



**UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA HEMIJU, BIOHEMIJU I
ZAŠTITU ŽIVOTNE SREDINE**



Durda Kerkez

**POTENCIJAL UPOTREBE PIRITNE IZGORETINE U
TRETMANU OTPADNIH VODA I MOGUĆNOST NJENE
DALJE SANACIJE PRIMENOM IMOBILIZACIONIH
AGENASA**

-doktorska disertacija-

Novi Sad, 2014. godina



*Nevolje na prstima stignu.
Godine postanu sivlje.
Odjednom svet, dok hodaš
sve više ti je uzan
i osmeh sve tiši
i tiši
i nekako iskrivljen.*

*Zato živi, al sasvim!
I ja sam živeo tako.
Za pola veka samo
stoleća sam obišao.
Priznajem: pomalo luckast.
Ponekad naopak.
Al nikad nisam stajao.
Večno sam išao.*

Dragoj Mileni

Disertacija koja je pred Vama je rezultat istraživanja sprovedenih na Katedri za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine, Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Novom Sadu.

Zahvalnost pre svega želim da uputim svom mentoru prof. dr Mileni Bečelić-Tomin na nesebičnoj pomoći i podršci tokom izrade ove disertacije.

Srdačno se zahvaljujem svojim kolegama, članovima komisije i svima onima koji su na bilo koji način doprineli stvaranju ovog rada.

Posebnu zahvalnost dugujem svojoj porodici i prijateljima koji su uvek bili uz mene, čineći izradu ovog rada lakšom i lepšom.

Đurđa Kerkez

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPŠTI DEO	3
2.1. PIRIT I PIRITNA IZGORETINA	3
2.2. UTICAJ OTPADNIH VODA TEKSTILNE INDUSTRIJE NA ŽIVOTNU SREDINU	5
2.1.1. Klasifikacija boja	6
2.3. UNAPREĐENI PROCESI OKSIDACIJE	9
2.3.1. Fenton proces	10
2.3.2. Opšte odlike efikasnog Fenton katalizatora	13
2.3.3. Performanse homogenog naspram performansi heterogenog Fenton procesa	14
2.4. TEHNIKA SOLIDIFIKACIJE I STABILIZACIJE	18
2.4.1. Efekti procesa solidifikacije/stabilizacije na kontaminirani sediment	19
2.4.1.1. <i>Fizičke promene</i>	19
2.4.1.2. <i>Hemijske promene</i>	19
2.4.2. Primena imobilizacionih agenasa	20
2.4.2.1. Primarni stabilizirajući agensi	20
<i>Imobilizacija metala uz dodatak cementa</i>	20
<i>Imobilizacija metala pomoću kalcijum-oksida</i>	24
2.4.2.2. Sekundarni stabilizirajući agensi	25
<i>Imobilizacija metala uz dodatak pozolaničkih supstanci (pozolana)</i>	26
<i>Alumo-silikani agensi</i>	26
<i>Organski S/S agensi</i>	28
<i>Imobilizacija metala uz dodatak zeolita</i>	29
2.4.3. Efekti procesa imobilizacije na neorganske kontaminante	29
2.4.3.1. Reakcije između neorganskih kontaminanata i imobilizacionih agenasa	30
2.4.4. Faktori koji utiču na izluživanje iz S/S otpada	33
2.4.4.1. Hemijski faktori	33
2.4.4.2. Fizički faktori	36
2.4.4.3. Izdržljivost (trajnost) S/S smeša	38
2.4.5. Laboratorijski testovi izluživanja	39
2.4.5.1. Parametri koji kontrolišu izluživanje u laboratorijskim uslovima	39

2.4.5.2. Metode evaluacije solidifikovanog otpada	41
2.4.6. KLASIFIKACIJA TEST METODA	44
2.4.6.1. Testovi ekstrakcije	44
<i>Testovi sa jednom (eng. Single) ekstrakcijom</i>	45
<i>Paralelne ekstrakcije</i>	48
<i>Sekvencijalne ekstrakcije</i>	49
<i>„Build – up“ ekstrakcije</i>	49
2.4.6.2. Dinamički testovi	50
<i>„Flow-around“ test</i>	50
<i>Tank testovi</i>	51
<i>"Flow-through" test</i>	53
<i>Soxhlet testovi</i>	53
3. EKSPERIMENTALNI DEO	55
3.1. PLAN ISTRAŽIVANJA	55
3.2. MATERIJALI I PROCEDURE ISPITIVANJA PRVE FAZE EKSPERIMENTA	57
3.2.2. Analitičke metode i procedure ispitivanja prve faze eksperimenta	58
3.2.2.1. Optimizacija operativnih uslova obezbojavanja ispitivanih efluenata	58
3.2.2.2. Karakterizacija tretiranog efluenta	59
3.3. MATERIJALI I PROCEDURE ISPITIVANJA DRUGE FAZE EKSPERIMENTA	60
3.3.1. Materijali druge faze eksperimenta	60
3.3.2. Analitičke metode i procedure ispitivanja druge faze eksperimenta	60
3.3.2.1. <i>Karakterizacija mulja i imobilizacionih agenasa</i>	60
3.3.2.2. <i>Priprema S/S smeša i testovi izluživanja</i>	61
3.3.2.3. <i>Mikro-strukturalna karakterizacija dobijenih S/S smeša i određivanje pritisne čvrstoće solidifikata</i>	64
4. REZULTATI I DISKUSIJA	65
4.1. OPTIMIZACIJA OPERATIVNIH USLOVA FENTON PROCESA I KARAKTERIZACIJA NASTALIH EFLUENATA	65
4.1.1 Optimizacija operativnih uslova Fenton procesa za ispitivane sintetičke rastvore boja i realan efluent	65
<i>Efekat koncentracije piritne izgoretine</i>	65
<i>Efekat koncentracije vodonik-peroksida</i>	66
<i>Efekat pH vrednosti sredine</i>	67

<i>Efekat početne koncentracije ispitivanih boja</i>	68
<i>Efekat vremena mešanja</i>	69
<i>Kinetika reakcija obezbojavanja</i>	70
4.1.2. Karakterizacija dobijenih efluenata nakon heterogenog Fenton tretmana	72
<i>Koncentracija metala</i>	72
<i>Stepen mineralizacije tretiranih efluenata</i>	73
<i>Identifikacija prirode degradacionih produkata u tretiranim efluentima</i>	74
<i>Respirometrijska merenja</i>	76
4.2. KARAKTERIZACIJA NASTALOG MULJA I TRETMAN SOLIDIFIKACIJOM I STABILIZACIJOM	78
4.2.1. Karakterizacija sirovog uzorka mulja	78
4.2.2. Procena dostupnosti metala u početnom uzorku mulja i mulju nakon tretmana solidifikacije i stabilizacije primenom sekvencijalne ekstrakcije	77
4.2.2.1. <i>Početni uzorak mulja</i>	80
4.2.2.2. <i>Mulj nakon solidifikacije i stabilizacije</i>	82
<i>Smeše mulja, kreča i glina</i>	82
<i>Smeše mulja, kreča i zeolita</i>	83
<i>Smeše mulja, letećeg pepela i glina</i>	84
<i>Smeše mulja, letećeg pepela i zeolita</i>	85
<i>Smeše mulja, letećeg pepela i kreča</i>	86
<i>Smeše mulja, cementa i kreča</i>	86
<i>Smeše mulja, cementa letećeg pepela i kreča</i>	87
4.2.3. Procena dostupnosti metala nakon tretmana mulja solidifikacijom i stabilizacijom primenom ANS 16.1 testa	88
4.2.3.1. <i>Tretman mulja glinama i krečom</i>	90
4.2.3.2. <i>Tretman mulja zeolitom i krečom</i>	95
4.2.3.3. <i>Tretman mulja glinama i letećim pepelom</i>	99
4.2.3.4. <i>Tretman mulja zeolitom i letećim pepelom</i>	104
4.2.3.5. <i>Tretman mulja letećim pepelom i krečom</i>	108
4.2.3.6. <i>Tretman mulja cementom i krečom</i>	112
4.2.3.7. <i>Tretman mulja cementom, letećim pepelom i krečom i krečom</i>	116
4.2.4. Procena dostupnosti metala nakon tretmana mulja solidifikacijom i stabilizacijom primenom testova izluživanja sa jednom ekstrakcijom	122

4.2.4.1. <i>TCLP test</i>	122
4.2.4.2. <i>DIN 3841-4 S4 test</i>	123
4.2.4.3. <i>WET test</i>	125
4.2.4.4. <i>SPLP test</i>	126
4.2.5. Mikro-strukturalna analiza odabranih S/S smeša	129
<i>XRD analiza</i>	129
<i>SEM analiza</i>	130
4.2.6. Analiza pritisne čvrstoće S/S smeša mulja sa imobilizacionim agensima	132
5. ZAKLJUČAK	133
6. LITERATURA	141

1. UVOD

Opasan industrijski otpad je neizbežan izvor zagađenja životne sredine. Ocedne vode koje potiču sa neuređenih deponija imesta neadekvatnog odlaganja ove vrste otpada mogu da zagade izvore pijaćih voda i da utiču na zdravlje ljudi.

Loš sistem upravljanja otpadom prethodnih decenija predstavlja jedan od najvažnijih problema u zaštiti životne sredine u Srbiji. Industrijski razvoj nije praćen adekvatnom politikom zaštite životne sredine. Kao posledica toga, značajna količina industrijskog otpada proizvedenog u prethodnim decenijama se privremeno odlagala u ukruhu fabrika, najčešće na neadekvatan način. Industrijski otpad je takođe odlagan na ilegalne deponije, pri čemu je deponovanje vršeno na lokacijama koje prethodno nisu adekvatno pripremljene za tu svrhu. Trenutno, situacija je skoro nepromenjena.

