinski materijal, osim kao filer [7]. S druge strane, i gruba frakcija uz minimalni mehanički tretman (lomljenje, mlevenje i sl.) koji je ekonomski povoljan može da se prilagodi granulaciji neophodnoj za procese sorpcije, što je u istraživanjima kojima se ova teza bavi i uraðeno. Shodno tome, moguće je pronalaženje raznovrsnih tehnologija za korišćenje svih ovih frakcija *C&D* otpada, kao i minimiziranje njenih količina na deponijama.

Kako je već pomenuto, dosadašnja upotreba *C&D* otpada zasnivala se, uglavnom, na različitim aplikacijama u oblasti građevinarstva [8], kao što je korišćenje u putnoj industriji ili proizvodnji betona sa recikliranim agregatom [7]. Pored toga, usled stvaranja alkalne sredine u vodenim rastvorima i puferskog dejstva, građevinski otpad je razmatran i kao neutralizator visoko-kiselih drenaža rudnika [110].

Građevinski otpad sadrži veoma vredne količine raznih minerala kao što su kvarc, kalcit, dolomit, feldspat, muskovit, ilit, volastonit (tipičan za opeku) i drugih jedinjenja, na primer hlorida i kalcijum aluminijum gvožđe hidroksida [111]. Većina navedenih minerala u istraživanjima pokazali su se kao dobri sorbenti za različite polutante, kao što su Ni, Cu, Pb, Cd, Cs, Eu, Th, Cr, Co, Ni, Zn, Sr, Cd, Hg, Pb [112-113] ili uran(VI) [114], što ukazuje da *C&D* otpad može da ima veoma dobar potencijal za sorpciju neorganskih zagađivača. Takođe, istraživano je i odstranjivanje anjonskih polutanata na navedenim

otpadnim materijalima, kao što je sorpcija fosfata iz vodenih medijuma korišćenjem materijala na bazi cementa [115-116], a navedene studije su pokazale da građevinski otpadni materijali mogu da budu vrlo efikasni kao sorbenti anjonskih zagađivača.

Dalje, u studiji „Selekcija potencijalnih reaktivnih materijala kao propustljivih reaktivnih barijera za remedijaciju kiselih podzemnih voda u kiselo-sulfatnim zemljištima“ [117] uporedo su testirani reciklirani beton i drugi alkalni materijali kao što su krečnjak, zeolit, šljaka visokih peći i elektrofilterski pepeo kao punioci za propusne reaktivne barijere u sistemima za prečišćavanje kiselih podzemnih voda [117], a rezultati su pokazali da je reciklirani beton jedan od najefikasnijih filera, odnosno sorbenata sa najnižom koncentracijom izluženih jona.

Takođe, ispitivana je i sorpcija teških metala na otpadnim opekarskim proizvodima i betonu [118-119]. Sprašena otpadna opeka okarakterisana je kao efikasan sorbent u imobilizaciji katjona olova(II), kadmijuma(II) i cezijuma(I), kao i anjona arsena(III), arsena(V), hroma(VI) i urana(VI) [118]. Kako je već pomenuto, poređenjem sorpcionih svojstava gline i sprašene opeke potvrđeno je da je opeka efikasnija pri procesu sorpcije u slučaju olovo(II), kadmijum(II) i cink(II) jona [81]. Demolirani beton se pokazao kao dobar sorbent Cu^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona. Naime, dobijeni rezultati ukazuju da je od ukupne primenjene količine Cu^{2+} jona oko 50% vezano za sorbent, dok su druga dva katjona vezana preko 80% [119]. Elektronskom mikroskopijom utvrđeno je da se joni bakra i cinka imobilizuju precipitacijom hidroksida na površini čestica, dok joni olova difunduju u pore cementa i tu se zadržavaju [119]. Naglašeno je da ovakav beton može da bude adekvatan materijal za izradu reaktivnih i odbrambenih barijera otpadnih voda u cilju zaštite životne sredine.

Prema i dalje ograničenim informacijama o mogućoj primeni *C&D* otpada za potrebe sorpcije teških metala iz otpadnih voda, neophodno je da se sprovedu dalja istraživanja, posebno s aspekta primeljivosti procesa u različitim eksperimentalnim uslovima i za različite hemijske vrste. Takođe, do sada imobilizacija tečnog radioaktivnog otpada korišćenjem *C&D* otpada uopšte nije istraživana. Kako je već ranije pomenuto, s obzirom na sličnost cementnog matriksa koji se koristi za imobilizaciju radioaktivnog otpada sa *C&D* otpadom, neophodno je nastaviti istraživanja za korišćenje šuta i njegovih komponenti u imobilizaciji pomenutog radioaktivnog otpada.

5. EKSPERIMENTALNI DEO

Za potrebe planiranih eksperimenata, sakupljeno je devet različitih kompozitnih materijala, odnosno komponenata građevinskog otpada na demoliranim objektima na različitim lokacijama u gradu Beogradu, u Republici Srbiji.

Komponente građevinskog otpada koje su korišćene u eksperimentima su različite vrste betona i pune opeke, šuplja opeka (blok), fasadna obloga, smesa različitih vrsta keramičkih pločica, crep i asfalt.

U svim eksperimentima korišćena su tri neaktivna dvovalentna izotopa jona stroncijuma ^{87}Sr , nikla ^{58}Ni i kobalta ^{59}Co , kao reprezentativni joni tečnog radioaktivnog otpada (izotopi ^{60}Co , ^{63}Ni , ^{90}Sr) i teških metala (^{58}Ni i ^{59}Co) za process sorpcije na planiranim komponentama građevinskog otpada.

U istraživanju su korišćeni neaktivni izotopi zbog jednostavnije manipulacije i izvođenja eksperimenata, s obzirom da se njihove hemijske i fizičke osobine prilikom procesa sorpcije ne razlikuju, osim sposobnosti radioaktivnih nuklida da prilikom nuklearnog raspada proizvode radioaktivno zračenje.

Takođe, u eksperimentima u kojima su korišćene odgovarajuće laboratorijske metode ili je korišćena neophodna laboratorijska oprema, podrazumevalo se sledeće:

- Uzorci i čvrste hemikalije mereni su na analitičkoj vagi Radwag AS220R2;
- Za sušenje uzoraka korišćena je laboratorijska cilindrična sušnica LS 500, Sutjeska;
- Sve pH vrednosti merene su pH-metrom sa kompenzacijom temperature marke WTW InoLab Level 1;
- Za kalibraciju pH-metra korišćeni su WTW puferski rastvori pH vrednosti 4, 7 i 10;
- Vrednosti pH podešavane su dodavanjem minimalnih količina 0,01 M azotne kiseline (HNO_3) ili 0,01 M natrijum hidroksida (NaOH);
- Elektroprovodljivost filtrata je merena konduktometrom WTW InoLab Cond 7110 sa temperaturnom kompenzacijom;
- Suspenzije su mućkane na laboratorijskom horizontalnom šejkeru LT2 Shaker, Kavalter pri 120 rpm na sobnoj temperaturi i laboratorijskom rotacionom šejkeru

Heidolph Reax 20/8 Overhead Laboratory Shaker pri 10 rpm, takođe na sobnoj temperaturi, odgovarajuće vreme u zavisnosti od tipa eksperimenta;

- Sva centrifugiranja su vršena na 8000 – 9000 rpm u trajanju od 10 minuta na laboratorijskoj centrifugi Thermo Scientific Heraeus Megafuge 16;
- Suspenzije su filtrirane na kvalitativnom filter papiru „plava traka”, odnosno filter papiru veličine pora od 2 do 3 μm ;
- Za merenje koncentracije navedenih jona korišćen je atomski apsorpcioni spektrometar Perkin Elmer 3100;
- Za kalibraciju atomskog apsorpcionog spektrometra korišćeni su standardni rastvori svakog katjona napravljeni od standardnih rastvora koncentracije 1000 mg/L, a kalibracija je proveravana nakon svakih 10 merenja;
- Sva eksperimentalna merenja su rađena u duplikatu i predstavljena kao srednje vrednosti.

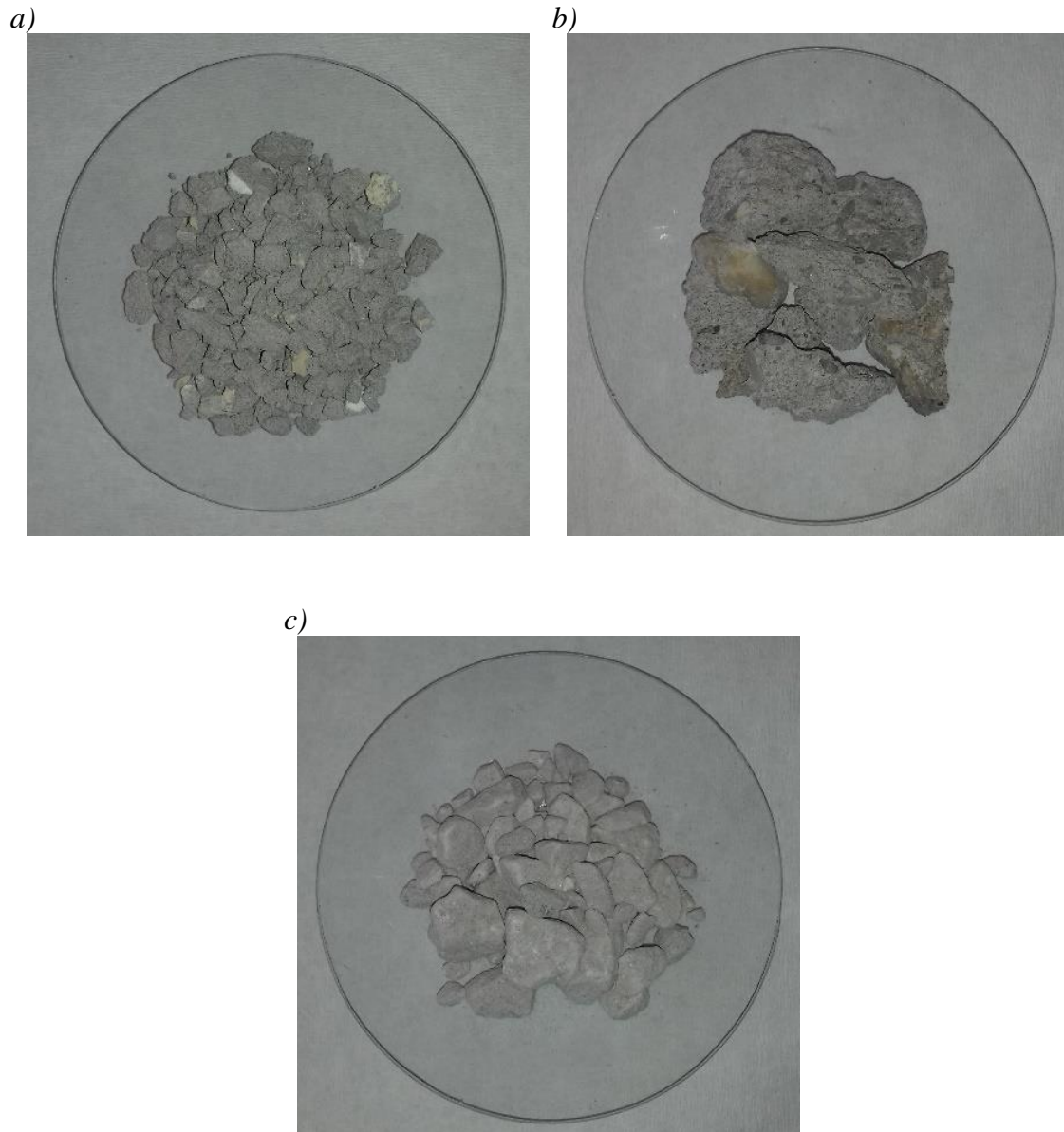
5.1. Karakterizacija uzoraka građevinskog (*C&D*) otpada

Kako je navedeno, odabrani reprezentativni uzorci spadaju u tri različite kategorije, posmatrajući njihov osnovni sastav:

- d) Materijali na bazi cementa – beton, *Concrete* (C1 i C2) i fasada, *Facade* (F);
- e) Materijali na bazi gline – puna opeka, *Brick* (B1 i B2), šuplja opeka, tzv. blok, *Hollow Brick* (B3), crep, *Roof Tiles* (RT) i keramičke pločice, *Ceramic Tiles* (CT);
- f) Materijal na bazi bitumena – asfalt, *Asphalt* (A).

Na Slici 4.1., 4.2. i 4.3 prikazane su uzorkovane nehomogenizovane *C&D* komponente razvrstane na osnovu njihovog predominantnog sastava.

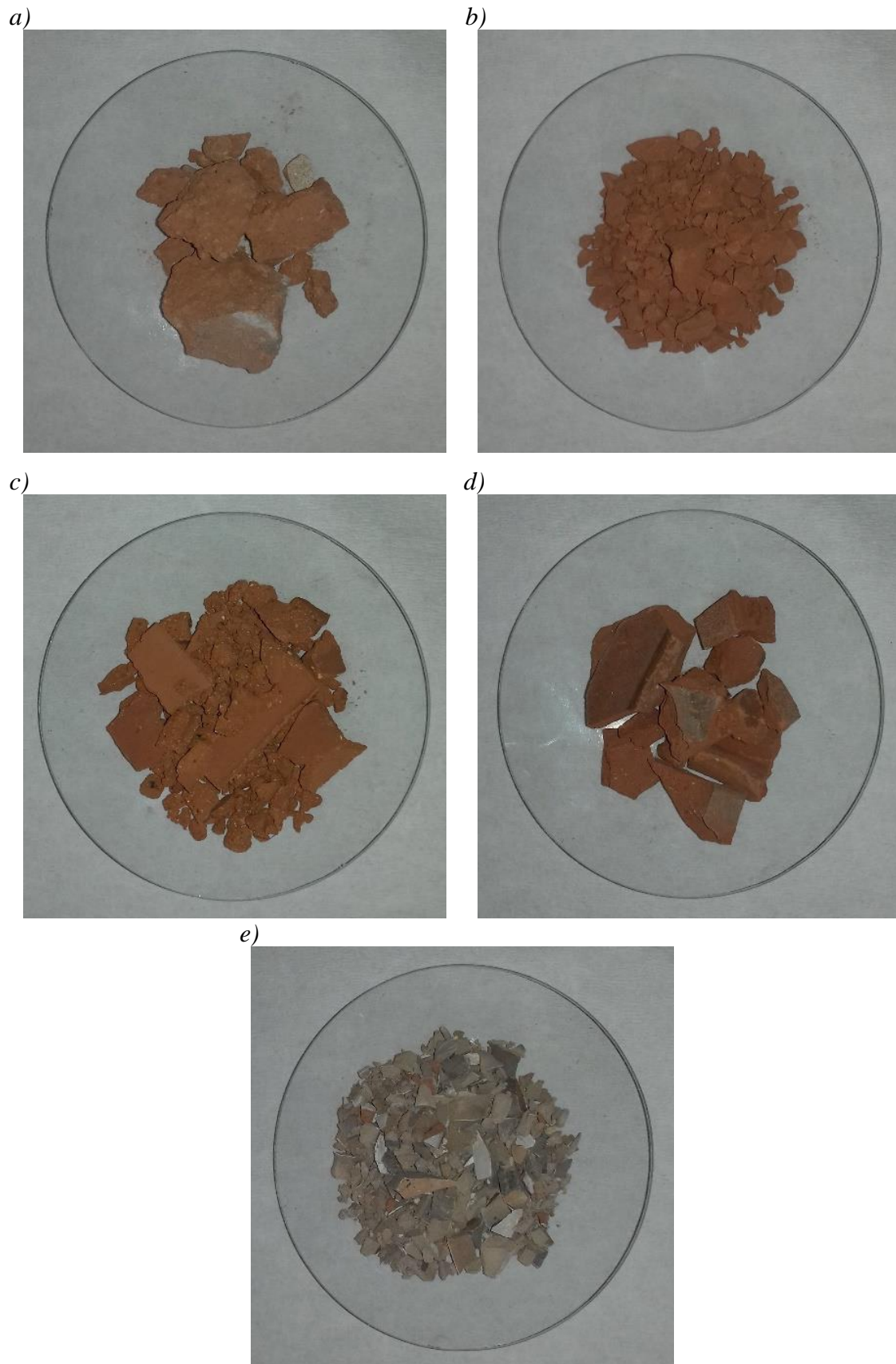
Jedan betonski uzorak C1 potiče sa ruševina zgrade, kao i uzorak fasadnog materijala, dok je drugi betonski uzorak C2 sa betonske staze, pod pretpostavkom da je drugačijeg sastava od uzorka zidnog betona C1 s obzirom na njihovu različitu namenu, odnosno uzimajući u obzir da ih odlikuje drugačija marka betona [15].



Slika 4.1. Uzorkovane C&D komponente na bazi cementa: a) C1, b)C2 i c)F

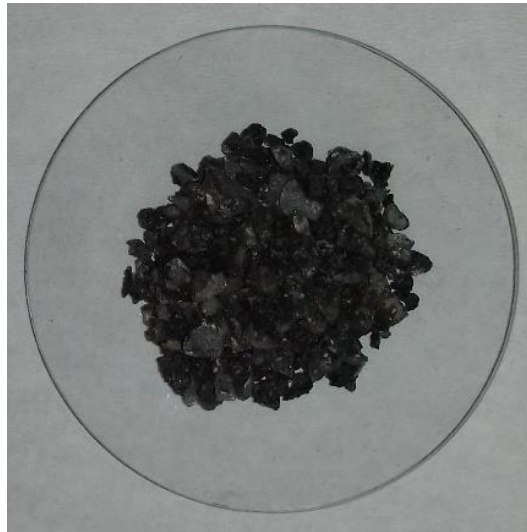
Pune opeke B1 i B2 poreklom su iz ruševina zgrada koje su izgrađene oko 1930. (B1) i oko 1970. godine (B2), dok je uzorak B3 šuplja opeka (blok) novijeg doba. Pune opeke iz različitih perioda gradnje su namerno prikupljene da bi se ispitala potencijalna razlika u ponašanju tokom eksperimenata usled različitog načina proizvodnje opeke tokom veoma dugačkog perioda proizvodnje ovog tradicionalnog građevinskog materijala.

Uzorci crepa RT i keramičkih pločica CT uzorkovani su sa pet lokacija na kojima su se nalazile ruševine, kao već delimično smrvljena nehomogenizovana smesa.



Slika 4.2. Uzorkovane C&D komponente na bazi gline: a) B1, b)B2, c)B3, d)RT i e)CT

Uzorak asfalta A potiče sa asfaltirane pešačke staze.



Slika 4.3. Uzorkovana C&D komponenta na bazi bitumena (A)

Prikupljeno je između 2 i 3 kg svakog materijala, nakon čega je izvršena njihova priprema za dalje eksperimente.

5.1.1. Priprema uzoraka

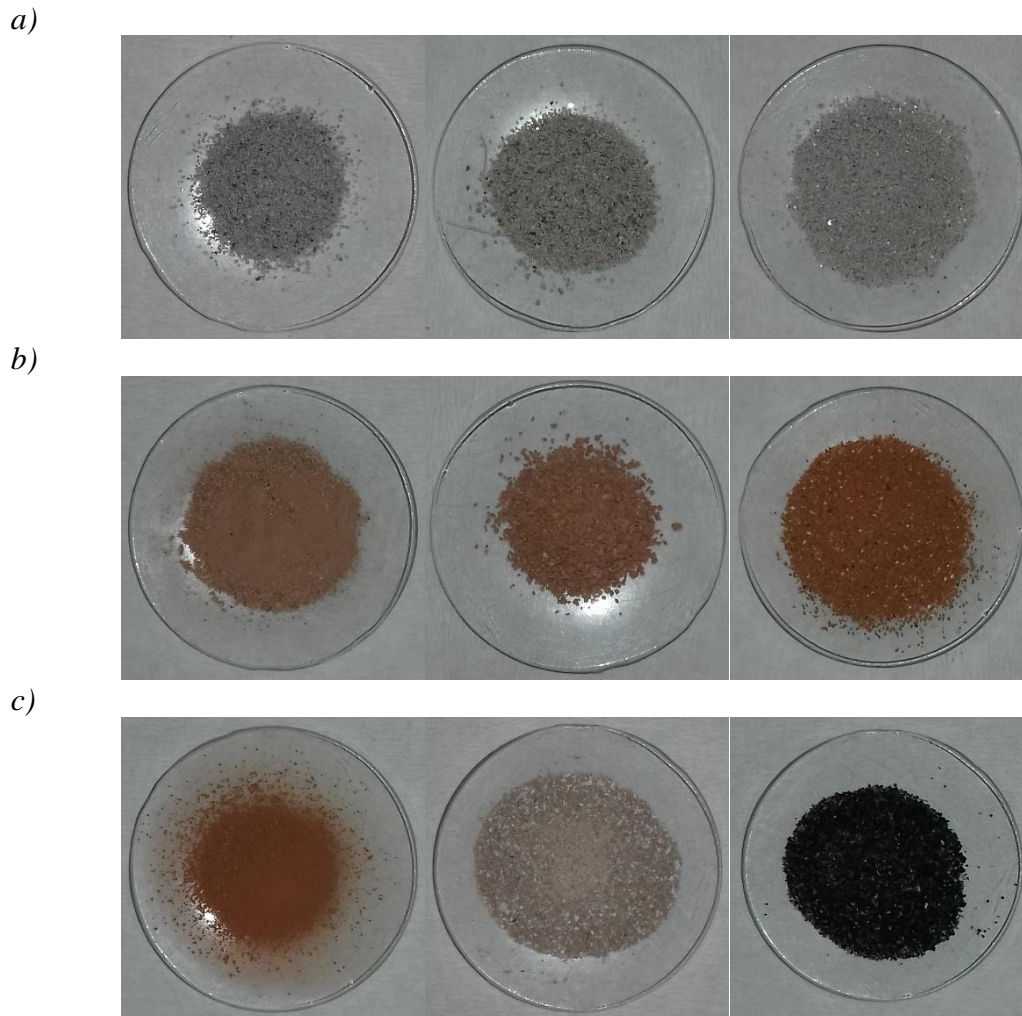
Svaki uzorak zasebno je grubo, a zatim sitno samleven i prosejan kroz sita različitih promera. Nakon homogenizacije, za dalje eksperimente korišćene su frakcije čestica uzoraka veličine od 0,3 do 0,6 mm.

Na Slici 5. prikazani su uzorci C&D otpada nakon procesa homogenizacije.

Dobijeni prah (Slika 5.) je rasejan na površini od oko 1 m² i nasumično je uzorkovano po pet uzoraka od po 50 g svakog materijala.

Svi uzorci su isprani destilovanom vodom i sušeni na 100°C tokom 7 dana, kao i tokom trajanja svih eksperimenata kako bi se odstranio što veći sadržaj vode i time obezbedilo tačno merenje uzoraka tokom eksperimenta.

Pripremljeni uzorci su okarakterisani u pogledu mineralnog sastava, površinskih funkcionalnih grupa, sadržaja radioaktivnih izotopa, stabilnosti u vodenom medijumu i pH vrednosti suspenzije i filtrata, kao i elektroprovodljivosti filtrata.



Slika 5. Homogenizovani uzorci C&D otpada granulacije 0,3 do 0,6 mm: a) C1, C2 i F; b) B1, B2 i B3 i c) RT, CT i F

5.1.2. Rendgenska difrakciona (XRD) analiza

Mineralne faze su identifikovane rendgenskom difrakcionom analizom (XRD) pomoću *Ultima IV Rigaku* difraktometra sa $\text{Cu K}\alpha_{1,2}$ X-zračenjem, pri naponu generatora od 40,0 kV i jačine struje 40,0 mA. Za analizu je korišćen opseg (2θ) od 4 do 65° , pri kontinualnom režimu sa korakom skeniranja od $0,02^\circ$ i brzini od $5^\circ/\text{min}$. na svakom koraku. Za identifikaciju faza dobijeni XRD spektri upoređeni su sa ICDD bazom podataka[120].

5.1.3. FT-IR spektroskopska analiza

Infracrvenom spektroskopskom analizom sa *Fourier*-ovom transformacijom (FT-IR) identifikovane su glavne funkcionalne grupe na površini materijala. Spektri su

registrovani pri ambijentalnim uslovima u srednjoj IR oblasti ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) na *Nicolet IS 50 FT-IR* spektrometru u ATR modu (rezolucija od 4 cm^{-1}).

5.1.4. Gama-spektrometrija

Spektrometrija γ -emitera je sprovedena na sprašenim uzorcima u plastičnim PP posudama zapremine 250 cm^3 . Korišćeni su detektor HPGe p-tipa sa relativnom efikasnošću od 18% i detektor n-tipa sa relativnom efikasnošću od 20%, proizvođača *Canberra*. Za kalibraciju detektora korišćen je sekundarni referentni radioaktivni materijal u geometriji plastične kutije od 100 cm^3 koji je dobijen od primarnog referentnog radioaktivnog materijala, Republika Češka, Metrološki Institut, Prag, 9031-OL-420/12, tip ERX, ukupne aktivnosti $41,48 \text{ kBq}$ na dan 31. avgusta 2012. godine (^{241}Am , ^{109}Cd , ^{139}Ce , ^{57}Co , ^{60}Co , ^{203}Hg , ^{88}Y , ^{113}Sn , ^{85}Sr i ^{137}Cs). Pozadinski spektar je zabeležen pre i posle analize uzorka.

Spektri su analizirani korišćenjem *GENIE 2000* programa, a rezultati merenja dati su sa mernom nesigurnošću koja je izražena kao proširena merna nesigurnost za faktor $k = 2$ koji za normalnu raspodelu odgovara nivou značajnosti od 95%. Vreme merenja bilo je 3000 s .

Metode detekcije aktivnosti radionuklida [21]:

- a) Aktivnost ^{226}Ra određena je na osnovu njegovih potomaka: ^{214}Bi (609 keV , 1120 keV , 1764 keV), ^{214}Pb (295 keV , 352 keV);
- b) ^{232}Th aktivnost određena je na osnovu ^{228}Ac (338 keV , 911 keV);
- c) Aktivnost ^{40}K utvrđena je na osnovu njegove linije na 1460 keV γ -energije;
- d) ^{235}U određen je preko 186 keV korigovano za ^{226}Ra ;
- e) ^{238}U određen je preko ^{234}Th (63 keV) ili preko ^{234}Pa ($t_{1/2} = 1,17 \text{ min}$, 1000 keV);
- f) Proizvedeni radionuklid ^{137}Cs određen je na osnovu njegove linije na 661 keV γ -energije;
- g) ^{210}Pb je određen na osnovu njegove linije na 46 keV γ -energije.

5.1.5. Stabilnost ispitivanih materijala na različitim pH vrednostima

Kako se procesi sorpcije odvijaju u širokom opsegu eksperimentalnih uslova, uključujući pH vrednost, stabilnost potencijalnih sorbenata je od presudnog značaja. U cilju ispitivanja rastvorljivosti odabranih materijala u različitim medijumima, ispitivana je stabilnost datih materijala u rastvorima različitih inicijalnih pH vrednosti. pH vrednost

destilovane vode je podešena na 2, 6 i 8, dodavanjem minimalne količine azotne kiseline ili natrijum hidroksida.

Suspenzije odnosa 1:200 čvrste i tečne faze mućkane su u PP kivetama na laboratorijskom rotacionom šejkeru tokom 48 h i filtrirane. Zatim su izmerene pH vrednosti filtrata i potom, nakon razblaživanja rastvora zbog opsega detekcije atomskog apsorpcionog spektrofotometra, izmerene su i koncentracije izluženog Ca^{2+} jona (na $\lambda = 422,7$ nm).

Takođe, izmerene su i koncentracije potencijalno izluženih Sr^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} jona iz datih C&D uzoraka na talasnoj dužini (λ) 460,7; 240,7 i 232,0 nm, respektivno, kako bi se definisale izlužene količine razmatranih katjona pri datim uslovima (uputstvo u Prilogu).

5.1.6. Određivanje pH vrednosti i elektroprovodljivosti

Za određivanje pH vrednosti suspenzija, korišćena je modifikovana metoda za određivanje pH vrednosti zemljišta i otpada 1 US EPA 9045D [121]. Pripremljenje su suspenzije svakog uzorka mućkanjem 20 ml destilovane vode i odgovarajuće mase uzorka kako bi se dobili različiti maseni odnosi komponenti i destilovane vode: 1:1, 1:10, 1:20, 1:100 i 1:200. Date suspenzije mućkane su u PP kivetama na laboratorijskom horizontalnom šejkeru tokom 5 minuta, nakon čega su centrifugirane i filtrirane. Potom su izmerene pH vrednosti suspenzije i filtrata, kao i elektroprovodljivost (konduktivitet) filtrata, EC [$\mu\text{S}/\text{cm}$].

5.2. Sorpcione izoterme jednokomponentnih rastvora

5.2.1. Priprema sorpcionih eksperimenata

Rastvori određenog sastava pripremljeni su rastvaranjem odgovarajuće mase nitratnih soli Sr^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} u destilovanoj vodi.

Procesi sorpcije katjona ispitivani su u seriji suspenzija pri ravnotežnim uslovima. Količina od 0,1 g sorbenta sa 20 ml rastvora datih katjona mešana je na laboratorijskom rotacionom šejkeru tokom 48 h u cilju dostizanja ravnotežnih uslova.

Usled činjenice da su svi ispitivani rastvori imali pH vrednost u opsegu između 5 i 6, dalje podešavanje pH vrednosti nije bilo potrebno.

Sorpcioni kapacitet za svaki materijal je ispitivan u odnosu na Sr^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} jon iz jednokomponentnih rastvora, pri čemu je inicijalna koncentracija katjona varirana u opsegu od $1 \cdot 10^{-4}$ do $8 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

5.2.2. Merenje koncentracije sorbovanih katjona

Koncentracije Sr^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} jona u eksperimentima sorpcije određene su metodom atomske apsorpcione spektrometrije (AAS). Merene su početne koncentracije datih katjona u rastvoru, kao i koncentracije nakon sorpcije. Sorbovane količine izračunate su kao razlika između inicijalne i rezidualne koncentracije u filtratu.

5.3. Ispitivanje kompetitivne sorpcije metodom eksperimentalnog dizajna

Sorpcija iz multikomponentnih rastvora, odnosno kompeticija jona prisutnih u rastvoru pri sorpciji na komponentama C&D otpada, ispitivana je statističkom metodom eksperimentalnog dizajna.

U eksperimentima je ukupna koncentracija katjona bila konstantna i iznosila je $3 \cdot 10^{-3}$ mol/L, dok su ostali eksperimentalni uslovi, priprema, merenja i određivanje sorbovane koncentracije identični uslovima sorpcije iz jednokomponentnih rastvora.

Za generisanje matrice različitog sastava multikomponentnog rastvora (Tabela 1), odnosno različitog odnosa datih Sr^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} jona korišćen je *Simplex Centroid* dizajn.

Tabela 1. Simplex Centroid dizajn matrica za kompeticiju sorpcije datih katjona

Br. rastvora	Odnos katjona $\text{Sr}^{2+} : \text{Co}^{2+} : \text{Ni}^{2+}$
1	4:1:1
2	0:1:1
3	1:1:1
4	0:1:0
5	1:0:1
6	1:1:0
7	1:1:4
8	0:0:1
9	1:0:0
10	1:4:1

S obzirom da je ukupna koncentracija jona $3 \cdot 10^{-3}$ mol/L, jednokomponentni rastvori imaju istu koncentraciju svakog datog jona, dok su koncentracije pojedinačnih jona u višekomponentnim rastvorima sledeće:

- a) Dvokomponentni ekvimolarni rastvori imaju koncentracije datih jona po $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L;
- b) Trokomponentni ekvimolarni rastvori imaju koncentracije datih jona po $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L;
- c) Trokomponentni rastvori sa jednim jonom u višku imaju koncentraciju $2 \cdot 10^{-3}$ mol/L jona u višku i po $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L za ostala dva jona.

Kao odgovori sistema praćene su sorbovane količine ispitanih katjona i pH vrednosti filtrata. Prikazane vrednosti su date kao srednje vrednosti izmerenih eksperimentalnih duplikata. Za generisanje matrice, interpretaciju i analizu rezultata dobijenih metodom eksperimentalnog dizajna u ovom istraživanju korišćen je *Minitab Release 13.2* softver.

5.4. Distribucija sorbovanih jona u *C&D* komponentama nakon sorpcije iz trokomponentnih rastora jona Sr^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}

Sekvencijalnom ekstrakcijom po modifikovanoj *Tessier*-ovoj proceduri [47] ispitivana je distribucija sorbovanih jona u uzorcima otpadnih građevinskih materijala.

Fiksna količina svakog materijala od 1,0 g ekvilibrisana je sa 20 ml ekvimolarnog trokomponentnog rastvora datih katjona ukupne koncentracije $3 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Suspenzije su mešane na laboratorijskom rotacionom šejkeru tokom 48 h. Tečne faze su odvojene centrifugiranjem i filtrirane, a čvrste faze su isprane sa 10 ml destilovane vode.

Svaki od devet pripremljenih uzoraka tretiran je, kako je već pomenuto, u pet operativno definisanih faza (frakcija): jono-izmenljiva (F1), vezana za karbonate (F2), vezana za okside gvožđa i mangana – reducibilna (F3), vezana za organske grupe – oksidabilna (F4) i rezidualna (F5). U Tabeli 2. prikazana je eksperimentalna procedura.

Tabela 2. Eksperimentalna procedura sekvencijalne ekstrakcije

Faze	Eksperimentalna procedura
F1	1,000 g uzorka tretirano je sa 8 ml 1,0 M MgCl_2 (pH = 7,0) na sobnoj temperaturi tokom 1 h uz kontinualno mućkanje.

F2	Rezidualni ostatak frakcije F1 tretiran je sa 8 ml 1,0 M NaOAc (pH = 5.0, podešeno dodatkom HOAc) na sobnoj temperaturi tokom 5 h uz kontinualno mućkanje.
F3	Rezidualni ostatak frakcije F2 tretiran je sa 20 ml 0,04 M NH ₂ OH·HCl u 25% (v/v) HOAc tokom 6 h na 96 ± 3°C uz povremeno mućkanje.
F4	Rezidualni ostatak frakcije F3 tretiran je sa 3 ml 0,02 M HNO ₃ i 5 mL 30% H ₂ O ₂ (pH = 2, podešeno dodatkom HNO ₃) tokom 2 h na 85 ± 2°C uz povremeno mućkanje. Zatim je dodat drugi alikvot od 3 ml 30% H ₂ O ₂ (pH = 2, podešeno dodatkom HNO ₃) i uzorak je zagrevan 3 h na 85 ± 2°C uz povremeno mućkanje. Nakon hlađenja, dodato je 5 ml 3,2 M NH ₄ OAc u 20% (v/v) HNO ₃ i razblaženo do 20 ml, a potom kontinualno mućkano 30 minuta na sobnoj temperaturi.
F5	Rezidualni ostatak frakcije F4 tretiran je sa 50 mL 6,0 M HCl tokom 9 h na 85 ± 2°C.

Koncentracije Sr²⁺, Co²⁺ i Ni²⁺ jona u svakom uzorku nakon date eksperimentalne procedure određene su, takođe, metodom atomske apsorpcione spektrometrije.

5.5. Simulacija sorpcije na građevinskom (C&D) šutu

Uzorci betona, pune opeke i asfalta pomešani su u tri različite proporcije, odnosno sa različitim procentnim učešćem C&D otpadnih komponenti, dajući tri vrste simuliranog C&D otpada (*Waste, W*) označenih kao C&DW.

Tabela 3. Procentni sastav simuliranog C&D otpada

Oznaka simuliranog šuta	Uzorak C1 (%)	Uzorak B1 (%)	Uzorak A (%)
<i>C&DW1</i>	50	40	10
<i>C&DW2</i>	60	30	10
<i>C&DW3</i>	30	60	10

Eksperimenti sorpcije sa simuliranim *C&D* otpadom i ekvimolarnim trokomponentnim rastvorima jona Sr^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} ukupne koncentracije $3 \cdot 10^{-3}$ mol/L izvedeni su pod istim uslovima koji su prethodno opisani za ostale sorpcione eksperimente.

Eksperimenti sorpcije datih katjona na simuliranom šutu izvedeni su u duplikatu za svaki navedeni tip *C&D* otpada, a rezultati su prikazani kao srednja vrednost sorbovane količine Q_e [mmol/g] svakog pojedinačnog katjona za svaki tip šuta uz odgovarajuću standardnu devijaciju.

6. REZULTATI I DISKUSIJA

Na osnovu ranijih kinetičkih merenja pri sorpciji Sr^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} na mineralima gline [122-124], silikatima [125], kao i sopstvenih merenja na otpadnim keramičkim pločicama i crepu [95] objavljenih u radu pod nazivom „Korišćenje otpadnih keramičkih pločica i crepa za sorpciju radionuklida“ [95], koji predstavlja deo istraživanja sprovedenih tokom izrade ove doktorske disertacije, utvrđeno je da je 48 sati dovoljno da se postigne ravnoteža u ovakvim sistemima, te je navedeno vreme uravnotežavanja primenjeno i u ovom istraživanju pri svim eksperimentima gde je to bilo potrebno.

6.1. Rezultati karakterizacije uzoraka građevinskog (C&D) otpada

6.1.1. Rendgenska difrakciona (XRD) analiza

XRD analiza ispitivanih uzoraka pokazuje sasvim različite kristalne strukture i mineraloški sastav (Slike 6.1., 6.2. i 6.3.).

U XRD spektru uzoraka betona C1 i C2 na Slici 6.1., vidi se da su ovi uzorci prvenstveno sastavljeni od kvarca, dok uzorak fasade F, pored kvarca, sadrži i muskovit $[\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\cdot(\text{F},\text{OH})_2]$ i kalcit (CaCO_3). Iako sveže pripremljeni uzorci betona sadrže kao nus-proizvode proizvode procesa hidratacije Portland cementa, kao što su kalcijum silikatni hidrat (C-S-H) i druga cementna jedinjenja, odnosno kalcijum aluminat hidrat i kalcijum aluminosilikat hidrat, starenje betona pod atmosferskim uslovima uzrokuje dekalifikaciju i polimerizaciju silikata, kako je već pomenuto [16]. Shodno tome, odsustvo uobičajenih pikova za ovakve materijale u ispitivanim uzorcima je očekivano. Osim toga, prisustvo kalcijum karbonata u materijalima na bazi cementa mogu da se pripisu delimičnoj karbonaciji portlandida, odnosno reakciji ugljen dioksida iz vazduha sa kalcijum hidroksidom u betonu [126].