Procenjeno je da se 3,88 miliona tona industrijskog otpada godišnje proizvede u Republici Srbiji, 55,53% ovog industrijskog otpada je klasifikovan kao opasan. Dodatan problem predstavlja odsustvo lokacija za odlaganje opasnog otpada. Takođe ne postoje ovlašćena postrojenja ili operateri registrovani od strane nadležnog organa, gde bi se vršio termalni, fizički i hemijski tretman opasnog otpada. Izvoz opasnog otpada u cilju tretmana ili odlaganja u druge zemlje je često jedino legalno primenjivo rešenje, ali ono istovremeno dosta skupo za industriju u kojoj je otpad nastao. Jedan od kratkoročnih ciljeva upravljanja otpadom u Srbiji je i uspostavljanje sistema upravljanja opasnim otpadom u smislu izgradnje centralizovanih regionalnih skladišta opasnog otpada, kao i početak izgradnje postrojenja za fizičko - hemijski tretman ove vrste otpada. Stoga je izuzetno važno otpočeti projektovanje održivih rešenja za tretman opasnog otpada.

Jedan od potencijalnih problema opasnog otpada u Srbiji predstavlja piritna izgoretina. Oko 500 000 tona piritne izgoretine je odloženo na više lokacija bez ikakvih mera zaštite. Prema dosadašnjim istraživanjima piritna izgoretina je uglavnom sastavljena od oksida gvožđa u formi hematita i magnetita, i takođe sadrži i nečistoće u vidu toksičnih/opasnih metala kao što su (Cu, Zn, Pb, Au, Ag itd.) i arsena zbog čega može imati karakteristike opasnog otpada, što ograničava njenu upotrebu u industriji čelika. Osim toga, piritna izgoretina se odlikuje finim česticama (75 μ m) što često može dovest do rasipanja i raspršivanja u okolini mesta odlaganja. Zbog sve strožijih ograničenja vezanih za zaštitu životne sredine, skupih tretmana i ograničenja u pronalaženju odgovarajućih lokacija za deponovanje ovog otpada, potraga za ekonomičnijim rešenjem i tretmanom je postala veoma važna u poslednjih nekoliko godina.

Mnoge metode za preradu piritne izgoretine su ispitivane ali samo par je pronašlo industrijsku primenu.

Upravo visok sadržaj oksida gvožđa ove vrste otpada predstavlja osnovu za istraživanja u ovoj disertaciji u pogledu mogućnosti njegovog korišćenja kao izvora katalitičkog gvožđa u modifikovanim, heterogenim Fenton procesima i njegovim mogućim kombinacijama sa ostalim procesima pri tretmanu otpadnih voda. Ukoliko se kao izvor gvožđa i katalitička podrška u heterogenom Fenton procesu koriste otpadni materijali, to sa jedne strane može redukovati troškove primene ovih procesa, a sa druge strane omogućiti upotrebu otpada u svrhu tretmana otpadnih voda.

Predmet izučavanja ove disertacije bio je ispitivanje mogućnosti korišćenja piritne izgoretine u tretmanu otpadnih voda tekstilne industrije kao i dalji tretman mulja nastalog nakon ovog procesa. Naime, nakon iskorišćenja ovog otpada u Fenton procesima, iskorišćena piritna izgoretina u najvećem procentu čini mulj koji zaostaje nakon tretmana. Kako se piritna ruda još u

procesu proizvodnje sumporne kiseline koristi neprečišćena, zaostalije mulj koji je potencijalno toksičan i ne može se direktno odlagati bez prethodnog tretmana. Tehnika stabilizacije i solidifikacije (S/S) je korišćena decenijama kao finalni korak tretmana pre odlaganja industrijskog i opasnog otpada. Takođe, široko je korišćena za tretman otpada koji je pretežno neorganskog karaktera, pre njegovog finalnog odlaganja, a takođe je pogodna za tokove otpada koji sadrže metale.

Obično, proces stabilizacije uključuje neki vid fizičke solidifikacije. Tokom S/S tretmana, toksični konstituenti koji potiču iz otpada, su hemijski i fizički fiksirani. Na ovaj način njihova mobilnost je značajno smanjena, tako da je njihov uticaj na životnu sredinu sveden na minimum, a obezbeđena je i usklađenost sa postojećim regulatornim standardima. Stabilizovan otpad, ukoliko je u skladu sa datim propisima, može biti prihvatljiv za odlaganje, a može biti razmotrena i njegova "kontrolisana" upotreba (upotreba kao osnova za puteve, rehabilitacija kamenoloma, zatvaranje laguna i sl.).

U ovom radu, u S/S tretmanu, pored komercijalnih, ispitano je i korišćenje široko dostupnih vezivnih materijala. To su pre svega gline i prirodni zeoliti koji zahvaljujući visokom kapacitetu katjonske izmene i velikoj specifičnoj površini, ali i prednosti što dostupni u prirodi, čine S/S tretman jednom od najjeftinijih tehnologija pri tretmanu otpada. Takođe u radu je korišćen leteći pepeo koji i sam predstavlja vid industrijskog otpada. Njegova upotreba predstavlja potencijalno ekonomski isplativu tehnologiju, jer se svega 30% letećeg pepela u svetu iskorištava, i pritom ima vrlo malo podataka o njegovom korišćenju pri tretmanu opasnog otpada.

Istraživanja u ovoj disertaciji vršena su u dve faze.

- Prva faza imala je za cilj optimizaciju operativnih uslova Fenton tretmana pri kojima se postiže najviši stepen obezbojavanja i mineralizacije ispitivanih efluenata. Takođe ispitivanje je uključilo i karakterizaciju nastalih efluenata kako bi se procenila efikasnost primenjenog, i mogućnost daljeg tretmana.
- Druga faza uključivala je karakterizaciju nastalog mulja nakon tretmana obojenih efluenata i njegov tretman solidifikacijom i stabilizacijom. Vršeno je određivanje efikasnosti primenjenih imobilizacionih agenasa u S/S tretmanu i dominantnog mehanizma izluživanja metala koji opisuju njihov transport iz dobijenih solidifikata. Primenjeni su i modifikovani testovi izluživanja sa ciljem što bolje simulacije realnih uslova. U modifikovanim testovima izluživanja korišćen je rastvor sa pH 3,25 da bi se simulirali uslovi koji oponašaju kisele kiše, odnosno uslove u realnom sistemu. Takođe je korišćen i rastvor huminskih materija sa ciljem simulacije uslova velikog organskog opterećenja do kojeg bi moglo doći u slučaju akcidentnih situacija (na primer poplava) i generalno uslova koji se stvaraju u prirodi pri raspadanju organskog materijala (lišće, trava, itd.). Rezultati dobijeni simulacijom ovih uslova će dalje omogućiti modelovanje ponašanja metala u smislu dugoročnog "izluživanja" iz tretiranog otpada kao i procenu najefikasnijih agenasa za imobilizaciju različitih metala u ovom tipu otpada. Takođe primenjeni su testovi izluživanja sa jednom ekstrakcijom kako bi se osiguralo slaganje rezultata sa maksimalno dozvoljenim koncentracijama aktuelnih pravilnika.

2. OPŠTI DEO

2.1. PIRIT I PIRITNA IZGORETINA

Intenzivna dugogodišnja eksploatacija mineralnih sirovina u rudarskim basenima u Republici Srbiji, pored iscrpljivanja neobnovljivih prirodnih resursa i zagađenja vode i vazduha dovela je do značajnog razaranja i degradacije zemljišta i generisanja ogromnih količina čvrstog otpada. Mineralni resursi spadaju u grupu neobnovljivih resursa. To su iscrpljivi resursi i zbog čega je potrebno njihovo racionalno korišćenje tj. štednja, koja se u današnje vreme ostvaruje: reciklažom, supstitucijom i uvozom.

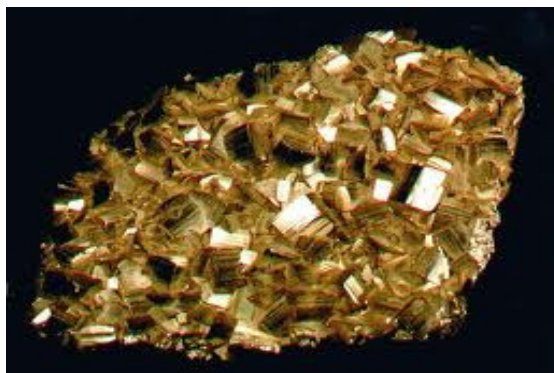
Korišćenje mineralnih resursa izaziva veliko zagađenje životne sredine i praćeno je sledećim pojavama:

- velika degradacija zemljišta;
- veliko zagađenje vazduha;
- veliko zagađenje površinskih i podzemnih voda;
- velika količina čvrstog i tečnog otpada i
- velika količina otpadnih voda.

Pirit (FeS_2) je najrasprostranjeniji mineral i može se pronaći u širokom spektru geoloških formacija (u sedimentnim naslagama, metamorfnim stenama itd). FeS_2 je svetlo žute boje i u nekim svojim oblicima podseća na zlato (slika 1). Međutim, nije teško razlikovati ova dva minerala, pirit sadrži sumpor i rastvara se u azotnoj kiselini dok zlato ne sadrži sumpor i ne rastvara se u jednostavnim kiselinama. Pirit može da sadrži dovoljne količine zlata (i drugih plemenitih metala) koje omogućavaju njegovu eksploataciju kao rude zlata. Česte nečistoće koje ulaze u sastav pirita su: Ni, Co, As, Cu, Zn, Ag, Au, Ti, Se i V. Saznanja do kojih se došlo brojnim istraživanjima na piritu pokazuju da njegovoj sveobuhvatnoj valorizaciji pripada budućnost, imajući u vidu ogromne rudne rezerve ovog minerala i mogućnost primene u različitim oblastima nauke i tehnike. Osnovna namena pirita dugo godina je bila u proizvodnji sumporne kiseline. Ipak najveću pažnju danas privlači dobijanje zlata, srebra i drugih plemenitih i retkih metala, bilo kao direktnih ili sporednih proizvoda.