XRD analiza je, takođe, pokazala varijacije u sastavu uzoraka opeke (Slika 6.2.). Uzorak B1 sastoji se uglavnom od anortita (feldspar grupa, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), kalcijum salicida (CaSi), volastonita ($\text{Ca}_{0,957}\text{Fe}_{0,043}\text{O}_3\text{Si}$), mulita ($\text{Al}_{2,4}\text{O}_{4,8}\text{SiO}_6$) i elementarnog gvožđa. Uzorak B2 sadrži kvarc, sanidin (oblik kalijum feldspara KAlSi_3O_8 izloženog visokim

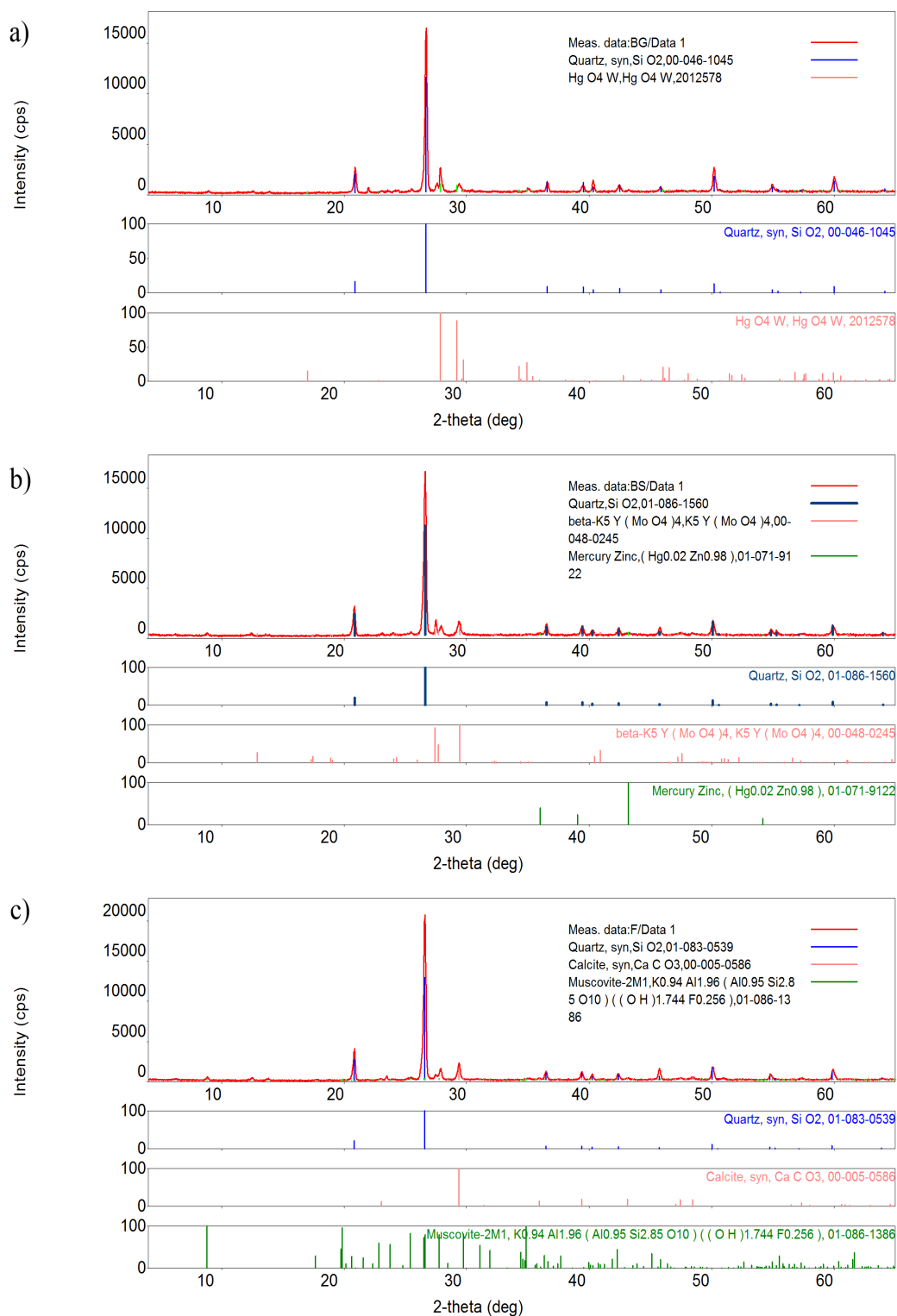
temperaturama) i anortit. Za razliku od prethodna dva uzorka, B3 sadrži kvarc kao jedinu kristalnu fazu.

XRD ispitivanja opeke do sada, takođe, pokazala su da kvarc i kalcit predstavljaju najčešća jedinjenja u njihovom sastavu, sa dodatkom gline i glinenih minerala [18]. Postojanje kvarca se pripisuje česticama peska koje se koriste u procesu proizvodnje opeke. Međutim, zbog primene visoke temperature tokom procesa proizvodnje, dolazi do raspadanja glinenih minerala i formiranja silicijum dioksida (SiO_2), praćenog gubitkom kristalne strukture. Kalcijum karbonat (CaCO_3) se, takođe, raspada što rezultira nastajanjem kalcijum oksida (CaO) koji može dalje da reaguje sa glinom formirajući jedan oblik kalcijum silikata (volastonit) [127]. Pored raspadanja pojedinih čestica, visoke temperature karakteristične za obradu opeke uzrokuju dalje hemijske reakcije i faze transformacije koje daju nove kristalne strukture kao što su mulit, sanidin ili anortit [128-129].

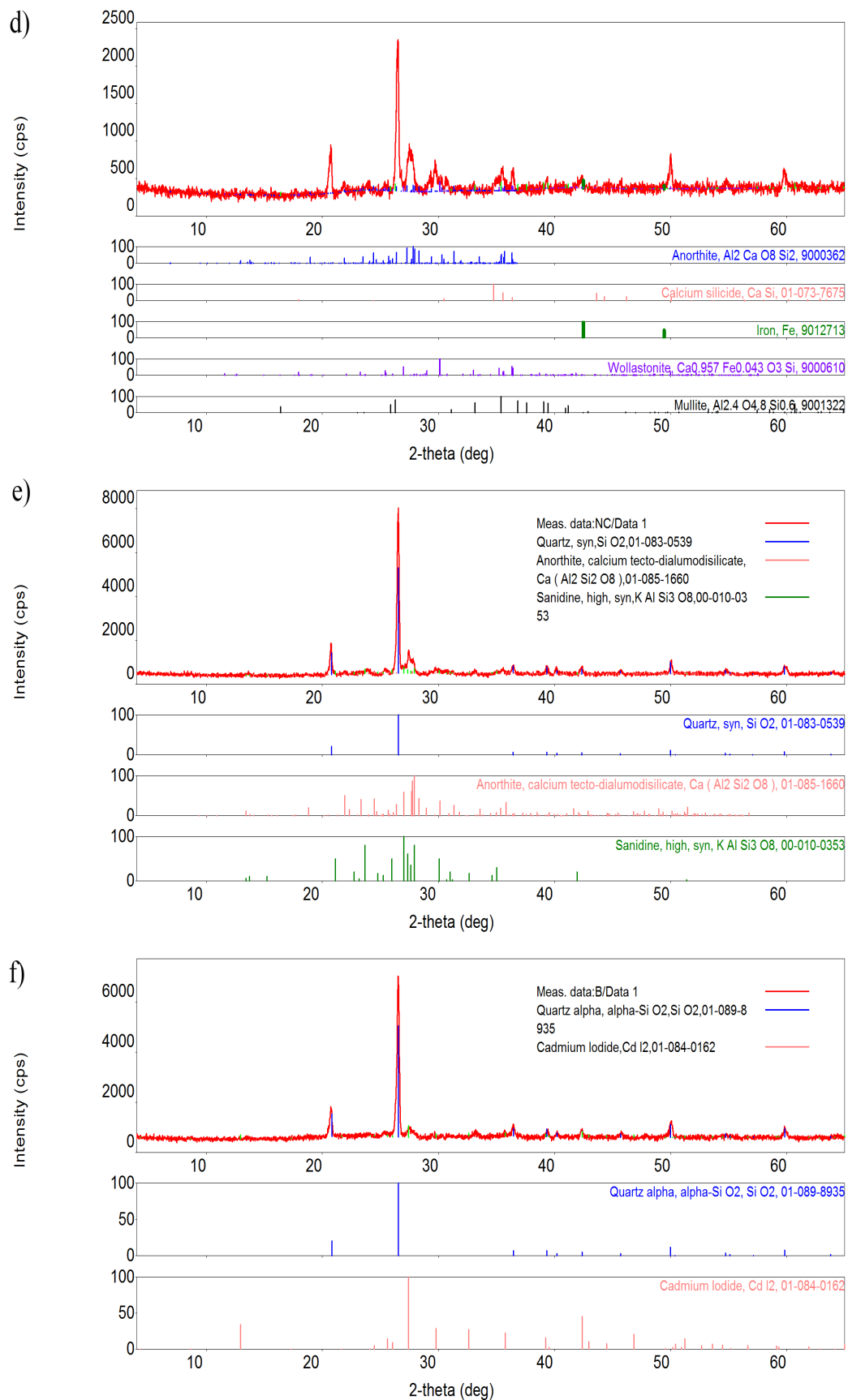
XRD analiza pokazuje da uzorak crepa RT sadrži kvarc i albit, dok su kvarc i kalcit detektovani u uzorku keramičkih pločica CT (Slika 6.3.). Osim toga, u spektrogramu CT uzorka primećeni su i pikovi koji potiču od srebro hrom kalaj selenid sulfida. Prisustvo ovih faza može da se objasni prisustvom srebra i kalaja u korišćenim bojama, kao i korišćenju aditiva, tzv. opacifajera (sredstava za mlečno beli vizuelni efekat) na bazi hroma i kalaja [130]. U zavisnosti od primenjene tehnologije za proizvodnju pločica XRD analiza različitih uzoraka u drugim istraživanjima pokazala je i sasvim različite rezultate. Minerali kao što su kvarc, kalcit, gips, getit, sepiolit, muskovit, hematit itd. detektovani su u sastavu keramičkih pločica i crepa [131]. Jedno istraživanje, koje razmatra keramičke pločice iz različitih vremenskih perioda (XVI – XX vek), pokazalo je da pločice proizvedene u XX veku sadrže kvarc kao jedinu kristalnu strukturu [132]. Ovaj fenomen je pripisan napretku obrade keramike. Naime, kroz razne periode menjao se i sastav pune opeke i primenjivale su se različite temperature pečenja što dalje uzrokuje i različiti sastav gotovog proizvoda [128]. Osim toga, važno je da se napomene da granice detekcije za različite komponente u pločicama i keramičkim smesama variraju u širokom rasponu, što otežava detekciju kristalnih struktura prisutnih u niskom procentu [131].

Glavna kristalna struktura u uzorku asfalta A (Slika 6.3.) su kalcit (CaCO_3), dolomit [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, odnosno $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$] i kvarc (SiO_2). Ovi minerali, primarno, potiču

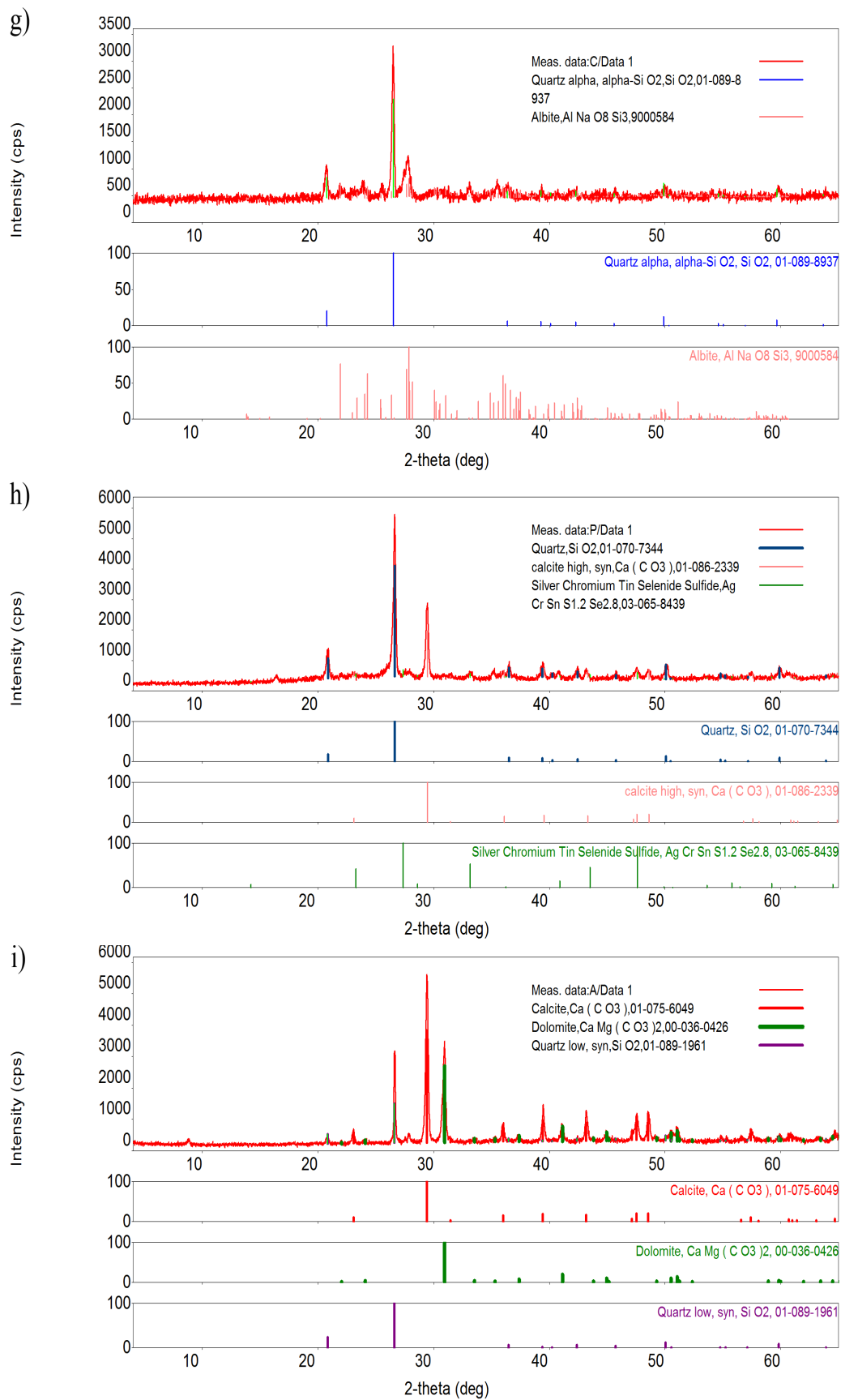
od agregata (peska i šljunka), kao i od punioca [CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$], koji se koriste kao sirovina u proizvodnji asfalta [133]. U ranijim istraživanjima je primećeno da su najzastupljenija neorganska jedinjenja u asfaltu SiO_2 , CaCO_3 i MgCO_3 [134].



Slika 6.1. XRD spektri uzoraka: a) C1, b) C2, c) F



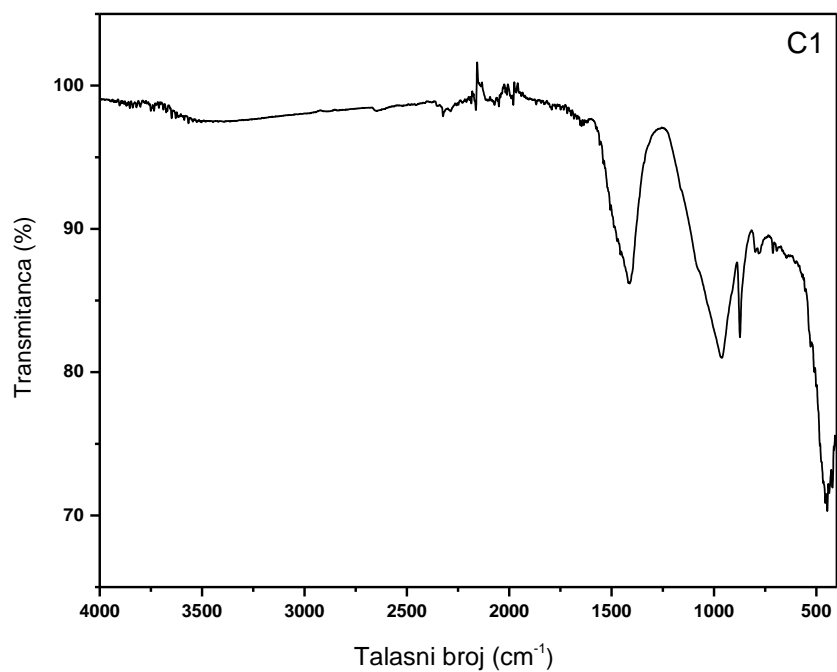
Slika 6.2. XRD spektri uzoraka: d)B1, e)B2, f)B3



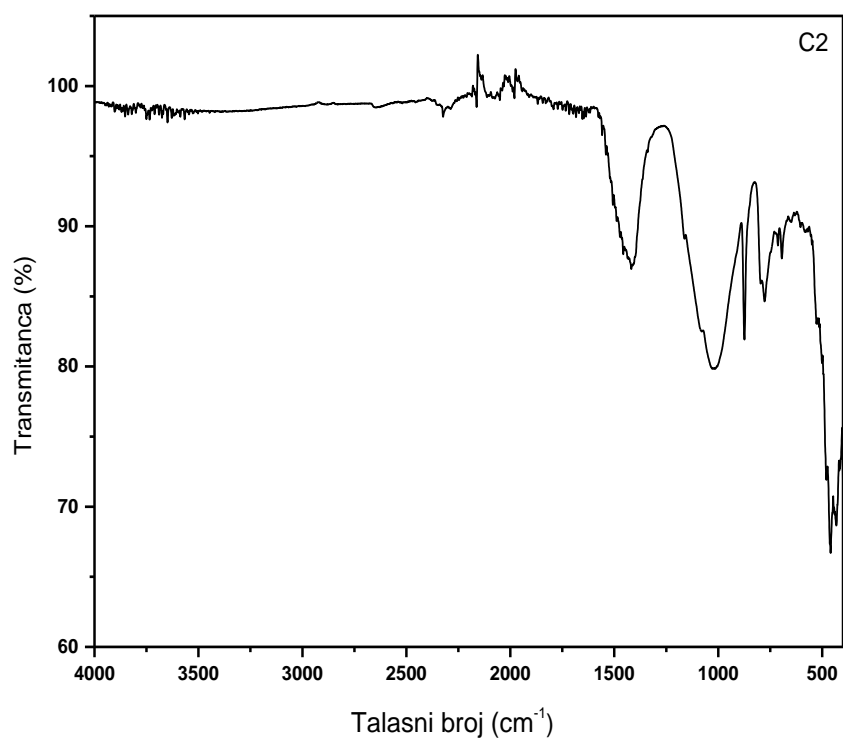
Slika 6.3. XRD spektri uzoraka: g)RT, h)CT, i)A

6.1.2. FT-IR spektroskopska analiza

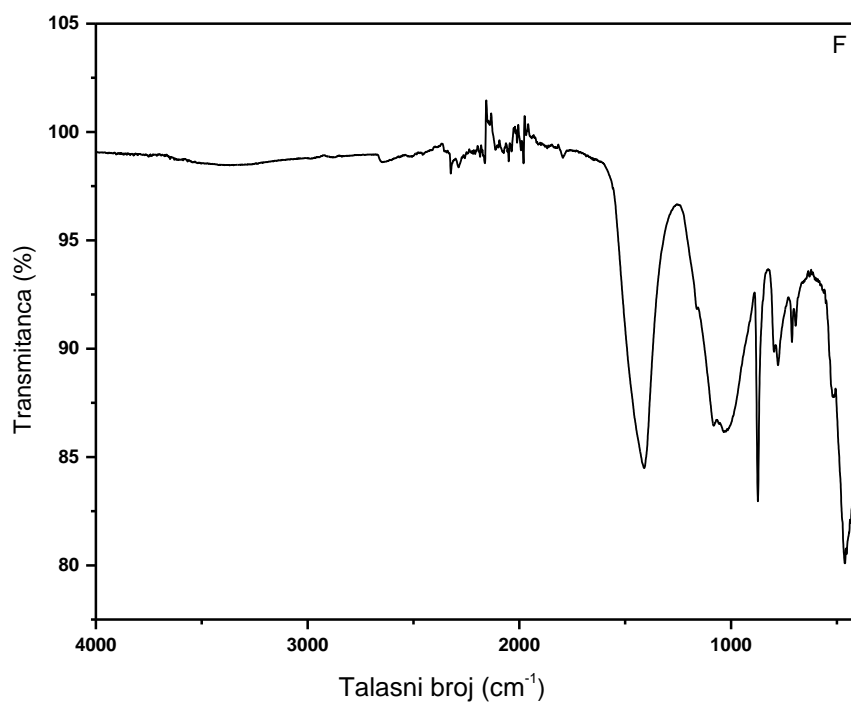
FT-IR spektri svih odabranih *C&D* uzoraka prikazani su ispod na Slikama od 7.1. do 7.9.



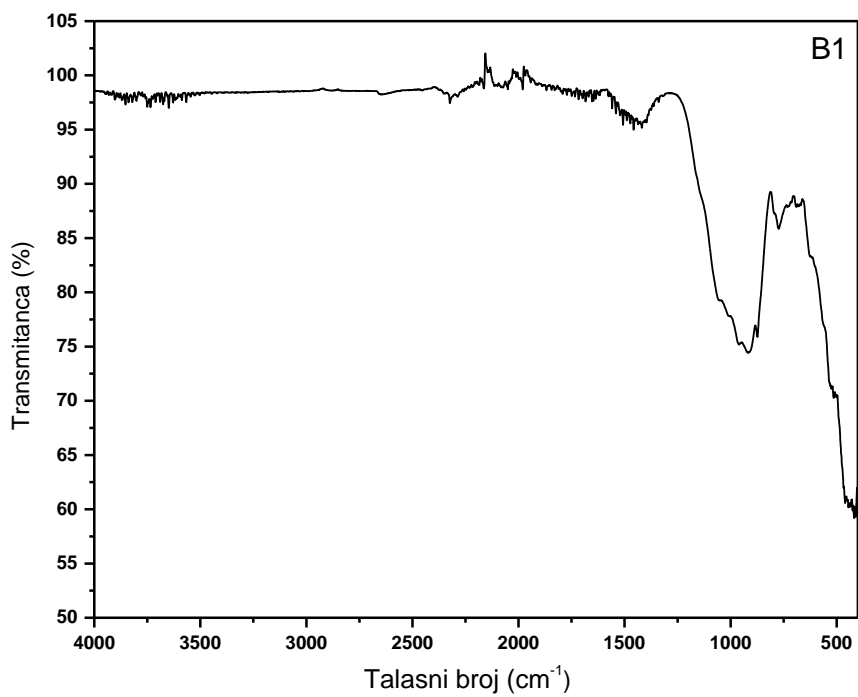
Slika 7.1. FT-IR spektri uzorka betona C1



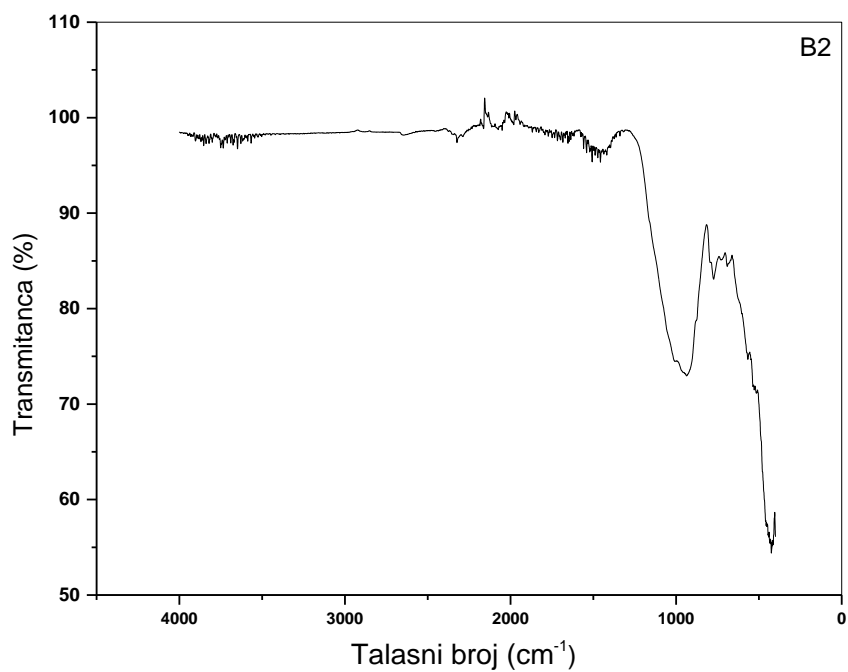
Slika 7.2. FT-IR spektri uzorka betona C2



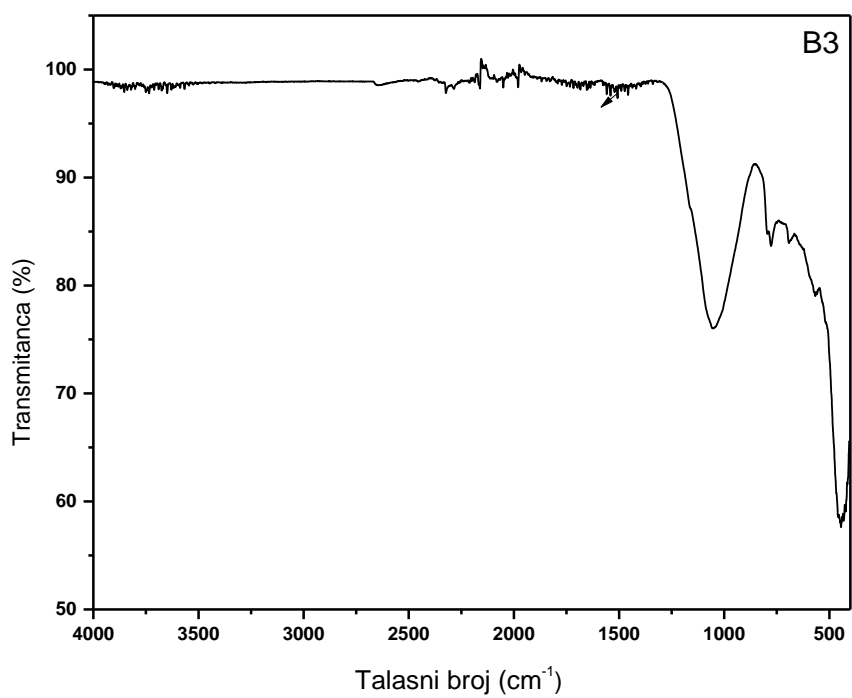
Slika 7.3. FT-IR spektri uzorka fasadnog materijala F



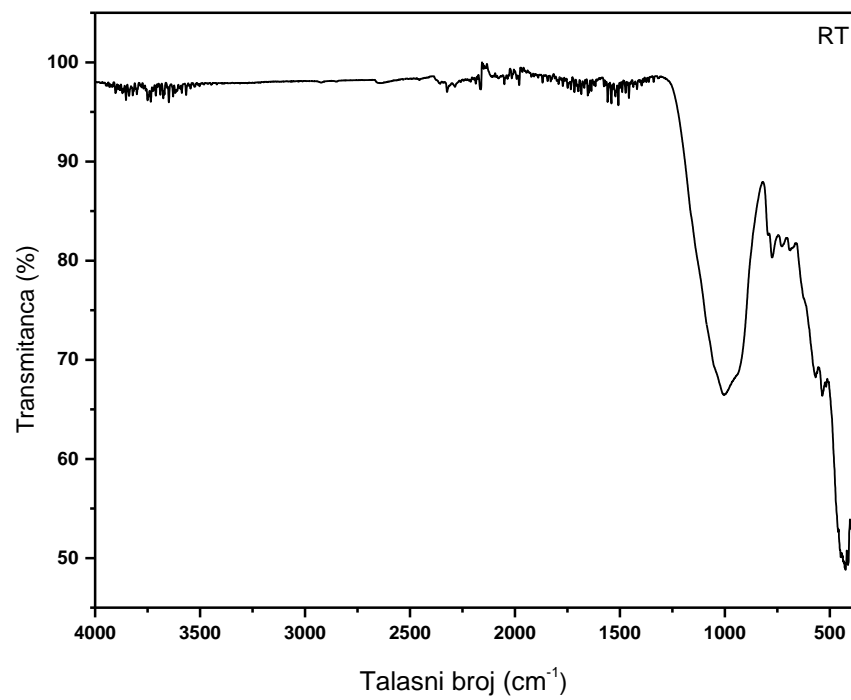
Slika 7.4. FT-IR spektri uzorka pune opeke B1



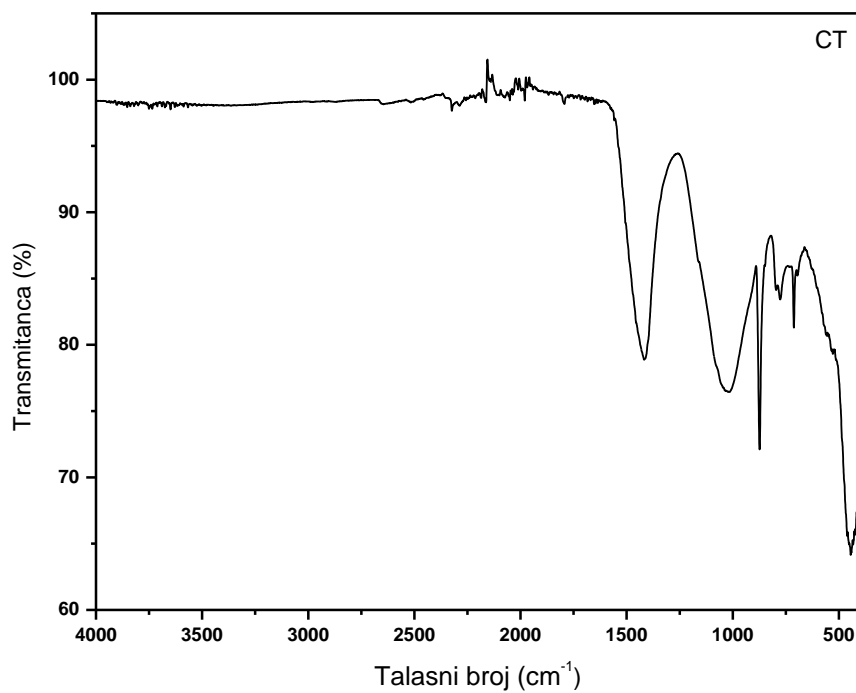
Slika 7.5. FT-IR spektri uzorka pune opeke B2



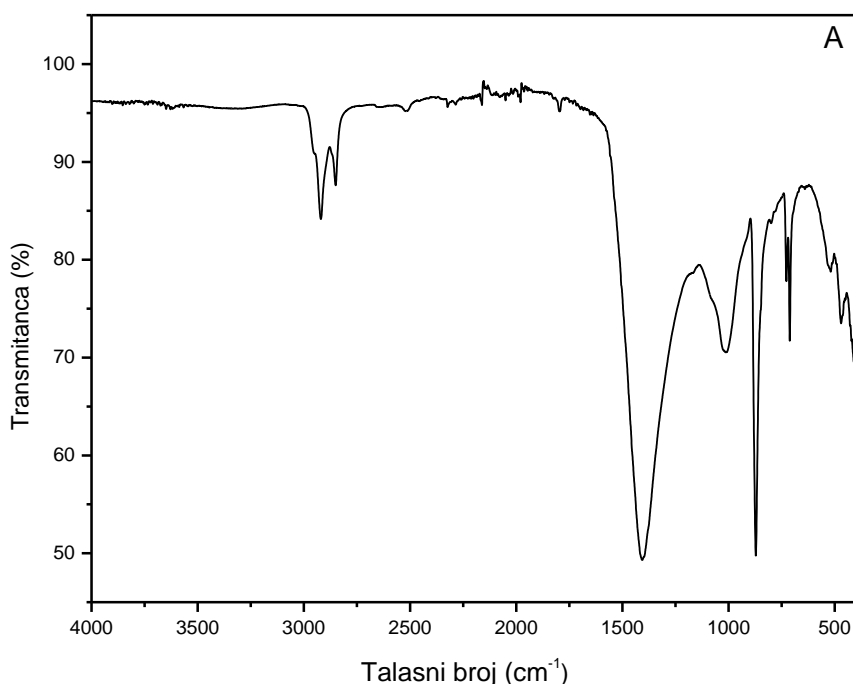
Slika 7.6. FT-IR spektri uzorka šuplje opeke B3



Slika 7.7. FT-IR spektri uzorka crepa RT



Slika 7.8. FT-IR spektri uzorka keramičkih pločica CT



Slika 7.9. FT-IR spektri uzorka asfalta A

Spektrogrami svih uzoraka (Slika 7.) pokazuju prisustvo Si-O površinskih grupa na 1023, 770, 690 i 525 cm^{-1} , uz prisustvo Si-O-Si i O-Si-O vibracija na 460 cm^{-1} [135]. Pikovi na 870, 1420 i 1793 cm^{-1} , karakteristični za karbonatne grupe [35], detektovani su u spektrima oba betona, fasade, keramičkih pločica i asfalta. Takođe, pik na 700 cm^{-1} u CT uzroku može da se pripíše trakama C-S veza. Trake niskog intenziteta na 680, 640, 570, 540, 450 i 420 cm^{-1} koje potiču od vibracija AlO_6 -oktaedarskih grupa primećene su u svim uzorcima [136]. Generalno, površinske grupe identifikovane FT-IR analizom u dobroj su korelaciji sa mineralnim sastavom uzoraka detektovanim pomoću XRD analize. Međutim, prisustvo karbonatnih grupa na površini uzorka betona C1 i C2 nije vidljivo u odgovarajućim XRD spektrima, što ukazuje na postojanje slabih kristalnih ili amorfne struktura CaCO_3 .

Takođe, postojanje sulfatnih ili fosfatnih grupa u FT-IR spektru CT i RT uzoraka ne može da se isključi, jer se njihovi pikovi u velikoj meri preklapaju sa pikovima silikatnih veza [131] i zbog toga ih je nemoguće dokazati ovom metodom.

U FT-IR spektru asfalta, jake trake na 2919 i 2850 cm^{-1} odgovaraju apsorpcionim trakama alkil (C-H) grupa veziva, odnosno bitumena u asfaltu [137]. Traka koja se u ovom uzorku javlja na 720 cm^{-1} može da se pripíše vibracijama u AlO_4 -tetraedarskim grupama [136],

ali i dugim ugljovodoničnim $-\text{CH}_2-$ lancima [138]. Smesa koju asfalt, zapravo, predstavlja je vrlo kompleksna s obzirom da sadrži značajne količine organskih komponenti (naftni derivati ili asfalteni) [137]. Međutim, starenje asfalta pri atmosferskim uslovima (prisustvo kiseonika, sunčevo zračenje i toplota) [15] može da uzrokuje oksidaciju i isparavanje lako isparljivih organskih jedinjenja, što objašnjava odsustvo niza mogućih traka u FT-IR spektru uzorka asfalta.

6.1.3. Gama-spektrometrija

Svi građevinski materijali sadrže značajne količine radionuklida, te je obavezno radiološko ispitivanje proizvoda i sirovina koje se uvoze iz drugih zemalja, propisano zakonom Republike Srbije [139-140]. Nasuprot tome, analiza materijala proizvedenih u Republici Srbiji nije obavezna. Međutim, nivo radioaktivnosti materijala koji se koriste ili odlažu u životnu sredinu ne sme da bude povećan [140], te je *C&D* otpadne komponente korišćene u ovoj studiji bilo neophodno ispitati i sa radiološkog aspekta.

Izmerene aktivnosti γ -emitera u uzorcima *C&D* otpada prikazani su u Tabeli 4.

Najzastupljeniji radionuklidi su ^{40}K i ^{226}Ra , sa rasponom aktivnosti od 111 ± 26 do 590 ± 80 Bq/kg i od 18 ± 5 do 150 ± 20 Bq/kg, respektivno. Rezultati ukazuju da specifična aktivnost ^{40}K predstavlja glavni doprinos ukupnoj aktivnosti svih ispitivanih uzoraka.

Kako bi se uporedila aktivnost materijala sa različitim sadržajem radionuklida, definisan je radijumski ekvivalent (Ra_{eq}) izračunat na osnovu sledeće jednačine [141]:

$$Ra_{eq} = C_{Ra} + 1,43 C_{Th} + 0,077 C_K \quad (5)$$

gde su C_{Ra} , C_{Th} i C_K određene aktivnosti izotopa Ra, Th i K.

Izračunata vrednost Ra_{eq} (Tabela 4) varira između 35,0 i 288,4 Bq/kg i manja je od od 370,0 Bq/kg, što je maksimalna dozvoljena vrednost za bezbedno korišćenje sirovina i gotovih proizvoda građevinskih materijala (da bi se eksterna doza zadržala na nivou ispod 1,5 mSv/y) [21-141].

Tabela 4. Izmerene specifične aktivnosti γ -emitera u uzorcima (Bq/kg)

Uzorak	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K	^{235}U	^{238}U	^{137}Cs	^{210}Pb	Ra_{eq}
C1	18 ± 4	17 ± 6	290 ± 50	–	–	3 ± 1	–	64,6
C2	18 ± 5	<17	220 ± 60	–	–	<3	<3	35,0
F	50 ± 10	11 ± 7	210 ± 40	–	–	<1	–	81,9
B1	150 ± 20	65 ± 15	590 ± 80	–	–	<1	–	288,4
B2	80 ± 20	<30	500 ± 100	–	–	<5	–	118,5
B3	64 ± 9	60 ± 10	470 ± 60	–	–	<1	–	186,0
RT	60 ± 7	50 ± 10	790 ± 80	–	–	23 ± 3	50 ± 20	192,3
CT	90 ± 10	60 ± 10	860 ± 80	$2,7 \pm 0,6$	100 ± 70	<1	–	242,0
A	47 ± 9	<5	111 ± 26	–	–	$2,4 \pm 1,1$	<1	55,5

Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa objavljenim vrednostima za građevinske materijale prikupljene u Indiji [142-143], Jemenu [144] i zemljama EU [145]. Osim toga, za prosečne aktivnosti oko deset hiljada uzoraka građevinskog materijala (beton, opeka, gips itd.) iz 24 EU zemlje utvrđeno je da su u istom opsegu kao prosečne vrednosti aktivnosti odgovarajućeg zemljišta [145].

Prisustvo dva izotopa urana ^{235}U i ^{238}U detektovano je u uzorku keramičkih pločica CT. S obzirom da se uran do sredine XX veka koristio za proizvodnju boja, odnosno glazura za keramičke pločice [146], očekivano je da se u raznovrsnom sastavu ovog otpadnog uzorka pojave dati izotopi. Uzorci betona C1, crepa RT i asfalta A sadrže izotop cezijuma ^{137}Cs , dok uzorak RT sadrži i izotop olova ^{210}Pb .

Što se tiče alfa zračenja, zbog udisanja radona iz građevinskog materijala, svi uzorci sadrže manje od dozvoljenog limita za građevinske materijale propisanog za ^{226}Ra koncentraciju, odnosno manje od 200,0 Bq/kg specifične aktivnosti ^{226}Ra , od kojeg nuklearnim raspadom i nastaje radon [147-148].

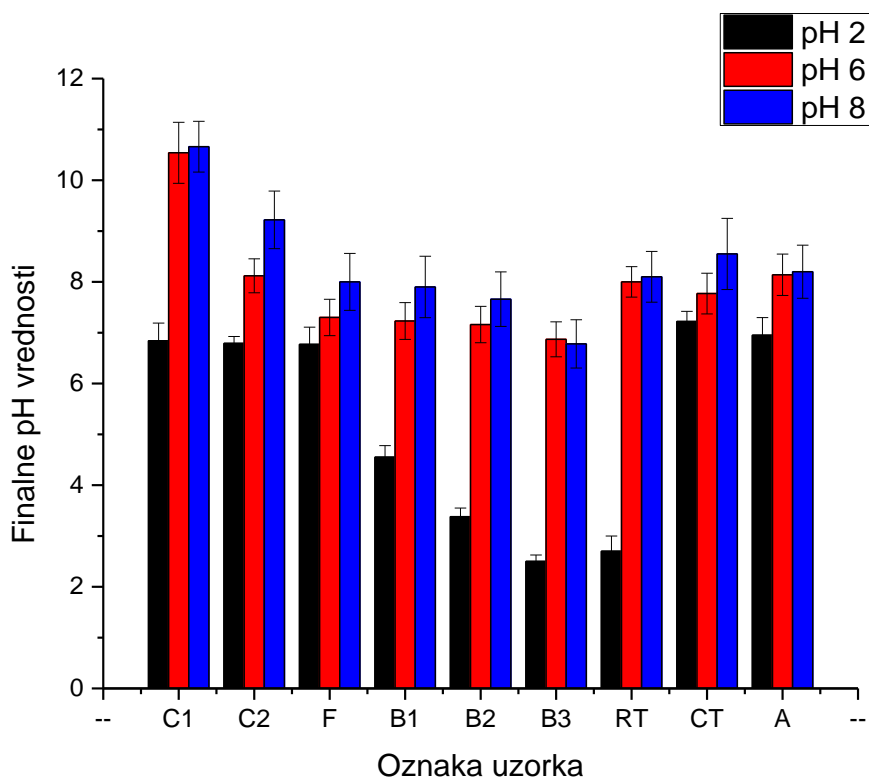
Na kraju, može da se zaključi da su ispitivani materijali C&D otpada bezbedni za dalje korišćenje ili odlaganje sa radiološkog aspekta, odnosno upotreba ovakvih materijala za odlaganje radioaktivnog otpada ili imobilizaciju teških metala ne može da dovede do bilo kakvih značajnih doprinosa ukupnoj radijaciji niti da prouzrokuje kontaminaciju okoline.