Fundamentalna i primenjena istraživanja u poslednjih petnaestak godina omogućila su da pirit danas može da se koristi:

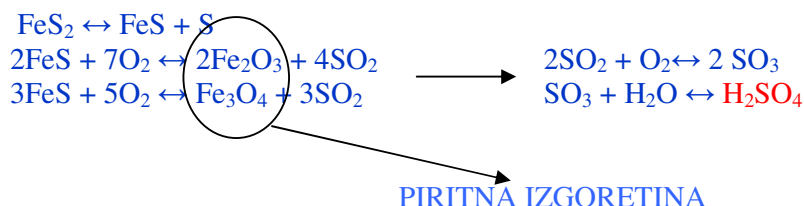
- za dobijanje čistog vodonika elektrolizom piritnih suspenzija;
- kao katodni aktivni materijal u litijumskim baterijama;
- kao fotoaktivni materijal u fotohemijskim ćelijama;
- kao elektrokatalizator za redukciju kiseonika;
- kao „nosač“ za adsorpciju nekih toksičnih metala iz otpadnih voda i
- kao senzor u analitičkoj hemiji odnosno kao višenamenska indikatorska elektroda pri potenciometrijskim titracijama (*Dimitrijević i Antonijević 2002*).



Slika 1. Pirit

U svetu se godišnje proizvodi velika količina sumporne kiseline (približno oko 165 miliona tona), a kao glavni izvor koristi se pirit. Pirit, koji sadrži 53,33 % sulfida, predstavlja najvažniji izvor sumpora koji se koristi u proizvodnji H_2SO_4 . Proizvodnja se sastoji iz prženja koncentrata pirita pri čemu nastaje SO_2 koji se katalitički oksiduje u SO_3 pre konačne konverzije u H_2SO_4 . Prilikom procesa prženja nastaju velike količine čvrstog otpada koji se naziva piritna izgoretina (eng. PyCs or PC-pyrite cinders) (Alp i Deveci, 2009).

Teoretski oko 67 % pirita se prevodi u piritnu izgoretinu, koja se uglavnom sastoji od Fe_2O_3 , prilikom proizvodnje sumporne kiseline (slika 2).



Slika 2. Dobijanje i sastav piritne izgoretine

Piritna izgoretina se najčešće nalazi u obliku prašine koja se sastoji iz finih čestica veličine $-75 \mu m$ zbog čega može izazvati razne probleme u okolini lokalizovane deponije. Ruda pirita obično sadrži širok spektar elemenata u tragovima, kao što su Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Tl i Zn (Spears et al., 1994), od kojih su neki veoma toksični (npr. Cd, Pb, Tl). U toku prženja rude pirita, dešava se serija fizičko-hemijskih transformacija (Srinivasachar et al., 1990; Hu et al., 2006), što za rezultat ima potencijalnu disperziju ovih mikroelemenata iz otpada od prženja u životnu sredinu (Lin et al., 1996). Nekoliko studija su pokazale da se mikroelementi mogu lako ispustiti u okolno zemljište, vodu i sediment prženjem pirita, što predstavlja potencijalnu opasnost za životnu sredinu (Benvenuti et al., 1997; Chopin et al., 2007; Garcia et al., 2004; Thiry et al., 2002; Yang et al., 2005).

Piritna izgoretina može da se tretira pri čemu metali mogu da uklone/povrate samo ukoliko ih ima u dovoljnoj količini tako da tretman bude ekonomičan. Zbog sve strožijih ograničenja vezanih za zaštitu životne sredine, skupih tretmana i ograničenja u pronalaženju odgovarajućih lokacija za deponovanje ovog otpada, potraga za ekonomičnijim rešenjem i tretmanom je postala veoma važna u poslednjih nekoliko godina. Mnoge metode za prerađivanje piritne izgoretine su ispitivane ali samo par je pronašlo industrijsku primenu. Uticaj piritne

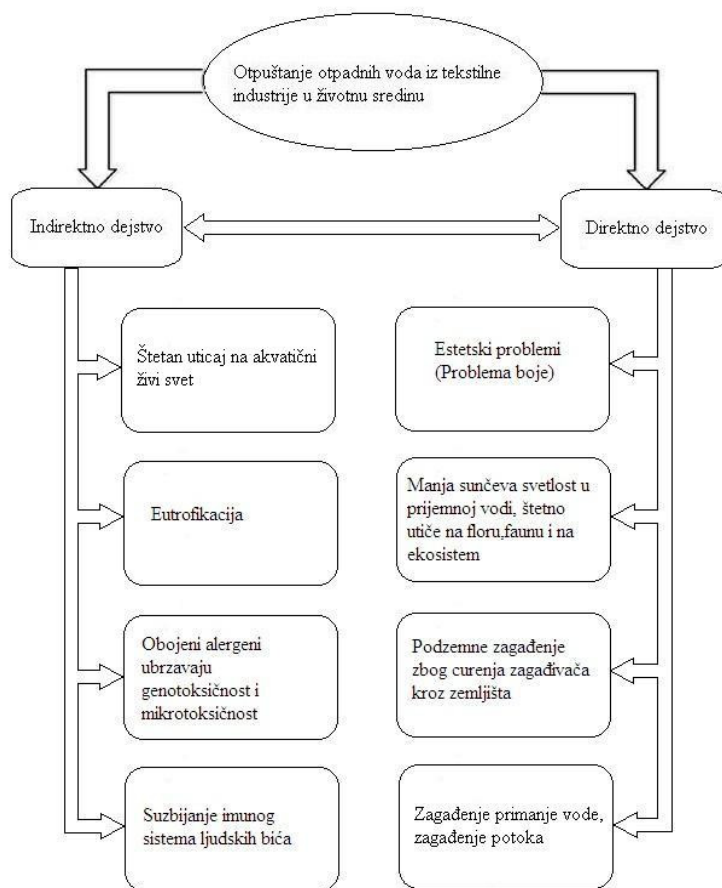
izgoretine na životnu sredinu zavisi isključivo od njenog sastava i svojstava (*Alp i Deveci, 2009*).

2.2. UTICAJ OTPADNIH VODA TEKSTILNE INDUSTRIJE NA ŽIVOTNU SREDINU

Tekstilna industrija troši velike količine vode, i uključuje dodatak veoma velikog opsega boja i hemikalija, čime hemijski sastav efluenta tekstilne industrije postaje pravi izazov sa aspekta životne sredine. Tekstilna industrija ima veliki uticaj na životnu sredinu počevši od velike potrošnje vode (80-100 m³/toni tekstila), zatim ispuštanja otpadne vode (115-175kg COD/toni gotovog proizvoda), veliki spektar upotrebljenih organskih hemikalija, mala biodegradabilnost (*Savin i Butnaru, 2008*). Tipične karakteristike otpadne vode tekstilne industrije uključuju sledeće: HPK opseg od 150-12000 mg/l, suspendovane materije 2900-3100 mg/l, Kjeldalov azot od 70-80 mg/l, I BPK od 80-6000 mg/l što vodi BPK/HPK odnosu od oko 0,25, ukazujući na visok sadržaj nebiodegradabilne organske materije (*Oller et al., 2011*). Takođe, dodatne problem predstavljaju toplota, kiselost, baznosti i prisustvo drugih organskih zagađivača u ovim efluentima (*Arumai i Jaya, 2008*). Komponente zagađivača uključeni u različitim fazama mokrom preradom pamuka su prikazani na slici 2.

Zbog kompleksnosti različitih procesa u različitim fazama, otpadne vode iz tekstilne industrije obično sadrže složenu mešavinu hemikalija. Osim toga, poznat je i veliki broj rizika koje predstavljaju razne hemikalije korišćene u različitim fazama prerade tekstila (*Lee et al., 2006; Jadhav et al., 2007; Shi et al., 2007; Anouzla et al., 2009*). Ove hemikalije su uz boje veoma štetne po životnu sredinu, ako su otpadne vode ispuštene bez odgovarajućeg tretmana. Direktni i indirektni štetne efekti otpadnih voda su sažeti na slici 3.

Zaostala boja je važan faktor kada se radi o bezbednosti otpadne vode pre njenog ispuštanja u vodene tokove. Osim estetskog problema, najveća briga u pogledu boja je njihova adsorpcija i refleksija sunčeve svetlosti i samim tim ometanje fotosinteze vodenih biljaka što utiče na značajan porast bakterija do nivoa nedovoljne biološke degradacije nečistoća u vodi, što rezultuje remećenjem ekološke ravnoteže. Boje mogu prouzrokovati probleme na više načina: mogu imati akutne i/ili hronične efekte na izloženim organizmima u zavisnosti od vremena izloženosti kao i koncentracije boje. Osim toga, boje se odlikuju dovoljnom stabilnošću na svetlost i prema oksidacionim agensima. Dakle, prisustvo boje u vodenom toku će znatno smanjiti kvalitet samog vodenog toka i tako učiniti vodu beskorisnom za bilo kakvu upotrebu. Puštanje otpadnih voda iz tekstilne industrije u životnu sredinu dovodi do estetskih problema, pošto meštani ne mogu da tolerišu promenjenu boju voda, kao što su jezera i reke, izazvanu odlaganjem industrijskih otpadnih voda (*Georgiou et al., 2003; Merzouk et al., 2010*). Ovi zagađivači utiču i na sisteme podzemnih voda, pošto prodiru kroz zemlju (*Namasivayam i Sumithra, 2005; Khaled et al., 2009*).



Slika 3. Šematski prikaz direktnih i indirektnih štetnih efekata otpadnih voda na životnu sredinu

Osim toga, dokazano je da su neke boje i supstance koje nastaju prilikom njihovog razlaganja toksične za vodeni život (vodene biljke, mikroorganizme, ribe i sisare) (Georgiou et al., 2002; Kim et al., 2004; Ustun et al., 2007). Štaviše, u velikom broju istraživanja je zaključeno da ovakvi alergeni mogu da podlegnu hemijskoj i biološkoj asimilaciji, izazovu eutrofikaciju, troše rastvoreni kiseonik, spreče punjenje vodenih tokova kiseonikom i imaju tendenciju da odvajaju jone metala, povećavajući tako genotoksičnost i mikrotoksičnost (Walsh et al., 1980; Foo i Hameed, 2010).

2.2.1. Klasifikacija boja

U tekstilnoj industriji se koristi širok spektar različitih tipova boja. Boje i pigmenti predstavljaju važne industrijske hemikalije. Prvu komercijalno uspešnu sintetičku boju na svetu, zvanu moven (mauveine), otkrio je slučajno Vilijam Henri Perkin 1856. godine (Rai i et al., 2005; Saratele et al., 2011). Do kraja 19. veka razvijeno je preko deset hiljada sintetičkih boja koje su se koristile u proizvodne svrhe (Saratele et al., 2011), a prema procenama iz 1977. godine, širom sveta je proizvedeno oko 800.000 tona priznatih boja (Combes i Haveland - Smith, 1982). Ekspanzija tekstilne industrije širom sveta dovela je do povećane upotrebe ovakvih sintetičkih boja, što je rezultiralo u povećanju zagađenja okoline zbog kontaminacije otpadnih voda ovim bojama (Pandey et al., 2007; Saratele et al., 2011).

Naime potrebne su veoma male količine boje u vodi (manje od 1 ppm za neke boje) da izazovu veoma vidljivu promenu u boji (*Banat et al., 1996*), i obojene otpadne vode ne samo da utiču na estetske i transparentne aspekte vode, ali takođe uključuje mogući ekološki problem o toksičnim, kancerogenim i mutagenim efektima (*Spadaro et al., 1992; Lu et al., 2010; Modi et al., 2010*).

Smatra se da se danas širom sveta godišnje proizvede oko 10^9 kg boja. Boje pokazuju značajnu strukturalnu različitost (*Hunger, 1994*) i mogu klasifikovati na više načina. Jedan od njih je klasifikacija na osnovu kompleksnosti njihovih struktura, pri čemu postoje tri grupe: katjonske, nejonske i anjonske. Anjonske boje su direktne, kisele i reaktivne (*Mishra i Tripathy, 1993*). Zatim, mogu biti klasifikovane i po stepenu rastvorljivosti: rastvorljive boje koje sadrže kiselinu, zatim rastvorljive boje koje sadrže komplekse metala, nerastopive boje koje sadrže azotna, sumporna i disperzna jedinjenja.

Druga klasifikacija je zasnovana na primeni boje (*Gupta i Suhas, 2009*). Kod ove klasifikacija koristi se tzv. bojani indeks (eng. Colour Index – C.I.). C.I. sadrži naziv klase, nijanse i broj boja. Petocifreni C.I. broj, uglavnom proizvođač dodeljuje bojama kada je poznata hemijska struktura boje. Treba još napomenuti da iako boja ima C.I. broj, hemijska čistoća i precizan hemijski sastav mogu da variraju, međutim, tad dobijaju malo drugačije imena (npr. Acid Blue 92 ima C.I. number 13390, a poznat i po imenu Acid Blue A, Acid Fast Blue R i drugo) (*Sabnis, 2008*).

Postoji i klasifikacija po upotrebi boje, gde se prioritet stavlja na osobine različitih boja (*Hunger, 1994; Christie, 2007*). Po ovoj podeli postoji osam podgrupa, koji su sledeći:

1. kisele boje,
2. katjonske (bazne) boje,
3. disperzne boje,
4. direktne boje,
5. reaktivne boje,
6. rastvorljive boje,
7. sumporne boje i
8. vodonepropusne boje (*Gupta i Suhas, 2009*).

Najveći problem u životnoj sredini predstavljaju jarko obojene, vodorastvorljive, reaktivne i kisele boje, kao i one boje koje imaju tendenciju da prođu kroz konvencionalne tretmane neprimetno (*Willmott i sar., 1998*). Utvrđeno je, da komunalni aerobni tretman otpadnih voda, u zavisnosti od biološke aktivnosti, nije sposoban da ukloni anjonske boje (*Moran i sar., 1997*).

Dve najrasprostranjenije grupe boja u tekstilnoj industriji su azo i antrihinoanske boje (*Križanec i Marsal, 2006; Forss, 2011*).

Azo boje su se nekada koristile za bojenje tekstila, pogotovo pamuka. Međutim, veoma su toksične pa njihova upotreba opada upravo zbog njihove toksičnosti i danas su sve manje u upotrebi. Azo boje su podložne bioakumulaciji a zbog alergijskih, kancerogenih, teratogenih i mutagenih svojsta pretnja su živom svetu koji sa njima dođe u dodir. Fizičko-hemijske metode za njihovo uklanjanje se često oganičavaju zbog njihove cene, potrebe za odlaganjem štetnog mulja ili nastanka toksičnih jedinjenja usled razgradnje. Biološki postupci su sa druge strane ekonomičniji i više se koriste u obezbojavanju otpadnih vode koje sadrže azo boje (*Zollinger, 2003*). Azo boje su sintetske organske boje koje u svojoj strukturi sadrže azo grupu (-N=N-). Na jednom kraju azo grupe nalazi se aromatični ili heteroaromatični ostatak, a na drugom karbociklični, heterociklični ili alifatični ostatak. Azo boje su najveća i najznačajnija klasa organskih boja. Azo jedinjenja se mogu podeliti prema broju azo grupa na monoazo, diazo, triazo, poliazo a dalja podela je na osnovu rastvorljivosti

ili strukturi. Široka upotreba azo boja je uzrokovana jednostavnošću njihove primene i to za bojenje pamuka, papira, svile, kože, vune. Koriste se u završnim lakovima, grafičkim bojama, u farmaceutskoj, prehrambenoj i industriji kozmetičkih preparata i sredstava. Koriste se još i u izradi fotografija u boji (*Mijin i Radojković-Veličković, 2001*). Za azo boje je značajno to što pokrivaju ceo spektar. Arilazo piridonske boje su dobile na značaju poslednjih nekoliko decenija, zbog njihovog ekstinkcionog koeficijenta i dobre postojanosti na mokre obrade. Uglavnom se koriste kao disperzne boje. Disperzne boje su postale glavne boje zbog toga što su poliestarska i poliamidna vlakna postala glavna sintetska vlakna (*Zollinger, 1987*).

Antrahinonske boje predstavljaju drugu po veličini klasu tekstilnih boja i intenzivno se koriste u tekstilnoj industriji. Veliki deo ovih boja koriste se u procesu bojenja. Reaktivne boje nije lako ukloniti tipičnim procesima za tretman otpadnih voda, a visoka koncentracija je tipična za proces bojenja i dodatno otežava procese tretmana. Ispitivanje transformacije reaktivnih antrahinonskih boja i njihova dekolORIZACIJA je veoma ograničena. Antrahinonske redukcione boje su sintetisane iz antracena, a prvi predstavnik bio je indantren plavo. Antrahinonske boje su svrstane u nekoliko podgrupa. Acilamino-antrahinonske boje, dobijaju se reakcijom antrahinona sa benzoilhloridom ili njegovim derivatima. Akridonske antrahinonske boje (npr. indantren ljubičasta RN i indantren ljubičasta RRN), benzantronske boje (npr. indantren tamnoplavo B0), antantronske boje (npr. indantren brilijant narandžasta GK i indantren brilijant narandžasta RK) koje sadrže derivate antantrona. Antrimidi obuhvataju boje kod kojih su antrahinonska jezgra (dva ili više) vezana preko imino grupa, po tipu veze antrahinon–NH–antrahinon. Karbazolne boje u svom molekulu sadrže karbazolni prsten. Grupi antrahinonskih boja pripadaju i kondenzacioni proizvodi aminoantrahinona i cijanur–hlorida (na primer, cibanon narandžasta 6R), (*Zollinger, 1987*).

Sa aspekta zaštite životne sredine, uslovi za ispuštanje otpadnih voda su sve strožiji, a takođe se traga za što jeftinijim postupkom za njihovu obradu. Upravo zato, istraživanje u oblasti tretmana tekstilnih otpadnih voda se danas kreću ka sve većoj primeni prirodnih materijala–zeolita, pre svega zbog njihove efikasnosti, ali i zbog njihove niske cene. Sastav ovih otpadnih voda zavisi od vrste korišćenih boja i pomoćnih sredstava koja se dodaju kupkama za bojenje (*Engina et al., 2008*).

Sve ove materije doprinose organskom zagađenju otpadnih voda, i njihova osnovna karakteristika je slaba hemijska i biološka oksidacija, a time i obezbojavanje. Obojenost je utoliko veća ukoliko je iscrpljenost kupke za bojenje slabija. Inače, to su obično bistre vode sa mirisom na hemikalije, ostacima vlakana koja plivaju. Suspendovanih materija ima malo i uglavnom su organske prirode (ostaci vlakana). Otpadne vode od bojenja tekstilnih vlakana ovakvog kvaliteta predstavljaju veliku opasnost za životnu sredinu, pa je njihovo prečišćavanje imperativ za nauku, a time i za društvo u celini (*Cibulić et al., 1986; Cibulić, 1994*). Legislativa postaje sve strožija u većini razvijenih zemalja u pogledu uklanjanja boje iz industrijskih otpadnih voda. Zaštita životne sredine u Evropi promovise prevenciju problema prenosa zagađenja iz jednog dela životne sredine u drugu. To znači da je većina tekstilnih industrija razvila, na licu mesta ili u postrojenjima, objekte za tretman svojih otpadnih voda pre ispuštanja u recipient. Konvencionalni procesi, kao što su koagulacija, flokulacija, membranska separacija, aktivni ugalj i biološke metode koje se koriste za obezbojavanje efluenta, koji sadrži reaktivne boje, nisu više u stanju da postignu adekvatno uklanjanje boje (*Arumai i Jaya, 2008*). Takođe, većina ovih tehnika je samo fizičkim transferom uklanjala boje iz faze otpadne vode u mulj, koji zahteva dalji tretman pre odlaganja (*Flores et al., 2008*). Dosadašnja istraživanja su pokazala da jedan, univerzalan tretman za ovaj tip otpadnih voda nije moguć, već da je potrebno osmisliti kombinaciju različitih tehnika koje će biti tehnički izvodljive a u isto vreme ekonomski opravdane. Unapređeni procesi oksidacije su pokazali najveći potencijal u tretmanu otpadnih voda koje sadrže perzistentne i toksične supstance. Među ovim procesima, Fentonov process je dobro

poznat kao uspešan u tretmanu efluenta bojarnica. Uz to, on predstavlja jeftinu opciju i lak je za rukovanje u poređenju sa ostalim unapređenim procesima oksidacije (Arslan-Alaton et al., 2008; Daud i Hameed, 2010; Bečelić-Tomin et al., 2012).