6.1.4. Ispitivanje stabilnosti materijala pri različitim pH vrednostima

Uravnotežavanje uzoraka C&D otpada sa rastvorima početnih pH vrednosti 2, 6 i 8, otkrilo je neke sličnosti u ponašanju ispitivanih materijala.

Finalne pH vrednosti direktno su proporcionalne inicijalnim, ali su najveće varijacije primećene u kiseljoj sredini (Slika 8.). Za svaku početnu pH vrednost, konačna vrednost raste u sledećem nizu:

- a) **pH 2:** B3 < RT < B2 < B1 < F ≤ C2 < C1 < A < CT
 b) **pH 6:** B3 < B2 < B1 < F < CT < RT < C2 ≤ A < C1
 c) **pH 8:** B3 < B2 < B1 ≤ F ≤ RT ≤ A < CT < C2 < C1

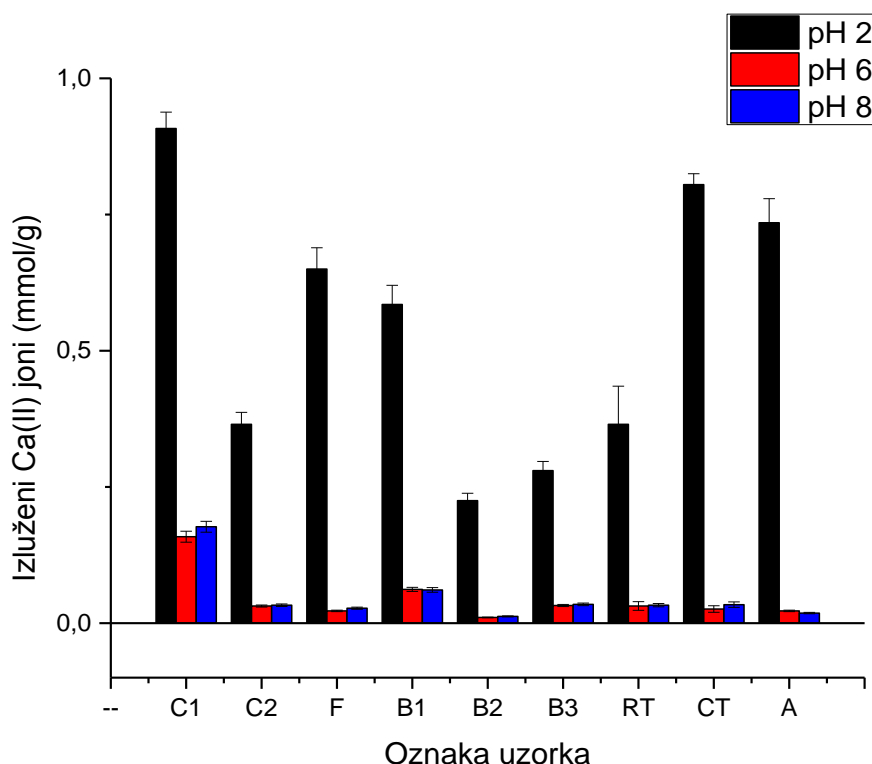


Slika 8. Finalne pH vrednosti rastvora pri različitim inicijalnim pH vrednostima

Nakon perioda eksploatacije, ispitivane komponente mogu da sadrže značajni udeo Ca^{2+} jona s obzirom da je ovo jedan od najrasprostranjenijih elemenata u Zemljinoj kori [149], a u prirodi se ne nalazi u elementarnom stanju, pošto je vrlo reaktivan i lako stupa u hemijske reakcije, posebno u vodenim medijumima, kao i sa kiseonikom [149].

Visok sadržaj kalcijum(II) jona bi potencijalno mogao da utiče na sorpciju drugih jonova, posebno na Sr^{2+} jon usled kompeticije u procesima jonske izmene. Naime, oba katjona i Sr^{2+} i Ca^{2+} pripadaju zemnoalkalnoj grupi metala i imaju slično hemijsko ponašanje i reaktivnost [72].

Količina rastvorenog Ca^{2+} jona u suspenzijama relativno je visoka i zavisi od pH vrednosti. Pri početnoj vrednosti pH 2, koncentracija izluženih Ca^{2+} jona se kreće u opsegu 0,2 – 1,0 mmol/g i raste u nizu $\text{B2} < \text{B3} < \text{C2} = \text{RT} < \text{B1} < \text{F} < \text{A} < \text{CT} < \text{C1}$. Najveća količina Ca^{2+} jona izlužena je pri početnoj pH 2, dok se pri vrednostima pH 6 i pH 8 otpuštaju skoro iste količine (Slika 9.). Pri većoj koncentraciji vodoničnih jona dolazi do njihove kompeticije sa Ca^{2+} jonima u rastvoru, pa je reakcija jonske izmene favorizovana u smeru vezivanja vodoničnih jona, odnosno oslobađanja jona Ca^{2+} [73].



Slika 9. Količina izluženog Ca^{2+} jona iz C&D uzoraka pri različitim pH vrednostima

Slične finalne pH vrednosti i niža količina rastvorenog Ca^{2+} jona detektovana pri inicijalnim pH vrednostima 6 i 8, ukazuje da su ispitivani materijali stabilniji u opsegu neutralnih pH vrednosti.

Finalne pH vrednosti i količina izluženog Ca^{2+} direktna je posledica mineralnog sastava C&D otpada i perioda eksploatacije istraživanih materijala. Povećanje pH rastvora tokom kontakta sa C&D uzorcima može da se pripiše rastvaranju nekih njegovih komponenti.

Kristalna ili amorfna faza CaCO_3 je posebno osetljiva u kiseloj sredini. U skladu sa visokim puferskim kapacitetom CaCO_3 [99], karbonati koje sadrže uzorci C1, C2, F, CT i A, uzrokuju visoku finalnu pH vrednost i veliko povećanje finalne u odnosu na početnu pH vrednost.

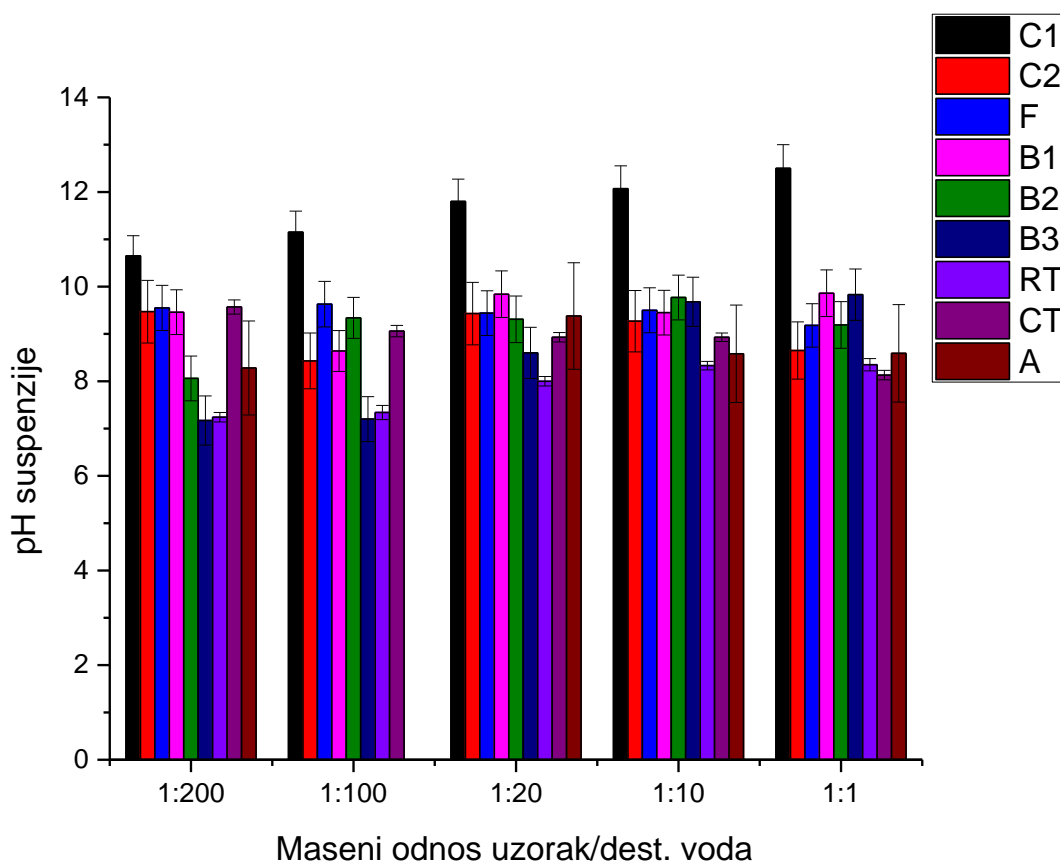
U kiseloj sredini kalcit koji postoji u uzorcima C1, F, CT i A, kao i albit u RT uzorku su nestabilni. Rastvorljivost kalcita logaritamski se povećava sa opadanjem pH vrednosti [150]. Utvrđeno je da je rastvorljivost albita na pH vrednosti bliskoj neutralnom opsegu vrlo slaba, ali brzo raste na $\text{pH} < 4,5$ [151]. Nadalje, volastonit i anortit su vrlo rastvorljivi u kiseloj sredini sa visokim potencijalom neutralizacije kiselih rastvora [152]. Relativno velike količine Ca^{2+} jona izluženog iz B1 i RT uzoraka znači da proces rastvaranja može da bude praćen i izluživanjem nekih Ca^{2+} jona koji postoje u obliku amorfne ili kristalne faze koje nisu identifikovane usled ograničenja detekcije XRD metode.

Kao rezultat visokog sadržaja kvarca, uzorak B3 pokazuje najnižu finalnu pH vrednost. Ovakav rezultat je u skladu sa ustanovljenom vrednošću tačke nultog naelektrisanja (*point of zero charge, pH_{PZC}*) za kvarc koja je manja od 3,0 [153], dok je pH_{PZC} vrednost za ostale minerale veća: 2,0 – 4,0 za muskovit, 6,3 za dolomit, 6,0 – 8,9 za mulit i 7,5 – 8,8 za kalcit [154]. Naime, tačka nultog naelektrisanja (pH_{PZC}) predstavlja pH vrednost rastvora pri kojoj je ukupno naelektrisanje površine sorbenta jednako nuli i važan je parametar koji karakteriše svojstva adsorpcije [155]. Kada su pH vrednosti rastvora niže od pH_{PZC} površina sorbenta je pozitivno naelektrisana dok na višim pH vrednostima postaje negativno naelektrisana, kao posledica sorpcije vodoničnih jona ili hidoksilnih anjona [156-157].

Takođe, pokazano je da su količine izluženih Sr^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} jona iz svih uzoraka ispod granice detekcije primenjene analitičke metode, pri svim ispitivanim pH uslovima, što znači da C&D otpad ne sadrži ispitivane katjone.

6.1.5. Rezultati pH i vrednosti konduktiviteta

Određivanje pH vrednosti C&D otpada je neophodno da bi se procenili njegova korozivna svojstva i potencijalni negativni uticaj na životnu sredinu. pH vrednosti suspenzija komponenata C&D otpada prikazani su na Slici 10. Vrednosti pH suspenzija su u opsegu 7,17 – 10,65; 7,20 – 11,15; 8,00 – 11,80; 8,33 – 12,07 i 8,13 – 12,50 za sledeće odnose čvrsto/tečno: 1:200, 1:100, 1:20, 1:10, 1:1, respektivno.



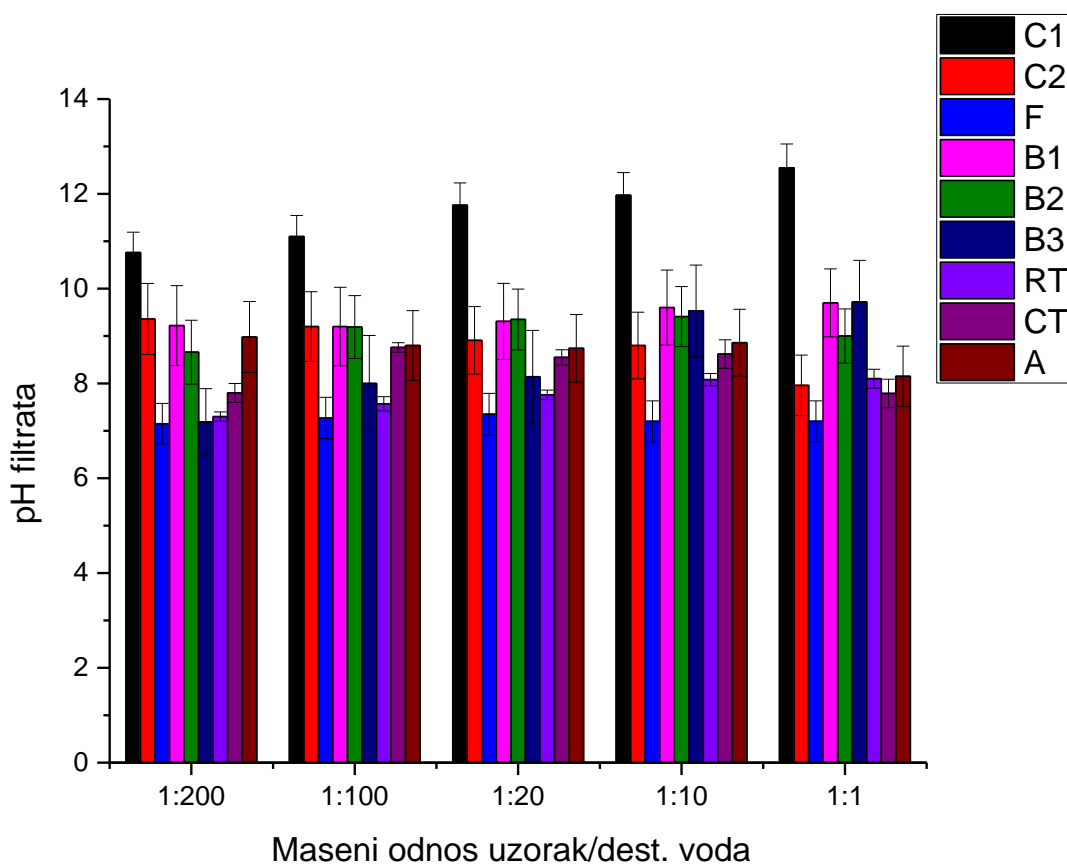
Slika 10. pH vrednosti suspenzije različitih C&D uzoraka kao funkcija masenog odnosa čvrsto/tečno (uzorak/destilovana voda)

Pošto je prema EPA specifikaciji otpad korozivan ako je pH vrednost suspenzije manja od 2 ili viša od 12 [121], odlaganje i dalje korišćenje većine ispitivanih materijala ne može da predstavlja rizik za životnu sredinu. Međutim, dobijeni rezultati ukazuju da suspenzije koje sadrže suspendovan uzorak C1 u odnosu čvrsto/tečno 1:10 ili većem jesu korozivne i potencijalno opasne.

Različiti uticaj vrste uzorka na pH suspenzije je rezultat njihovog različitog sastava. U ranijim istraživanjima, za pH vrednosti suspenzije koje sadrže različite količine kalcita utvrđeno je da pH vrednost raste sa razblaženjem i približava se konstantnoj vrednosti pri višim razblaženjima [158]. Ovo se pripisuje hidrolizi molekula površinskog sloja, pri čemu se formira manje rastvorljivi karbonat, kao što je $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Stepem hidrolize, a samim tim i pH vrednost, povećava se sa povećanjem zapremine vode i dostiže konstantnu vrednost sa daljim razblaživanjem. Ovakav trend u potpunosti odgovara ponašanju uzoraka koji sadrže kalcit. Uzorci koji imaju mineralne komponente

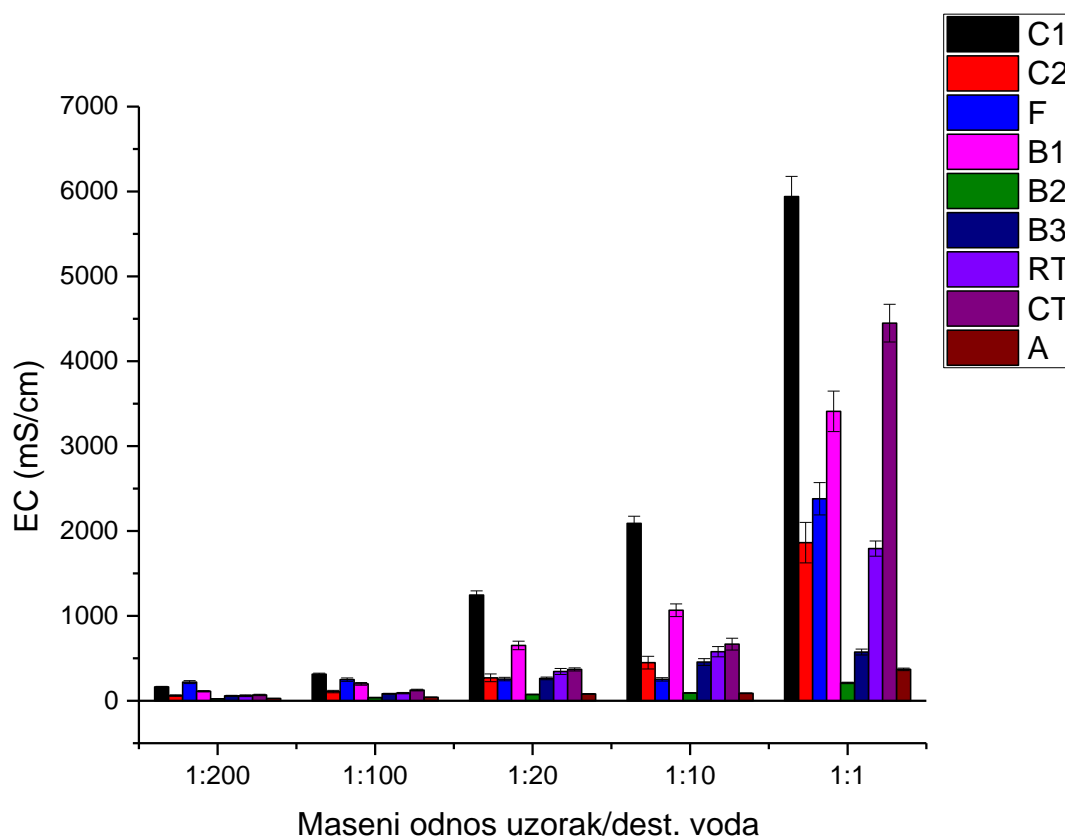
sa negativno naelektrisanim mestima pri pH vrednostima bliskim neutralnim, kao i izmenljiva (Na^+) mesta, čijim povećanjem mase dolazi do većeg vezivanja vodoničnih jona za površinu, imaće veće pH vrednosti suspenzije. Ovaj trend je, takođe, primećen u suspenzijama koje sadrže različite količine albita [159].

Dalje, pH vrednosti filtrata (Slika 11.) slične su ili nešto niže od vrednosti dobijenih za suspenzije i kreću se od 7,15 – 10,76; 7,27 – 11,10; 7,35 – 11,76; 7,20 – 11,97 i 7,20 – 12,55 za odnose čvrsto/rastvor: 1:200, 1:100, 1:20, 1:10, 1:1, redom.



Slika 11. pH vrednosti filtrata različitih C&D uzoraka kao funkcija masenog odnosa čvrsto/tečno (uzorak/destilovana voda)

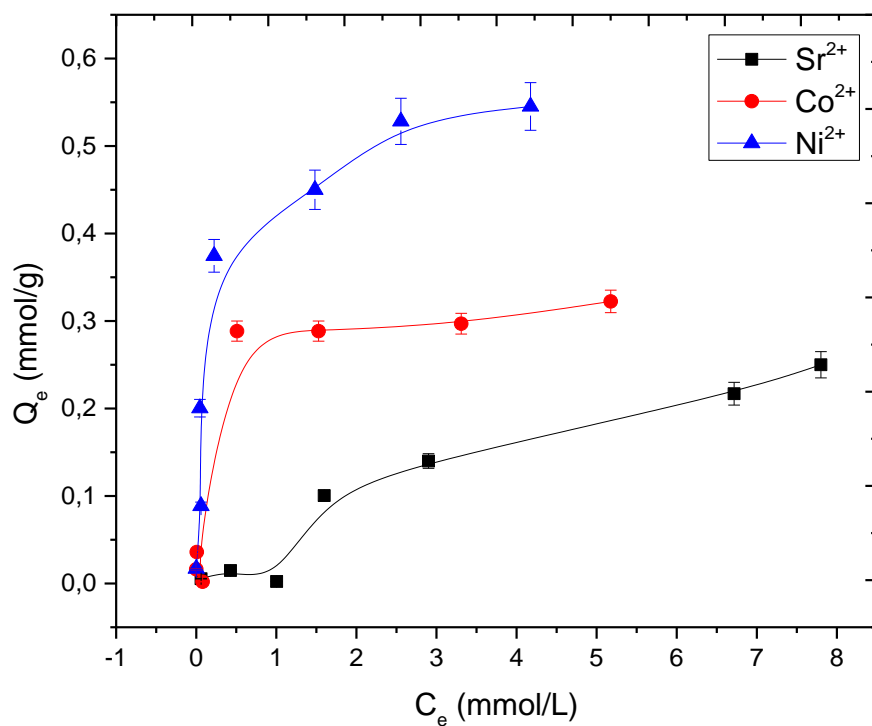
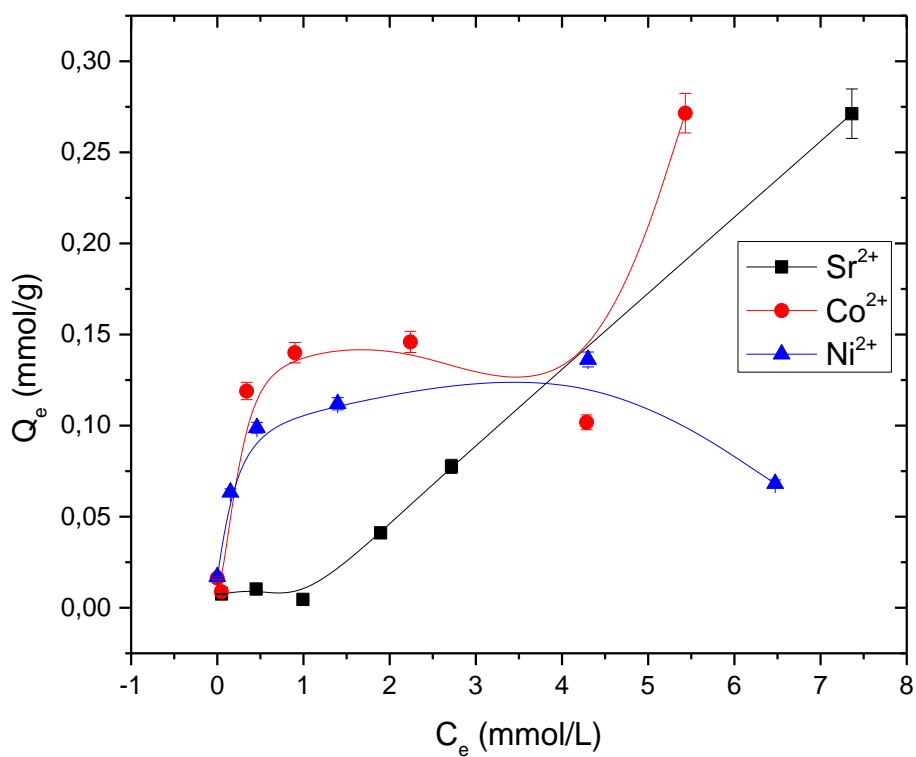
Elektroprovodljivost (EC) filtrata povećava se sa povećanjem sadržaja čvrste faze usled veće koncentracije rastvorenih minerala pod ispitivanim uslovima (Slika 12.). Naime, za odnos čvrsto/tečno: 1:200, 1:100, 1:20, 1:10, 1:1, vrednosti EC filtrata su u rasponu od 23,0 – 220,0; 37,0 – 313,0; 73,9 – 1245,0; 88,0 – 2090,0 i 210,0 – 5940,0 mS/cm, respektivno.

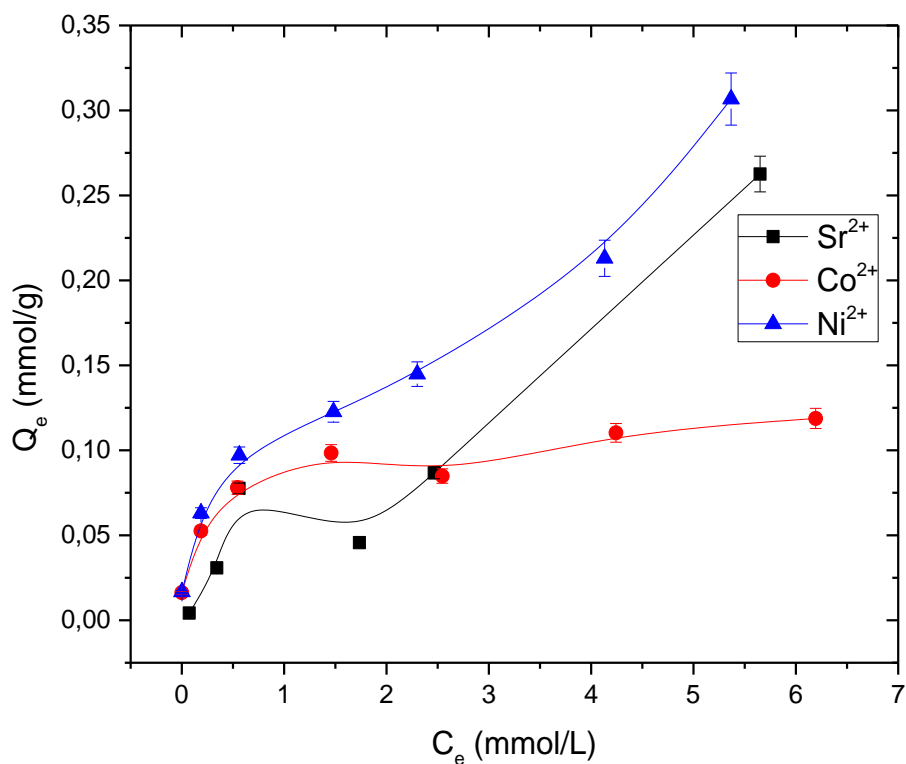


Slika 12. Elektroprovodljivost (EC) filtrata različitih C&D uzoraka kao funkcija masenog odnosa čvrsto/tečno (uzorak/destilovana voda)

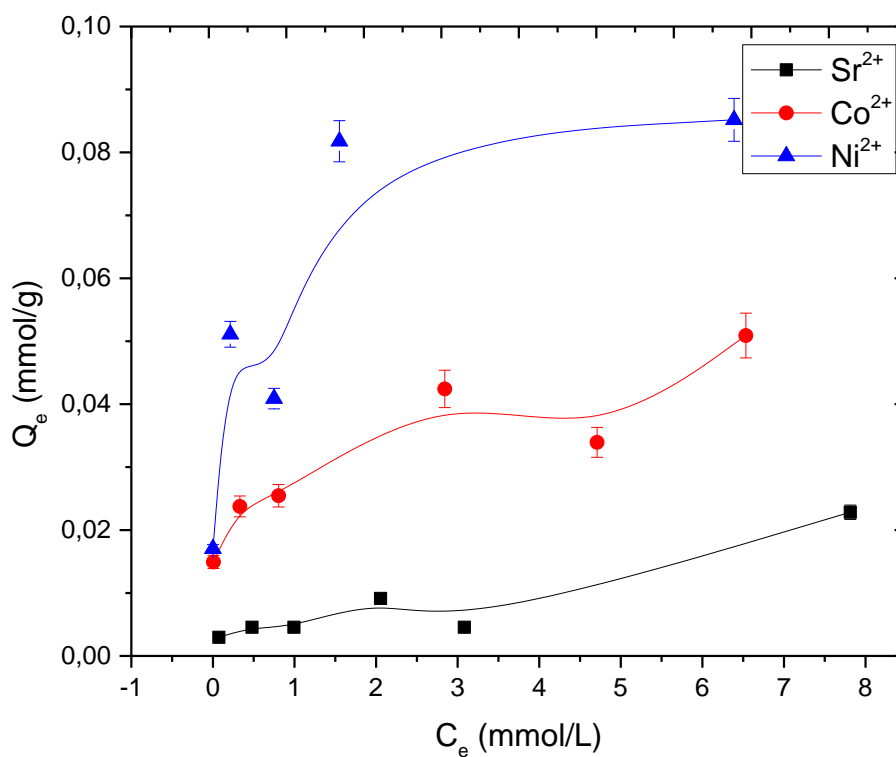
6.2. Sorpcione izoterme jednokomponentnih rastvora

Afinitet C&D otpada prema Sr^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} jonima u jednokomponentnim rastvorima definisana je na osnovu sorpcionih izotermi. Odnosi između količine jona sorbovanih na čvrstoj fazi Q_e [$\text{mmol}_{\text{jona}}/\text{g}_{\text{sorbenta}}$] otpadnih materijala i rezidualne koncentracije u tečnoj fazi C_e [$\text{mmol}_{\text{jona}}/\text{L}_{\text{rastvora}}$] pri ravnotežnim uslovima, kao i finalne pH vrednosti prikazani su na slikama od 13. do 21. i od 22. do 30. Na slikama od 13. do 21. prikazane su izoterme sorpcije, dok su na slikama od 22. do 30. prikazani dijagrami odgovarajućih finalnih pH vrednosti pri sorpciji sva tri ispitivana katjona za određeni C&D uzorak posebno.

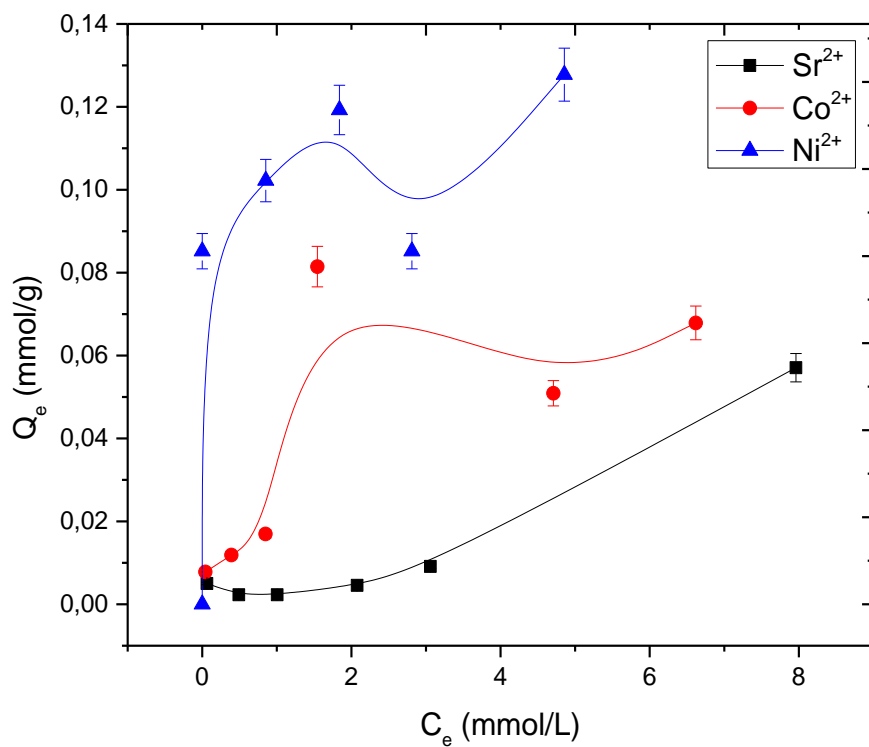
Slika 13. Izoterme sorpcije Sr^{2+} , Ni^{2+} i Co^{2+} jona na uzorku betona C1Slika 14. Izoterme sorpcije Sr^{2+} , Ni^{2+} i Co^{2+} jona na uzorku betona C2



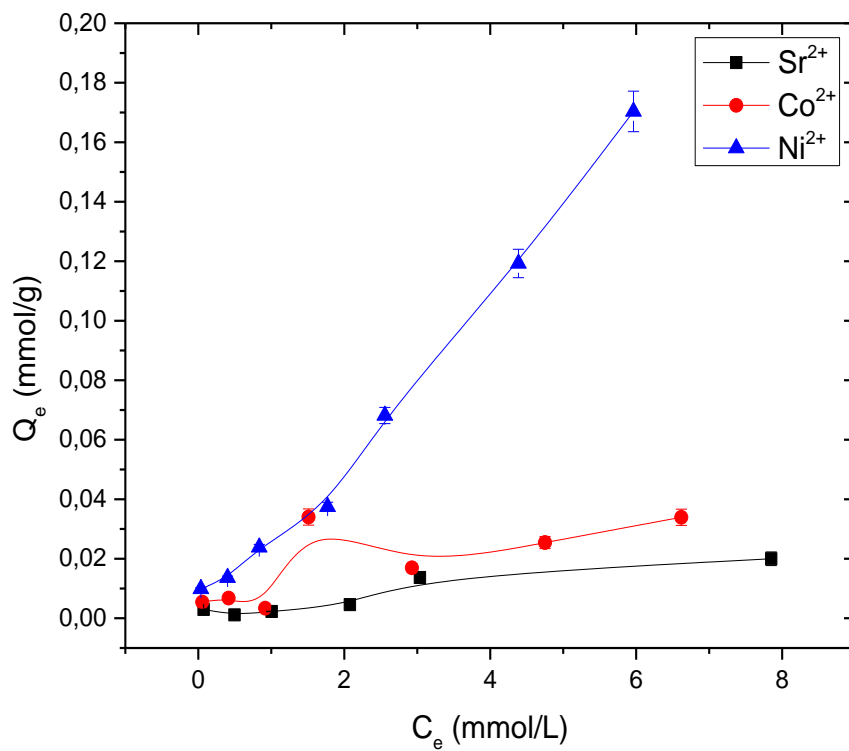
Slika 15. Izoterme sorpcije Sr^{2+} , Ni^{2+} i Co^{2+} jona na uzorku fasade F



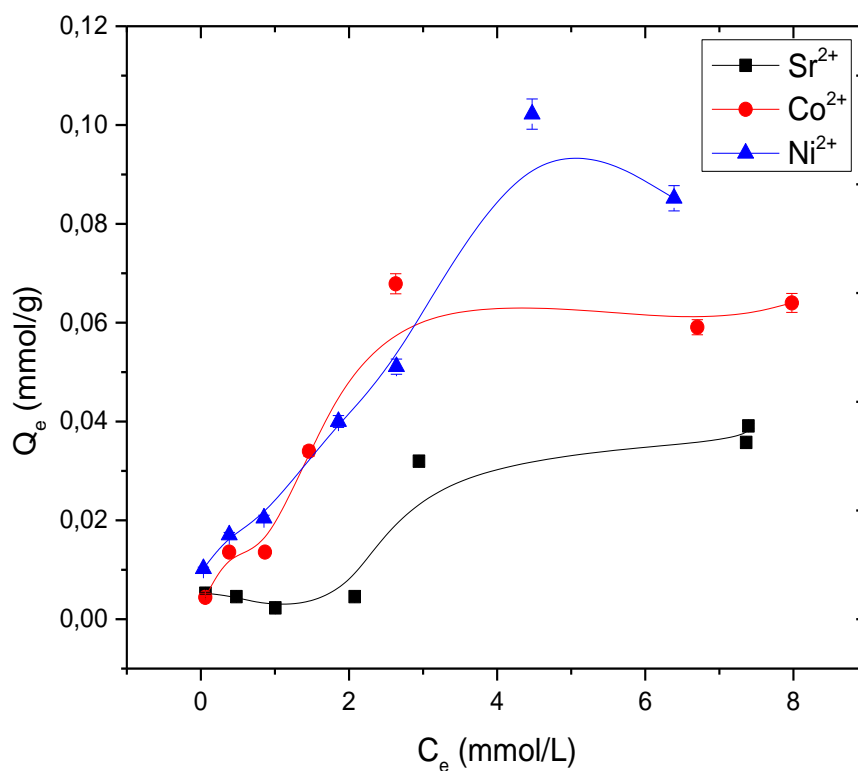
Slika 16. Izoterme sorpcije Sr^{2+} , Ni^{2+} i Co^{2+} jona na uzorku pune opeke B1



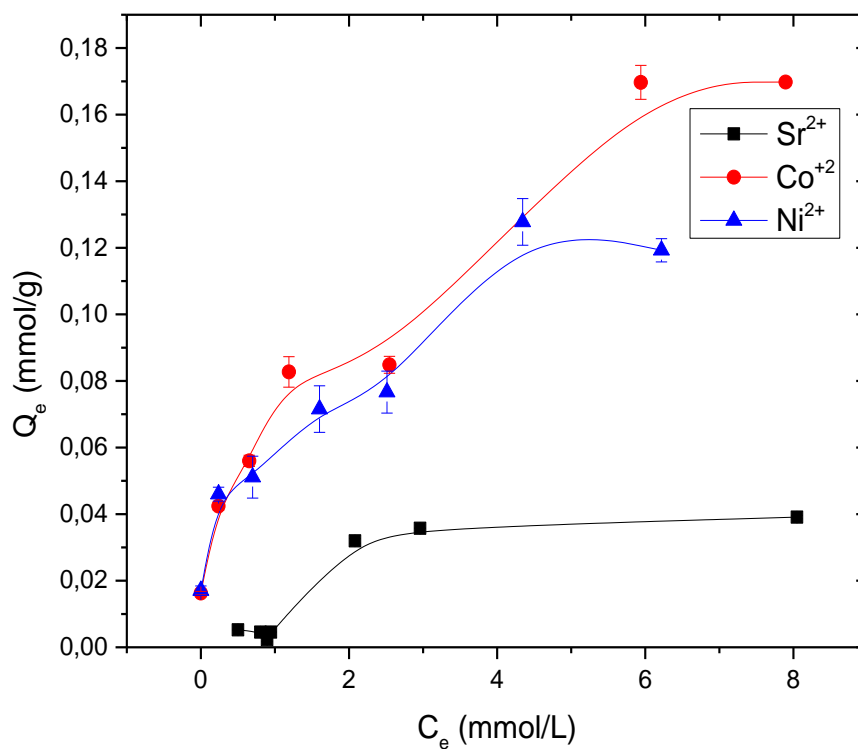
Slika 17. Izoterme sorpcije Sr^{2+} , Ni^{2+} i Co^{2+} jona na uzorku pune opeke B2



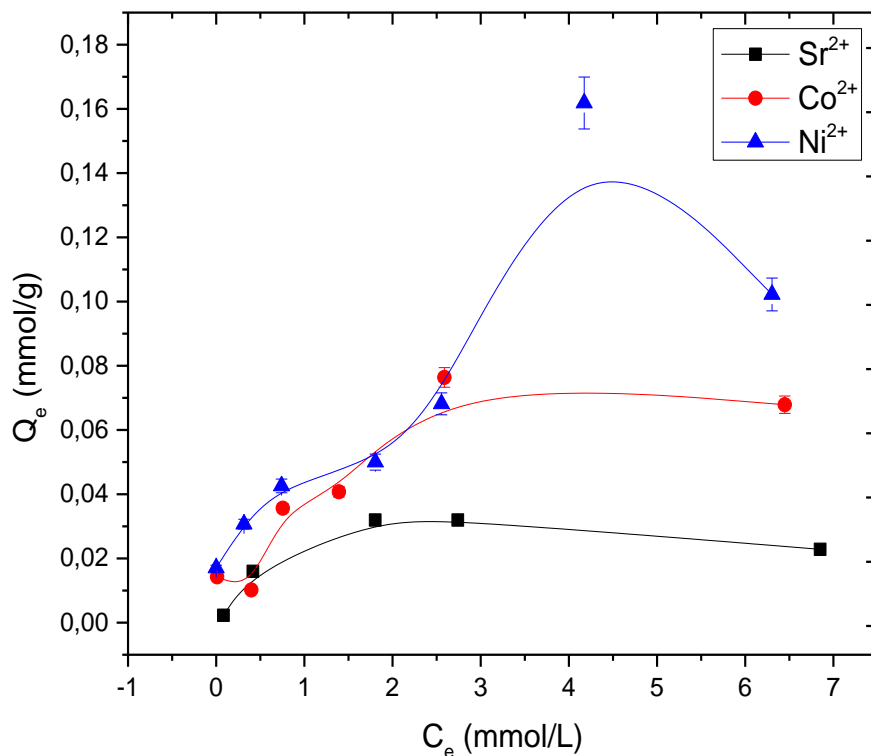
Slika 18. Izoterme sorpcije Sr^{2+} , Ni^{2+} i Co^{2+} jona na uzorku šuplje opeke B3



Slika 19. Izoterme sorpcije Sr^{2+} , Ni^{2+} i Co^{2+} jona na uzorku crepa RT



Slika 20. Izoterme sorpcije Sr^{2+} , Ni^{2+} i Co^{2+} jona na uzorku keramičkih pločica CT



Slika 21. Izoterme sorpcije Sr^{2+} , Ni^{2+} i Co^{2+} jona na uzorku asfalta A

6.2.1. Proces sorpcije Sr^{2+} jona na komponentama C&D otpada

Proces sorpcije Sr^{2+} jona na različitim otpadnim građevinskim materijalima pokazuje značajne razlike u pogledu oblika izoterma i sorbovanih količina. Izoterme sorpcije Sr^{2+} jona prikazane su crnom linijom na Slikama od 13.a. do 21.a.