Reaktivne boje su počele da se koriste tek od 1957. godine (Rajdoković-Veličković, 2001) zbog superiornih performansi, ali su ekološki opasne zbog toksičnosti koju su mnoge od njih pokazale (Meric et al., 2004). Reaktivne boje su široko rasprostranjene u tekstilnoj industriji i koriste se ne samo za bojenje pamuka, već i za vunu i poliamidna vlakna, zahvaljujući širokoj paleti nijansi boja, velikoj vodootpornosti, lakoći primene i briljantnim bojama (Aspland, 1997). Primećen je stabilan rast u upotrebi reaktivnih boja, što je rezultat povećane upotrebe pamuka širom sveta. Bojenje reaktivnim bojama se obično radi na temperaturi od 30-85 °C, a rastvori reaktivnih boja sadrže 25-100 g soli (NaCl ili Na₂SO₄) po litru i 2-50 g Na₂CO₃ (ili kombinacije Na₂CO₃ i NaOH) po litru (Aspland 1997). U tipičnim uslovima bojenja reaktivnim bojama do 50% inicijalne količine boje ostaje u rastvoru za bojenje u hidrolizovanom obliku, koji nema afinitet prema tkanini i od čega nastaje obojena otpadna voda (Zollinger 1991; Aspland 1997). Pored prisustva boje, visoke koncentracije soli, kao i visoke pH vrednosti (pH=11-13) dodatno komplikuju odlaganje potrošenih rastvora reaktivnih boja. Reaktivne boje se dobro rastvaraju u vodi, nisu razgradive u tipičnim aerobnim uslovima koji su prisutni u konvencionalnim sistemima biološkog tretmana i veoma se slabo adsorbuju na biološke materije, što dovodi do nastajanja rezidualne boje u uklonjenim otpadnim vodama (Pierce, 1994; Vandevivere et al., 1998; Beydilli et al., 2000; Pearce et al., 2003). Reaktivne boje koje dospevaju u životnu sredinu su izvor zabrinutosti javnosti, zato što a) od njih vodna tela postaju obojena, apsorbujući i odbijajući sunčevu svetlost, što dovodi do poremećaja vodenog ekosistema; b) mogu da izazovu hroničnu i akutnu toksičnost (Weber i sar., 1990; Slokar i sar., 1998). Nedavno su zabeleženi podaci o toksičnosti širokog spektra tekstilnih boja (Hao, 2000).

2.3. UNAPREĐENI PROCESI OKSIDACIJE (AOPs)

Različite tradicionalne tehnike se primenjuju u tretmanu industrijskih otpadnih voda koje sadrže boje, kao što su koagulacija/flokulacija, uklanjanje membranama (ultrafiltracija, reverzna osmoza) ili adsorpcija na aktivnom uglju. Međutim, njihova primena kao nedestruktivnih metoda može imati za posledicu formiranje sekundarnih zagađujućih materija. Biološki tretman ovakve vrste otpadnih voda se takođe u mnogim slučajevima ne smatra kompletnim rešenjem zbog otpornosti pojedinih vrsta boja na ovakvu vrstu tretmana.

Organske materije u otpadnoj vodi koje ne mogu lako biti uništene biološkim ili konvencionalnim putem, uglavnom se tretiraju incineracijom, katalitičkom mokrom oksidacijom, oksidacijom pri nadkritičnim uslovima, upotrebom NaOH na visokim temperaturama i pritisku, visokotemperaturnom redukcijom sa vodonikom i oksidacijom rutenijum-tetraoksidom (Skitt, 1979).

Međutim, incineracija organskog otpada može izazvati problem emisije, ukoliko uslovi sagorevanja nisu pažljivo kontrolisani. Superkritična i mokra oksidacija su perspektivnije alternative u odnosu na incineraciju, ali i pored toga visoki troškovi tehnika superkritične i mokre oksidacije čine ih manje atraktivnim za industrijsku upotrebu. Usled stabilnosti boja, njihovo uništenje se teško postiže i zahtevaju se određeni uslovi kao i traženje novih, čistih i jeftinih tehnologija u cilju uklanjanja ovih jedinjenja. Tokom poslednjih 20 godina, upotreba čistih oksidanata kao što su O₃ i H₂O₂ veoma je rasprostranjena. Razlog njihove popularnosti jeste zbog njihovog dobrog prihvatanja od strane životne sredine i zbog toga što reakcije u kojima oni učestvuju mogu biti projektovane tako da se izvode pod blagim uslovima. Kod dobro izvedenog tretmana otpadne vode, svaki neorganski rezidual mora biti neškodljiv, a organski sadržaj iz rastvora mora biti konvertovan

u CO₂ ili u jedinjenja prihvatljiva za biološki tretman. Pri ovakvim uslovima, O₃ i H₂O₂ su idealni, jer ne dovode do stvaranja neorganskog ostatka. Pre više od jednog veka, otkriveno je da rastvoreni joni gvožđa snažno katalizuju oksidaciju maleinske kiseline pomoću H₂O₂. Od toga je prošlo skoro 40 godina dok je u homogenoj katalitičkoj reakciji bilo posvećeno više pažnje. Od tada je izvedeno mnogo eksperimenata kako bi se razjasnio mehanizam katalize i kako bi se primenio generisani hidroksil radikal pri tretmanu efluenta iz tekstilne industrije (Chung i Stevens, 1993; Neamtu et al., 2002; El-Dein et al., 2003).

Unapređeni procesi oksidacije (AOP) zasnivaju se na korišćenje visoke reaktivnosti OH• radikala u oksidacionim procesima (Liotta et al., 2009). Ovi HO• radikali mogu biti generisani *in situ* putem jedne ili kombinacijom više hemijskih oksidacija upotrebom ozona, vodonik-peroksida ili bez izvora zračenja kao što je ultrazvučno, ultravioletno, vidljivo sunčevo zračenje i termalno. Kod još razvijenijih procesa, HO• radikali mogu nastati putem γ -zračenja, mikrotalasa, pulsirajućeg snopa elektrona i pomoću feratnog reagensa. Prilikom podešavanja reakcionih uslova, HO• radikali koji imaju snažan oksidacioni potencijal, mogu napasti veliki broj različitih toksičnih kontaminanata kao što su halogeni ugljovodonici (trihloretan, trihloretilen), aromatična jedinjenja (benzene, toluen, etilbenzen, ksilen), volatilna organska jedinjenja (VOCs), pentahlorofenol (PCP), nitrofenol, deterđženti i pesticidi, kao i neorganski kontaminanti kao što su cijanidi, sulfidi i nitriti (Munter, 2001).

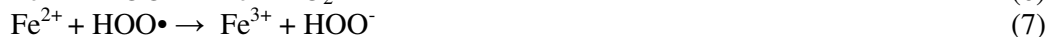
Neki autori su ukazali da je Fenton proces podeljen u dve faze. Prva jeste Fe²⁺/H₂O₂ faza koja se brzo odvija, dok je kod druge Fe³⁺/H₂O₂ faze brzina oksidacije manja nego u prvoj usled spore regeneracije Fe²⁺ iz Fe³⁺, usled čega se ne postiže kompletna mineralizacija. Međutim, neki eksperimentalni dokazi takođe ukazuju da je u prvoj fazi Fenton procesa moguća oksidacija azo boje, aromatičnih jedinjenja (fenol, hidrohionon, katehol, p-benzohionon, anilin) i alifatičnih kiselina (oksalna kiselina). Iako Fenton reakcije nisu u potpunosti jasne, očigledno je da se u prvoj fazi Fe(II) tokom reakcije konvertuje u Fe(III), bilo sa H₂O₂ ili drugim intermedijerima (npr. HO•, HO₂•). U drugoj fazi Fenton procesa Fe²⁺ i Fe³⁺ nisu detektovani (elektrohemijski) u rastvoru pri čemu dolazi do gubitka katalitičke aktivnosti za razlaganje H₂O₂ i tu se Fenton proces zaustavlja (Alvarez-Gallegos i Pletcher, 1999).

2.3.1. Fenton proces

Fenton proces je 1884. godine otkrio britanski hemičar Henry John Fenton. Danas ovaj proces predstavlja jedan od najefikasnijih unapređenih procesa oksidacije koji se primenjuje za oksidaciju/koagulaciju voda koje imaju visok sadržaj PAM kao i mnogih drugih teško degradabilnih jedinjenja. Fenton proces se bazira na generisanju hidroksil radikala (HO•) iz vodonik-peroksida sa jonima gvožđa kao katalizatorima pri kiseloj pH vrednosti i ambijentalnim uslovima. Hidroksil radikali imaju visok standardni oksidacioni potencijal i ispoljavaju visoke brzine reakcije u poređenju sa drugim konvencionalnim oksidantima kao što su Cl₂, O₂, O₃, vodonik-peroksid ili KMnO₄, koji takođe reaguju sa većinom organskih i neorganskih rastvora pri velikim konstantama brzine.

Pored inicijalne reakcije, Fenton proces obuhvata i kompleksne reakcione mehanizme koji se odigravaju u vodenim rastvorima (Wu et al., 2010). Paralelni procesi navedeni u jednačinama (2) – (7) uglavnom su smatrani nepoželjnim, zato što dovode do gubitka H₂O₂ bez nastanka hidroksil radikala:





Pored soli gvožđa i drugi prelazni metali koji ispoljavaju bar dva oksidaciona stanja, kao što su bakar, rutenijum, cerijum i mangan, takođe mogu unaprediti generisanje visoko reaktivnih hidrosil radikala od H_2O_2 (Falcon *et al.*, 1995; Anipsitakis i Dionysiou, 2004). Međutim, iz ekonomskih razloga i zbog brige o životnoj sredini, hemikalije koje se uglavnom koriste u procesu jesu soli gvožđa.

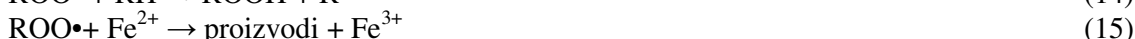
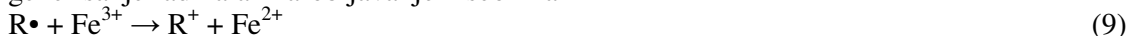
Hidrosil radikali su odmah posle atoma fluora najjača oksidaciona sredstva. Oni su ekstremno moćne vrste koje izdvajaju jedan elektron iz organskog supstrata bogatog elektronima (ili iz neke druge vrste prisutne u okruženju) i formiraju anjone hidroksida. U prilog njihovoj reaktivnosti kao oksidacionog reagensa, hidrosil radikali takođe mogu izdvojiti jedan atom vodonika iz hidrogen-karbonata i drugih organskih substrata (Walling i Kato, 1971; Pignatello *et al.*, 2006). Uslov za uklanjanje vodonika je da vodonična veza (da bi bila pokidana) mora da ima energiju veze veću od 109 kcal/mol, što je energija H–O veze nastale u procesu. S obzirom da je energija O–H veze veća od energija većine C–H veza, termodinamika predviđa da bi hidrosil radikali trebalo da budu sposobni za uklanjanje jednog vodonika iz skoro svake C–H veze, iz bilo kog organskog jedinjenja (Lide 1998; Pignatello *et al.*, 2006). Visoki oksidacioni potencijal $\text{HO}\cdot$ i visoka energija O–H veze obezbeđuje da su $\text{HO}\cdot$ radikali reagensi sposobni da praktično napadnu bilo koje organsko jedinjenje.

Kada se Fenton proces izvodi pri aerobnim uslovima, u inicijalnoj reakciji hidrosil radikali će reagovati sa radikalima sa centriranim atomom ugljenika. To će pokrenuti dalje korake koji se sastoje u zarobljavanju radikala sa centriranim atomom ugljenika ili katjona organskih radikala od strane molekularnog kiseonika uz formiranje organskih intermedijera. Ovi intermedijeri će nakon izdvajanja vodonika obrazovati organske vodonik-peroksidi, koji će se pri jako kiselim uslovima razložiti, formirajući oksidovane proizvode, uglavnom alkohole i ketone (Buxton i Greenstock, 1988; Du *et al.*, 2007). Kada je Fenton reagens prisutan u višku, dolazi do zarobljavanja molekula kiseonika i proces dekompozicije može izazvati niz složenih reakcija usled kojih će se sadržaj kiseonika povećati. Konačno, određene C–C veze će se raskinuti i polazno jedinjenje će pretrpeti degradativnu oksidaciju dajući oksidovane produkte sa manjim brojem ugljenikovih atoma. Kada se formiraju fragmenti sa jednim atomom ugljenika, dalja Fenton reakcija će dovesti do porasta CO_2 a heteroatomi će obrazovati odgovarajuće oksidovane vrste, kao što su NO_x , SO_x i PO_x . Formiranje CO_2 i drugih oksida sa jednim centralnim atomom se obično naziva mineralizacija, što podrazumeva da se ugljenični i heteroatomi organskog supstrata konvertuju do neorganskih vrsta (Zazo *et al.*, 2009).

Jednačine (8) – (16) prikazuju cikličan proces koji se odigrava u Fenton procesu pri aerobnim uslovima vodeći do formiranja CO_2 .



generisanje radikala i zarobljavanje kiseonika



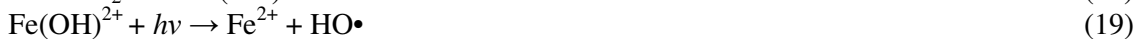
Uzimajući u obzir da se organska jedinjenja prisutna u vazduhu i vodi smatraju polutantima sa nepoželjnim posledicama po životnu sredinu, najvažnija primena Fenton procesa jeste remedijacija organskih polutanata iz vode i zemljišta (*Pera-Titus et al., 2004; Bautista et al., 2008*). Međutim, visoka reaktivnost HO• takođe se može upotrebiti za dobijanje korisnih hemikalija, pre same degradacije organskih jedinjenja. Sa tačke gledišta sinteze, reaktivnost hidroksil radikala je veoma teško kontrolisati i iz tog razloga produkti selektivne upotrebe Fentona su tipično mali, čime se ograničava uticaj ove reakcije u organskoj sintezi (*Hage et al., 1995*). Zbog toga, upotreba Fenton procesa za sintezu organskih jedinjenja je znatno manje razvijena od upotrebe katalitičkog Fentona za degradaciju organskih polutanata. Visoka reaktivnost HO• jeste razlog zašto u mnogim slučajevima ove vrste istovremeno napadaju različita mesta na substratu, prouzrokujući mešavinu složenih reakcija, u kojima selektivnost prema pojedinačnom proizvodu obično nije na zadovoljavajućem nivou. Takođe, proizvodi primarne reakcije se mogu dalje transformisati do neželjenih nusproizvoda, snižavajući tako selektivnost usled visoke konverzija. Međutim, sa druge strane, za one substrate kod kojih postoji samo jedno ili neko prioritarno mesto za napad, Fenton proces bi mogao biti koristan za uvođenje hidroksil ili karbonilne funkcionalne grupe. Stoga su u nekim istraživanjima korišćeni Fenton procesi, u cilju dobijanja korisnih proizvoda kao što su hidroksilacija fenola za dobijanje hidrohinona/ili katehola i priprema novih materijala putem modifikacije dodirne površine (*Liu et al., 2008*).

Brzina Fenton reakcije može zavisiti od prisustva hvatača odnosno skavendžera radikala supstanci koji se dodaju radi brzog uklanjanja ili inaktiviranja nečistoća, kao što su t-butanol ili hloridni joni. Međutim, u nekim slučajevima značajno smanjenje se ne zapaža čak ni pri visokim koncentracijama dodatih oksidujućih vrsta, što je naučnike navelo na dalja ispitivanja. Korišćenjem elektronske paramagnetne rezonancije (EPR tehnika), eksperimentalni dokazi ukazali su na postojanje oksidacionih intermedijera drugačijih od hidroksil radikala, kao što su visokovalentni kompleksi gvožđa (npr. vrste sa Fe(IV), označene kao Fe(OH)₂²⁺ u jednačini (17)) (*Bossmann et al., 1998; Bachir et al., 2001*). U zavisnosti od operativnih uslova (substrata, Fe/H₂O₂ odnosa, prisustva hvatača odnosno skavendžera i dr.) jedna od njih će preovladati:



Jedna od alternativa upotrebe stehiometrijske količine soli Fe²⁺ jeste foto-Fenton reakcija (*Nadtochenko i Kiwi, 1998; Zepp Bachir et al., 2001*). U toj reakciji pobuđeni hidratizirani Fe³⁺ podleže fotoindukovanom transferu elektrona, formirajući Fe²⁺ i HO• (jednačine (18) – (20)).

Jednačina (19) opisuje osnovni fotometrijski korak pri kom se hidratizirani Fe³⁺ konvertuje u Fe²⁺, rezultujući stvaranjem hidroksil radikala.



Glavno ograničenje foto-Fenton procesa jeste potreba za transparentnim rastvorom. Mora se uzeti u obzir da pošto hidratizirani Fe³⁺ izlaže vezu slaboj apsorpciji u UV oblasti do 400 nm ($\lambda_{\text{max}} = 310 \text{ nm}$), u cilju dobijanja efikasnog procesa, veći deo svetlosti bi trebalo da bude apsorbovan od strane rastvorenog Fe³⁺ (jednačina (19)) (*Nadtochenko i Kiwi, 1998*). Međutim, većina organskih jedinjenja izlaže veze snažnoj apsorpciji u UV oblasti, koja se kada je prisutna ponaša kao unutrašnji filter, sprečavajući apsorpciju fotona usled male

koncentracije Fe^{3+} . Zagađene vode najčešće nisu transparentne čak ni pri vidljivoj svetlosti, čime se sprečava upotreba fotometrijskih tehnika kod ovakvih uzoraka. Očigledna prednost heterogenog katalitičkog Fenton procesa u odnosu na foto-Fenton, jeste to što je prvopomenuti primenjiv čak u onoj sredini koja nije transparentna pri UV ili vidljivoj svetlosti.