Za uzorke C1, C2 i F dobija se praktično linearna zavisnost između izračunatih Q_e i C_e vrednosti što se vidi na Slikama 13., 14. i 15. Materijali C1, C2 i F pokazuju značajan afinitet prema sorpciji Sr^{2+} katjona, sa ekvivalentnim kapacitetom od oko 0,25 mmol/g za maksimalne rezidualne koncentracije u tečnoj fazi C_e [mmol_{jona}/L_{rastvora}] pri ravnotežnim uslovima, kao se vidi i iz navedenih sorpcionih izoterma na Slikama 13., 14. i 15. Dobijeni rezultati se dobro slažu sa sorpcionim kapacitetom Sr^{2+} jona na C-S-H komponentama koja su glavni sastojci cementa [160]. S obzirom da proces sorpcije prati linearnu zavisnost, maksimalni sorpcioni kapacitet nije postignut i može se očekivati da dostigne i višu vrednost sa povećanjem početnih koncentracija datog katjona.

S druge strane, za početne koncentracije do $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, sorpcija na B1, B2 i B3 uzorcima je zanemarljiva. Na Slikama 16., 17. i 18. može da se zapazi da dalje povećanje

inicijalnih koncentracija izaziva povećanje sorbovane količine. Međutim, i ova količina ostaje niska od oko 0,05 mmol/g, 0,02 mmol/g i 0,01 mmol/g za B2, B1 i B3 uzorke, respektivno.

Izoterma dobijena za Sr^{2+} jon na RT uzorku (Slika 19.) pokazuje određene sorbovane količine za svaku početnu koncentraciju metala, a maksimalni iznos sorbovane količine je 0,030 mmol/g. S druge strane, sorpcija Sr^{2+} jona na CT uzorku je zanemarljiva pri nižem opsegu koncentracija i počinje da raste tek nakon inicijalne koncentracija Sr^{2+} jona od preko $2 \cdot 10^{-3}$ mol/L (Slika 20.). Dalje povećanje početne koncentracije Sr^{2+} jona izaziva povećanje efikasnosti sorpcije, sa maksimalnim kapacitetima sorpcije sličnim onima dobijenim za RT uzorak od približno 0,030 mmol/g. Izoterma dobijena za uzorak asfalta A pokazuje trend porasta, ali je ukupna sorpcija veoma niska sa kapacitetom sorpcije od oko 0,025 mmol/g (Slika 21.).

Kako je pomenuto, katjoni Sr^{2+} i Ca^{2+} imaju sličnu reaktivnost i hemijsko ponašanje [72], što uzrokuje da je selektivnost sorbenta prema Sr^{2+} niska u prisustvu Ca^{2+} jona. Prethodna istraživanja sorpcije katjona na kalcitu pokazala su da se katjoni Ba^{2+} i Sr^{2+} , sa većim jonskim radijusom od Ca^{2+} slabo sorbuju, dok se manji katjoni (Cd, Mn, Zn, Co i Ni) vezuju više [161].

6.2.2. Proces sorpcije Co^{2+} jona na komponentama C&D otpada

Varijacije oblika sorpcionih izotermi primećena je i kod Co^{2+} jona. Izoterme sorpcije Sr^{2+} jona prikazane su crvenom linijom na Slikama od 13. do 21.

Najveća efikasnost vezivanja dostignuta je pri korišćenju uzoraka C1, C2 i F (Slike 13., 14. i 15.), posebno kod uzoraka C1 i C2. Maksimalni sorpcioni kapacitet eksperimentalno određen za uzorak F je 0,12 mmol/g, dok je na C2 uzorku 0,27 i na C1 uzorku 0,32 mmol/g.

Izoterme sorpcije Co^{2+} jona na uzorcima RT i CT imaju vrlo sličan oblik (Slike 19. i 20.). Međutim, uzorak RT pokazuje niži sorpcioni kapacitet od 0,065 mmol/g, dok je kapacitet sorpcije na CT uzorku više nego duplo veći i iznosi 0,17 mmol/g.

Kako se iz sorpcionih izotermi vidi, uzorci B1, B2, B3 i A (Slike 16., 17., 18. i 21.) pokazuju najnižu tendenciju vezivanja sa Co^{2+} jonima, sa maksimalnim sorpcionim

kapacitetima od oko 0,03 mmol/g za uzorak B3, 0,05 mmol/g za uzorak B1 i oko 0,06 mmol/g za uzorke B2 i A.

6.2.3. Proces sorpcije Ni²⁺ jona na komponentama C&D otpada

Rezultati sorpcije Ni²⁺ jona na C&D otpadnim komponentama prikazani su plavom linijom na Slikama od 13. do 21.

Ustanovljeno je da je najefikasnija sorpcija Ni²⁺ jona na uzorku C1 gde je sorpcioni kapacitet iznosio 0,55 mmol/g, kao i na uzorku F gde je dostignut sorpcioni kapacitet od 0,30 mmol/g (Slike 13. i 15.). Dobijeni rezultati su u skladu sa visokim sorpcionim kapacitetima C-S-H materijala prema radioaktivnom Co²⁺ [162] i Ni²⁺ jonu [163]. Međutim, uzorak C2 ipak pokazuje značajno manju sorpciju sa maksimalno sorbovanom količinom od 0,13 mmol/g (Slika 14.).

Najniža maksimalna sorbovana količina je primećena i kod uzoraka pune opeke, crepa, keramičkih pločica i asfalta (B1, B2, RT, CT i A), sa sorpcionim kapacitetima ispod 0,13 mmol/g (Slike 16., 17., 19., 20. i 21.). Za razliku od Sr²⁺ i Co²⁺, sorpcija Ni²⁺ jona na uzorku B3 pokazala se efikasnijom u odnosu na ostale uzorke opeke i dostigla je maksimalni kapacitet od oko 0,17 mmol/g, kako se vidi iz Slike 18.

Dobijeni rezultati u skladu su sa rezultatima drugih istraživanja koja pokazuju da različiti SiO₂ uzorci imaju promenljiv afinitet prema Co²⁺ i Ni²⁺ jonima [113]. U jednom od istraživanja sorpcije Co²⁺ i Ni²⁺ jona na kvarcu, određeno je da je kapacitet sorpcije oba jona približno 0,10 mmol/g [164]. Niski sorpcioni kapaciteti od $1,68 \cdot 10^{-3}$ mmol/g su određeni i u slučaju hidratiranih silikata [165], kao i u slučaju elektrofilterskog pepela (0,1 mmol/g) u čijem sastavu dominira silicijum dioksid [166]. U jednom od ranije sprovedenih istraživanja sorpcije Co²⁺ i Ni²⁺ jona ukazano je da ovi joni formiraju površinske hidratirane komplekse, dok su sami joni inkorporirani i u strukturi kalcita procesom rekristalizacije [167].

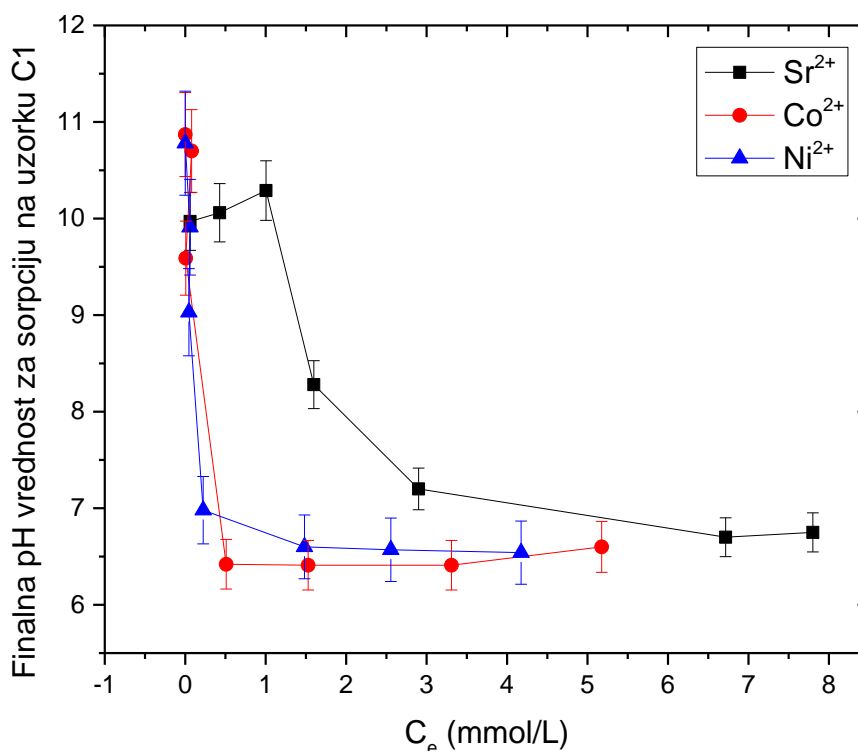
Takođe, tačka nultog naelektrisanja utvrđena za kvarc je oko 2,0 [113], što ukazuje da je pod uslovima koji se primenjuju u ovim eksperimentima, SiO₂ površina negativno naelektrisana, sa visokom tendencijom sorpcije katjona elektrostatičkim silama. Usled toga, afinitet SiO₂ prema Co²⁺ se pokazao većim [168] ili sličnim [169] u odnosu na afinitet prema Ni²⁺ jonu.

Iz izoterme sorpcije (Slika 18.) vidi se da ne postoji „plato“ na izotermi sorpcije Ni^{2+} jona na uzorku B3, odnosno sorpcija Ni^{2+} jona na datom uzorku ima rastući trend, te može da se pretpostavi da bi se sa povećanjem koncentracije Ni^{2+} jona proces sorpcije nastavio uz povećanje maksimalnog sorpcionog kapaciteta. S obzirom da je XRD analizom pokazano da otpadni uzorak bloka B3 sadrži kvarc kao jedinu kristalnu fazu (Slika 6.2.), dobijeni rezultat bi mogao da predstavlja značajanu polaznu tačku za dalje ispitivanje ovog otpadnog materijala, kada su u pitanju sorbentni materijali na bazi silicijum dioksida.

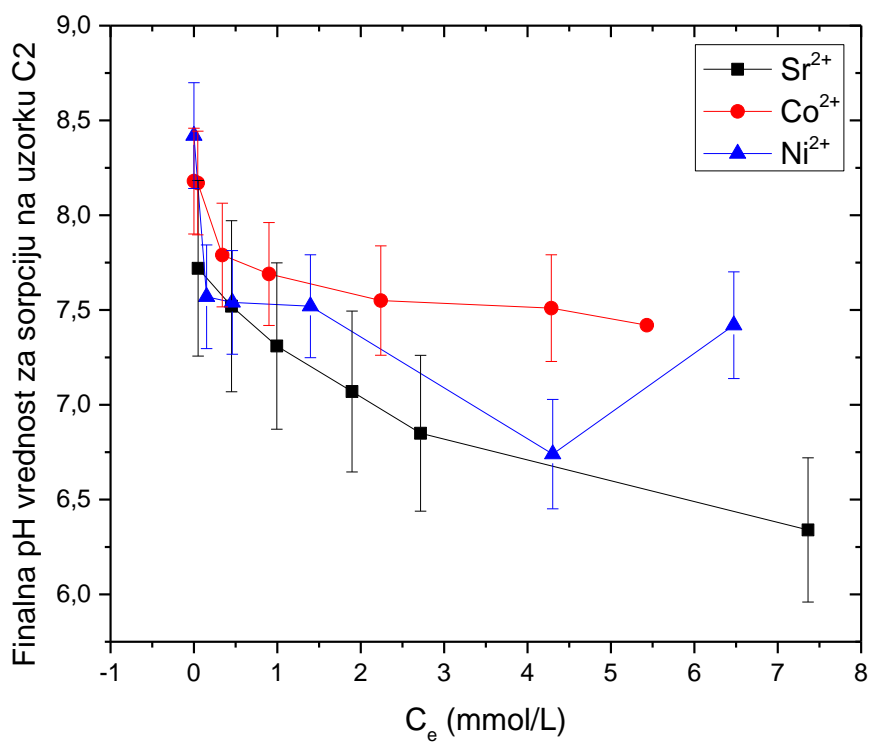
Iako je u literaturi potvrđena kompeticija Ca^{2+} jona sa jonima Sr^{2+} pri procesu sorpcije [72], prilikom sorpcije Co^{2+} i Ni^{2+} jona efekat kompeticije nije primećen u prisustvu Ca^{2+} jona.

6.2.4. Finalne pH vrednosti rastvora nakon procesa sorpcije Sr^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} jona

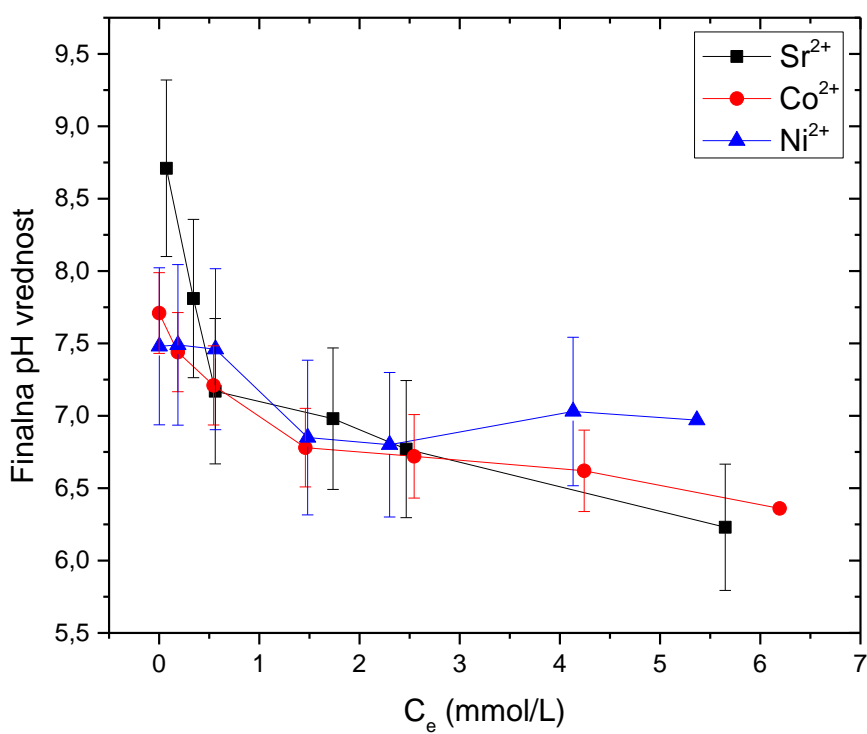
Ravnotežne pH vrednosti rastvora izmerene nakon procesa sorpcije zavise i od vrste *C&D* uzoraka i od početne koncentracije jona, što je prikazano na Slikama od 22. do 30.



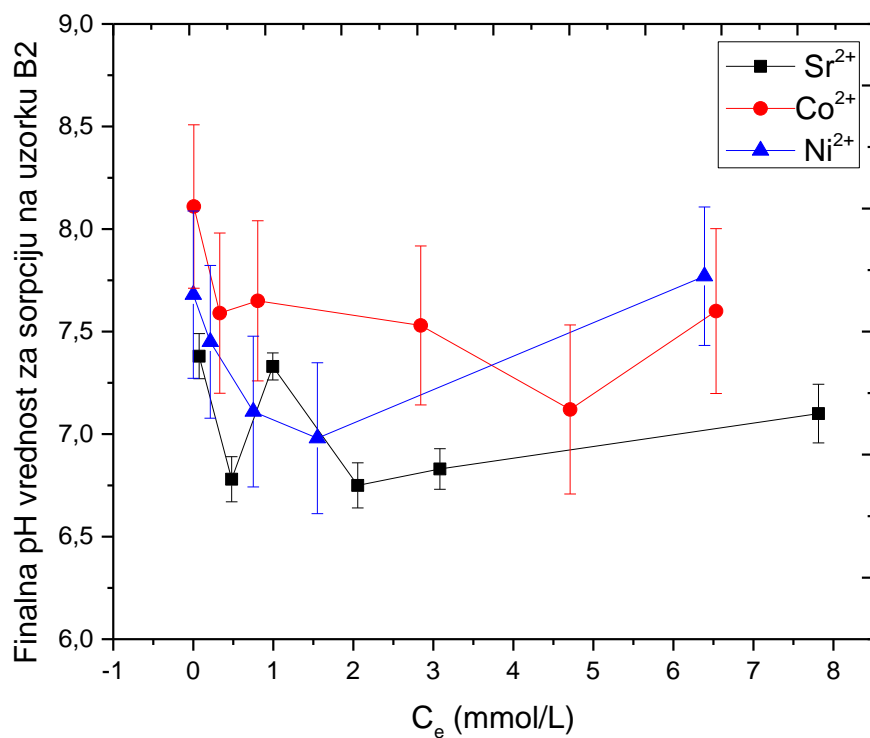
22. Finalne pH vrednosti za sorpciju Sr^{2+} , Ni^{2+} i Co^{2+} jona na uzorku betona C1



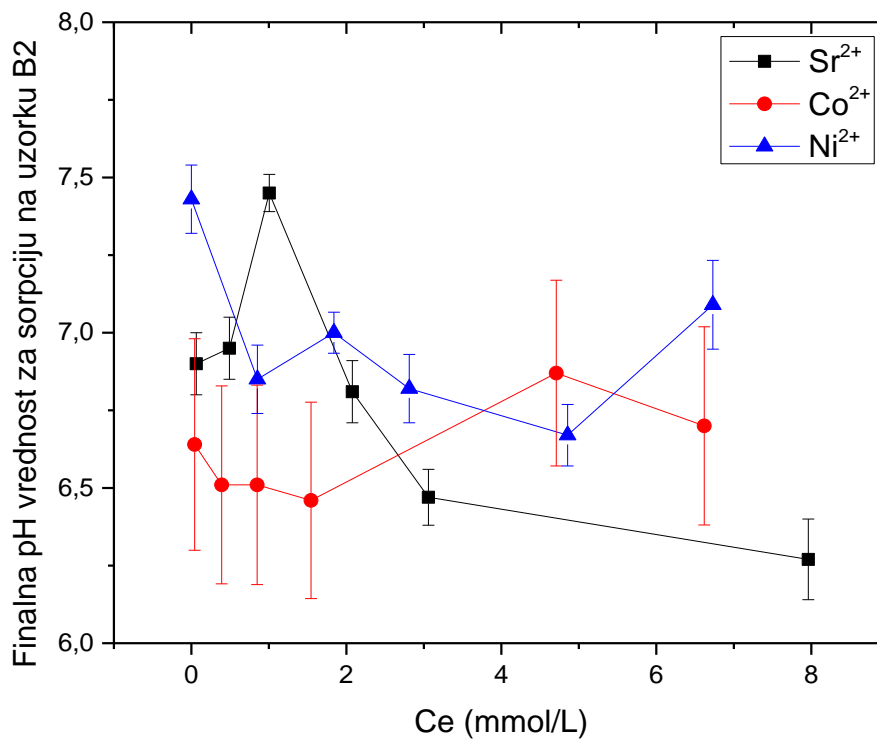
23. Finalne pH vrednosti za sorpciju Sr^{2+} , Ni^{2+} i Co^{2+} jona na uzorku betona C2



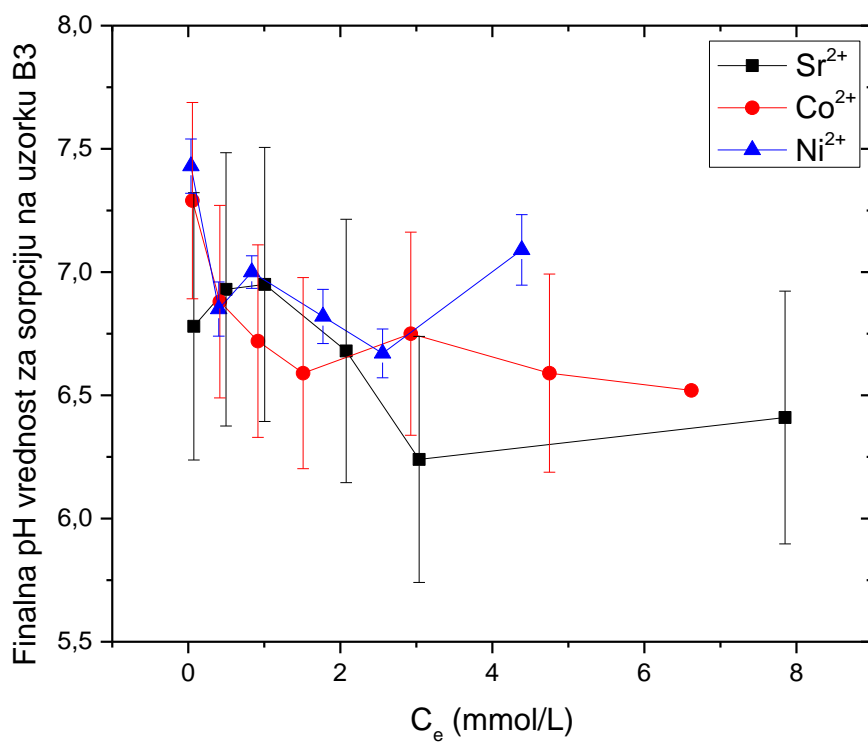
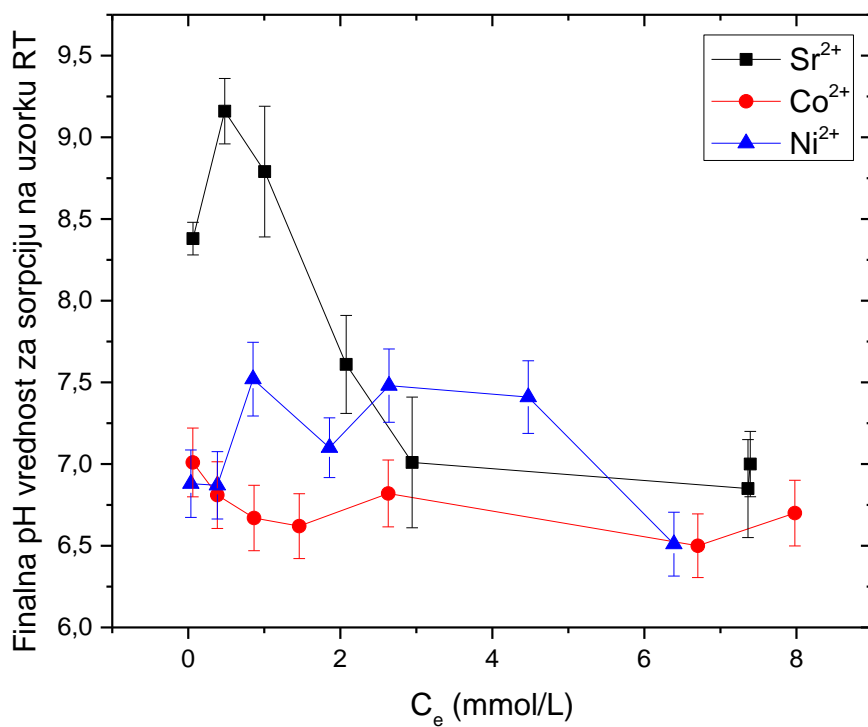
24. Finalne pH vrednosti za sorpciju Sr^{2+} , Ni^{2+} i Co^{2+} jona na uzorku betona F

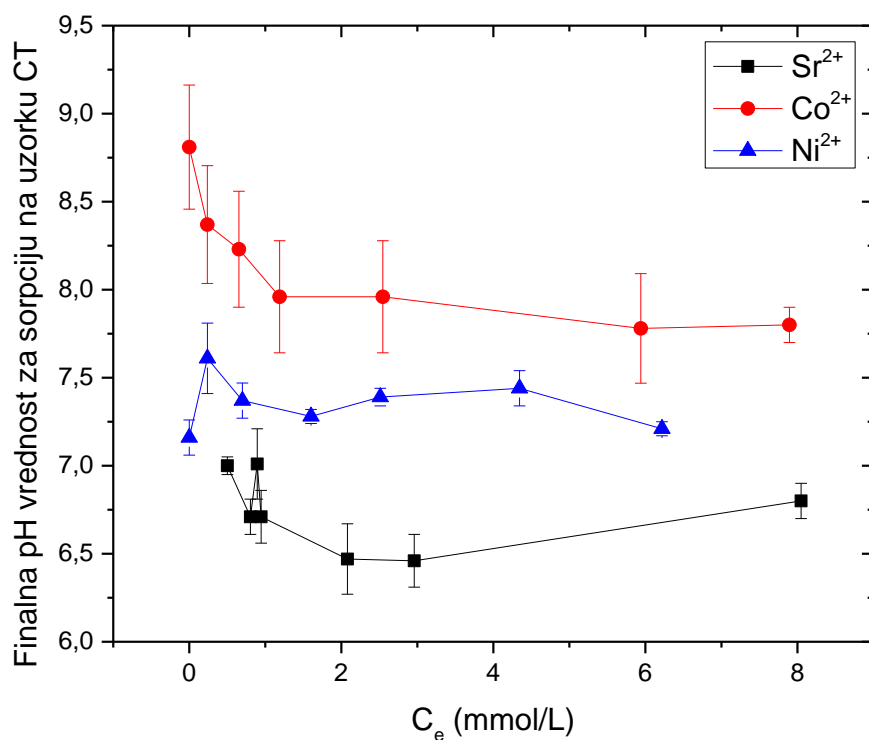


25. Finalne pH vrednosti za sorpciju Sr^{2+} , Ni^{2+} i Co^{2+} jona na uzorku betona B1

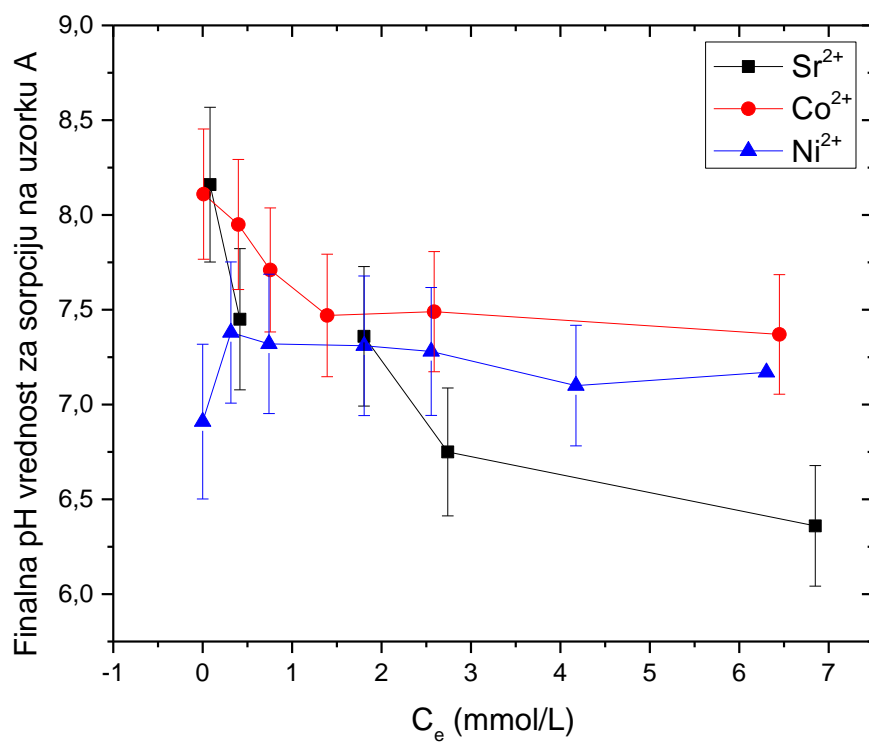


26. Finalne pH vrednosti za sorpciju Sr^{2+} , Ni^{2+} i Co^{2+} jona na uzorku betona B2

27. Finalne pH vrednosti za sorpciju Sr^{2+} , Ni^{2+} i Co^{2+} jona na uzorku betona B328. Finalne pH vrednosti za sorpciju Sr^{2+} , Ni^{2+} i Co^{2+} jona na uzorku betona RT



29. Finalne pH vrednosti za sorpciju Sr^{2+} , Ni^{2+} i Co^{2+} jona na uzorku betona CT



30. Finalne pH vrednosti za sorpciju Sr^{2+} , Ni^{2+} i Co^{2+} jona na uzorku betona A

Finalne pH vrednosti su generalno veće od početnih pH vrednosti rastvora datih katjona (koja iznosi oko 5,5), usled rastvaranja komponenti koje su nestabilne pod primenjenim uslovima. Kao se iz navedenih dijagrama vidi, ravnotežne pH vrednosti skoro su nezavisne od početnih koncentracija jona Ni^{2+} , dok pri procesima sorpcije Sr^{2+} i Co^{2+} jona pH vrednost opada sa porastom sorbovane količine. Ovaj trend može da se pripiše mehanizmu specifične sorpcije katjona, s obzirom da je fenomen specifične sorpcije katjona na čvrstoj površini praćen smanjenjem pH rastvora, usled vezivanja datih jona sa površinskim hidroksilnim grupama uz istovremeno oslobađanje vodoničnih jona [109,170-173].

Pad pH vrednosti za sorpciju Sr^{2+} jona najizraženiji je za uzorke C1, C2, F, RT i A (Slike 22, 23, 24, 28. i 30.). Vrednost pH opala je sa 10,3 do 6,7; od 7,7 do 6,3; od 8,7 do 6,2; od 9,1 do 6,8; i od 8,1 do 6,3, respektivno. Kako se iz dijagrama vidi (Slike 25, 26. i 27.), ovaj trend kod uzoraka opeke je manje upadljiv (7,3 do 6,9 za B1, 7,4 do 6,4 za B2 i 6,9 do 6,5 za B3). Generalno, najveći pad pH vrednosti tokom sorpcije Sr^{2+} jona je uočen kod uzoraka koji sadrže karbonate (dolazi do delimične precipitacije stroncijum karbonata, pri čemu se oslobađaju Ca^{2+} joni koji se vezuju za površinske hidroksilne grupe), ukazujući da je u ovim slučajevima specifična sorpcija dominantan mehanizam vezivanja Sr^{2+} jona [109,170-173]. Prisustvo karbonata potvrđeno je XRD analizom za uzorke F, CT i A (Slike 24., 29. i 30.), kao i FT-IR spektroskopskom analizom za navedene uzorke i za uzorke betona C1 i C2 (Slika 7.) kod kojih prisustvo karbonatnih grupa na površini nije uočeno u odgovarajućim XRD spektrima, najverovatnije usled postojanja slabih kristalnih ili amorfne struktura CaCO_3 .

Izmerene krajnje pH vrednosti pri procesu sorpcije Co^{2+} jona, pokazuju blagi pad sa povećanjem sorpcije datog jona. Najizraženiji pad pH vrednosti je karakterističan za uzorak C1 od 10,8 do 6,4 (Slika 22.).

Konačne pH vrednosti bile su skoro konstantne i bliske neutralnom opsegu prilikom procesa sorpcije Ni^{2+} jona skoro na svim uzorcima. Jedino je za uzorke C1 i C2 konačna pH vrednost smanjena u ispitivanom Ni^{2+} opsegu koncentracija i to za uzorak C1 od 10,8 do 6,4 i 8,4 do 6,7 za uzorak C2 (Slike 22. i 23.).

Prema dijagramima specijacije [100,161], odnosno identifikacije različitih jonskih vrsta prisutnih u ispitivanim rastvorima Co^{2+} i Ni^{2+} jona u odnosu na pH vrednost rastvora,

stvaranje nerastvorljivih $\text{Ni}(\text{OH})_2$ i $\text{Co}(\text{OH})_2$ počinje na vrednosti pH 8. Usled toga, na osnovu finalnih pH vrednosti za sorpciju Co^{2+} i Ni^{2+} jona na C1, C2, B1 i CT (Slike 22., 23., 25. i 29.), kao i na uzorku A u slučaju Co^{2+} jona (Slika 30.), koje su blizu granice precipitacije ova dva katjona, mogućnost mehanizma sorpcije precipitacijom ne može da se isključi.

6.2.5. Modeli izoterme sorpcije Sr^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} jona na C&D komponentama

Na osnovu dobijenih rezultata određene su konstante u jednačinama (3) i (4) sorpcionih izoterme za *Langmuir-ov* i *Freundlich-ov* model (Tabela 5.).

Primenom *ANOVA* testa, o kome će biti više reči u poglavlju 6.3.1., mogu da se izračunaju tzv. koeficijenti određenosti (R^2) koji predstavljaju relativnu vrednost koja ukazuje u kolikoj meri varijacije zavisno promenljive mogu da se objasne nezavisno promenljivom. Vrednosti ovog koeficijenta se kreću od 0 do 1. Kada je jednak jedinici znači da ne postoje uticaji drugih faktora, dok u slučaju kada je jednak nuli ponašanje zavisno promenljive ne može da se objasni na osnovu nezavisno promenljivih [174]. Dakle, može da se kaže da se određeni model dobro slaže sa eksperimentalnim podacima kada je $R^2 > 0,9$.

Tabela 5. Konstante za *Langmuir-ov* i *Freundlich-ov* model izoterme

Sr²⁺ jon			
Langmuir-ov model			
	q_m	K_L	R^2
C1	NP*	NP*	NP*
C2	NP*	NP*	0,0476
F	0,4935	0,1201	0,1390
B1	0,0249	0,2392	0,2530
B2	NP*	NP*	0,0112
B3	0,0699	0,0487	0,2388
RT	0,0437	0,3020	0,8968
CT	NP*	NP*	NP*
A	0,0245	10,5544	0,9521
Freundlich-ov model			
	n	K_F	R^2
C1	0,8780	0,0311	0,6084
C2	0,7029	0,0264	0,6001
F	0,8107	0,0544	0,8496
B1	0,3570	0,0060	0,6366
B2	0,4286	0,0061	0,3624
B3	0,4779	0,0044	0,5079
RT	0,6680	9,531·10⁻³	0,9120
CT	0,4800	0,0087	0,4610
A	0,5521	0,0151	0,7555

Co²⁺ jon			
Langmuir-ov model			
	q_m	K_L	R^2
C1	NP*	NP*	NP*
C2	0,1837	1,9199	0,6672
F	0,1191	3,1736	0,9787
B1	0,0469	2,3150	0,9205
B2	0,0772	0,6825	0,8238
B3	0,0504	0,2320	0,25698
RT	0,0794	0,5110	0,7744
CT	0,1910	0,7880	0,8172
A	0,0824	0,8728	0,8490
Freundlich-ov model			
	n	K_F	R^2
C1	0,5652	0,1518	0,5095
C2	0,5678	0,0944	0,7368
F	0,2094	0,0808	0,8839
B1	0,1621	0,0310	0,8742
B2	0,4687	0,0285	0,7639
B3	0,4124	0,0122	0,5215
RT	0,5790	0,0228	0,9139
CT	0,4120	0,0716	0,9506
A	0,2787	0,0363	0,5851
Ni²⁺ jon			
Langmuir-ov model			
	q_m	K_L	R^2
C1	0,5579	6,3427	0,9936
C2	0,313	0,290	0,9830
F	0,3027	0,8451	0,8976
B1	0,0886	3,5342	0,9917
B2	0,0921	11,157	0,9678
B3	0,3662	0,1056	0,4400
RT	0,1220	0,3850	0,7089
CT	0,1320	1,2710	0,9235
A	0,1286	0,8353	0,8733
Freundlich-ov model			
	n	K_F	R^2
C1	0,3141	0,3932	0,7458
C2	0,0752	0,0904	0,1282
F	0,3343	0,1258	0,9652
B1	0,1868	0,0605	0,5443
B2	-0,0384	0,1065	0,0280
B3	0,5613	0,0390	0,8385
RT	0,4470	0,0340	0,8723
CT	0,3290	0,0650	0,8968
A	0,4878	0,0493	0,7994

U Tabeli 5. crvenim je označen model koji najbolje opisuje proces sorpcije korišćenih jona na datim uzorcima C&D otpada.

Kako može da se vidi iz Tabele 5., procesi sorpcije većine primenjenih jona na ispitivanim materijalima, opisuju se uglavnom L-tipom sorpcionih izoterma, odnosno *Langmuir*-ovim ili *Freundlich*-ovim modelom.

Imajući u vidu izračunate vrednosti R^2 koje su veće od 0,9, može da se smatra da postoji posebno dobro slaganje sa *Langmuir*-ovim modelom pri sorpciji Sr^{2+} jona na uzorku asfalta A, Co^{2+} jona na uzorcima fasade F i starije pune opeke B1, kao i kod većine procesa sorpcije Ni^{2+} jona i to na uzorcima C1, C2, B1, B2 i CT (Tabela 5.).

Dobro slaganje sa *Freundlich*-ovim modelom ($R^2 > 0,9$) pokazuju procesi sorpcije Sr^{2+} jona na RT uzorku, Co^{2+} jona na uzorcima RT i CT i sorpcija jona Ni^{2+} na uzorku F (Tabela 5.).

Kako se iz Tabele 5. vidi, najniže vrednosti za K_F u *Freundlich*-ovom modelu dobijene su za Sr^{2+} jon, što je u saglasnosti sa njegovim relativno niskim sorpcionim kapacitetima, dok su sorpcioni kapaciteti Co^{2+} i Ni^{2+} jona na ispitivanim otpadnim materijalima značajno bolji, što je i u skladu sa višim vrednostima K_F .

Sorpcija Co^{2+} jona na C1 uzorku je specifična, jer za ovaj proces sorpcije nije pronađen odgovarajući model. Iz Tabele 5. može da se vidi da *Langmuir*-ov model nije primenljiv, dok *Freundlich*-ov model ne može dovoljno dobro da opiše dati proces sorpcije s obzirom da je $R^2 = 0,5095$.