Efikasnost oksidacionog Fenton procesa zavisi od faktora kao što su temperatura, pH, koncentracija vodonik-peroksida i katalizatora i od redukcije Fe^{3+} do Fe^{2+} . Stoga je od suštinske važnosti prisustvo reakcionih intermedijera sposobnih da redukuju Fe^{3+} i regenerišu katalizator. Međutim, kao što je već pomenuto, postoje reakcioni intermedijeri koji umesto da redukuju Fe^{3+} jone, uklanjaju ih iz $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ciklusa, usled generisanja kompleksa gvožđa pri čemu se odlaže i/ili inhibira proces oksidacije (Al-Hayek i Dore, 1985). U nekim slučajevima zabeleženo je da povećanje koncentracije vodonik-peroksida nema proporcionalni efekat na degradaciju substrata ili TOC (Makhotkina et al., 2006). Međutim, smatra se da bi veća koncentracija H_2O_2 prouzrokovala njegovu nepoželjnu dekompoziciju na hidroperoksi radikale ($\bullet\text{OOH}$) koji su znatno manje reaktivni od hidroksil radikala. To se odigrava zbog istiskivanja $\text{HO}\bullet$ pomoću H_2O_2 (jednačina (5)), pri čemu se formiraju hidroperoksi radikali čiji je oksidacioni potencijal (1,7 V) mnogo niži nego kod hidroksil radikala (2,8 V), usled čega je efikasnost procesa oksidacije smanjena (Bigda, 1995). Neki autori smatraju da uticaj koncentracije H_2O_2 zavisi od prirode organskih jedinjenja prisutnih u reakcionom medijumu, i da je oksidacija nekih od njih nezavisna od koncentracije vodonik-peroksida. Ovo se lako može objasniti s obzirom da ukoliko su organska jedinjenja prisutna u medijumu dobri donori vodonika, jednačina (5) neće biti favorizovana, ili čak ukoliko se i odigra, hidroperoksi radikal bi još uvek bio dovoljno reaktivan da proizvede sličnu degradaciju kao hidroksil radikal (Herney-Ramirez et al., 2008).

Fenton reakcija pokazuje svoju maksimalnu katalitičku aktivnost pri pH 2,8–3,0, koja se drastično umanjuje sa povećanjem ili redukovanjem pH. Tako pri povećanju pH vrednosti dolazi do taloženja $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a H_2O_2 se razlaže na O_2 i H_2O (Szpyrkowicz et al., 2001). Osim toga, stvaranje $\text{Fe}(\text{II})$ kompleksa pri visokim pH vrednostima vodi do pada koncentracije Fe^{2+} . Sa druge strane, regeneracija Fe^{2+} pomoću reakcije Fe^{3+} sa H_2O_2 , biće inhibirana pri kiselijim pH vrednostima (Pignatello, 1992). Temperatura reakcije takođe je bitan parametar u Fenton procesu. Porast temperature bi trebalo da poboljša kinetiku procesa, ali to može izazvati dekompoziciju H_2O_2 na O_2 i H_2O , koja se prema (Jones, 1999) ubrzava oko 2,2 puta na svakih 10°C , u opsegu od 20 do 100°C .

2.3.2. Opšte odlike efikasnog Fenton katalizatora

Razmatrajući širok opseg substrata koji mogu biti izabrani kao model jedinjenja, kao i opseg reakcionih uslova, potrebno je opisati koji bi to bili najvažniji parametri koje bi trebalo odrediti u cilju rangiranja različitih materijala prema njihovoj sposobnosti da unaprede Fenton reakciju. Prvi bitan parametar jeste katalitička aktivnost i stabilnost materijala. Uglavnom, ponovna upotreba nije dobro merilo stabilnosti katalizatora jer ponovna upotreba zavisi od odnosa substrata i katalizatora. Stoga, korišćenjem velike količine čestica, uvek će biti moguće ponovo upotrebiti materijal u nekoliko uzastopnih reakcija. Manja količina čestica katalizatora bi ponovnu upotrebu učinila težom. S obzirom na veliku varijabilnost u količini upotrebljenog katalizatora, važno je obezbediti odgovarajuće podatke za maksimalnu produktivnost. To se može izmeriti izvođenjem posebnog testa u kom je korišćen veliki višak substrata, a reakcija produžena sve do kompletne deaktivacije katalizatora. Tako pored dobijenih podataka za maksimalnu produktivnost, katalizator mora biti deaktiviran, što je važno za određivanje glavnog razloga deaktivacije i za uspostavljanje jednostavnog protokola reaktivacije. U slučaju upotrebe fenola u Fenton reakciji kao substrata, karboksilne kiseline bi

bile opšti nusproizvodi reakcije i ponašale bi se kao štetne materije koje sadrže jone metala, usled formiranja metalnih kompleksa. U ovakvim slučajevima, pranje pri baznoj pH vrednosti može biti odgovarajuća procedura reaktivacije, pod uslovom da je ovakvo pranje pogodno za jone metala ili aktivna mesta.

Što se tiče stabilnosti čvrstih katalizatora i njihove upotrebe kao heterogenih katalizatora, odsustvo izluživanja metalnih vrsta iz čvrste u vodenu fazu jeste ključno pitanje, s obzirom da ovaj proces može priuštiti minimalnu koncentraciju metalnih vrsta koje se mogu ponašati kao homogeni katalizatori u rastvoru. Stoga, u onim slučajevima u kojima se odvija izluživanje, ukupna katalitička aktivnost bi mogla biti kombinacija aktivnosti izluženih vrsta sa aktivnošću čvrstih katalizatora, pri čemu bi bilo neophodno odrediti koliki je doprinos ova dva procesa u eksperimentalnoj aktivnosti. Mana izluživanja jeste to što uzrokuje gubitak jona metala sa čvrstih čestica što pri dužem vremenskom periodu može dovesti do gubitka katalitičke aktivnosti čestice. Idealan Fenton katalizator bi trebalo da bude selektivan pri korišćenju H_2O_2 . Zato je uvek neophodno proceniti materijal za dekompoziciju H_2O_2 . Štaviše, stvaranje slobodnih hidroksil radikala u prisustvu čvrstog katalizatora mora uvek biti podređeno karakteristikama proizvoda koji nastaju usled $HO\bullet$ napada i usled reakcije sa jedinjenjem koje će zaustaviti Fenton degradaciju. U idealnom slučaju, potrošnja H_2O_2 i katalizatora trebalo bi da bude stehiometrijski povezana, ukazujući da je potrošnja vodonik-peroksida minimalizovana u nepoželjnom procesu.

Pošto je homogeni Fenton proces vrlo osetljiv na pH vrednost, najčešće se ne odigrava se pri pH većim od 4. To se dešava usled nastanka hidroksida metala koji mogu biti nerastvorljivi što dalje zahteva fazu separacije. U slučaju čvrstih katalizatora u Fenton procesu, treba izvesti testove radi procene uticaja pH na aktivnost katalizatora. Opšti cilj jeste razvoj efikasnog čvrstog katalizatora za Fenton reakciju pri neutralnoj ili skoro neutralnoj pH vrednosti i pri sobnoj temperaturi. Drugi parametri koji se moraju razmotriti uključuju dovoljno opisanu proceduru pripreme i precizne podatke, u cilju da se osigura reproduktivnost materijala i performanse katalizatora. Ovo je naročito važno, s obzirom da je često separacija jona metala iz vode veoma osetljiva na pH rastvora i da stvaranje metalnih oksida može da se odvija bar delimično tokom pripreme materijala. Na ovaj način, čak i u vrlo sličnim uslovima, može se desiti da se dobiju veoma različite aktivnosti katalizatora, iz razloga što je specijacija gvožđa vrlo osetljiva na pH, proces starenja i prirodu katalizatora, što vodi do stvaranja različitih aktivnih mesta. Jasno je da je za adekvatno proučavanje katalitičke aktivnosti nekih materijala, važna ne samo potrošnja substrata, već i krajnji proizvod, dekompozicija H_2O_2 , odsustvo izluživanja, kao i procena opsega eksperimentalnih uslova pri kojima je čestica izložena katalitičkoj aktivnosti. Takođe je poželjno da proučavanje uključuje i mehaničke detalje, potvrđujući posredovanje hidroksil radikala i pretpostavljajući glavni deaktivacioni put čestice (Navalon et al., 2010).

2.3.3. Performanse homogenog naspram performansi heterogenog Fenton procesa

U homogenoj fazi, hemijske promene koje se odigravaju jedino zavise od prirode interakcije reagujućih supstanci u Fentonovom reagensu sa jedinjenjima koja se degradiraju (Neyens i Baeyens, 2003). Međutim, u heterogenoj fazi, pored hemijskih promena dodatno se odvijaju fizičke promene na aktivnim mestima na površini katalizatora. Na kraju reakcije, molekuli proizvoda se desorbuju i napuštaju aktivna mesta koja su zatim na raspolaganju novim molekulima reaktanata da se adsorbuju na površinu i reaguju. Ovi složeni koraci čine karakteristike površine pri čemu je struktura pora čvrstih katalizatora od velikog značaja pošto će snažno uticati na kinetiku, efikasnost i stabilnost katalizovane Fenton reakcije. Sinteza čvrstih katalizatora odvija se u nizu sukcesivnih koraka uključujući prelazak prelaznih metala

iz rastvora soli u nosač katalizatora, sušenje, žarenje i eventualno proces redukcije ili sulfidacije (Belver *et al.*, 2004). Ključne karakteristike homogenog Fenton sistema jesu karakteristike njegovog reagensa, odnosno $[\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{Fe}^{3+}]$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ i odlike reakcije (pH i koncentracija organskih i neorganskih konstituenata) (Neyens i Baeyens, 2003). Homogeni Fenton sistem je na najbolji način bio primenjen u industrijskim otpadnim vodama kao što su hemijska industrija za uklanjanje pesticida u južnoj Poljskoj, El-Nasr farmaceutska industrija za uklanjanje antibiotika u južno-istočnom Kairu, postrojenja za štavljenje u industrijskim tretmanima u Brazilu, reka Damodar koja sadrži različite industrijske otpadne vode u Indiji (Mandal *et al.*, 2010). U navedenim slučajevima je zahvaljujući primeni Fenton procesa došlo do značajne redukcije toksičnosti, poboljšanja biodegradabilnosti, uklanjanja boje, HPK, BPK, ukupnih suspendovanih čestica (TSS), ulja, masti i mirisa. Ovi procesi su obimniji kada je uključen dodatni predtretman radi neutralizacije pH pre ispuštanja efluenata. Operativni troškovi postrojenja za tretman otpadnih voda homogenim Fenton procesom postali su veliki usled znatne potrošnje H_2O_2 što predstavlja barijeru kod primene ovog tretmana u manje bogatim zemljama sveta. Neka od tih ograničenja uključuju formiranje mulja zbog procesa post-tretmana, ograničenu pH vrednost reakcije, prisustvo "hvatača" (eng. scavenger) H_2O_2 , velikog gubitka gvožđa u životnoj sredini, teškoća pri ponovnoj upotrebi jona gvožđa. Osim toga, otpadna voda ne može biti ispuštena ukoliko sadržaj jona gvožđa premašuje ograničenja Evropske Unije (< 2 ppm) (Navalon *et al.*, 2010).