Odstupanja od L-tipa izoterme pokazuje i sorpcija Sr^{2+} jona, koja pokazuje nešto raznovrsnije karakteristike. Naime, proces sorpcije Sr^{2+} jona na svim komponentama C&D otpada, osim na uzorcima zidnog betona C1, crepa RT i asfalta A, opisuje se linearnim izotermama prema jednačini linearnog oblika:

$$Q_e = k \cdot C_e \quad (6)$$

gde je Q_e koncentracija jona sorbovanih na čvrstoj fazi, C_e rezidualna koncentracija u tečnoj fazi, a k nagib prave (koeficijent pravca prave).

Koeficijenti određenosti (R^2) sa odgovarajućim koeficijentima pravca za odgovarajuće linearne jednačine procesa sorpcije Sr^{2+} jona navedeni su u Tabeli 6. Kako je moguće zapaziti, R^2 vrednosti su veće od 0,9, što ukazuje da se navedeni linearni modeli dobro slažu sa eksperimentalnim podacima.

Tabela 6. Proces sorpcije Sr^{2+} jona na C&D uzorcima opisan linearnim izotermama

Uzorak	k (L/g)	R^2
C2	0,03458	0,9744
F	0,04417	0,9454
B1	0,00287	0,9265
B2	0,00633	0,9230
B3	0,00276	0,9353
CT	0,04370	0,9213*

*za inicijalne koncentracije > 0.001

Kako je pomenuto, proces sorpcije Sr^{2+} jona na uzorku asfalta (A) može da se opiše *Langmuir*-ovim modelom, dok se na uzorku crepa (RT) opisuje *Freundlich*-ovim modelom (Tabela 5.). Međutim, sorpcija Sr^{2+} jona na uzorku zidnog betona (C1) može da se opiše samo sigmoidalnim, S-tipom izoterme. Sigmoidalna *Langmuir*-ova jednačina (3) može da se primeni za S-tip izoterme jednačinom (7), odnosno jednačinom (8) kada se u jednačinu (7) ubace odgovarajući koeficijenti [39,109,175]:

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e + \frac{S}{C_e}} \quad (7)$$

$$Q_e = \frac{0,28 \cdot 1,82 \cdot C_e}{1 + 1,82 \cdot C_e + \frac{11,40}{C_e}} \quad (8)$$

gde je:

Q_e – ravnotežna koncentracija jona na čvrstoj fazi [mmol/g];

C_e – ravnotežna koncentracija jona u tečnoj fazi [mmol/L];

Q_m – maksimalni sorpcioni kapacitet [mmol/g];

K_L – *Langmuir*-ova konstanta koja se odnosi na energiju adsorpcije [L/mmol];

S – konstanta vezana za ograničenje sorpcije pri niskim koncentracijama [mmol/dm³].

Iz Slike 13. na kojoj je prikazana izoterma sorpcije Sr^{2+} jona na uzorku C1 može da se uoči sigmoidalna kriva sa prevojnou tačkom koja odgovara sorbovanoj količini u čvrstoj fazi $Q_e \approx 0,01$ mmol/g, odnosno C_e vrednosti nešto nižoj od $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Takođe, moguće je zapaziti da od C_e vrednosti oko $3 \cdot 10^{-3}$ mol/L i ova izoterma prati linearnu zavisnost.

U Tabeli 7. prilazani su dobijeni sorpcioni kapaciteti nekih otpadnih *low-cost* materijala iz drugih studija uporedo sa rezultatima sorbenata ispitivanih u ovoj studiji.

Tabela 7. Uporedni prikaz sorpcionih kapaciteta nekih otpadnih materijala i C&D otpadnih komponenti ispitivanih u ovoj studiji za jone Sr^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}

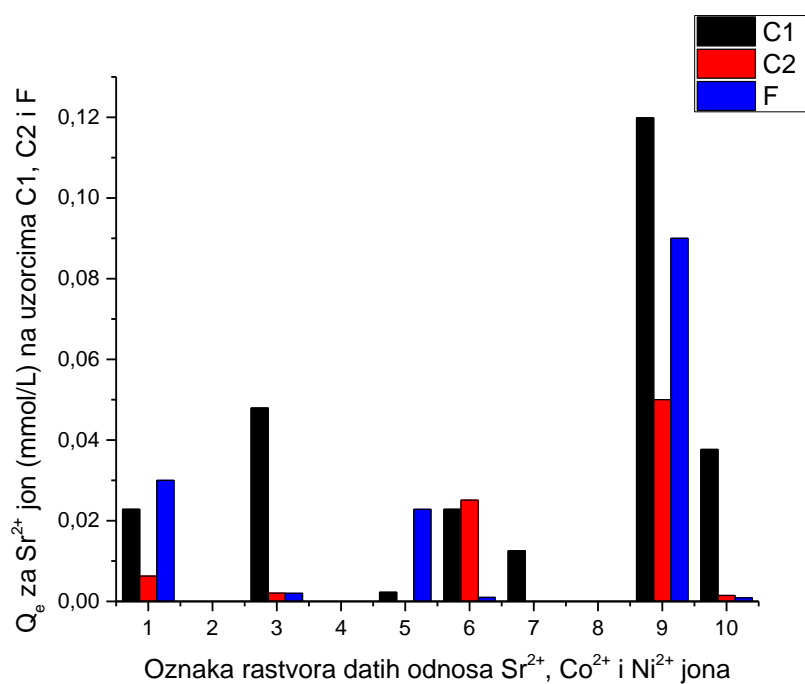
Sorbent/katjon	Sorpcioni kapacitet (mmol/g)	Ref.
Sr^{2+}		
Leteći pepeo	1,890	[176]
Tretirane animalne kosti	0,191 – 0,384	[109]
Sirovi crveni mulj	0,310	[177]
Beton C1	0,250	ova studija
Beton C2	0,250	ova studija
Fasadni materijal F	0,250	ova studija
Puna opeka B1	0,020	ova studija
Puna opeka B2	0,050	ova studija
Šuplja opeka B3	0,010	ova studija
Crep RT	0,030	ova studija [95]
Keramičke pločice CT	0,030	ova studija [95]
Asfalt A	0,025	ova studija
Co^{2+}		
Aktivni ugalj pripremljen od kostica kajsije	0,504	[178]
Sirovi crveni mulj	0,520	[177]
Tretirane animalne kosti	0,078 – 0,495	[35]
Beton C1	0,320	ova studija
Beton C2	0,270	ova studija
Fasadni materijal F	0,120	ova studija
Puna opeka B1	0,050	ova studija
Puna opeka B2	0,060	ova studija
Šuplja opeka B3	0,030	ova studija
Crep RT	0,065	ova studija [95]
Keramičke pločice CT	0,170	ova studija [95]
Asfalt A	0,060	ova studija
Ni^{2+}		
Leteći pepeo	0,007 – 0,017	[179]
Isprani crveni mulj	0,372	[100]
Crveni mulj tretiran kiselinom	0,014 – 0,115	[99]
Termalno obrađeni crveni mulj	0,470	[100]
Tretirani kanalizacioni mulj	0,155	[180]
Beton C1	0,550	ova studija
Beton C2	0,130	ova studija
Fasadni materijal F	0,300	ova studija
Puna opeka B1	< 0,13	ova studija
Puna opeka B2	< 0,13	ova studija
Šuplja opeka B3	0,170	ova studija
Crep RT	< 0,13	ova studija [95]
Keramičke pločice CT	< 0,13	ova studija [95]
Asfalt A	< 0,13	ova studija

Na osnovu poređenja, dobijeni sorpcioni kapaciteti za komponente *C&D* otpada, pokazuju sasvim zadovoljavajući afinitet ovih materijala prema odgovarajućim metalnim jonima.

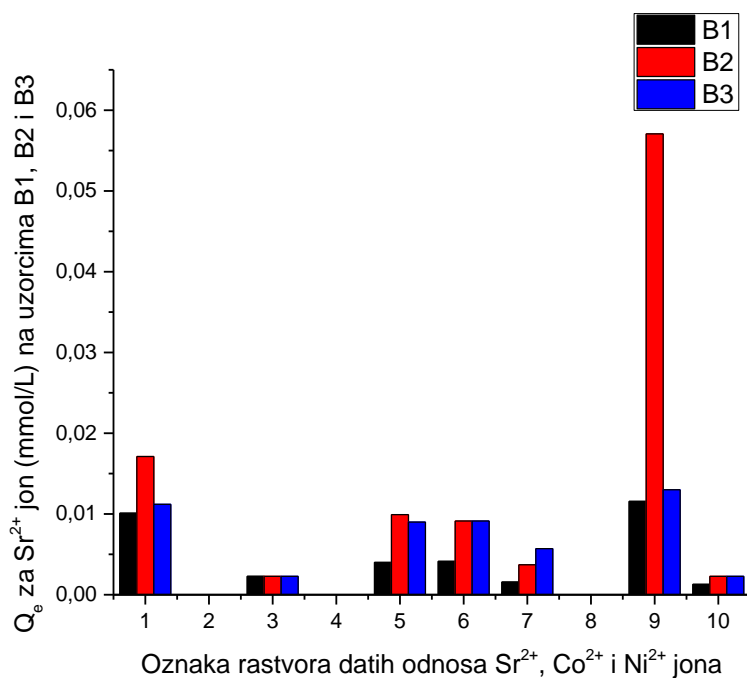
Takođe, u obzir mora da se uzme i da sorpcioni kapacitet nije samo povezan sa osobinama sorbenta, nego i sa drugim parametrima procesa kao što su odnos čvrsto/tečno, pH vrednost, veličina čestica sorbenta, jonska jačina rastvora i slično, pa je u tom smislu teško direktno međusobno porediti podatke iz literature. Čestice manje veličine imaju razvijeniju specifičnu površinu, a time i veći kapacitet sorpcije [181]. Ispitivane čestice sorbenata daleko su veće veličine (0,3 – 0,6 mm) od onih iz drugih studija. Na primer, u istraživanja sorpcije na animalnim kostima korišćene su čestice granulacije 45 – 200 μm [35,109]. Usled toga, realno je očekivati da se specifična površina i efikasnost sorpcije ispitivanih sorbenata u ovoj studiji povećaju smanjivanjem veličine njihovih čestica. Isto tako, optimizacijom odnosa čvrsto/tečno i pH vrednosti rastvora mogli bi da se stvore uslovi za povećanje sorpcionih kapaciteta. Ono što ukazuje na dobar potencijal ispitivanih sorbenata su zadovoljavajući sorpcioni kapaciteti na sirovim materijalima na kojima nije sproveden nikakav predtretman. Termički [35,100,109,178] ili hemijski (hemijska modifikacija otpadnih materijala) [99,180] predtretmani mogli bi da povećaju sorpcioni kapacitet ispitivanih *C&D* otpadnih materijala. Iako bi ovakvi tretmani podrazumevali i utrošak energije i hemijskih reagenasa isplativost primenjenih sorbenata bi ipak mogla da se uveća što svakako i jeste mogućnost za dalje proučavanje. Svakako, svi ispitivani sorbenti su vrlo kompatibilni sa solidifikovanim smesama korišćenim za odlaganje radioaktivnog otpada, kao i mineralima za prečišćavanje otpadnih voda što već predstavlja njihov veliki potencijal.

6.3. Ispitivanje kompetitivne sorpcije metodom eksperimentalnog dizajna

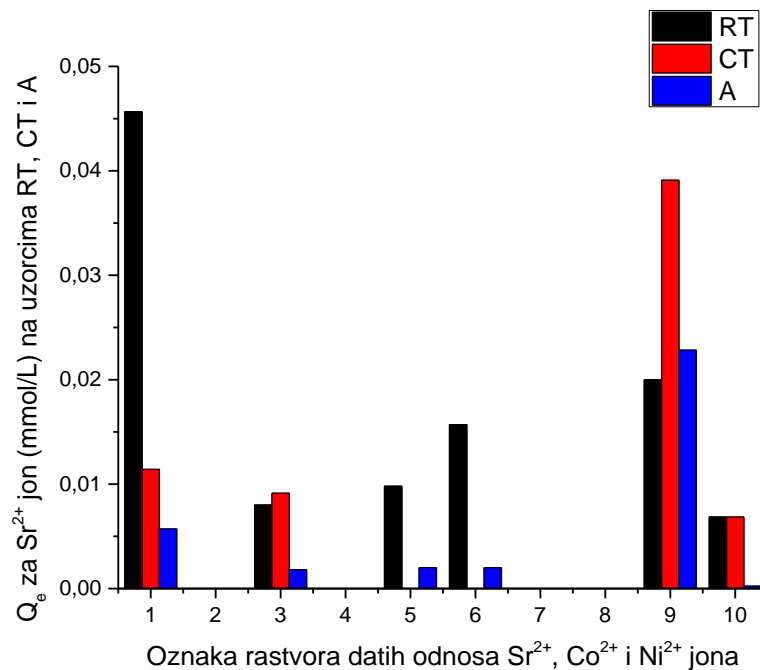
Rezultati sorpcionih eksperimenata dizajniranih *Simplex Centroid* matricom različitog sastava rastvora, odnosno različitog odnosa Sr^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} jona u multikomponentnim suspenzijama (Tabela 1.), prikazani su na Slikama od 31.1. do 31.3. za sorpciju Sr^{2+} jona, na Slikama 32.1. do 32.3. za sorpciju Co^{2+} jona i na Slikama 33.1. do 33.3. za sorpciju Ni^{2+} jona.



Slika 31.1. Količina Sr^{2+} jona sorbovana iz multikomponentnih rastvora na C1, C2 i F uzorcima. Brojevi na x-osi odgovaraju sastavu multikomponentnih rastvora prikazanim u Tabeli 1.



Slika 31.2. Količina Sr^{2+} jona sorbovana iz multikomponentnih rastvora na B1, B2 i B3 uzorcima. Brojevi na x-osi odgovaraju sastavu multikomponentnih rastvora prikazanim u Tabeli 1.

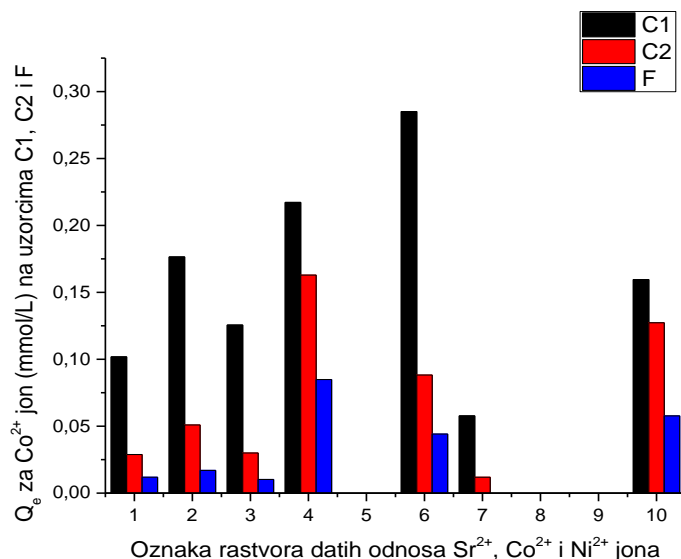


Slika 31.3. Količina Sr^{2+} jona sorbovana iz multikomponentnih rastvora na RT, CT i A uzorcima. Brojevi na x-osi odgovaraju sastavu multikomponentnih rastvora prikazanim u Tabeli 1.

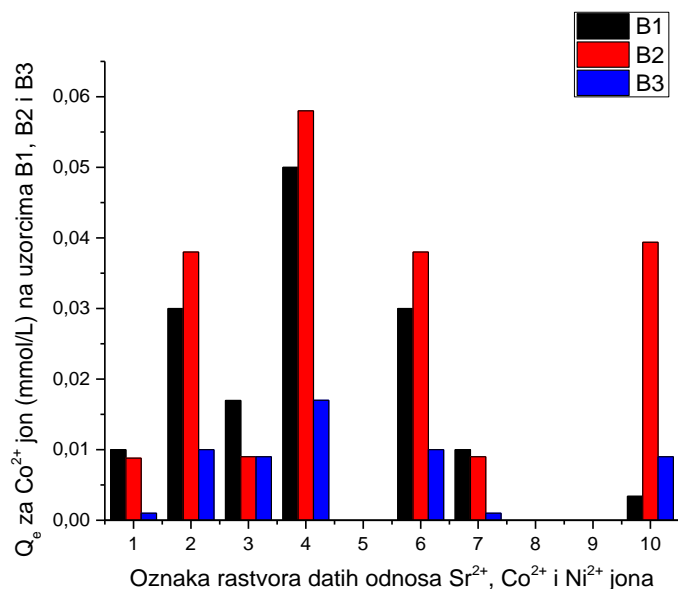
Najveća sorbovana količina Sr^{2+} jona je u jednokomponentnom rastvoru (Tabela 1., rastvor br. 9) i to na uzorcima C1, C2, F, B2 i CT što se vidi na Slikama 31.1., 31.2. i 31.3. Kapacitet sorpcije opada u nizu $\text{C1} > \text{F} > \text{B2} > \text{C2} > \text{CT}$, od vrednosti 0,12 mmol/g za uzorak C1 do 0,04 mmol/L za uzorak CT. Sorpcija Sr^{2+} jona u trokomponentnom ekvimolarnom rastvoru (Tabela 1., rastvor br. 3) je duplo manja od navedene, $Q_e \approx 0,05$ mmol/g i to samo na uzorku C1 i nešto niža na uzorku RT u trokomponentnom rastvoru odnosa $\text{Sr}:\text{Co}:\text{Ni} \Rightarrow 4:1:1$, odnosno rastvoru koji sadrži veću količinu Sr^{2+} jona (Tabela 1., rastvor br. 1). Sve ostale sorbovane količine su ispod navedenih i zanemarljive su.

Kapacitet sorpcije Sr^{2+} jona u jednokomponentnom rastvoru koncentracije $3 \cdot 10^{-3}$ mol/L koji je, kako je već navedeno, korišćen u ovim eksperimentima niži je od maksimalnog sorpcionog kapaciteta koji je nađen u eksperimentima sorpcije jednokomponentnih rastvora, što je i razumljivo s obzirom da je pokazano da proces sorpcije pri korišćenju većine uzoraka prati linearnu zavisnost, pa čak i sigmoidalna izoterma za sorpciju na C1 uzorku od rezidualne koncentracije oko $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L počinje da sledi linearnu zavisnost. Kako je rečeno, samo proces sorpcije Sr^{2+} jona na RT uzorku odgovara *Freundlich*-ovom

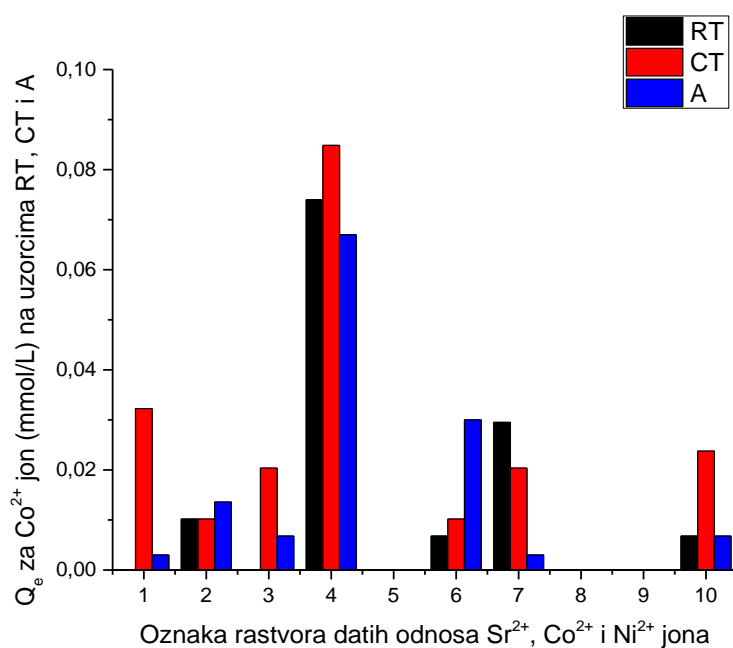
modelu, dok *Langmuir*-ovom modelu odgovara sorpcija Sr^{2+} jona na uzorku asfalta. Iz linearne zavisnosti sledi da sorpcioni kapacitet raste sa porastom koncentracije primenjenog jona, pa su rezultati prikazani u poglavlju 6.2.1. u korelaciji sa dobijenim rezultatima u ovom eksperimentu.



Slika 32.1. Količina Co^{2+} jona sorbovana iz multikomponentnih rastvora na C1, C2 i F uzorcima. Brojevi na x-osi odgovaraju sastavu multikomponentnih rastvora prikazanim u Tabeli 1.



Slika 32.2. Količina Co^{2+} jona sorbovana iz multikomponentnih rastvora na B1, B2 i B3 uzorcima. Brojevi na x-osi odgovaraju sastavu multikomponentnih rastvora prikazanim u Tabeli 1.



Slika 32.3. Količina Co^{2+} jona sorbovana iz multikomponentnih rastvora na RT, CT i A uzorcima. Brojevi na x-osi odgovaraju sastavu multikomponentnih rastvora prikazanim u Tabeli 1.

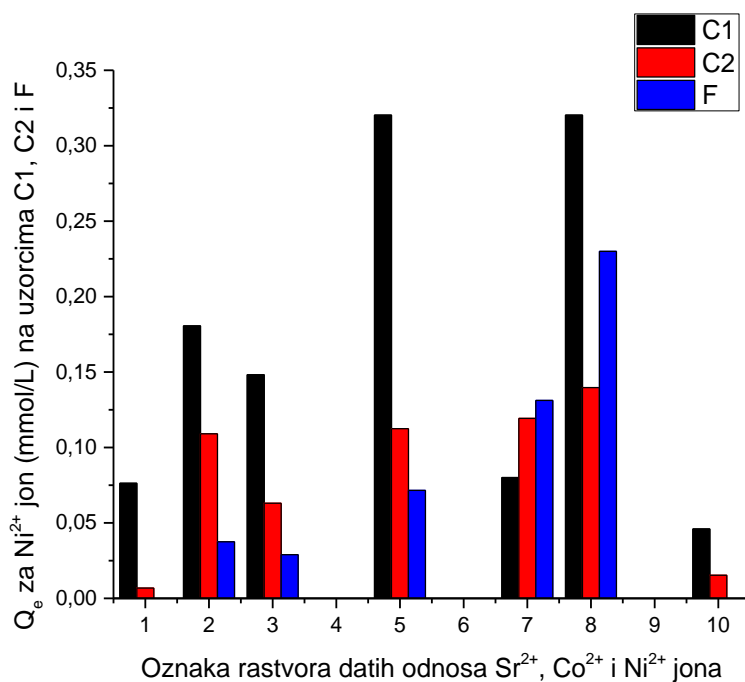
Joni Co^{2+} i Ni^{2+} pokazuju značajno efikasniju sorpciju od Sr^{2+} jona, u nekim slučajevima i do tri puta veću.

Sorbovana količina Co^{2+} jona iz dvokomponentnog Sr-Co (Tabela 1., rastvor br. 6) rastvora je solidna kada je uzorak C1 u pitanju (0,28 mmol/g), a praktično je i najveća u odnosu na sve uzorke bez obzira na sastav rastvora, što se vidi iz Slike 32.1.).

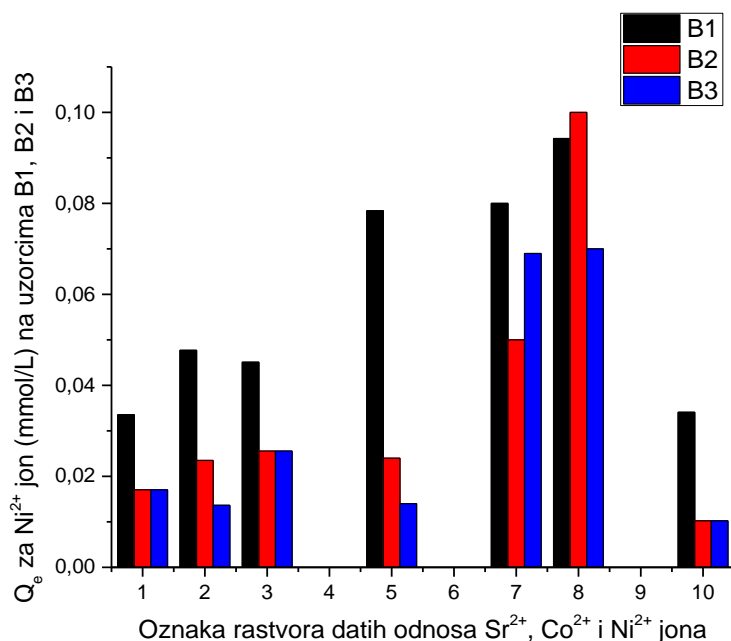
Sorbovana količina Co^{2+} jona u jednokomponentnom rastvoru (Tabela 1., rastvor br. 4) značajna je na uzorcima C1, C2, B2 i CT, kako se vidi iz Slika 32.1., 32.2. i 32.3. Kapacitet sorpcije opada u nizu $\text{C1} > \text{C2} > \text{CT} > \text{B2}$, sa približnim vrednostima 0,21; 0,16; 0,09 i 0,06 mmol/g, respektivno.

Jedina značajna sorbovana količina Co^{2+} jona iz dvokomponentnog Co-Ni (Tabela 1., rastvor br. 2) rastvora je na uzorku C1 i iznosi oko 0,18 mmol/g. U trokomponentnim rastvorima, rastvor sa Co^{2+} jonom u višku (Tabela 1., rastvor br. 10) i ekvimolarni rastvor (Tabela 1., rastvor br. 3), pokazuju zadovoljavajuću količinu sorbovanog Co^{2+} jona na uzorku C1 sa vrednošću 0,16 i 0,13 mmol/g, respektivno. U trokomponentnom rastvoru

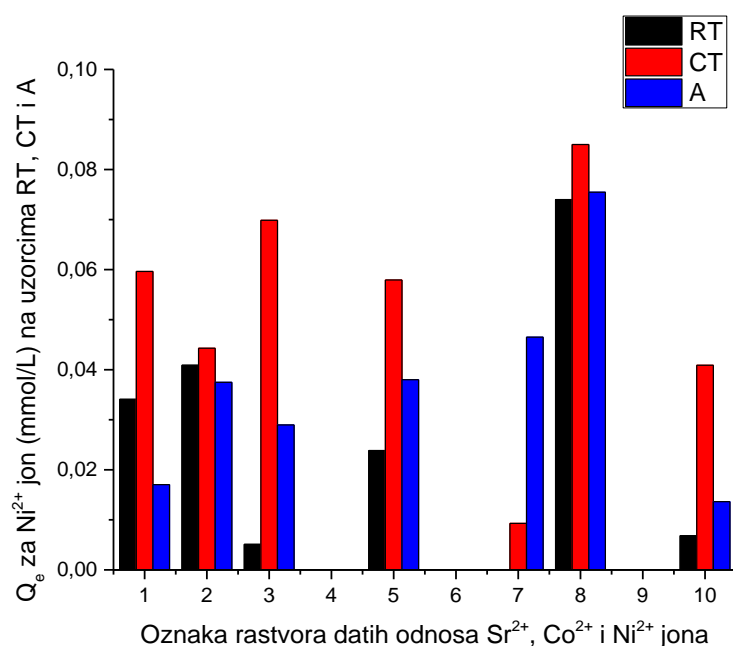
sa Co^{2+} jonom u višku (Tabela 1., rastvor br. 10) značajna je samo još sorpcija na uzorku C2 sa kapacitetom sorpcije 0,13 mmol/g. Navedeni rezultati prikazani su na slici 32.1.



Slika 33.1. Količina Ni^{2+} jona sorbovana iz multikomponentnih rastvora na C1, C2 i F uzorcima. Brojevi na x-osi odgovaraju sastavu multikomponentnih rastvora prikazanim u Tabeli 1.



Slika 33.2. Količina Ni^{2+} jona sorbovana iz multikomponentnih rastvora na B1, B2 i B3 uzorcima. Brojevi na x-osi odgovaraju sastavu multikomponentnih rastvora prikazanim u Tabeli 1.



Slika 33.3. Količina Ni^{2+} jona sorbovana iz multikomponentnih rastvora na RT, CT i A uzorcima. Brojevi na x-osi odgovaraju sastavu multikomponentnih rastvora prikazanim u Tabeli 1.

Jon Ni^{2+} se ponaša vrlo slično kao i Co^{2+} jon. Na Slici 33.1. može da se vidi da u ekvimolarnom dvokomponentnom rastvoru Sr-Ni (Tabela 1., rastvor br. 5) jon Ni^{2+} pokazuje značajnu sorpciju na uzorku C1 (oko 0,32mmol/g), i to po sorbovanoj količini vrlo sličnu kao i pri sorpciji iz jednokomponentnog rastvora (Tabela 1., rastvor br. 8). U jednokomponentnom rastvoru sorpcija Ni^{2+} najviše je izražena na uzorcima C1, C2, F i CT, kao se vidi iz Slike 33.1. i 33.3., i opada u nizu $\text{C1} > \text{F} > \text{C2} > \text{CT}$ sa vrednostima približnim 0,32; 0,23; 0,13 i 0,09 mmol/g, respektivno.

Iz Slike 33.1. i 33.3., u trokomponentnim rastvorima, rastvor sa Ni^{2+} jonom u višku ekvimolarni rastvor (Tabela 1., rastvor br. 3) i (Tabela 1., rastvor br. 7), pokazuju zadovoljavajuću količinu sorbovanog Ni^{2+} jona na uzorku C1 sa vrednošću 0,14 mmol/g u rastvoru br. 3. i na uzorku B1 sa vrednošću 0,08 u rastvoru br. 7.

Takođe, u ekvimolarnom dvokomponentnom rastvoru Co-Ni (Tabela 1., rastvor br. 2) jon Ni^{2+} pokazuje solidnu sorpciju na uzorku C1 sa kapacitetom sorpcije od oko 0,18mmol/g, što se vidi iz Slike 33.1.

Sorpcija iz višekomponentnih rastvora sa različitim odnosima sorbata je relativno malo ispitivana. Literaturni podaci pokazuju da koegzistirajući katjon može da izazove i

antagonističke i sinergijske efekte pri celokupnom procesu sorpcije u zavisnosti od sastava rastvora, kao i od vrste primenjenog sorbenta. Uklanjanje Sr^{2+} jona iz multikomponentnih rastvora Sr^{2+} , Co^{2+} i Cs^+ upotrebom termički tretiranih goveđih kostiju i crvenog mulja, potisnuto je koegzistirajućim Co^{2+} jonima [170]. Ista studija pokazala je da je vezivanje Co^{2+} jona na crvenom mulju, kao i Cs^+ jona zeolitom, bilo pod uticajem prisustva drugih katjona u rastvorima, što ove procese čini vrlo selektivnim. S druge strane, pri korišćenju aktivnog uglja kao sorbenta Sr^{2+} joni nisu uticali na sorpciju Co^{2+} i Ni^{2+} , dok je sorpcija Sr^{2+} i Co^{2+} bila inhibirana prisustvom Ni^{2+} jona [182]. Međutim, prisustvo Ni^{2+} jona pospešuje sorpciju Co^{2+} jona na karboksilovanim otpacima koji nastaju preradom šećerne trske [183].

6.3.1. Statistička analiza

Rezultati eksperimentalnog dizajna analizirani su korišćenjem višestrukog regresionog modela. Regresiona analiza predstavlja statističku analizu odnosa zavisne promenljive od jedne ili više nezavisno promenljivih, odnosno model procene i predviđanja vrednosti zavisne promenljive za određene vrednosti nezavisne promenljive.

Najkompleksniji model koji može da se koristi za opisivanje rezultata *Simplex Centroid* dizajna za trokomponentnu smesu je specijalni kubni model, prema opštoj formuli [46]:

$$Y = \sum_{i=1}^3 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^3 \sum_{j<i,3} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^3 \sum_{j<i,3} \sum_{k<j,3} \beta_{i,j,k} x_i x_j x_k + \epsilon \quad (9)$$

čijim se rešavanjem dobija:

$$Y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 + \epsilon \quad (10)$$

gde su:

Y – odgovor sistema / sorbovana količina datog jona (mmol/g), zavisna promenljiva;

x_1, x_2 i x_3 – nezavisne promenljive / početne koncentracije metala u rastvoru;

$x_1 x_2, x_1 x_3, x_2 x_3$ i $x_1 x_2 x_3$ – interakcije između ulaznih promenljivih, kvadratni i ternarni članovi;

β_1, β_2 i β_3 – koeficijenti regresije uz linearne članove;

$\beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}$ i β_{123} – koeficijenti uz kvadratne i ternarne članove;

ϵ – rezidual.

Ako se x_1 označi sa A (početna koncentracija Sr^{2+} jona), x_2 sa B (početna koncentracija Co^{2+} jona) i x_3 sa C (početna koncentracija Ni^{2+} jona) u jednačini (10) dobija se jednačina:

$$Y = \beta_1 A + \beta_2 B + \beta_3 C + \beta_{12} AB + \beta_{13} AC + \beta_{23} BC + \beta_{123} + ABC + \epsilon \quad (11)$$

Rešavanjem jednačine (11) za svaku eksperimentalnu tačku dobijaju se koeficijenti regresije koji su nepoznati (β). Primenom *ANOVA* testa mogu da se definišu statistički značajni članovi polinoma datog jednačinom (11).

Analiza varijanse *ANOVA*, koja predstavlja statističku metodu zaključivanja na osnovu linearnih modela, poristi se za definisanje uticaja promene ulaznih varijabli na odgovor sistema. Ova metoda ukupan varijabilitet nekog skupa podataka deli na minimum dve komponente: faktorsku (organizovanu) i rezidualnu (slučajnu) [184]. Ukoliko je za dati faktor varijabilitet koji prouzrokuje njegova promena veća od rezidualnog varijabiliteta, tada govorimo o statistički značajnom faktoru. Primenom *ANOVA* testova izračunate su R^2 , F i p vrednosti. Kako je već pomenuto, vrednosti R^2 predstavljaju statističku meru koja pokazuje koliko su podaci bliski fitovanim regresionim linijama, dok F i p predstavljaju *Fisher*-ov i test verovatnoće vrednosti.

Pomenuti koeficijent određenosti R^2 predstavlja relativnu meru koja pokazuje koliko varijacije zavisno promenljive mogu da se objasne nezavisno promenljivom i njegova vrednost varira od 0 do 1 ($0 \leq R^2 \leq 1$). Kada je ovaj koeficijent jednak jedinici ne postoje uticaji drugih faktora, dok u slučaju kada je jednak nuli ponašanje zavisno promenljive ne može da se objasni na osnovu nezavisno promenljivih [174].

Fisher-ov test predstavlja statistički značajan test koji se koristi u analizi nepredviđenih slučajeva i nazvan je po svom pronalazaču *Ronald Fisher*-u. Najviše se koristi kada se analiziraju manji uzorci. Ovaj test pripada klasi tzv. egzaktnih testova, jer njime značaj odstupanja od nulte hipoteze (npr., p vrednosti) može tačno da se izračuna, bez aproksimacija [185].

Vrednost p predstavlja verovatnoću da je neka vrednost jednaka ili ekstremnija od vrednosti koja je realizovana u uzorku, pod uslovom da je nulta hipoteza tačna. Koncept nulte hipoteze predstavio je *Ronald Fisher*. Nulta hipoteza je negativno definisana i tvrdi da neki određeni efekat ne postoji, odnosno da su veličina efekta ili razlika jednake nuli. Što je manja p vrednost, dokazi protiv nulte hipoteze su održiviji [185].

Na osnovu dobijenih vrednosti parametara ANOVA testa, mogu da se definišu statistički značajni članovi polinoma datog jednačinom (11) koji predstavljaju ulazne promenljive (procesne varijable) čija promena značajno utiče na promenu odgovora sistema. Odabrani interval poverenja je $\alpha = 95\%$ (0,95), te je za svaki član za koji je dobijeno da je $p < 0,05$ statistički značajan.

Kada se uzmu u obzir samo statistički značajni članovi, dobijaju se sledeći matematički modeli prema jednačini (11):

1. Za sorpciju multikomponentnog rastvora na C1 uzorku

$$C1Sr = 0,082151A + 0,006431B - 0,008789C \quad (12)$$

$$C1Co = -0,001552A + 0,221311B + 0,011582C + 0,576376AB \quad (13)$$

$$C1Ni = 0,04441A - 0,01226B + 0,31937C \quad (14)$$

2. Za sorpciju multikomponentnog rastvora na C2 uzorku

$$C2Sr = 0,0457A - 0,0017B + 0,0019C - 0,1120AC \quad (15)$$

$$C2Co = 0,00364A + 0,16202B - 0,01446C \quad (16)$$

$$C2Ni = 0,000342A + 0,002042B + 0,167322C \quad (17)$$

3. Za sorpciju multikomponentnog rastvora na F uzorku

$$FSr = 0,0891A + 0,0021B - 0,0001C - 0,1701AB - 0,0872AC \quad (18)$$

$$FCo = -0,0003A + 0,0888B - 0,0017C - 0,1039BC \quad (19)$$

$$FNi = -0,0047A - 0,0016B + 0,2365C - 0,1544AC - 0,2844BC \quad (20)$$

4. Za sorpciju multikomponentnog rastvora na B1 uzorku

$$B1Sr = 0,011458A - 0,000519B - 0,000466C \quad (21)$$

$$B1Co = 0,001326A + 0,042456B + 0,001326C \quad (22)$$

$$B1Ni = 0,000496A + 0,004884B + 0,094720C + 0,129881AC \quad (23)$$

5. Za sorpciju multikomponentnog rastvora na B2 uzorku

$$B2Sr = 0,05560A + 0,00112B + 0,00144C - 0,07746AB - 0,07366AC \quad (24)$$

$$B2Co = 0,0005A + 0,058B + 0,0006C + 0,0364AB + 0,0365BC - 0,4448ABC \quad (25)$$

$$B2Ni = 0,0018A - 0,0001B + 0,0993C - 0,1027AB - 0,1084BC + 0,4610ABC \quad (26)$$

6. Za sorpciju multikomponentnog rastvora na B3 uzorku

$$B3Sr = 0,014650A + 0,000013B + 0,001113C \quad (27)$$

$$B3Co = -0,000078A + 0,017256B - 0,000078C \quad (28)$$

$$B3Ni = -0,000099A - 0,002496B + 0,068421C \quad (29)$$

7. Za sorpciju multikomponentnog rastvora na RT uzorku

$$RTC_o = -0,0003A + 0,0679B + 0,0074C \quad (30)$$

$$RTNi = 0,002409A - 0,000997B + 0,054013C \quad (31)$$

8. Za sorpciju multikomponentnog rastvora na CT uzorku

$$CTSr = 0,03812A + 0,000134B - 0,00053C - 0,07748AB - 0,08122AC \quad (32)$$

$$CTCo = 0,002457A + 0,0596B - 0,001492C \quad (33)$$

9. Za sorpciju multikomponentnog rastvora na A uzorku

$$ASr = 0,02211A + 0,00053B + 0,00047C - 0,03469AB - 0,03482AC \quad (34)$$

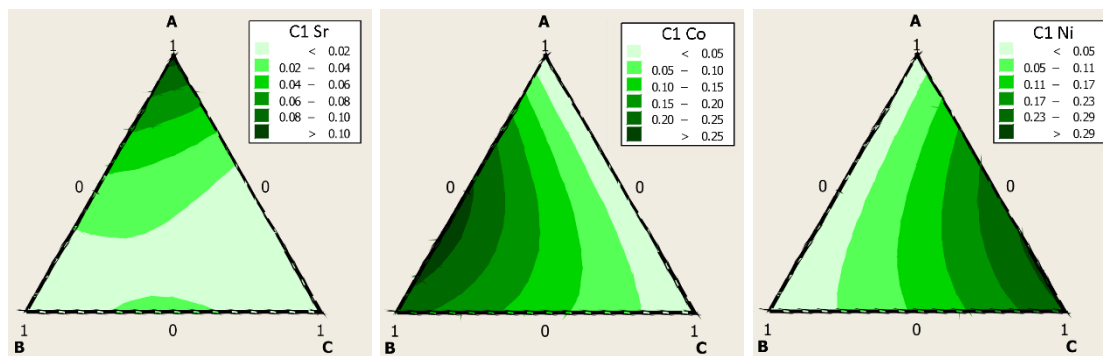
$$ACo = -0,001978A + 0,048478B - 0,007452C \quad (35)$$

$$ANi = 0,001936A + 0,000629 + 0,074566C \quad (36)$$

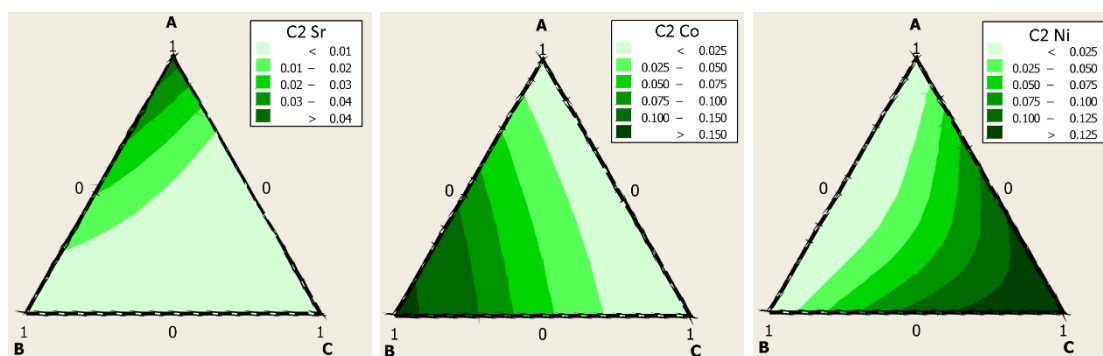
Dobijene empirijske jednačine (12) – (36) dozvoljavaju predviđanje ponašanja ispitivanih katjona pri procesima sorpcije na ispitivanim uzorcima u rastvorima koji sadrže različite kombinacije ili odnose katjona.

Grafička interpretacija regresionih jednačina prikazana je na Slikama 25.1. – 25.9. u obliku ternarnih kontura. Uz pomoć ternarnih kontura, vizuelno, jednostavno može da se uoči međusobni uticaj ispitivanih katjona u višekomponentnim rastvorima, odnosno uticaj različitih odnosa i kombinacija datih jona u dvo- i trokomponentnim rastvorima. Zasenčenja (nijanse date boje) u okviru ternarnih kontura, definisane legendom uz svaki grafik, predstavljaju određeni opseg sorpcionog kapaciteta za datu interakciju katjona, odnosno predikciju udela sorbovane količine ispitivanog jona.

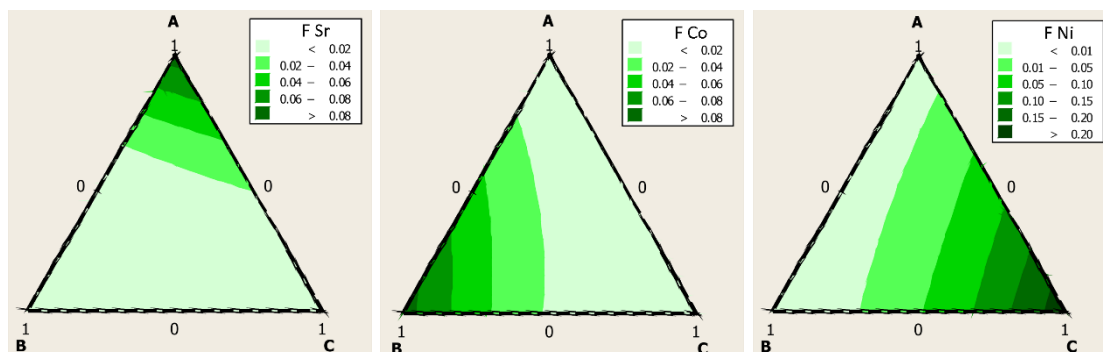
Date jednačine, odnosno ternarne konture u dobroj su korelaciji sa dobijenim kapacitetima sorpcije u višekomponentnim rastvorima, o čemu će biti više reči u nastavku teksta.



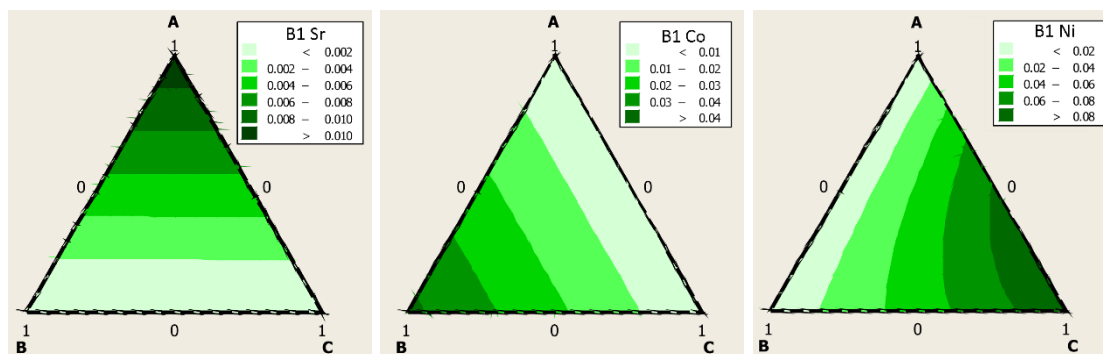
Slika 25.1. Grafička interpretacija dobijenih regresionih jednačina za sorbovane količine (mmol/g) jona Sr^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} na uzorku C1



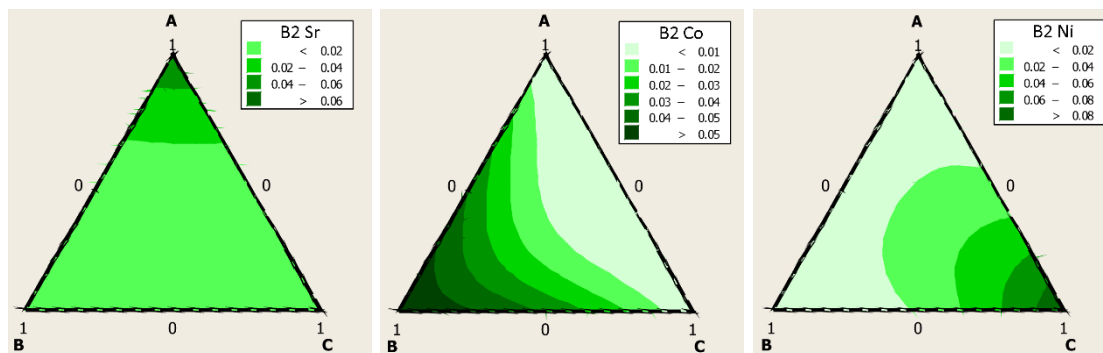
Slika 25.2. Grafička interpretacija dobijenih regresionih jednačina za sorbovane količine (mmol/g) jona Sr^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} na uzorku C2



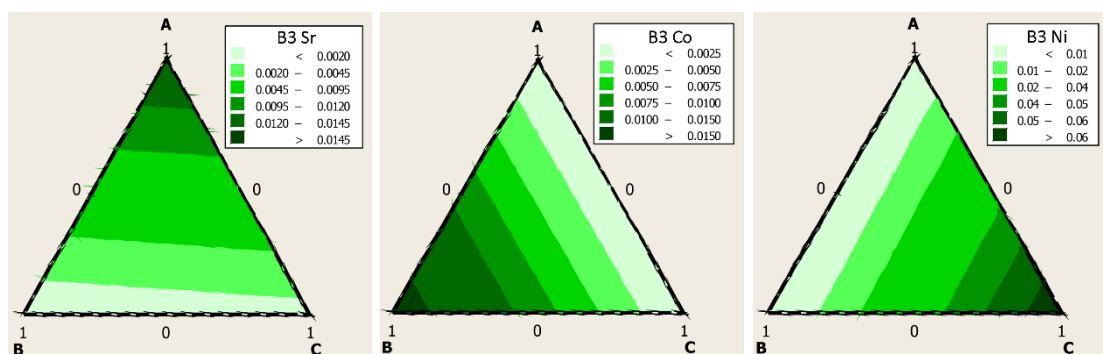
Slika 25.3. Grafička interpretacija dobijenih regresionih jednačina za sorbovane količine (mmol/g) jona Sr^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} na uzorku F



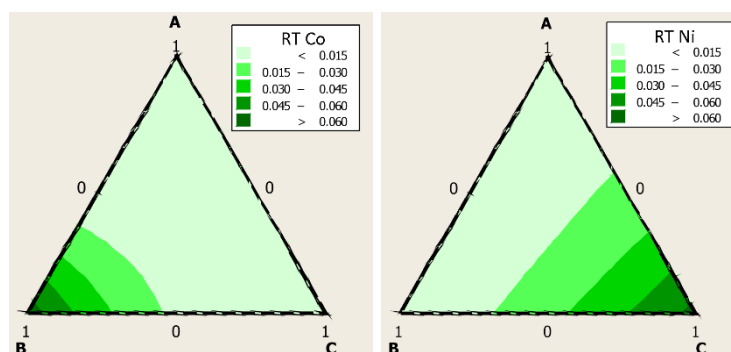
Slika 25.4. Grafička interpretacija dobijenih regresionih jednačina za sorbovane količine (mmol/g) jona Sr^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} na uzorku B1



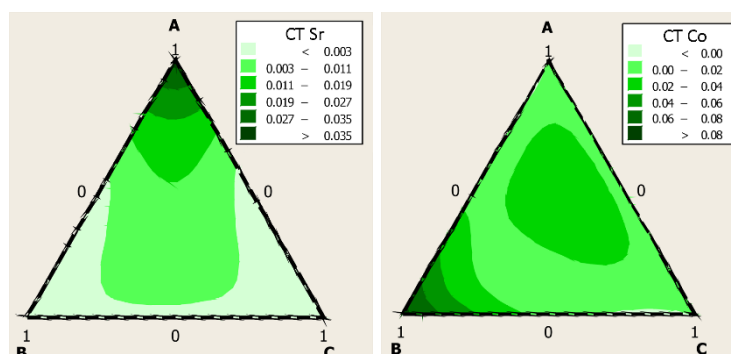
Slika 25.5. Grafička interpretacija dobijenih regresionih jednačina za sorbovane količine (mmol/g) jona Sr^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} na uzorku B2



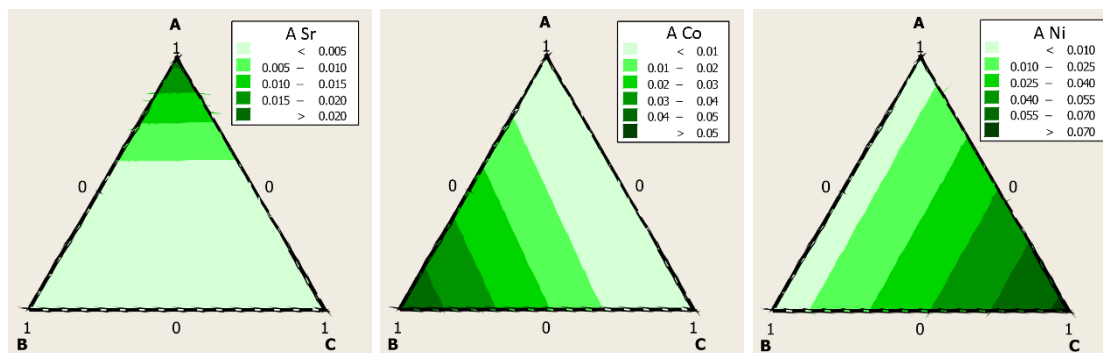
Slika 25.6. Grafička interpretacija dobijenih regresionih jednačina za sorbovane količine (mmol/g) jona Sr^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} na uzorku B3



Slika 25.7. Grafička interpretacija dobijenih regresionih jednačina za sorbovane količine (mmol/g) jona Sr^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} na uzorku RT



Slika 25.8. Grafička interpretacija dobijenih regresionih jednačina za sorbovane količine (mmol/g) jona Sr^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} na uzorku CT



Slika 25.9. Grafička interpretacija dobijenih regresionih jednačina za sorbovane količine (mmol/g) jona Sr^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} na uzorku A

Za regresione jednačine (12) – (36) vrednosti R^2 , F i p izračunate su za ukupnu regresiju, kao i za linearne, kvadratne i ternarne članove i predstavljene u Tabeli 8.

Za sorpciju Sr^{2+} na uzorku RT, kao i za Ni^{2+} sorpciju na uzorku CT iz višekomponentnih rastvora, adekvatan statistički značajan model nije pronađen. Za sorpciju Co^{2+} i Ni^{2+} na uzorku RT, definisan je model u intervalu poverenja 90% ($p < 0,1$).

Tabela 8. ANOVA analiza regresije za Sr^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} sorpciju iz multikomponentnih rastvora na svim uzorcima

Sorbit/sorbent sistem	R^2 (%)	Regresiona analiza		Linearni članovi		Kvadratni članovi		Ternarni članovi	
		F	p	F	p	F	p	F	p
C1-Sr*	58,27	4,89	0,047	4,89	0,047	–	–	–	–
C1-Co*	91,07	20,39	0,002	17,12	0,003	12,79	0,012	–	–
C1-Ni*	69,01	7,79	0,017	7,79	0,017	–	–	–	–
C2-Sr*	91,4	21,24	0,001	27,84	0,001	18,05	0,005	–	–
C2-Co*	94,77	63,46	0,000	63,46	0,000	–	–	–	–
C2-Ni*	90,37	32,86	0,000	32,86	0,000	–	–	–	–
F-Sr*	99,35	189,65	0,000	358,19	0,000	95,25	0,000	–	–
F-Co*	97,67	83,97	0,000	125,22	0,000	17,82	0,006	–	–
F-Ni*	98,37	75,42	0,000	149,22	0,000	15,39	0,007	–	–
B1-Sr*	91,58	38,08	0,000	38,08	0,000	–	–	–	–
B1-Co*	66,64	6,99	0,021	6,99	0,021	–	–	–	–
B1-Ni*	98,34	118,44	0,000	133,93	0,000	28,15	0,002	–	–
B2-Sr*	98,52	82,93	0,000	162,4	0,000	35,52	0,001	–	–
B2-Co*	99,64	218,95	0,000	386,4	0,000	13,76	0,016	62,73	0,001
B2-Ni*	99,54	173,40	0,000	431,68	0,000	43,87	0,002	25,63	0,007
B3-Sr*	88,6	27,19	0,001	27,19	0,001	–	–	–	–
B3-Co*	91,57	38,02	0,000	38,02	0,000	–	–	–	–
B3-Ni*	77,56	12,10	0,005	12,10	0,005	–	–	–	–
RT-Co**	77,92	5,64	0,068	5,64	0,068	1,59	0,325	–	–
RT-Ni**	51,47	3,71	0,080	3,71	0,08	–	–	–	–
CT-Sr*	97,49	19,45	0,017	46,44	0,006	14,27	0,028	–	–
CT-Co*	60,84	5,44	0,038	5,44	0,038	–	–	–	–
A-Sr*	97,99	61,04	0,000	116,33	0,000	33,98	0,001	–	–
A-Co*	71,49	8,78	0,012	8,78	0,012	–	–	–	–
A-Ni*	99,24	457,42	0,000	457,42	0,000	–	–	–	–

* značajan za 95%

** značajan za 90%

Na osnovu izračunatih regresionih koeficijenata [regresione jednačine (12) – (36)] i rezultata ANOVA testa (Tabela 8.), može da se zaključi sledeće:

1. Dobijene jednačine izuzetno dobro opisuju eksperimentalne rezultate ($R^2 > 95\%$) za sorpciju Co^{2+} na C1 uzorku i sva tri katjona na C2 i F uzorcima. Takođe, visok stepen korelacije ($R^2 > 95\%$) dobijen je i za sorpciju Sr^{2+} i Ni^{2+} jona na B1 uzorku, sva tri katjona na B2 uzorku i Sr^{2+} i Co^{2+} jona na B3, kao i za sorpciju Sr^{2+} jona na CT uzorku i sorpciju Sr^{2+} i Ni^{2+} jona na uzorku A. Za sorpciju na uzorku RT nije pronađen dobar model ni sa značajnošću $R^2 > 90\%$. Pored koeficijenta određenosti R^2 , za modele koji bolje opisuju rezultate dobijene su i niže vrednosti p i više F vrednosti izračunate za regresionu jednačinu.
2. Sorpcija Sr^{2+} jona opisana je različitim modelima. Linearnim modelima, odnosno tamo gde postoji zavisnost sorbovane količine samo od linearnih članova A, B i C, opisani su sorpcioni kapaciteti iz multikomponentnih rastvora za sorpcije Sr^{2+} na C1, B1 i B3 uzorcima. Sorpcija Sr^{2+} jona na C2, F, B2, CT i A opisuje se modelima koji pored linearnih sadrže i kvadratne članove. U svim jednačinama za sorpciju Sr^{2+} jona predznak ispred koeficijenta koji se odnosi na početnu koncentraciju Sr^{2+} jona u rastvoru je pozitivan, što ukazuje da je iz rastvora veće početne koncentracije Sr^{2+} jona, veća i njegova sorpcija. Negativan predznak ispred koeficijenata ukazuje da porast date varijable smanjuje odgovor sistema, što znači da postoji negativan efekat na sorpciju Sr^{2+} jona uz prisustvo Co^{2+} jona u slučajevima sorpcije Sr^{2+} jona na C2 i B1 uzorcima. Prisustvo Ni^{2+} jona u rastvoru negativno utiče na sorpciju Sr^{2+} na C1, F, B1 i CT uzorcima. U ostalim slučajevima prisustvo Co^{2+} , odnosno Ni^{2+} jona u rastvoru pospešuje sorpciju Sr^{2+} jona. Pri tome i pozitivni i negativni efekti koncentracije koegzistirajućih jona na jon Sr^{2+} manjeg su intenziteta u odnosu na efekat koncentracije jona Sr^{2+} na šta ukazuju višestruko veće vrednosti koeficijenata uz član A nego uz članove B i C. Negativan efekat na sorpciju jona Sr^{2+} imaju interakcije AC na uzorku C2, kao i interakcije AB i AC za sorpciju na F, B2, CT i A uzorcima. Efekat statistički značajnih interakcija je višestruko veći od efekta linearnih članova B i C, a istog reda veličine kao i efekat parametra A. Na ovo ukazuju vrednosti koeficijenata uz interakcione članove koji su istog reda veličine kao i koeficijenti uz parametar A u jednačini definisanoj za dati sorpcioni sistem Sr-uzorak.

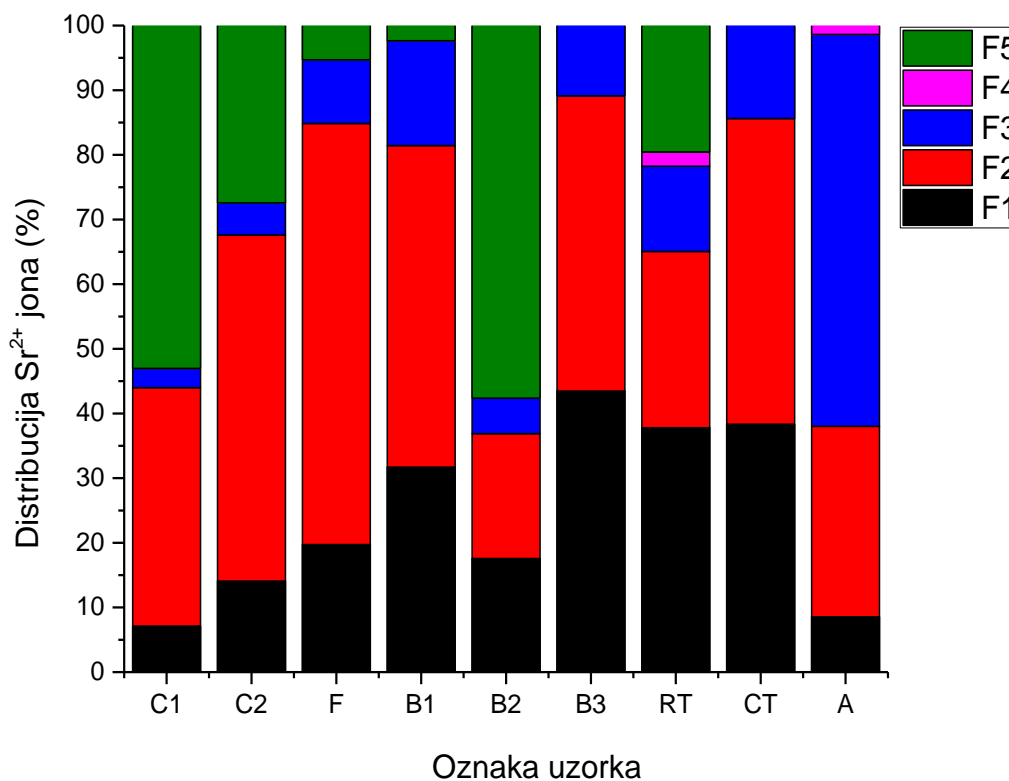
3. Sorpcija Co^{2+} zavisi samo od parametara A, B i C i opisuje se linearnim matematičkim modelom za slučaj sorpcije na C2, B1, B3, RT, CT i A uzorcima. Modelom drugog stepena se opisuje sorpcija Co^{2+} na C1 i F uzorcima, a modelom trećeg stepena sorpcija Co^{2+} na B2 uzorku. Negativan efekat prisustva jona Sr^{2+} na sorpciju Co^{2+} postoji na uzorcima C1, F, B3, RT i A. Negativan efekat prisustva Ni^{2+} jona postoji za sorpciju Co^{2+} na uzorcima C2, F, B3, CT i A. U ostalim slučajevima prisustvo jona Sr^{2+} i Ni^{2+} pozitivno utiče na sorpciju Co^{2+} jona. Interakcija AB pozitivno utiče na Co^{2+} sorpciju na C1 uzorku, dok interakcija BC negativno utiče na sorpciju Co^{2+} jona na F uzorak. Interakcije AB i BC imaju pozitivan uticaj, dok ternarna interakcija ABC negativno utiče na sorpciju Co^{2+} jona na B2 uzorku.
4. Sorpcija jona Ni^{2+} opisuje se linearnim matematičkim modelom za uzorke C1, C2, B3, RT, CT i A. Jednačina je trećeg reda za sorpciju na B2, a drugog reda na B1 i F uzorcima. Na Ni^{2+} sorpciju prisustvo Sr^{2+} jona negativno utiče na uzorcima F i B3, a prisustvo Co^{2+} jona utiče negativno u slučaju uzoraka C1, F, B1, B3 i RT. Interakcije AC i BC negativno utiču za sorpciju na F uzorku, dok AC utiče pozitivno za sorpciju na uzorku B1. Za sorpciju na B2 uzorku interakcije AB i BC utiču negativno, a ABC pozitivno.
5. Kao i u slučaju Sr^{2+} jona, kod sorpcije Co^{2+} i Ni^{2+} jona veći je efekat interakcionih članova nego linearnih članova za date koegzistirajuće katjone (A i C za sorpciju Co^{2+} jona, odnosno A i B za Ni^{2+} sorpciju).

Dobijeni rezultati ukazuju na to da je eksperimentalni dizajn metoda koja veoma uspešno može da se upotrebi za opisivanje i predikciju sorbovanih količina ispitanih jona na različitim *C&D* komponentama.

6.4. Distribucija sorbovanih jona u *C&D* komponentama nakon sorpcije iz trokomponentnih rastora jona Sr^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}

Jačina interakcija između sorbovanih jona i čvrstih matrica je upoređena primenom metode sekvencijalne ekstrakcije po jednoj od modifikovanih *Tessier*-ovih procedura prikazanoj u Tabeli 2.

Dobijeni rezultati prikazani su na Slikama 26. za Sr^{2+} jon, 27. za Co^{2+} jon i 28. za Ni^{2+} jon. Rezultati ukazuju da distribucija ispitivanih jona u velikoj meri zavisi i od katjona i od vrste sorbenta.



Slika 26. Distribucija Sr^{2+} jona na različitim C&D otpadnim uzorcima nakon uravnotežavanja sa ternarnim ekvimolarnim rastvorom (ukupne koncentracije $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L i mase uzorka 1g)

Jon Sr^{2+} se pretežno najviše ekstrahuje u fazama F1 i F2, pokazujući najveću mobilnost u odnosu na druga dva ispitivana katjona (Slika 26.). Slični rezultati su dobijeni i u drugim istraživanjima sa različitim sorbentima, kao što su krečnjačka zemljišta i njihove komponente [186] i na prirodnim formacijama gline [187].

Jon Sr^{2+} je najslabije vezan za sorbent B3, što je u skladu sa njegovim slabim afinitetom prema silikatnoj površini [113]. Naime, XRD analizom u okviru ovog istraživanja je i potvrđeno da B3 sadrži kvarc kao jedinu kristalnu fazu.

Količine u jono-izmenljivoj fazi F1 variraju od 43,5% za uzorak B3 do 7,1% za uzorak C1 i smanjuju se u nizu $B3 > CT \approx RT > B1 > F > B2 > C2 > A > C1$. U skladu sa tim,

može da se zaključi da su Sr^{2+} joni pretežno vezani jono-izmenjivačkim mehanizmom za uzorke koji sadrže minerale sa izmenljivim alkalnim ili zemnoalkalnim katjonima, kao što su, na primer, minerali vrste feldspata [188].

Osim uzoraka C1, B2, RT i A, ostali C&D otpadni materijali sadrže Sr^{2+} jone vezane pretežno u karbonatnoj fazi (F2), osim uzorka B3 koji je slično raspoređen i u fazi F1 i F2 (43,5 i 45,6%, respektivno). Od ostalih uzoraka najviše vezanih u fazi F2, oko 65,1% od ukupne količine Sr^{2+} jona vezano je za uzorak F, 53,5% za uzorak C2, 49,7% za uzorak B1 i 47,3% za uzorak CT. Odavde se vidi da je više od 50% od ukupne količine Sr^{2+} jona vezano za materijale na bazi cementa, osim uzorka C1 za koji je Sr^{2+} jon vezan 36,8%.

Ovaj korak ekstrakcije oslobađa metalne katjone koji su nestabilni pod kiselim uslovima (puferisano na pH 5), odnosno katjone vezane sa karbonatom fazom i katjone vezane specifičnom sorpcijom na površini oksida, gline ili organskih materija [189]. Relativno visoka količina nađena u fazi F2 može da bude povezana sa detektovanim mineralima i jedinjenjima kao što su kalcit, dolomit ili amorfni karbonati, kao i Sr^{2+} joni vezani specifičnom sorpcijom za silikatne minerale kao što su kvarc [190] ili grupa feldspat minerala [188]. Shodno tome, najveća količina u F2 fazi je karakteristična za C2 i F uzorke, koji zahvaljujući svom sastavu omogućavaju specifičnu sorpciju, odnosno mogućnost precipitacije stroncijum karbonata (SrCO_3) [171,173]. Iako je XRD analiza pokaza da uzorak C1 ima sličan mineraloški sastav, a FT-IR spektroskopija da sadrži i karbonatne amorfne grupe kao i uzorci C2 i F, ovaj materijal se pri ekstrakciji Sr^{2+} jona ponaša drugačije od ostala dva materijala na bazi cementa. Dobijeni rezultat sekvencijalne ekstrakcije, kao i visok kapacitet sorpcije Sr^{2+} jona ukazuju na nešto drugačiji sastav i strukturu uzorka C1 u odnosu na ostale ispitivane cementne uzorke.

Generalno, u fazi F3 u kojoj se joni vezuju za okside gvožđa i mangana, odnosno u reducibilnoj fazi, nađene količine su relativno niske (< 16,2%). Izuzetak je uzorak A koji sadrži 61% od ukupno sorbovanog Sr^{2+} jona u navedenoj fazi. Hidroksilamin hidrohlorid koji se koristi za ekstrakciju rezidua F2 faze, u F3 fazi selektivno redukuje okside gvožđa i mangana, pri čemu se oslobađaju svi katjoni vezani procesima precipitacije ili oklucije za ove okside [55]. Iako prilikom karakterizacije uzoraka nije potvrđeno prisustvo ovih oksida u uzorcima, očigledno je da u uzorku asfalta one postoje. Naime, ovi oksidi se

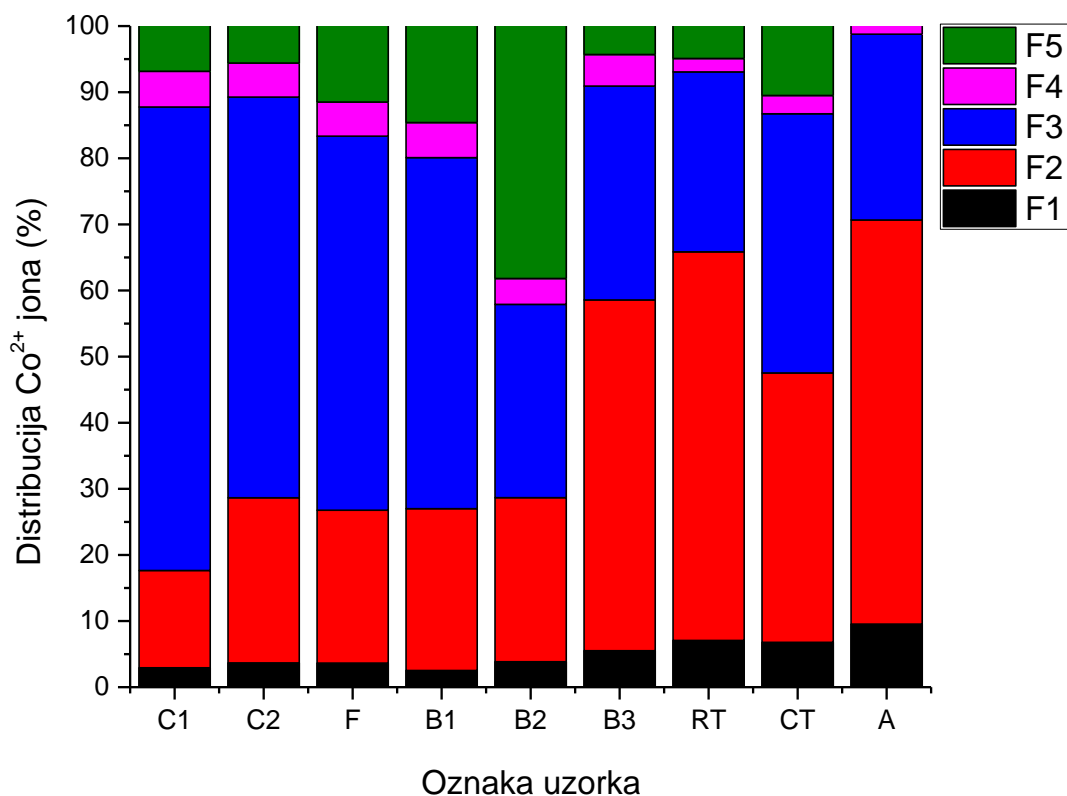
prirodno nalaze u raznim vrstama zemljišta [191] i sasvim je moguće njihovo prisustvo u obliku nečistoća u uzorku asfalta.

Akumulacija Sr^{2+} jona na svim ispitivanim uzorcima u F4 fazi je zanemarljiva. Naime, ova faza predstavlja oksidabilnu fazu, odnosno fazu u kojoj su katjoni vezani za organske grupe [55]. Količina vezanog Sr^{2+} jona je mala čak i kod uzorka asfalta koji je pretežno organskog sastava, odnosno predstavlja smesu cikličnih i acikličnih ugljovodonika i njihovih derivata [15], ali koji ne sadrže dovoljno funkcionalnih grupa koje bi efikasno mogle da vežu katjone. Takođe, XRD i FT-IR analize uzorka asfalta A su pokazale i prisustvo kristalnih struktura kao što su kalcit, dolomit i kvarc, odnosno karbonatne grupe koje, kako je već pomenuto, omogućavaju vezivanje ispitivanih katjona u frakciji F2 [171-172,190] i to u količini od 29,5% kada je uzorak asfalta u pitanju. Pored toga, kako je gore navedeno, uzorak A sadrži i 8,5% od ukupno sorbovanog Sr^{2+} jona u fazi F1 i 61% u fazi F3.

U najstabilnijoj, rezidualnoj F5 fazi, značajne količine sorbovanog Sr^{2+} jona postoje samo u uzorcima C1 (53%), C2 (27%), B2 (57%) i RT (19%), dok drugi otpadni materijali sadrže manje od 5% vezanog Sr^{2+} jona. Na osnovu ovoga može da se zaključi da uzorci C1 i B2 grade najstabilnije forme sa Sr^{2+} jonom, te da je njegova mobilnost u datim sistemima sorbent/sorbat najmanja.

Za razliku od Sr^{2+} , distribucija Co^{2+} i Ni^{2+} jona je međusobno slična i ukazuje na mnogo jače vezivanje. Izlužena količina jona Co^{2+} je prilično mala u fazi F1 (< 10%), dok je u fazi F2 više od 50% Co^{2+} jona sorbovano na uzorcima B3, RT i A i do 25% na ostalim ispitivanim materijalima, osim uzorka C1 gde je sorbovano ispod 15%.

Pored F2 faze, većina akumuliranih katjona nalazi se u fazi F3 (Slika 27.), prema rastućem redosledu: RT (27%) < A (28%) < B2 (29%) < B3 (32%) < CT (39%) < B1 (53%) < F (56%) < C2 (61%) < C1 (70%).

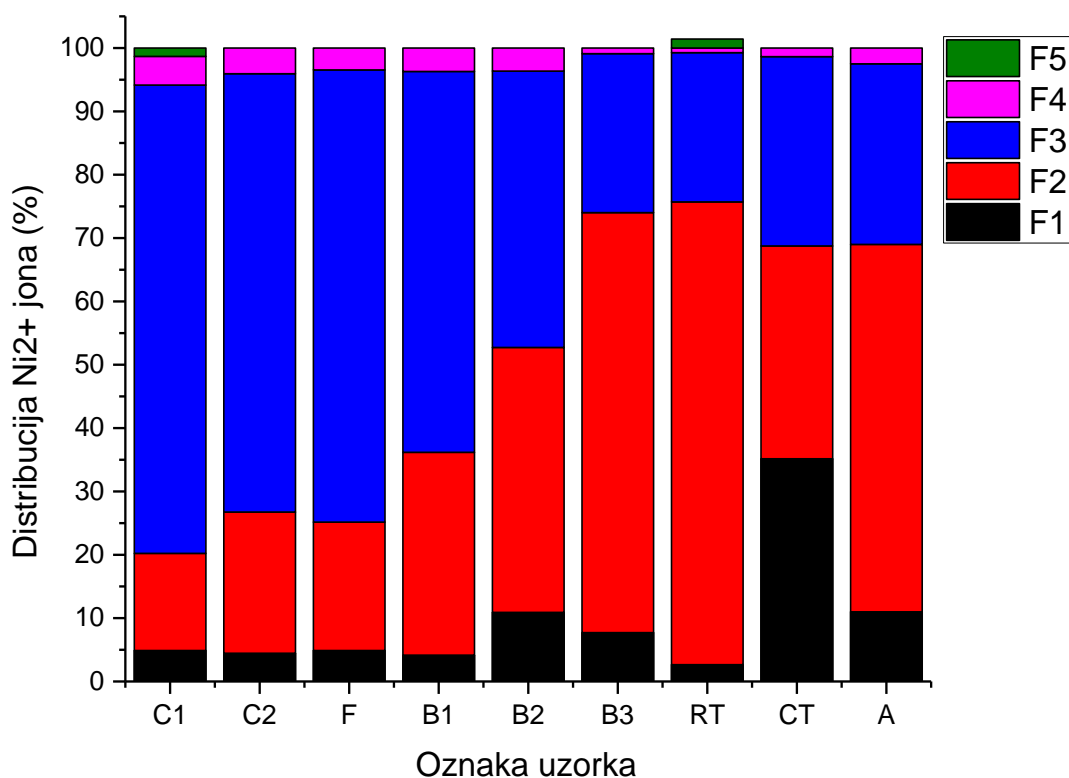


Slika 27. Distribucija Co^{2+} jona na različitim C&D otpadnim uzorcima nakon uravnotežavanja sa ternarnim ekvimolarnim rastvorom (ukupne koncentracije $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L i mase uzorka 1g)

Količine vezane za organske materije, odnosno količine u frakciji F4 su manje od 5%, bez obzira na vrstu otpada.

Rezidualna frakcija značajna je samo u uzorcima CT (10%) < F (11%) < B1 (14%) < B2 (38%).

Jaka tendencija Co^{2+} jona da se akumulira u F3 fazi je već bila naglašena u jednoj studiji koja se bavila distribucijom metala u zemljištu i komponentama zemljišta [30]. Kao glavni sorpcioni mehanizmi za Co^{2+} jon navedeni su formiranje unutrašnje-sfernih kompleksa, jono-izmenjivački mehanizam i precipitacija [113], što je u skladu sa sadržajem Co^{2+} jona koji je nađen u fazama F2 i F3 u okviru ove studije.



Slika 28. Distribucija Ni²⁺ jona na različitim C&D otpadnim uzorcima nakon uravnotežavanja sa ternarnim ekvimolarnim rastvorom (ukupne koncentracije 1·10⁻³ mol/L i mase uzorka 1g)

Distribucija sorbovanog Ni²⁺ jona na ispitivanim materijalima je, kako je pomenuto, slična onoj kao za jon Co²⁺ (Slika 28.).

Količina sorbovanih Ni²⁺ jona u F1 fazi je mala. Za uzorak RT (2%), u uzorcima C1, C2, F i B1 oko 4%, dok je nešto veća u uzorcima B3 (8%) i B2 i A (11%), a najveća kod uzorka CT (35%).

Generalno, više od 85% Ni²⁺ jona pronađeno je u F2 i F3 fazama. Kod uzorka C1, C2, F i B1, nađene su veće količine Ni²⁺ jona u F3 fazi (74%, 69%, 71% i 60%, redom), nego u fazi F2 (15%, 22%, 20% i 32%, respektivno).

U slučaju uzorka RT sorbovani Ni²⁺ jon vezan je najviše u F2 fazi (73%), dok je kod uzorka CT skoro ravnomerno raspoređen u fazama F1 (35%), F2 (33%) i F3 (30%).

Kod uzorka B2 sorbovani Ni²⁺ jon je jednako raspoređen između faza F2 (42%) i F3 (44%).

Kako se iz Slike 28. vidi, Ni^{2+} joni slabo su vezani za uzorke B3 i A. Za B3 uzorak dobijeno je da je 66% sorbovanog Ni^{2+} jona vezano u F2 fazi i 25% u F3 fazi, dok je za Ni^{2+} jon sorbovan na A uzorku u F2 frakciji vezano 58%, a u F3 28%.

Količine nađene u fazama F4 i F5 manje su od 5% za sve ispitivane uzorke.

S obzirom na ispitivane katjone, prema literaturnim podacima, afinitet Fe,Mn-oksida frakcije (F3) povećan je u nizu $\text{Sr}^{2+} < \text{Ni}^{2+} \leq \text{Co}^{2+}$ [113,192-193], koji je isti za akumulaciju u F3 fazi dobijenu za uzorke ispitivane u ovoj studiji.

Takođe, utvrđeno je da je afinitet za formiranje unutrašnje-sfernih kompleksa u korelaciji sa prvom konstantom hidrolize katjona (KMOH), kao i sa njihovim jonskim potencijalom ($Z2/r$) [113]. Navedene vrednosti za $\log\text{KMOH}$ povećavaju se u nizu Sr^{2+} (0,71) < Co^{2+} (4,3) \approx Ni^{2+} (4,1), dok jonski potencijali rastu sledećim redosledom Sr^{2+} (8,8) < Co^{2+} (13,9) < Ni^{2+} (14,7) [111].

Jonska izmena je površinska pojava koja uključuje stvaranje spoljašnje-sfernih kompleksa ili jona u difuznom sloju [194]. Kao posledica toga, mnogo veće količine Sr^{2+} jona su pronađene u F1 fazi u odnosu na Co^{2+} i Ni^{2+} jone.

Izuzimajući uzorke C2 i F, količina specifično sorbovanih katjona u F2 frakciji prati redosled $\text{Sr}^{2+} < \text{Co}^{2+} \leq \text{Ni}^{2+}$. Faza F2 obuhvata katjone koji precipitiraju u prisustvu karbonata, pa uzorci C2 i F imaju najvišu detektovanu količinu Sr^{2+} jona u F2 fazi.

Katjoni pronađeni u F4 fazi su najverovatnije posledica prisustva sulfida ili organske kontaminacije u ispitivanim uzorcima.

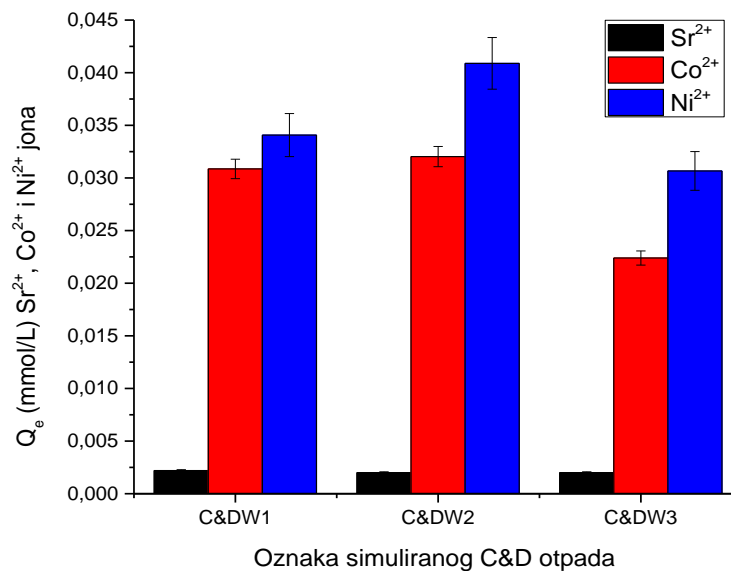
Prilikom proizvodnje cementa, dodatak kalcijum aluminoferita može da predstavlja izvor većih količina jedinjenja gvožđa u uzorcima betona i fasadnih materijala. Ovo može da objasni sadržaj Co^{2+} i Ni^{2+} jona u F3 fazi, s obzirom da dolazi do uništavanja strukture ferita tokom procesa starenja materijala [195]. Takođe, relativno velika količina oksida gvožđa u uzorcima opeke je najverovatnije posledica prisustva gvožđa u glinama koje se koriste za njenu proizvodnju [128].

Uopšteno, u skladu rezultatima distribucije jona, ispitivani katjoni pokazali su najveću stabilnost kada su sorbovani na uzorcima C1, C2 i F. Jon Sr^{2+} pokazao je i dobru stabilnost pri sorpciji na uzorku B2.

6.5. Sorpcija na simuliranom građevinskom (C&D) šutu

Na osnovu literaturnih podataka, može da se zaključi da su u C&D otpadu od komponenata kojima se bavi ovo istraživanje najviše zastupljeni beton i opeka, kao i manje količine asfalta, te da njihov sadržaj značajno varira u sastavu C&D otpada [111]. Zbog toga su u eksperimentima sorpcije na šutu simulirane tri vrste C&D otpada najverovatnijeg sastava prema dostupnim podacima. U realnom šutu nemoguće je precizno poznavanje njegovog osnovnog sastava, kao i učešće drugih kompozitnih građevinskih materijala kao primesa, međutim, navedena tri tipa šuta kao smese sa najvećim učešćem tri osnovne komponente C&D otpada poslužila su za predikciju sorpcije multikomponentnog rastvora katjona u slučaju konkurentnih sorbenata. Ovo je posebno važno zato što je ovakav eksperiment najbliži realnim uslovima.

Ekvimolarni rastvor ispitivanih katjona ukupne početne koncentracije $3 \cdot 10^{-3}$ mol/L je korišćen za ispitivanje procesa sorpcije pod konkurentnim uslovima katjona na komponentama C&D otpada u okviru ispitivanja kompetitivne sorpcije metodom eksperimentalnog dizajna, ali i na simuliranom otpadu dobijenom mešanjem zidnog betona C1, starije pune opeke B1 i asfalta A u najrealnijim proporcijama [111], navedenim u Tabeli 3. Iz navedenog sledi da su pojedinačne koncentracije svakog katjona bile $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L.



Slika 29. Sorbovane količine (Q_e) a) Sr^{2+} , b) Co^{2+} i c) Ni^{2+} jona iz trokomponentnog rastvora ukupne početne koncentracije $3 \cdot 10^{-3}$ mol/L na tri vrste simuliranog šuta

Na Slici 29. uporedno su prikazane sorbovane količine ispitivanih katjona iz trokomponentnog ekvimolarnog rastvora na sve tri vrste simuliranog šuta uz odgovarajuću standardnu devijaciju.

Od svih simuliranih mešavina uzorak *C&DW2* pokazao je najefikasniju sorpciju usled najveće količine zidnog betona C1 od 60% (Tabela 3.) koji je u eksperimentima sorpcije iz jednokomponentnih rastvora pokazao i najveći sorpcioni afinitet prema sva tri ispitivana jona Sr^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} .

Na dijagramu na Slici 29. vidi se da je sorpcija Sr^{2+} jona na svim varijantama simuliranog šuta izuzetno niska ($< 0,0025$ mmol/g), odnosno potisnuta u prisustvu jona Co^{2+} i Ni^{2+} .

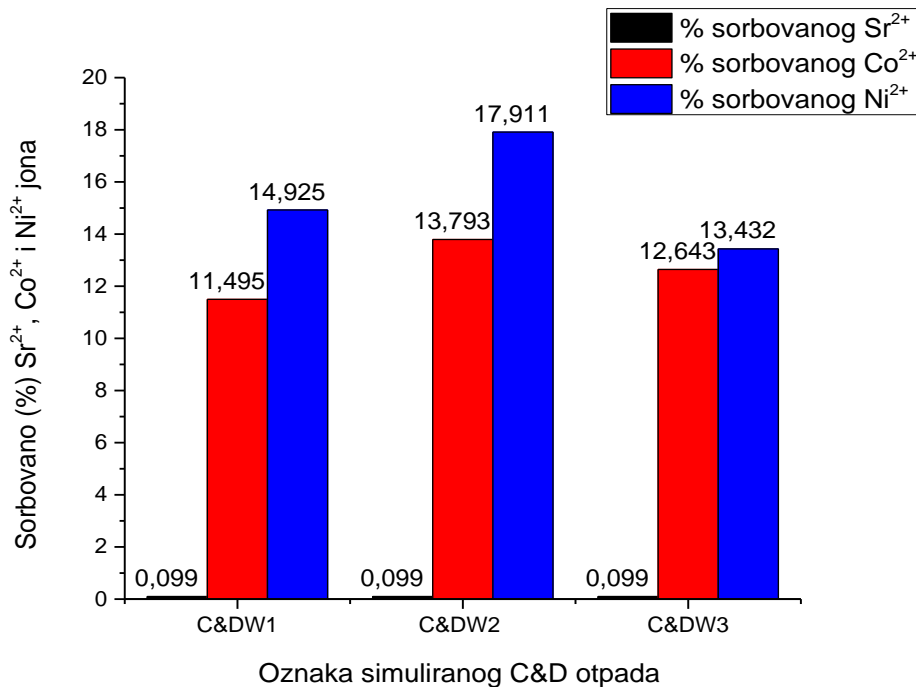
Pri ispitivanju kompetitivne sorpcije metodom eksperimentalnog dizajna utvrđeno da u višekomponentnim rastvorima ukupne koncentracije $3 \cdot 10^{-3}$ mol/L pri sorpciji Sr^{2+} jona postoji kompeticija sa koegzistirajućim Co^{2+} i Ni^{2+} jonima, koja smanjuje njegov sorpcioni kapacitet. Međutim, ovoliko izražen trend slabe sorpcije Sr^{2+} jona u prisustvu druga dva jona nije bio primećen u datim eksperimentima, gde je u trokomponentnom ekvimolarnom rastvoru (Tabela 1., rastvor br. 3) kapacitet sorpcije na uzorku betona C1 bio 0,05 mmol/g.

Sorpcija Co^{2+} jona je bolja od sorpcije Sr^{2+} jona, sa sorpcionim kapacitetom 0,034 mmol/g. Međutim, i sorpcija ovog jona je umanjena u odnosu na sorpciju iz ekvimolarnog trokomponentnog rastvora (Tabela 1., rastvor br. 3), gde je dobijen zadovoljavajući kapacitet sorpcije Co^{2+} jona na uzorku C1 sa vrednošću od 0,13 mmol/g.

Slična situacija je zapažena i pri sorpciji Ni^{2+} jona na simuliranom šutu. Dati jon ima najveći sorpcioni kapacitet od svih primenjenih jona u ovom istraživanju na uzorku *C&W2*, koji iznosi oko 0,041 mmol/g. Međutim i njegova sorpcija je niža nego u eksperimentima kompetitivne sorpcije iz trokomponentnog ekvimolarnog rastvora (Tabela 1., rastvor br. 3), gde je za sorpcioni kapacitet dobijena vrednost od 0,14 mmol/g na uzorku C1.

S obzirom da je sorpcija svih ispitivanih jona, a posebno Sr^{2+} jona na svim tipovima simuliranog *C&D* otpada niska u poređenju sa sorpcijom na multikomponentnim ekvimolarnim rastvorima iste ukupne koncentracije jona kao i u ovom eksperimentu ($3 \cdot 10^{-3}$ mol/L) na datim uzorcima C1, B1 i A, ne mogu da se zanemare potencijalna

konkurentnost i antagonistički efekti samih sorbenata u suspenziji, što može da bude predlog za dalju analizu.



Slika 30. Sorbovane količine (%) a) Sr²⁺, b) Co²⁺ i c) Ni²⁺ jona iz trokomponentnog rastvora u odnosu na početne koncentracije 3·10⁻³ mol/L tri vrste simuliranog šuta

Rezultati sorpcije svakog katjona iz višekomponentnog rastvora mogu da se prikažu i procentualno u odnosu na primenjenu količinu jona Sr²⁺, Co²⁺ i Ni²⁺ (Slika 30.)

Iz dijagrama se vidi da je sorpcija Sr²⁺ jona na svim varijantama simuliranog šuta izuzetno niska, dok se procentualne vrednosti druga dva katjona kreću između oko 11,5 i 18,0%. Kako je već konstatovano, najbolji afinitet vezivanja ima smesa C&DW2 u odnosu na oba katjona, i Co²⁺ i Ni²⁺.

6.6. Značaj dobijenih rezultata i mogućnost primene

Na osnovu dobijenih rezultata, korišćenje šuta i njegovih komponenti u cilju prečišćavanja vodenih rastvora i suspenzija predstavlja obećavajuću metodu.

Poređenjem sa literaturnim vrednostima sorpcionih kapaciteta za neke *low-cost* sorbente iz drugih istraživanja (Tabela 7.), dobijeni sorpcioni kapaciteti za komponente C&D otpada, pokazuju zadovoljavajući afinitet ovih materijala prema datim katjonima. Generalno, posebno dobre sorpcione karakteristike pokazuju materijali na bazi cementa.

Međutim, pošto kapacitet sorpcije nije povezan samo sa osobinama sorbenta nego i sa drugim parametrima procesa, kako je već pomenuto, poređenje podataka iz literature sa rezultatima dobijenim u ovom istraživanju nije potpuno egzaktno. Posebno treba imati u vidu da su u ovoj studiji korišćeni sorbentni materijali sa minimalnim mehaničkim tretmanom u smislu homogenizacije čestica do relativno velike granulacije (0,3 do 0,6 mm). Usled toga realno je očekivati da se sa smanjivanjem veličine čestica datih sorbenata poveća specifična površina, a time i efikasnost sorpcije. Takođe, bitno je naglasiti da na ispitivanim sorbentima nije sproveden nikakav termički [35,109,100,178] ili hemijski predtretman [99,180] koji bi, takođe, mogli da povećaju sorpcione kapacitete ispitivanih *C&D* otpadnih materijala.

Istraživanje je pokazalo da uzorci C1, C2 i F pokazuju značajan afinitet prema sorpciji Sr^{2+} katjona, sa ekvivalentnim kapacitetom od oko 0,25 mmol/g. S obzirom da proces sorpcije prati linearnu zavisnost (osim kod sorpcije na uzorku C1 koja ima sigmoidalnu krivu sa prevojnou tačkom pri niskim koncentracijama Sr^{2+} jona, a potom sledi linearnu zavisnost), očigledno je da maksimalni sorpcioni kapacitet nije postignut i da se može očekivati da dostigne i višu vrednost sa povećanjem početnih koncentracija datog katjona.

Najveća efikasnost vezivanja Co^{2+} jona dostignuta je, takođe, pri korišćenju uzoraka C1, C2 i F, posebno kod uzoraka C1 i C2. Maksimalni sorpcioni kapacitet eksperimentalno određen za uzorak F je 0,12 mmol/g, dok je na C2 uzorku 0,27 i na C1 uzorku 0,32 mmol/g. Takođe, i kapacitet sorpcije na CT uzorku nije nizak i iznosi 0,17 mmol/g.

Jon Ni^{2+} pri sorpciji na uzorku C1 dostigao je sorpcioni kapacitet od čak 0,55 mmol/g, a na F uzorku 0,30 mmol/g. Međutim, uzorak C2 pokazao je značajno manju sorpciju sa maksimalno sorbovanom količinom od 0,13 mmol/g. Sorpcija Ni^{2+} jona na uzorku B3 pokazala se efikasnijom u odnosu na ostale uzorke opeke i dostigla je maksimalni kapacitet od oko 0,17 mmol/g.

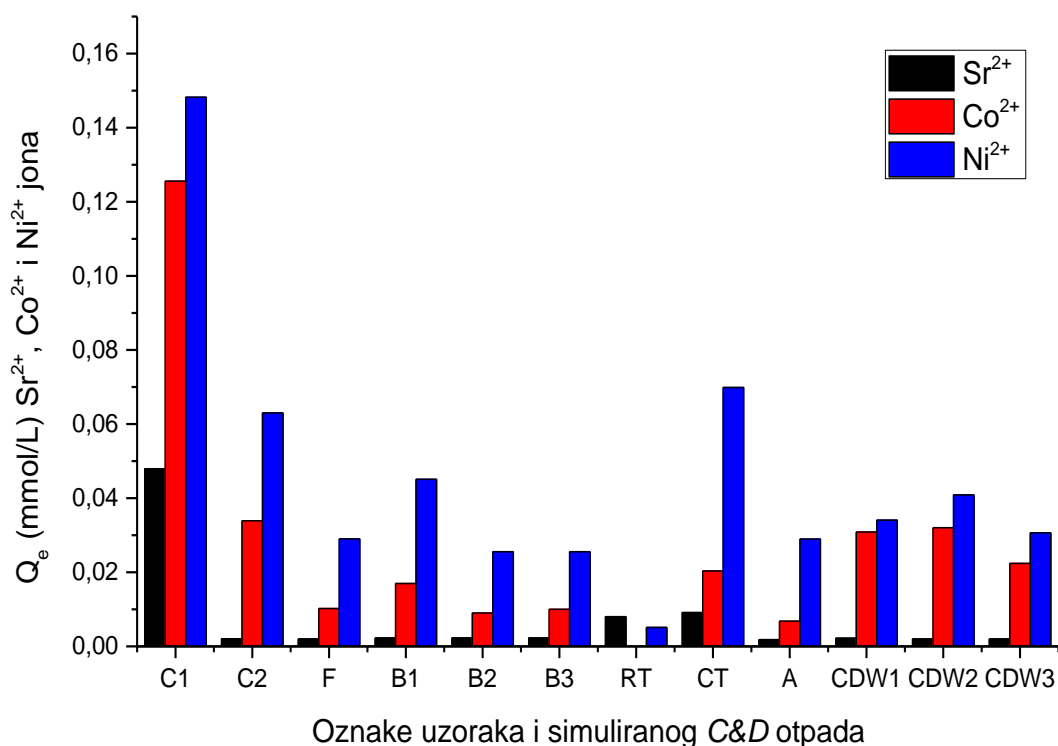
Eksperimenti sorpcije multikomponentnih rastvora primenjenih jona na simuliranom šutu različitog sastava pokazuju lošije kapacitete sorpcije od onih dobijenih za istu početnu koncentraciju pojedinačnih katjona u eksperimentima kompetitivne sorpcije. Sorpcija svih ispitivanih jona, posebno Sr^{2+} jona, na svim tipovima simuliranog šuta dosta je niža u poređenju sa sorpcijom iz multikomponentnih ekvimolarnih rastvora na uzorcima C1, B1 i A koji su korišćeni za pripremu uzoraka simuliranog šuta. Usled moguće

potencijalne konkurentnosti i antagonističkih efekata samih sorbenata u suspenziji, neophodno je dalje ispitivanje procesa sorpcije ovakvih vrsta suspenzija.

Međutim, sorpcioni kapaciteti nekih pojedinačnih komponenti C&D otpada, dobijeni u eksperimentima sorpcije iz jednokomponentnih suspenzija, pokazuju niže vrednosti uprkos većoj koncentraciji primenjenih jona nego u eksperimentima sorpcije na simuliranom C&D otpadu. Na Slici 31. dat je uporedni prikaz sorbovanih količina katjona na svim ispitivanim komponentama i sve tri vrste simuliranog šuta.

Na osnovu ove činjenice, a posebno imajući u vidu da je segregacija šuta vrlo zahtevan i ekonomski neprihvatljiv proces, korišćenje šuta u svrhu sorpcije katjona nikako ne sme da se zanemari.

Međutim, navedeni podaci ukazuju da materijali na bazi cementa pored visokog afiniteta prema ispitanim jonima, predstavljaju matricu koja dovoljno čvrsto veže kontaminante, smanjuje njihovu mobilnost i biodostupnost, te da su pogodni za uklanjanje neaktivnih Sr^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} jona.



Slika 31. Uporedni prikaz sorbovane količine Sr^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} jona iz jednokomponentnih rastvora na komponentama C&D otpada i iz trokomponentnog rastvora na tri vrste simuliranog šuta

Rezultati ukazuju da ovakvi sorbent/jon sistemi uspešno mogu dalje da se koriste, kao što se već koriste lomljeni beton i neke vrste opeke [196-198]. Takođe, utrošeni sorbent, odnosno sistem sorbent/sorbat može da se dodaje u sveže pripremljene betone ili asfalte, te kao takav može da predstavlja polaznu sirovinu u niskogradnji [199-201]. S obzirom da postoji mogućnost korišćenja i recikliranih aditiva u proizvodnji betona, kao što su, na primer, jalovine pri eksploataciji metala iz rude [202] ili proizvodnji gde zaostaju značajne količine metalne šljake [203], kao i otpadno staklo [204], sisteme sorbent/jon bazirane na štu moguće je dalje izučavati i u ovom smislu. Mogućoj praktičnoj primeni morala bi da prethode ispitivanja izluživanja kontaminanata, kao i optimizacija količine dodatog iskorišćenog sorbenta, u procesima imobilizacije jona, svežem betonu, asfaltu i slično kako zahtevana mehanička svojstva ne bi bila narušena.

Pored imobilizacije stabilnih izotopa Sr^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} ispitanim materijalima, pokazano je da je moguća i imobilizacija radioaktivnih izotopa. Pri tome, *C&D* otpad i njegove komponente mogle bi da se iskoriste u predtretmanu tečnog radioaktivnog otpada koji uključuje metode hemijske precipitacije i jonsku izmenu [205]. Dobijena čvrsta matrica se, dalje, solidifikacijom dodatno stabilizuje. Kao materijal kompatibilan sa betonom, *C&D* otpad može da se iskoristi i u predtretmanu RAO niže radioaktivnosti koji bi se solidifikovao u cementni matriks [13-14].

Takođe, kao izvor silicijum dioksida, *C&D* komponente iskorišćene za imobilizaciju jona mogu da posluže kao sirovina za proizvodnju geopolimera koji bi stabilizovao dati RAO metodom vitifikacije pri čemu se otpad ostakljuje i na taj način solidifikuje, odnosno imobilizuje. Za ovaj proces kao polazna sirovina se već koriste čisti silicijum dioksid ili otpadno staklo [13-14, 201].

Nakon solidifikacije visoko radioaktivni otpad mora trajno da se odloži. Trajno odlaganje visoko radioaktivnog otpada nakon imobilizacije je jedini način prihvatljiv za zdravlje i životnu sredinu, odnosno za bezbedno skladištenje RAO u, na primer, inženjerskim betonskim tranšejama ili rudnicima koji više nisu u funkciji [206-208].

Zbog jake veze sorbent/sorbat, utrošeni sorbent ne bi predstavljao hazard po okolinu i mogao bi bezbedno da se odloži na komunalnu deponiju, ukoliko nema dalju upotrebnu vrednost.

Neophodno je napomenuti da je u ovom radu ispitana mogućnosti imobilizacije Sr^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} jona korišćenjem *C&D* otpadnih komponenata koje su se pokazale veoma efikasnim, naročito materijali na bazi cementa. Ova doktorska disertacija predstavlja pionirsko istraživanje u ovoj oblasti, s obzirom da sadrži podatke koji su polazna osnova za dalja naučna istraživanja, kao što je ispitivanje sorpcionih procesa na *C&D* komponentama kontaminanata iz kompleksnijih sistema – multikomponentne smeše metala uz prisustvo drugih hemijskih vrsta, posebno kompleksanata koji su u značajnim koncentracijama prisutni u radioaktivnom otpadu, optimizacija procesa u smislu maksimizacije sorbovanih količina u funkciji operativnih uslova (vrsta sistema, granulacija sorbenta, itd), ispitivanja izluživanja, ispitivanja sorpcije u sistemima sa više sorbenata i modifikacije sorbenata.

Dobijeni rezultati mogu direktno da posluže i kao osnova za dalju praktičnu primenu u oblastima recikliranja *C&D* komponenata ili celokupnog *C&D* otpada u građevinarstvu, sanaciji kontaminiranih industrijskih voda i posebno imobilizaciji radionuklida iz tečnog radioaktivnog otpada.

ZAKLJUČAK

Osnovni predmet ove doktorske disertacije je procena mogućnosti primene kompozitnog građevinskog otpada za imobilizaciju tečnog RAO i jona teških metala procesom sorpcije, odnosno ispitivana je mogućnost upotrebe kompozita *C&D* otpada kao sorbenata.

Okosnicu istraživanja predstavljala je eksperimentalna provera sorpcionog kapaciteta više komponenti *C&D* otpada pri sorpciji jona karakterističnih za tečni RAO i jona teških metala iz otpadnih voda. Usled velike dostupnosti, obilnosti i ekonomske isplativosti, ispitivane građevinske otpadne komponente predstavljaju izuzetno veliki potencijal, posebno ako se ima u vidu široki spektar sastava *C&D* otpada (šuta). S obzirom da su *C&D* otpad i njegove navedene komponente do dosada veoma malo ispitivani očekuje se da rezultati istraživanja imaju značajan praktičan doprinos.

S druge strane, veoma visoki troškovi imobilizacije, privremenog skladištenja i konačnog odlaganja tečnog radioaktivnog otpada i prečišćavanja otpadnih voda od teških metala, na primer sorpcijom na aktivnom uglju, stimulišu istraživanja ove vrste, odnosno razvoj isplativih sorbenata, posebno onih koji u proizvodnji ili nakon upotrebnog veka predstavljaju konačni otpad. Takođe, radionuklidi i teški metali su toksične i za životnu okolinu opasne materije, pa je neophodno istražiti što efikasnije i finansijski prihvatljivije metode njihove imobilizacije u cilju smanjenja efekata degradacije životne sredine.

U istraživanju, kao reprezentativne komponente *C&D* otpada, korišćeni su uzorci na bazi cementa (betoni i fasadni materijal), gline (više vrsta opeke, crep i keramičke pločice) i bitumena (asfalt), kao i njihove smese (simulacija šuta). Za predstavnike radionuklida i teških metala korišćeni su joni Sr(II), Co(II) i Ni(II), s obzirom da poseduju radioaktivne izotope, a joni kobalta(II) i nikla(II) zastupljeni su i kao teški metali u životnoj sredini.

Rezultati eksperimenata su pokazali više merodavnih parametara za navedenu studiju. Fizičko-hemijska karakterizacija uzoraka građevinskog (*C&D*) otpada prikazala je više bitnih osobina komponenata *C&D* otpada u skladu sa ciljem istraživanja. XRD analiza ispitivanih uzoraka pokazala je različite kristalne strukture i mineraloški sastav ispitivanih komponenti. Navedeni rezultati su od velikog značaja s obzirom da se radi o

materijalima koji su bili izloženi raznim eksploatacionim i atmosferskim uslovima, te nije realno da se očekuje da njihov sastav ostane nepromenjen u odnosu na odgovarajuće nove materijale. Pokazano je da uzorci betona sadrže kvarc i amorfne karbonate, dok fasada sadrži kvarc, kalcit i muskovit. Mineralni sastav opeke čine različite faze, kao što su anortit, mulit i sanidin. Uzorak crepa sadrži kvarc i albit kao glavni mineralni sastojak, dok keramičke pločice predstavljaju mešavinu kvarca i kalcita. Glavni kristalne faze asfalta su kvarc, kalcit i dolomit. FT-IR analizom identifikovane su površinske grupe na uzorcima i dobijeni rezultati su u dobroj korelaciji sa mineralnim sastavom uzoraka detektovanim XRD analizom. Gama-spektrometrijom je dokazano da aktivnosti prirodnih radioaktivnih izotopa u ispitivanim komponentama *C&D* otpada ne predstavljaju rizik po zdravlje ljudi i životnu sredinu. Na osnovu pH vrednosti pri različitim odnosima čvrste i tečne faze, istraživani materijali se klasifikuju kao nekoroziivni, te njihovo odlaganje i korišćenje ne predstavlja rizik za životnu sredinu.

Sorpcija Sr^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} jona na *C&D* komponentama otpada istražena je u različitim uslovima, promenom eksperimentalnih parametara. U odnosu na većinu ispitivanih uzoraka, sorpcija Sr^{2+} jona se pokazala prilično limitiranom, delimično zbog velikih količina konkurentnog Ca^{2+} jona izluženog iz uzoraka sorbenata u rastvor tokom faze uravnotežavanja. Međutim, uzorci betona i fasade pokazuju značajan afinitet za sorpciju Sr^{2+} katjona. Visoki kapacitet sorpcije Sr^{2+} jona na navedenim materijalima može da se poveže sa njihovim karbonatnim sastavom, s obzirom da prisustvo ovih anjona može da izazove precipitaciju stroncijanita (stroncijum karbonata). Takođe, pokazano je da je i sorpcija Co^{2+} i Ni^{2+} jona najefikasnija na uzorcima na bazi cementa, ali u ovom slučaju usled visokih ravnotežnih pH vrednosti. Generalno, opis eksperimentalnih podataka dobijen je *Freundlich*-ovim ili *Langmuir*-ovim modelom sorpcionih izoterma kod većine ispitanih komponenti *C&D* otpada, osim za uzorke na bazi cementa pri sorpciji Sr^{2+} jona. Proces sorpcije Sr^{2+} na otpadnim građevinskim materijalima pokazuje značajne razlike u pogledu oblika izoterma sorpcije. Za uzorke betona C2 i fasade F praktično se dobija linearna zavisnost između izračunatih Q_e i C_e vrednosti. Sorpcija Sr^{2+} jona na uzorku C1 može da se opiše S-tipom izoterme, dok za sorpciju Co^{2+} jona nije pronađen odgovarajući model.

Eksperimentalnim dizajnom multikomponentnih rastvora utvrđeno je da pri sorpciji Sr^{2+} jona postoji kompeticija sa koegzistirajućim Co^{2+} i Ni^{2+} jonima, smanjujući sorpcioni

kapacitet Sr^{2+} jona. S druge strane, proces sorpcije Co^{2+} i Ni^{2+} odvija se nezavisno od postojanja drugih katjona u multikomponentnom rastvoru.

Analiza rezultata sekvencijalne ekstrakcije pokazala je da, u skladu sa niskim kapacitetom sorpcije Sr^{2+} jona, *C&D* otpadni materijali nakon sorpcije pokazuju visoku mobilnost sorbovanog Sr^{2+} jona. Najslabije veze su formirane između ispitivanih katjona i uzorka šuplje opeke B3, koja kao kristalnu fazu sadrži samo SiO_2 . S druge strane, pokazano je da su sorbovani katjoni vezani najjačim vezama za uzorke betona.

Eksperimenti sorpcije multikomponentnih rastvora primenjenih jona na simuliranom šutu različitog sastava pokazali su lošije kapacitete sorpcije od onih dobijenih za sorpciju na pojedinačnim komponentama iz ekvimolarnih trokomponentnih rastvora. Usled moguće konkurentnosti i antagonističkih efekata između sorbenata u suspenziji, neophodno je dalje ispitivanje procesa sorpcije ovakvih vrsta suspenzija. Na osnovu podataka o sorpcionim kapacitetima nekih komponenti *C&D* otpada, dobijenih u sorpcionim eksperimentima iz jednokomponentnih suspenzija, može se zapaziti da su njihove vrednosti niže uprkos većoj koncentraciji primenjenih jona nego u eksperimentima na simuliranom šutu, te korišćenje građevinskog šuta u svrhu sorpcije katjona nikako ne sme da se zanemari, posebno zbog činjenice da je proces sagregacije šuta vrlo zahtevan i ekonomski neprihvatljiv proces.

Rezultati ove studije pokazali su da *C&D* otpad ima visok potencijal za sorpciju metalnih zagađivača iz vodenih rastvora, te je korišćenje *C&D* otpada u cilju prečišćavanja vodenih rastvora je obećavajuća metoda uz dalju modifikaciju sorbenata i optimizaciju eksperimentalnih uslova zbog poboljšanja procesa efikasnosti. Pokazano je da materijali na bazi cementa usled visokog afiniteta prema ispitanim jonima, predstavljaju matricu koja čvrsto veže kontaminante, smanjuje njihovu mobilnost i biodostupnost, te da su pogodni za uklanjanje neaktivnih Sr^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} jona. Zbog jake veze sorbent/sorbat, utrošeni sorbent ne bi predstavljao hazard po okolinu i mogao bi da se odloži na komunalnu deponiju. Veoma je važno da je pored imobilizacije stabilnih izotopa Sr^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} , moguća i imobilizacija radioaktivnih izotopa. Pri tome, *C&D* otpad bi mogao da se iskoristi u predtretmanu tečnog RAO za neki od procesa solidifikacije, nakon kojeg bi usledilo trajno odlaganje visoko radioaktivnog otpada kao jedinog prihvatljivog rešenja za očuvanje životne sredine i zdravlja ljudi.

LITERATURA

- [1] Fu, F., Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management* 92, 407-418.
- [2] Grace, M., Clifford, E., Healy, M. (2016). The potential for the use of waste products from a variety of sectors in water treatment processes. *Journal of Cleaner Production* 137, 788-802.
- [3] Ruggiero, D., (2013). Waste in Europe: Production and Treatment of Waste in the European Union's Countries. *LT Economy*. [<http://www.lteconomy.it/en/articles-en/articoli/waste-in-europe-production-and-treatment-of-waste-in-the-european-union-s-countries>]. Pregledano: 18. novembar 2016. god.
- [4] Mymrin, V. A., Alekseev, K. P., Catai, R. E., Izzo, R. L. S., Rose, J. L., Nagalli, A., Romano, C. A. (2015). Construction material from construction and demolition debris and lime production wastes. *Constr. Build. Mater.* 79, 207.
- [5] LEED Reference Guide for New Construction and Major Renovations. Version 2.1. (2003). *US Green Building Council*, Washington DC.
- [6] Fischer, C., Werge, M., (2009). EU as a Recycling Society. Recycling Levels of Municipal Waste and Construction & Demolition Waste in the EU. *Elsevier journal*. [[http://refhub.elsevier.com/S0959-6526\(16\)31009-5/sref77](http://refhub.elsevier.com/S0959-6526(16)31009-5/sref77)]. Pregledano: 18. novembar 2016. god.
- [7] Oikonomou, N. D. (2005). Recycled concrete aggregates. *Cement and Concrete Composites* 27, 315-318.
- [8] Eurostat. (2015). Waste Statistics - Statistics Explained. *Waste Stat. - Stat. Explain*. [http://www.ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Waste_statistics]. Pregledano: 18. novembar 2016. god.
- [9] European Commission DG ENV. (2011). *Service contract on management of construction and demolition waste – SRI*. A project under the Framework contract ENV.G.4/FRA/2008/0112, Final Report Task 2.
- [10] Kampa, M., Castanas, E. (2008) Human health effects of air pollution. *Environmental Pollution* 151, 362-367.
- [11] International Atomic Energy Agency. (1998). *Radiological Characterization of Shut Down Nuclear Reactors for Decommissioning Purposes*. Technical Reports Series No. 389, Vienna.
- [12] Yi, Y., Yang, Z., Zhang, S. (2011). Ecological risk assessment of heavy metals in sediment and human health risk assessment of heavy metals in fishes in the middle and lower reaches of the Yangtze River basin. *Environmental Pollution* 159, 2575-2585.
- [13] Ojovan, M. I., Lee, W. E. (2014). *An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation*, Second edition. Elsevier.

- [14] Stefanovsky, S., Yuditsev, S., Giere, R., Lumpkin, G. (2004). *Nuclear waste forms*. The Geological Society of London.
- [15] Skenderović, B., Kekanović, M. (2011). *Građevinski materijali*. AGM knjiga, Beograd.
- [16] Black, L., Garbev, K., Gee, I. (2008). Surface carbonation of synthetic C-S-H samples: A comparison between fresh and aged C-S-H using X-ray photoelectron spectroscopy. *Cem. Concr. Res.* 38, 745-750.
- [17] Carter, C. B., Norton, M. G. (2007). *Ceramic materials - Science and Engineering*. Springer, Berlin.
- [18] El-Gohary, M., Al-Naddaf, M. (2009). Characterization of bricks used in the external casing of Roman bath walls "Gadara-Jordan". *Mediterr. Archaeol. Archaeom.* 9, 29-46.
- [19] Zimbili, O., Salim, W., Ndambuki, M. (2014). A Review on the Usage of Ceramic Wastes in Concrete Production. *International Journal of Civil, Architectural, Structural and Construction Engineering Vol.8, No.1*, 91-95.
- [20] Grupen, C., Rodgers, M. (2016). *Radioactivity and Radiation*. Springer, Berlin.
- [21] Charles, M. (2001). UNSCEAR Report 2000: Sources and Effects of Ionizing Radiation. *J. Radiol. Prot.* 21, 83-86.
- [22] Chandrappa, R., Chandra Kulshrestha, U. (2016). *Sustainable Air Pollution Management: Theory and Practice*. Springer, Berlin.
- [23] Bland, C., Chiu, N. (1996). Accumulation of ^{210}Pb activity in particulate matter in LPG rail cars. *Applied Radiation and Isotopes* 47, 925-926.
- [24] Nies, D., Silver, S. (2007). *Molecular Microbiology of Heavy Metals*. Springer, Berlin.
- [25] Banfalvi, G. (2011). *Cellular Effects of Heavy Metals*. Springer, Berlin.
- [26] Khan, S., Cao, Q., Zheng, Y., Huang, Y., Zhu, Y. (2008). Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China. *Environmental Pollution* 152, 686-692.
- [27] Wu, G., Kang, H., Zhang, X., Shaob, H., Chu, L., Ruan, C. (2010). A critical review on the bio-removal of hazardous heavy metals from contaminated soils: Issues, progress, eco-environmental concerns and opportunities. *Journal of Hazardous Materials* 174, 1-8.
- [28] Bradl, H. B. (2002). *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. A. Hubbard (Ed.), Dekker, New York, 373.
- [29] Apak, R. (2002). *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. A. Hubbard (Ed.), Dekker, New York, 385.
- [30] Bradl, H. B., (2004). Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science* 277, 1-18.
- [31] Monteil-Rivera, F., Fedoroff, M. (2002). *Sorption of inorganic species on apatites from aqueous solutions*, Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Marcel Dekker, Inc. 1-26.

- [32] Perry, R., Green, D. (1997). *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (7th Edition), McGraw-Hill.
- [33] Holclajtner Antunović, I. (2011). *Opšti kurs fizičke hemije*, Zavod za udžbenike, Beograd.
- [34] McBride, M. (1994). *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York, USA.
- [35] Dimović, S., Smičiklas, I., Plećaš, I., Antonović, D., Mitrić, M. (2009). Comparative study of differently treated animal bones for Co^{2+} removal. *Journal of Hazardous Materials* 164, 279-287.
- [36] Maslova, K., Stepina, I., Konoplev, A., Popov, V., Gusarov, A., Pankratov, F., Lee, S., Ilicheva, N. (2013). Fate and transport of radiocesium, radiostrontium and radiocobalt on urban building materials. *Journal of Environmental Radioactivity* 125, 74-80.
- [37] Smičiklas, I., Šljivić, M. (2012). Evaluation of factors influencing Co^{2+} removal by calcinated bone sorbent using experimental design methodology. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 47, 896-908.
- [38] Forstner, U. (1985). *Chemical forms and reactivities of metals in sediments*. In: Leschber, R., Davis, R., L'Hermite, P. *Chemical Methods for Assessing Bioavailable Methods in Sludges and Soils*, Elsevier, London.
- [39] Limousin, G., Gaudet, J., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., Krimissa, M. (2007). Review sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, *Appl. Geochem.* 22, 249-275.
- [40] Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361-1403.
- [41] Freundlich, H., (1909). *Kapillarchemie*. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, Germany.
- [42] Gulyás, L. (2011). *Diffusion Operations*. Copyright University of Debrecen, Faculty of Engineering. Debrecen.
- [43] Dunn, P. (1997). James Lind (1716-94) of *Edinburgh and the treatment of scurvy*. *Archive of Disease in Childhood Fetal and Neonatal Edition*. United Kingdom: British Medical Journal Publishing Group. 76 (1), 64-65.
- [44] Fisher, R. (1947). *The design of experiments*. Oliver and Boyd, 4th ed., Edinburg.
- [45] Šljivić-Ivanović, M., Smičiklas, I., Marković, J., Milenković, A. (2013). Analiza faktora koji utiču na sorpciju Cu (II) – jona klinoptilolitom. *Hem. Ind.* 67 (5), 739-745.
- [46] Ž. Lazić, Ž. (2004). *Design of experiments in chemical engineering*. Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- [47] Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of articulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844-860.

- [48] Van Herck, P., Van der Bruggen, B., Vogels, G., Vandecasteele, C. (2000). Application of computer modelling to predict the leaching behaviour of heavy metals from MSWI fly ash and comparison with a sequential extraction method. *Waste Manag.* 20, 203-210.
- [49] Šljivić-Ivanović, M., Milenković, A., Jović, M., Dimović, S., Mraković, A., Smičiklas, I. (2016). Ni(II) immobilization by bio-apatite materials: Appraisal of chemical, thermal and combined treatments. *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* 22, 117-126.
- [50] Rubinos, D., Barral, M. (2013). Fractionation and mobility of metals in bauxite red mud. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 7787-7802.
- [51] Zhang, J., Liu, J., Li, C., Nie, Y., Jin, Y. (2008). Comparison of the fixation of heavy metals in raw material, clinker and mortar using a BCR sequential extraction procedure and NEN7341 test. *Cement and Concrete Research* 38, 675-680.
- [52] Campos, E., Barahona, E., Lachica, M., Mingorance, M. (1998). A study of the analytical parameters important for the sequential extraction procedure using microwave heating for Pb, Zn and Cu in calcareous soils. *Analytica Chimica Acta* 369 (3), 235-243.
- [53] Pueyo, M., Rauret, G., Lück, D., Yli-Halla, M., Muntau, H., Quevauviller, P., López-Sánchez, J. (2001). Certification of the extractable contents of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in a freshwater sediment following a collaboratively tested and optimised three-step sequential extraction procedure. *Journal of Environmental Monitoring* 3 (2), 243-250.
- [54] Svete, P., Milacic, R., Pihlar, B. (2001). Partitioning of Zn, Pb and Cd in river sediments from a lead and zinc mining area using the BCR threestep sequential extraction procedure, *Journal of Environmental Monitoring*, 3 (6), 586-590.
- [55] Mester, Z., Cremisini, C., Ghiara, E., Morabito, R. (1998). Comparison of two sequential extraction procedures for metal fractionation in sediment samples. *Anal. Chim. Acta* 359, 133-142.
- [56] Dabrowski, A. (2001). Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, 135-224.
- [57] Fontana, F. (1777). *Memoria di Matematica e di Fisica della Societa Italiana*, 679.
- [58] Lowitz, T. (1786). Chromatographic Adsorption Analysis: Selected Works. *Crell's Chem. Ann.* 1, 211.
- [59] McBain, J. W. (1909). The mechanism of the adsorption (sorption) of hydrogen on carbon. *Phil. Mag.* 18, 916.
- [60] Schawabkeh, R., Rockstraw, D., Bhada, R. (2002) Copper and strontium adsorption by a novel carbon material manufactured from pecan shells. *Carbon, Volume 40, Issue 5*, 781-786.
- [61] Alyüz, B., Veli, S. (2009). Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. *J. Hazard. Mater.* 167, 482-488.

- [62] Abo-Farha, S., Abdel-Aal, A., Ashourb, I., Garamon, S. (2009). Removal of some heavy metal cations by synthetic resin purolite C100. *J. Hazard. Mater.* 169, 190-194.
- [63] Kang, S., Lee, J., Moon, S., Kim, K. (2004). Competitive adsorption characteristics of Co^{2+} , Ni^{2+} and Cr^{3+} by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater. *Chemosphere* 56, 141-147.
- [64] Tokalioglu, S., Kartal, S., Latif, E. (2000). Speciation and Determination of Heavy Metals in Lake Waters by Atomic Absorption Spectrometry after Sorption on Amberlite XAD-16 Resin. *Analytical Sciences, Vol. 16*, 1169-1174.
- [65] Li, H., Li, J., Chi, Z., Ke, W. (2012). Kinetic and equilibrium studies of chromium (III) removal from aqueous solution by IRN-77 cation-exchange resin. *Procedia Environmental Sciences* 16, 646-655.
- [66] Mustafa, S., Shah, K.H., Naeem, A., Ahmad, T., Waseem, M. (2010). Counter-ion effect on the kinetics of chromium(III) sorption by Amberlyst.15 in H(+), Li(+), Na(+), Ca(++), Al(+++) forms. *Desalination*, 264, 108-114.
- [67] El-Naggar, M., Mowafy, A., El-Aryan, F., El-Wahed, A. (2007). Sorption mechanism for Cs^+ , Co^{2+} and Eu^{3+} on amorphous zirconium silicate as cation exchanger. *Solid State Ionics*, 178, 741-747.
- [68] González-Muñoz, M., Rodríguez, M., Luquea, S., Álvarez, J. (2006). Recovery of heavy metals from metal industry waste waters by chemical precipitation and nanofiltration. *Desalination* 200, 742-744.
- [69] Feng, D., Aldrich, C., Tan, H. (2000). Treatment of acid mine water by use of heavy metal precipitation and ion exchange. *Miner. Eng.* 13, 623-642.
- [70] Zhao, G., Zhang, H., Fan, Q., Ren, X., Li, J., Chen, Y., Wang, X. (2010). Sorption of copper(II) onto super-adsorbent of bentonite-polyacrylamide composites, *J. Hazard. Mater.* 173, 661-668.
- [71] Kaludjerovic-Radoicic, T., Raicevic, S. (2010). Aqueous Pb sorption by synthetic and natural apatite: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal* 160, 503-510.
- [72] Smičiklas, I., Onjia, A., Raičević, S., Janačković, Đ., Mitrić, M. (2008). Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite, *J. Hazard. Mater.* 152, 876-884.
- [73] Motsi, T., Rowson, N., Simmons, M. (2009). Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *Int. J. Miner. Process* 92, 42-48.
- [74] Taffarel, S., Rubio, J. (2009). On the removal of Mn^{2+} ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. *Miner. Eng.* 22, 336-343.
- [75] Krol, M., Mikula, A. (2017). Synthesis of the zeolite granulate for potential sorption application. *Microporous and Mesoporous Materials* 243, 201-205.
- [76] Apiratikul, R., Pavasant, P. (2008). Sorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} using modified zeolite from coal fly ash. *Chem. Eng. J.* 144, 245-258.

- [77] De la Rosa, G., Gardea-Torresdey, J., Peralta-Videa, J., Herrera, I., Contreras, C. (2003). Use of silica-immobilized humin for heavy metal removal from aqueous solution under flow conditions. *Bioresource Technology*, 90, 11-17.
- [78] Huang, X., Liao, X., & Shi, B. (2010). Tannin-immobilized mesoporous silica bead (BT-SiO₂) as an effective adsorbent of Cr(III) in aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 173, 33-39.
- [79] Al-Jilil, S., Alsewailem, F.D. (2009). Saudi Arabian clays for lead removal in wastewater. *Appl. Clay Sci.* 42, 671-674.
- [80] Jiang, M., Jin, X., Lu, X., Chen, Z. (2010). Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay. *Desalination* 252, 33-39.
- [81] Shahat, M., Shehata, A. (2013). Adsorption of Lead, Cadmium and Zinc Ions from Industrial Wastewater by Using Raw Clay and Broken Clay-Brick Waste. *Asian Journal of Chemistry; Vol. 25, No. 8*, 4284-4288.
- [82] Bhattacharyya, K., Gupta, S. (2008). Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 140, 114-131.
- [83] Šljivić, M., Smičiklas, I., Pejanović, S., Plećaš, I. (2009). Comparative study of Cu²⁺ adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia. *Appl. Clay Sci.* 43, 33-40.
- [84] Orechovska, J., Misaelides, P., Godelitsas, A., Rajec, P., Kleve-Nebenius, H., Noli, F., Pavlidou, E. (1999). Investigation of HEU-type zeolite crystals after interaction with Sr²⁺ cations in aqueous solution using nuclear and surface analytical techniques. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 241, 519-527.
- [85] Palmer, J., Gunter, M. (2001). The effects of time, temperature, and concentration on Sr²⁺ exchange in clinoptilolite in aqueous solutions. *American Mineralogist* 86, 431-437.
- [86] Kalló, D., In: D.L. Bish and D.W. Ming, Eds. *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications, Vol. 45*. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America, 519-550.
- [87] Smičiklas, I., Dimović, S., Plećaš, I. (2007). Removal of Cs¹⁺, Sr²⁺ and Co²⁺ from aqueous solutions by adsorption on natural clinoptilolite. *Applied Clay Science, Volume 35, Issues 1-2*, 139-144.
- [88] Jolin, W., Kaminski, M. (2016). Sorbent materials for rapid remediation of wash water during radiological event relief. *Chemosphere, Volume 162*, 165-171.
- [89] Metwally, S., Ayoub, R. (2016). Modification of natural bentonite using a chelating agent for sorption of ⁶⁰Co radionuclide from aqueous solution. *Applied Clay Science, Volume 126*, 33-40.
- [90] Vhangwele, M., Mugeru, G. (2015). The potential of ball-milled South African bentonite clay for attenuation of heavy metals from acidic wastewaters: Simultaneous sorption of Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, and Zn²⁺ ions. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3, 2416-2425.

- [91] Wissocq, A., Beaucaire, C., Latrille, C. (2017) Ca and Sr sorption on Ca-illite: experimental study and modelling. *Procedia Earth and Planetary Science* 17, 662-665.
- [92] Yu, S., Mei, H., Chen, X., Tan, X., Ahmad, B., Alsaedi, A., Hayat, T., Wang, X. (2015) Impact of environmental conditions on the sorption behavior of radionuclide $^{90}\text{Sr}(\text{II})$ on Na-montmorillonite. *Journal of Molecular Liquids*, Volume 203, 39-46.
- [93] Reinoso-Maset, E., Ly, J. (2016) Study of uranium(VI) and radium(II) sorption at trace level on kaolinite using a multisite ion exchange model. *Journal of Environmental Radioactivity*, Volume 157, 136-148.
- [94] Hua, B., Cheng, W., Zhang, H., Yang, S. (2010). Solution chemistry effects on sorption behavior of radionuclide $^{63}\text{Ni}(\text{II})$ in illite–water suspensions. *Journal of Nuclear Materials*, Volume 406, Issue 2, 263-270.
- [95] Jelić, I., Šljivić-Ivanović, M., Dimović, S., Antonijević, D., Jović, M., Šerović, R., Smičiklas, I. (2017). Utilization of waste ceramics and roof tiles for radionuclide sorption. *Process Safety and Environmental Protection* 105, 348-360.
- [96] Dhir, B., Kumar, R. (2010). Adsorption of Heavy Metals by Salvinia Biomass and Agricultural Residue. *Int. J. Environ. Res.*, 4 (3), 427-432.
- [97] Ahmaruzzaman, M. (2011). Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Advances in Colloid and Interface Science* 166, 36-59.
- [98] Bhatnagar, A., Sillanpa, M. (2010). Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment – a review, *Chemical Engineering Journal*, 157, 277-296.
- [99] Smičiklas, I., Smiljanić, S., Perić-Grujić, A., Šljivić-Ivanović, M., Mitrić, M., Antonović, D. (2014). Effect of acid treatment on red mud properties with implications on Ni(II) sorption and stability. *Chem. Eng. J.* 242, 27-35.
- [100] Smiljanić, S., Smičiklas, I., Perić-Grujić, A., Lončar, B., Mitrić, M. (2010). Rinsed and thermally treated red mud sorbents for aqueous Ni^{2+} ions. *Chemical Engineering Journal* 162, 75-83.
- [101] Blahova, L., Mucha, M., Navratilova, Z., Gorošova S. (2015). Sorption Properties of Slags. *Journal of the Polish Mineral Engineering Society*, 89-94.
- [102] Chen, X., Hou, W., Wang, Q. (2009). Removal of metal ions Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} from solutions by sorption on slag. *Medline* 30(10), 2940.
- [103] Alinnor, I. (2007). Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by fly ash. *Fuel*, Volume 86, Issues 5–6, 853-857.
- [104] Luo, J., Shen, H., Markström, H., Wang, Z., Niu, Q. (2011). Removal of Cu^{2+} from Aqueous Solution using Fly Ash. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, Vol. 10, No.6, 561-571.
- [105] Kumara, D., Pandey, L., Gaur, J. (2016). Metal sorption by algal biomass: From batch to continuous system. *Algal Research*, Volume 18, 95-109.

- [106] Kim, T., Park, S., Cho, S., Kim, H., Kang, Y., Kim, S. D., Kim, S. J. (2005). Adsorption of heavy metals by brewery biomass. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 22 (1), 91-98.
- [107] El-Ashtoukhy, E., Amin, N., Abdelwahab, O. (2008). Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent. *Desalination* 223, 162-173.
- [108] Amana, T., Kazi, A., Sabri, M., Banoa, Q. (2008). Potato peels as solid waste for the removal of heavy metal copper(II) from waste water/industrial effluent. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, Volume 63, Issue 1*, 116-121.
- [109] Smičiklas, I., Dimović, S., Šljivić, M., Plečaš, I., Lončar, B., Mitrić, M. (2010). Resource recovery of animal bones: study on sorptive properties and mechanism for Sr^{2+} ions. *J. Nucl.Mater.* 400, 15-24.
- [110] Raclavská, H., Matýsek D., Škrobánková, H. (2008). Potential utilization of crushed concrete in the acid mine drainage treatment. *12th Conference on Environment and Mineral Processing*. Technical University, Ostrava, 147-154.
- [111] Bianchini, G., Marrocchino, E., Tassinari, R., Vaccaro, C. (2005). Recycling of construction and demolition waste materials: A chemical-mineralogical appraisal. *Waste Management*, 149-159.
- [112] Zhao, G., Wu, X., Tan, X., Wang, X. (2011). Sorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions: A Review. *Open Colloid Sci. J.* 4, 19-31.
- [113] Brown, G., Parks, G. (2001). Sorption of trace elements on mineral surfaces: modern perspectives from spectroscopic studies, and comments on sorption in the marine environment. *Int.Geol. Rev.* 43, 963-1073.
- [114] Richter, C., Muller, K., Drobot, B., Steudtner, R., Großmann, K., Stockmann, M., Brendler, V. (2016). Macroscopic and spectroscopic characterization of uranium(VI) sorption onto orthoclase and muscovite and the influence of competing Ca^{2+} . *Geochimica et Cosmochimica Acta* 189, 143-157.
- [115] Egemose, S., Sonderup, M., Beinthin, M. V., Reitzel, K., Lindt, C., Mo. R. (2012). Crushed Concrete as a Phosphate Binding Material: A Potential New Management Tool. *J. Environ. Qual.* 41, 647-653.
- [116] Liu, C., Yang, N. (2014). Kinetic studies of phosphate adsorption onto construction solid waste (CSW). *Water Qual. Res. J. Canada* 49, 307-318.
- [117] Golab, A., Peterson, M., Indaratna, B. (2006). Selection of potential reactive materials for a permeable reactive barrier for remediating acidic groundwater in acid sulphate soil terrains. *Q. J. Eng. Geol. Hydrogeol.* 39, 209-223.
- [118] Dousova, B., Kolousek, D., Keppert, M., Machovic, V., Lhotka, M., Urbanova, M., Brus, J., Holcova, L. (2016). Use of waste ceramics in adsorption technologies. *Appl. Clay Sci, Volume 134, Part 2*, 145-152.
- [119] Coleman, N., Lee, W., Slipper, I. (2005). Interactions of aqueous Cu^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} ions with crushed concrete fines. *J. Hazard. Mater.* 121, 203-213.
- [120] International Centre for Diffraction Data (ICDD), *Powder Diffraction File*. PDF-2 Database, announcement of new data-base release 2012.

- [121] US EPA, SW-846, Reference methodology: method 9045D. (2002). *Soil and Waste pH, (Chapter 6)*. Washington, DC.
- [122] Bilgin, B., Atun, G., Keceli, G. (2001). Adsorption of strontium on illite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 250, 323-328.
- [123] Lu, N., Mason, C. (2001). Sorption – desorption behavior of strontium-85 onto montmorillonite and silica colloids. *Appl. Geochem.* 16, 1653-1662.
- [124] Yavuz, Ö., Altunkaynak, Y., Güzel, F. (2003). Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water Res.* 37, 948-952.
- [125] Negrea, A., Lupa, L., Ciopec, M., Negrea, P. (2013). Characterization of strontium adsorption from aqueous solutions using inorganic materials impregnated with ionic liquid. *Int. J. Chem. Eng. Appl.* 4, 326-331.
- [126] Kontoleonos, F., Tsakiridis, P., Marinos, A., Katsiotis, N., Kaloidas, V., Katsioti, M. (2013). Dry-grinded ultrafine cements hydration: physicochemical and microstructural characterization. *Materials Research* 16 (2), 404-416.
- [127] Rice, P. (1987). *Pottery Analysis: A Sourcebook*. University of Chicago Press.
- [128] Trindade, M., Dias, M., Coroado, J., Rocha, F. (2009). Mineralogical transformations of calcareous rich clays with firing: A comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, Portugal. *Appl. Clay Sci.* 42, 345-355.
- [129] Ahmad, S., Iqbal, Y., Ghani, F. (2008). Phase and Microstructure of Brick-Clay Soil and Fired Clay-Bricks From Some Areas in Peshawar Pakistan. *J Pak Mater Soc* 2, 33-39.
- [130] Peterson, J., Peterson, S. (2012). *The Craft and Art of Clay, 5th edition: A Complete Potter's Handbook*. The Overlook Press.
- [131] Jordá, J., Jordán, M., Ibanco-Cañete, R., Montero, M., Reyes-Labarta, J., Sánchez, A., Cerdán, M. (2015). Mineralogical analysis of ceramic tiles by FTIR: A quantitative attempt. *Appl. Clay Sci* 115, 1-8.
- [132] Carvalho, A., Vaz, F., Samora, M., Pires, J. (2006). Characterisation of Ceramic Pastes of Portuguese Ancient Tiles. *Mater. Sci. Forum* 514-516, 1648-1652.
- [133] Skok, E., (2016). *Asphalt Paving Technology 2015, Volume 84*. Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists. DEStech Publications, Incorporated.
- [134] Robl, T., Milburn, D., Thomas, G., O'Hara, K., Haak, A., (1991). *The SHRP Materials Reference Library Aggregates: Chemical, mineralogical, and sorption analyses*. Strategic Highway Research Program Publ. National Research Council.
- [135] Nasrazadani, S., Mielke, D., Springfield, T., Ramasamy, N. (2010). *Practical Application of FTIR to Characterize Paving Materials. Technical report*. University of North Texas, Denton.
- [136] Fernandez-Carrasco, L., Torrens-Martn, D., Morales, L., Martnez-Ramrez, S. (2012). Infrared Spectroscopy in the Analysis of Building and Construction Materials, in: Theophile, T. (Ed.). *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*, 369-382. InTechOpen. Rijeka, Croatia.

- [137] Yao, H., Ph, D., You, Z., Asce, M., Li, L., Lee, C., Wingard, D., Yap, Y., Shi, X., Goh, S. (2013). Rheological Properties and Chemical Bonding of Asphalt Modified with Nanosilica. *J. Mater. Civ. Eng.* 1619-1630.
- [138] Little, D., Letton, A., Prapnnachari, S., Kim, Y. (1994). Rheological and rheo-optical characterization of asphalt cement and evaluation of relaxation properties. *Journal of the Transportation Research Board 1436*, 71-82.
- [139] Pravilnik o granicama izlaganja jonizujućim zračenjima (Sl. list SRJ, br. 32/98)
- [140] Pravilnik o granicama radioaktivne kontaminacije životne sredine i o načinu sprovođenja dekontaminacije (Sl. list SRJ, broj 9/99)
- [141] Beretka, J., Matthew, P. (1985). Natural radioactivity of Australian building materials, industrial wastes and by-products. *Health Phys.* 48, 87-95.
- [142] SureshGandhi, M., Ravisankar, R., Rajalakshmi, A., Sivakumar, S., Chandrasekaran, A., Pream Anand, D. (2014). Measurements of natural gamma radiation in beach sediments of north east coast of Tamilnadu, India by gamma ray spectrometry with multivariate statistical approach. *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* 7, 7-17.
- [143] Ravisankar, R., Raghu, Y., Chandrasekaran, A., Suresh Gandhi, M., Vijayagopal, P., Venkatraman, B. (2016). Determination of natural radioactivity and the associated radiation hazards in building materials used in Polur, Tiruvannamalai District, Tamilnadu, India using gamma ray spectrometry with statistical approach. *J. Geochemical Explor.* 163, 41-52.
- [144] El-Mageed, A., Farid, M., Saleh, E., Mansour, M., Mohammed, A. (2014). Natural radioactivity and radiological hazards of some building materials of Aden, Yemen. *Journal of Geochemical Exploration 140*, 41-45.
- [145] Trevisi, R., Risica, S., D'Alessandro, M., Paradiso, D., Nuccetelli, C. (2012). Natural radioactivity in building materials in the European Union: A database and an estimate of radiological significance. *Journal of Environmental Radioactivity 105*, 11-20.
- [146] Betti, M. (2003). Civil use of depleted uranium. *Journal of Environmental Radioactivity 64*, 113-119.
- [147] Estokova, A., Palascakova, L. (2013). Assessment of natural radioactivity levels of cement and cement composites in the Slovak Republic. *Int. J. Environ. Res. Public Health 10*, 7165-7179.
- [148] European Commission. (2000). *Radiological Protection Principles Concerning the Natural Radioactivity of Building Materials; Radiation Protection 112*. Directorate-General Environment. Nuclear Safety and Civil Protection. Luxembourg, Belgium.
- [149] Merriam-Webster (2000). *Merriam-Webster's Collegiate Encyclopedia*. Merriam-Webster Inc., Encyclopædia Britannica, Edinburgh, Scotland.
- [150] Goss, S., Lemons, K., Kerstetter, J., Bogner, R.H. (2007). Determination of calcium salt solubility with changes in pH and pCO₂, simulating varying gastrointestinal environments. *J. Pharm. Pharmacol.* 59, 1485-1492.

- [151] Chen, Y., Brantley, S. (1997). Temperature and pH-dependence of albite dissolution rate at acid pH. *Chem. Geol.* 135, 275-290.
- [152] Azcue, J. (2012). *Environmental Impacts of Mining Activities: Emphasis on Mitigation and Remedial Measures*. Environmental Science and Engineering. Springer, Berlin.
- [153] Kosmulski, M. (2004). pH-dependent surface charging and points of zero charge II. Update. *J. Colloid Interface Sci.* 275, 214-224.
- [154] Kosmulski, M. (2014). The pH dependent surface charging and points of zero charge. VI. Update. *J. Colloid Interface Sci.* 426, 209-212.
- [155] Kosmulski, M., Saneluta, C. (2004). Point of zero charge/isoelectric point of exotic oxides: Tl_2O_3 . *J. Colloid Interface Sci.* 280, 544-545.
- [156] International Union of Pure and Applied Chemistry. (2014). *Compendium of chemical terminology*. Gold Book, Version 2.3.3, 1141.
- [157] Ijagbemi, C., Baek, M., Kim, D. (2009). Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 166, 538-546.
- [158] Buehrer, T., Williams, J. (1936). *The Hydrolysis of Calcium Carbonate and its Relation to the Alkalinity of Calcareous Soils*. College of Agriculture, University of Arizona, Tucson.
- [159] Deer, W., Howie, R., Zussman, J. (2001). *Rock-forming Minerals: Framework Silicates Feldspars, vol. 4A.*, sec. ed. The Geological Society, London.
- [160] Tits, J., Wieland, E., Müller, C., Landesman, C., Bradbury, M. (2006). Strontium binding by calcium silicate hydrates. *J. Colloid Interface Sci.* 300, 78-87.
- [161] Park, Z., Sik Shin, W., Choi, S. (2012). Sorptive removal of cobalt, strontium and cesium onto manganese and iron oxide-coated montmorillonite from ground water. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 292, 837-852.
- [162] Noshita, K., Nishi, T., Matsuda, M. (1998). Improved Sorption Ability for Radionuclides by Cementitious Materials. *WM'98. Tucson*, 1880-1886.
- [163] Hietanen, R., Kaemaeraeinen, E., Alaluusua, M. (1984). Sorption of strontium, cesium, nickel, iodine and carbon in concrete. *Voimayhtiöiden Ydinjätetoimikunta*, Helsinki, Finland.
- [164] Kabata-Pendias, A. (1968). The sorption of trace elements by soil-forming minerals. *Rocz. Glebozn.* 19 suppl, 55-72.
- [165] Pathak, P., Choppin, G. (2006). Nickel(II) sorption on hydrous silica: A kinetic and thermodynamic study. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 268, 467-473.
- [166] Pehlivan, E., Cetin, S. (2008). Application of Fly Ash and Activated Carbon in the Removal of Cu^{2+} and Ni^{2+} Ions from Aqueous Solutions. *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* 30, 1153-1165.
- [167] Zachara, J., Cowan, C., Resch, C. (1991). Sorption of divalent metals on calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 1549-1562.

- [168] Vydra, F., Galba, J. (1969). Sorption von Metallkomplexen an Silicagel. V. Sorption von Hydrolysenprodukten des Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} an Silicagel. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 34, 3471-3478.
- [169] Taniguchi, K., Nakajima, M., Yoshida, S., Tarama, K. (1970). The exchange of the surface protons with silica gel with some kinds of metal ions. *Nippon Kagaku Zasshi* 91, 525-529.
- [170] Šljivić-Ivanović, M., Smičiklas, I., Dimović, S., Jović, M., Dojčinović, B. (2015). Study of simultaneous radionuclide sorption by mixture design methodology. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54, 11212-11221.
- [171] Curti, E. (1999). Coprecipitation of radionuclides with calcite: Estimation of partition coefficients based on a review of laboratory investigations and geochemical data. *Appl. Geochem.*, 14 (4), 433-445.
- [172] Lauchnor, E., Schultz, L., Bugni, S., Mitchell, A., Cunningham, A., Gerlach, R. (2013). Bacterially Induced Calcium Carbonate Precipitation and Strontium Coprecipitation in a Porous Media Flow System. *Environ Sci Technol.* 47(3), 1557-1564.
- [173] Smičiklas, I., Jović, M., Šljivić-Ivanović, M., Mrvić, V., Čakmak, D., Dimović, S. (2015). Correlation of Sr^{2+} retention and distribution with properties of different soil types. *Geoderma* 253 - 254, 21-29.
- [174] Lovrić, M. (2008). *Osnovi statistike*. Ekonomski fakultet, Kragujevac, 249-292.
- [175] Hinz, C. (2001). Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma* 99, 3-4, 225-243.
- [176] Apak, R., Atun, G., Guclu, K., Tutem, E. (1996). Sorptive removal of cesium-137 and strontium-90 from water by unconventional sorbents. II. Usage of coal fly ash. *J. Nucl. Sci. Technol.* 33, 396-402.
- [177] Milenković, A., Smičiklas, I., Marković, J., Vukelić, N. (2014). Immobilization of ^{60}Co and ^{90}Sr ions using red mud from aluminum industry. *Nucl. Technol. Radiat.* 29, 79-87.
- [178] Kobya, M., Demirbas, E., Senturka, E., Incea, M. (2005). Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresour. Technol.* 96, 1518-1521.
- [179] Bayat, B. (2002). Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ash: I. The case of nickel(II), copper(II) and zinc(II). *J. Hazard. Mater.* 95, 251-273.
- [180] Zhai, Y., Wei, X., Zeng, G., Zhang, D., Chu, K. (2004). Study of adsorbent derived from sewage sludge for the removal of Cd^{2+} and Ni^{2+} in aqueous solutions. *J. Sep. Purif. Technol.* 38, 191-196.
- [181] Agatzini-Leonardou, S., Oustadakis, P., Tsakiridis, P., Markopoulos, Ch. (2008). Titanium leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmospheric pressure. *J. Hazard. Mater.* 157, 579-586.
- [182] Ferreira Esmi, C., Guevar, C., Dhoury, M., Schrive, L., Barre, Y., Palmeri, J., Deratani, A. (2014). Evaluating the use of activated carbon felts to remove Co^{2+} , Ni^{2+} and Sr^{2+} from wastewater. *J. Environ. Chem. Eng.* 2, 1705-1712.

- [183] Ramos, S., Xavier, A., Teodoro, F., Elias, M., Goncalves, F., Gil, L., Freitas, R., Gurgel, L. (2015). Modeling mono- and multi-component adsorption of cobalt(II), copper(II), and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto a new carboxylated sugarcane bagasse. Part I: batch adsorption study. *Ind. Crops Prod.* 74, 357-371.
- [184] Tabachnick, B., Fidell, L. (2007). *Experimental Designs Using ANOVA*. Thomson/Brooks/Cole, Cengage Learning (EMEA) Ltd, Hampshire, 724.
- [185] Fisher, R. A. (1922). On the interpretation of χ^2 from contingency tables, and the calculation of P". *Journal of the Royal Statistical Society* 85 (1), 87-94.
- [186] Jinzhou, D., Wenming, D., Xiangke, W., Zuyi, T. (1996). Sorption and desorption of radiostrontium on calcareous soil and its solid components. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 203, 31-36.
- [187] Lerouge, C., Gaucher, E., Tournassat, C., Negrel, P., Crouzet, C., Guerrot, C., Gautier, A., Michel, P., Vinsot, A., Buschaert, S. (2010). Strontium distribution and origins in a natural clayey formation (Callovian - Oxfordian, Paris Basin, France): A new sequential extraction procedure. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 2926–2942.
- [188] Hakimi, S. Ahmad, S. (1995). Competitive adsorption of ^{90}Sr on soil sediments, pure clay phases and feldspar minerals. *Appl. Radiat. Isot.*
- [189] Okoro, H., Fatoki, O. (2012). A Review of Sequential Extraction Procedures for Heavy Metals Speciation in Soil and Sediments. *J. Environ. Anal. Toxicol.* 1-9.
- [190] Carroll, S.A., Roberts, S.K., Criscenti, L.J., O'Day, P.A., 2008. Surface complexation model for strontium sorption to amorphous silica and goethite. *Geochem. Trans.* 9, 2.
- [191] Chukhrov, F., Gorshkov, A. (1981). Iron and manganese oxide minerals in soils. Volume 72, Issue 3, 195-200.
- [192] Murray, D., Healy, T., Fuerstenau, D. (1968). The Adsorption of Aqueous Metal on Colloidal Hydrous Manganese Oxide, in: Adsorption From Aqueous Solution. *Advances in Chemistry Series* 79, 74-81.
- [193] Murray, J. (1975). The interaction of metal ions at the manganese dioxide-solution interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39, 505-519.
- [194] Sposito, G. (2008). *The Chemistry of Soils*, 2nd Ed. Oxford University Press, New York, 330.
- [195] Ochs, M., Mallants, D., Wang, L. (2016). *Radionuclide and Metal Sorption on Cement and Concrete, Topics in Safety, Risk, Reliability and Quality*. Springer International Publishing, Cham. Dordrecht, Netherlands.
- [196] Rakshvir, M., Barai, S. (2006). Studies on recycled aggregates-based concrete. *Waste Management & Research* 24(3), 225-233.
- [197] Poon, C., Kou, S., Lam, L. (2002). Use of recycled aggregates in moulded concrete bricks and blocks. *Construction and Building Materials*. Department of Civil and Structural Engineering, Polytechnic University, Hong Kong.
- [198] R. Sri Ravindrarajah (1987). Recycled concrete as fine and coarse aggregates in concrete. *Magazine of Concrete Research*, Vol. 39, No. 141, 214-220.

- [199] Malešev, M., Radonjanin, V., Marinković, S. (2010). Recycled Concrete as Aggregate for Structural Concrete Production. *Sustainability* 2010, 2(5), 1204-1225.
- [200] Wagih, A., El-Karmoty, H., Ebid, M., Okba, S. (2013). Recycled construction and demolition concrete waste as aggregate for structural concrete. *HBRC Journal, Volume 9, Issue 3*, 193-200.
- [201] Kesegić, I., Netinger, I., Bjegović, D. (2008). Recycled clay brick as an aggregate for concrete: overview, *Technical Gazette* 15, 3, 35-40.
- [202] Obinna Onuaguluchi, O., Eren, O. (2012). Recycling of copper tailings as an additive in cement mortars. *Construction and Building Materials, Volume 37*, 723-727.
- [203] Li, Y., Yao, Y., Wang, L. (2009). Recycling of industrial waste and performance of steel slag green concrete. *Journal of Central South University of Technology*, 16, 768-773.
- [204] Sobolev, K., Türker, P., Soboleva, S. Iscioglu, G. (2007). Utilization of waste glass in ECO-cement: Strength properties and microstructural observations. *Waste Management Volume 27, Issue 7*, 971-976.
- [205] International Atomic Energy Agency. (1984). *Treatment of low and intermediate-level liquid radioactive wastes*. Technical reports series No. 236, IAEA, Vienna.
- [206] Saling, J., Fentiman, W. (2001). *Radioactive Waste Management*, Second Edition. Taylor & Francis, New York.
- [207] Chapman, N., Mc Kinley, I. (1987). *The geological disposal of nuclear waste*. John Wiley and Sons Inc., New York.
- [208] Plećaš, I., Dimović, S. (2010). Curing time effect on the fraction of ^{137}Cs from cement-ion exchange resins-bentonite clay composition, *Facta Universitatis*, Vol. 8, No 1, 2010, 39-43.

PRILOZI

Atomska apsorpciona spektroskopija - standardni uslovi za Sr(II) jon

Sr (38)

Standard Atomic Absorption Conditions for Sr

Wavelength	Slit	Relative Noise	Characteristic Concentration	Characteristic Concentration Check	Linear Range
(nm)	(nm)		(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
460.7	0.2/0.4	1.0	0.11	5.0	5.0
407.8	0.2	1.1	2.0	150.0	20.0

1. Recommended Flame: Nitrous oxide-acetylene, reducing (rich, red)
2. Data obtained with a standard nebulizer and flow spoiler. Operation with a High Sensitivity nebulizer will typically provide about a 2 × sensitivity improvement.
3. Data collected with an alkali salt (0.1% or more) added to control ionization.

Standard Flame Emission Conditions for Sr

Wavelength	Slit	Flame
(nm)	(nm)	
460.7	0.2/0.4	Nitrous oxide-acetylene

Stock Standard Solution

STRONTIUM, 1000 mg/L. Dissolve 2.415 g of strontium nitrate, Sr(NO₃)₂, in 100 mL of deionized water and 10 mL of concentrated HCl, and dilute to 1 liter with deionized water.

Other Flames

An air-acetylene flame can also be used to determine strontium; however, chemical interferences may occur. Chemical interferences (occurring in the air-acetylene flame) in the presence of aluminum, phosphorus, silicon, and titanium can be controlled by the addition of 1% or more of lanthanum as chloride to samples and standards. Nitric acid will reduce the absorption of strontium, and if used, samples and standards should contain approximately the same concentration. HCl and H₂SO₄ have a slight effect on strontium. Considerable ionization of strontium occurs in the air-acetylene flame and should be controlled by the addition of an alkali salt (0.1% or more potassium or lanthanum as chloride) to samples and standards. The strontium sensitivity in the air-acetylene flame is 0.17 mg/L for 1% absorption at the 460.7 nm line.

Interferences

Ionization should be controlled by the addition of an alkali salt (0.1% or more potassium as chloride) to samples and standards.

Atomska apsorpciona spektroskopija - standardni uslovi za Co(II) jon

Co (27)

Standard Atomic Absorption Conditions for Co

Wavelength (nm)	Slit (nm)	Relative Noise	Characteristic Concentration (mg/L)	Characteristic Concentration Check (mg/L)	Linear Range (mg/L)
240.7	0.2	1.0	0.12	7.0	3.5
242.5	0.2	0.84	0.15	8.0	2.0
241.2	0.2	0.94	0.22	15.0	3.0
252.1	0.2	0.82	0.28	15.0	7.0
243.6	0.2	0.54	1.0	45.0	---
304.4	0.2	0.93	1.8	80.0	---
352.7	0.2	0.92	3.2	150.0	---
346.6	0.2	0.87	4.1	200.0	---
347.4	0.2	0.76	7.2	300.0	---
301.8	0.2	0.97	12.0	550.0	---

1. Recommended Flame: air-acetylene, oxidizing (lean, blue)
2. Data obtained with a standard nebulizer and flow spoiler. Operation with a High Sensitivity nebulizer or impact bead will typically provide a 2-3 × sensitivity improvement.
3. Characteristic Concentration with a N₂O-C₂H₂ flame at 240.7 nm: 0.71 mg/L

Standard Flame Emission Conditions for Co

Wavelength (nm)	Slit (nm)	Flame
345.4	0.2	Nitrous oxide-acetylene

Stock Standard Solution

COBALT, 1000 mg/L. Dissolve 1.000 g of cobalt metal in a minimum volume of (1+1) HCl. Dilute to 1 liter with 1% (v/v) HCl.

Interferences

An excess of some transition and heavy metals depresses the cobalt signal, so matrix-matching of standards is important.

Atomska apsorpciona spektroskopija - standardni uslovi za Ni(II) jon

Ni (28)

Standard Atomic Absorption Conditions for Ni

Wavelength (nm)	Slit (nm)	Relative Noise	Characteristic Concentration (mg/L)	Characteristic Concentration Check (mg/L)	Linear Range (mg/L)
232.0	0.2	1.0	0.14	7.0	2.0
231.1	0.2	0.95	0.20	10.0	5.0
352.5	0.2	0.47	0.39	20.0	20.0
341.5	0.2	0.55	0.40	20.0	10.0
305.1	0.2	0.41	0.54	25.0	20.0
346.2	0.2	0.43	0.80	40.0	20.0
351.5	0.2	0.92	0.88	50.0	---
303.8	0.2	0.45	1.6	80.0	---
337.0	0.2	0.44	2.4	100.0	---
323.3	0.2	0.37	4.2	200.0	---
294.4	0.2	0.52	7.1	350.0	---
247.7	0.2	0.47	33.0	1500.0	---

1. Recommended Flame: air-acetylene, oxidizing (lean, blue)
2. Data obtained with a standard nebulizer and flow spoiler. Operation with a High Sensitivity nebulizer or impact bead will typically provide a 2-3 × sensitivity improvement.
3. Characteristic Concentration with a $N_2O-C_2H_2$ flame at 232 nm: 1.7 mg/L

Standard Flame Emission Conditions for Ni

Wavelength (nm)	Slit (nm)	Flame
341.5	0.2	Nitrous oxide-acetylene

Stock Standard Solution

NICKEL, 1000 mg/L. Dissolve 1.000 g of nickel metal in a minimum volume of (1+1) HNO_3 . Dilute to 1 liter with 1% (v/v) HNO_3 .

Light Sources

With multielement lamps containing iron, an interference may occur when using the 232.0 nm nickel line if nickel is being determined in an iron matrix. An alternative nickel line (e.g., 352.5 or 341.5 nm) should be used.

Interferences

The presence of high concentrations of iron or chromium may increase the nickel signal. Most interferences can be eliminated by the use of the nitrous oxide-acetylene flame, although the nickel sensitivity will be lower.

Atomska apsorpciona spektroskopija - standardni uslovi za Ca(II) jon

Ca (20)

Standard Atomic Absorption Conditions for Ca

Wavelength (nm)	Slit (nm)	Relative Noise	Characteristic Concentration (mg/L)	Characteristic Concentration Check (mg/L)	Linear Range (mg/L)
422.7	0.7	1.0	0.092	4.0	5.0
239.9	0.7	14.0	13.0	600.0	800.0

1. Recommended Flame: air-acetylene, oxidizing (lean, blue)
2. Data obtained with a standard nebulizer and flow spoiler. Operation with a High Sensitivity nebulizer or impact bead will typically provide a 2-3 × sensitivity improvement.
3. Characteristic Concentration with a N₂O-C₂H₂ flame at 422.7 nm: 0.048 mg/L

Standard Flame Emission Conditions for Ca

Wavelength (nm)	Slit (nm)	Flame
422.7	0.2	Nitrous oxide-acetylene

Stock Standard Solution

CALCIUM, 500 mg/L. To 1.249 g of calcium carbonate, CaCO₃, add 50 mL of deionized water. Dissolve by adding dropwise 10 mL of HCl. Dilute to 1 liter with deionized water.

Flame Adjustment

The absorption of calcium is dependent on the fuel/air ratio and the height of the light beam above the burner. Although maximum sensitivity is obtained with a reducing (fuel-rich) flame, an oxidizing (fuel-lean) flame is recommended for optimum precision.

Other Flames

Calcium determination appears to be free from chemical interferences in the nitrous oxide-acetylene flame. Ionization interferences should be controlled by the addition of alkali salt (0.1% or more K as KCl).

Interferences

Slight ionization occurs in the air-acetylene flame, and can be controlled by the addition of an alkali salt (0.1% or more potassium as chloride) to samples and standards. Calcium sensitivity is reduced in the presence of elements which give rise to stable oxy salts, including Al, Be, P, Si, Ti, V, and Zr. This effect is reduced by the addition of 0.1-1.0% La or Sr.