Iz tih razloga je razvoj heterogenih katalizatora za degradaciju polutanata otpadne vode u Fenton sistemima postao imperativ. Heterogene katalizatore je dosta lakše odvojiti od tečnih produkata, nekorozivni su i bezopasni po životnu sredinu. Oni mogu smanjiti krajnju koncentraciju jona gvožđa u rastvoru nakon tretmana, tako da se pomoću UV zračenja, formirani kompleksi sa Fe^{3+} mogu razložiti, dopuštajući na taj način Fe^{3+} jonima da učestvuju u ciklusu katalitičkog Fenton procesa (Kasiri *et al.*, 2008). Konstantna brzina foto-Fenton reakcije smanjuje se kada talasna dužina UV svetlosti poraste sa 254 nm (UVC oblast) do 365 nm (UVA oblast). UVA oblast sa talasnom dužinom od 365 nm (oblast sunčevog zračenja) odgovorna je za 98,7% ultraljubičastog zračenja koje dospeva do Zemljine površine. Nedavno se pojavilo interesovanje za vidljivo zračenje umesto UVC zračenja u nadi da će se na taj način smanjiti energetske troškovi. Očekuje se da sunčevo zračenje ima bolje performanse posebno u mediteranskim zemljama gde su dostupni značajni solarni izvori. Međutim, razmatranje troškova za modelovanje reaktora, fluktuacija izvora solarne energije kao i neophodno reakciono vreme, i dalje predstavlja veliki izazov. Proteklih godina, kompleksi jona metala korišćeni su kao vrsta fotokatalizatora u homogenoj fazi degradacije sintetičke boje pri čemu su ligandi metalnih kompleksa gvožđa (npr. OH^- , H_2O , HO_2^- , Cl^- , R-COO^- , R-OH , R-NH_2 i dr.) bili aktivni pri talasnoj dužini vidljive svetlosti (Malato *et al.*, 2009).

Kada se razmatra heterogena čvrsta faza, njena gustina, zapremina pora, distribucija veličine čestica, poroznost i površina postaju ključni faktori koje je neophodno razmotriti pre izvođenja reakcije. Na osnovu IUPAC-a, veličina pora je klasifikovana na: mikropore (< 2 nm), mezopore (između 2 i 50 nm) i makropore (> 50 nm). Mnogi naučnici smatraju da je za heterogenu Fenton reakciju degradacije sintetičke boje najpogodnija mezoporozna struktura. Površina čvrste čestice može biti napravljena ili modifikovana da omogućava veću aktivnost, selektivnost i produži životni vek katalizatora. Aktivna mesta u heterogenim Fenton procesima mogu biti površine jona gvožđa u različitim formama $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, Fe_2O_3 i $\alpha\text{-FeOOH}$ (Garrel *et al.*, 2006).

Predlagano je da se mehanizam može opisati ili kao adsorpcija molekula vodonik-peroksida na $\equiv\text{Fe}(\text{III})$ (mesto na površini katalizatora na kom je deponovano gvožđe) radi obrazovanja „Fenton reagensa“ koji će potom degradirati boju, ili kao adsorpcija organskih molekula na $\equiv\text{Fe}(\text{III})$, pre nego što se degradacija odigra u heterogenoj fazi Fenton procesa.

Uglavnom, umesto gasne ili tečne hromatografije, koristi se analiza TOC radi procene ostataka sekundarnih organskih jedinjenja. Detalji odvijanja mehanizma i reakcija u heterogenom katalitičkom Fenton procesu za uklanjanje sintetičke boje i dalje nisu u celosti poznati, a identifikacija intermedijera u literaturi je generalizovana (*Costa et al., 2008*).

Čvrst dokaz heterogenosti može se dobiti samo filtriranjem katalizatora na temperaturi reakcije pre završetka reakcije i zatim testiranjem aktivnosti filtrata.

Da bi razlikovali homogeni od heterogenog katalizatora, postoje tri uočljive činjenice u kinetici njihovih reakcija:

1. kinetička reproduktivnost;
2. proučavanje sigmoidalne kinetike za katalitičke reakcije i
3. poređenje kinetike katalitičke reakcije sa kinetikom dekompozicije pre upotrebe katalizatora (*Widegren i Finke, 2003*).

U tabeli 1 upoređene su homogene i heterogene katalitičke Fenton reakcije sa različitim aspektata. Iako je heterogeno katalizovani Fenton sistem još uvek u fazi laboratorijskog ispitivanja, budući aspekti njegove primene vrlo su izvesni zbog jednostavne separacije i težnje ka ispunjenju ekoloških zahteva.

Prednosti katalitičkog Fenton procesa

Jedna od prednosti Fenton procesa u odnosu na druge oksidacione tehnike je to što nije neophodna upotreba energije za aktiviranje vodonik-peroksida, zato što se reakcija odvija na atmosferskom pritisku i na sobnoj temperaturi. Štaviše, ova metoda zahteva relativno kratko reakciono vreme i upotrebu reagenasa koji su jednostavni za rukovanje. Razmatrajući primenu Fenton procesa za remedijaciju organskih polutanata, uzima se u obzir činjenica da proces nije štetan, pri čemu se preporučuje upotreba minimalne količine reagenasa kao i primena ekološki prihvatljivih prelaznih metala. U tom smislu, H_2O_2 se lako razlaže dajući H_2O i O_2 kao krajnje proizvode i smatra se neštetnim reagensom.

Navedena razmatranja jasno ukazuju na prednosti razvoja katalitičkog Fenton procesa, u kom bi $HO\cdot$ bio generisan iz H_2O_2 , bez potrošnje ekvivalentne količine Fe^{2+} ili drugih prelaznih metala. Još bi bilo povoljnije ukoliko bi se Fenton proces odvijao pri neutralnoj ili približno neutralnoj pH vrednosti i na sobnoj temperaturi. Katalitički Fenton proces bi pri neutralnoj pH vrednosti koristio H_2O_2 kao jedini reagens koji bi bio izvor $HO\cdot$ bez smetnji u vidu gubitka gvožđa i kisele pH vrednosti (*Nadtochenko i Kiwi, 1998*).

Nedostaci katalitičkog Fenton procesa

Iako joni gvožđa nemaju posebno negativne efekte na životnu sredinu, činjenica je da je neophodna stehiometrijska količina ovih prelaznih metala, čime se ograničava primena Fenton procesa kao opšteg rešenja za remedijaciju zagađenja. Takođe, pored toga što je primena Fenton reakcije ograničena u organskoj sintezi, trebalo bi uzeti u obzir i neke druge smetnje. Jedna od njih jeste visoka cena vodonik-peroksida i uzani opseg kiselih pH vrednosti. Iako dalje odvijanje prirodne reakcije povećava pH do oko 5, uglavnom je neophodan završni korak neutralizacije u cilju dobijanja prihvatljivog efluenta. Homogeni katalizator, dodat u vidu soli gvožđa, ne može biti zadržan u procesu što može uzrokovati dodatno zagađenje vode. Iz tog razloga neophodno je implementirati Fenton tretman sa dodatnim separacionim koracima, u cilju odvajanja mulja gvožđa iz tretirane vode nakon reakcije i krajnje neutralizacije. Na primer, jedna od primena Fenton procesa mogla bi da bude pre procesa biološke degradacije, kada veliki procenat biološki teško razgradivih organskih jedinjenja može izazvati inhibiciju bakterija (*Beccari et al., 2002*).

Tabela 1. Poređenje homogeno i heterogeno katalizovanih Fenton reakcija s različitim aspektata (preuzeto iz Soon i Hameed, 2010)

Aspekti	Homogeni Fenton	Heterogeni Fenton
Faza	Ista kao reagens	Čvrsto-tečna faza
Mehanizam	Hemijska reakcija se odigrava samo u procesu degradacije	Uz hemijsku reakciju odvijaju se procesi fizičke adsorpcije i desorpcije
Katalitička aktivnost	Brza	Brzina reakcije povećana je primenom ultravioletnog zračenja Čestice katalizatora nano veličine mogu ubrzati reakciju
Aktivna mesta	Fe^{2+} , Fe^{3+} , $Fe-OOH^{2+}$, kompleksi jona gvožđa	Dispergovana na površini u obliku oksida gvožđa, jona gvožđa, kompleksa jona gvožđa
pH	Mali opseg kisele pH vrednosti; neophodno je podešavanje pH pre i posle reakcije	Veći pH opseg
Tretman mulja	Velika količina tretiranog efluenta istaložena je u vidu mulja sa hidroksidima gvožđa kada se reakcioni rastvor neutrališe u post-tretmanu	Formira se minimalna količina hidroksida gvožđa usled izluživanja aktivnih komponenti u rastvor
Gubitak katalizatora	Značajan gubitak katalizatora nakon odvijanja reakcije; nakon tretmana neophodan je dodatni separacioni korak za katalizator u skladu sa nacionalnom regulativom o zaštiti životne sredine	Gubitak gvožđa je ograničen zato što se aktivna mesta nalaze na površini čvrstih poroznih materijala
Ponovna upotreba katalizatora	Moguća, ali skupa i potrebno je dosta vremena	Jednostavno recikliranje i ponovna upotreba
Deaktivacija	Ireverzibilna reakcija sa proizvodima Otpornost prema određenim hemijskim polutantima usporava reakciju	Izluživanje aktivnih mesta sa podrške katalizatora odigrava se pri niskim pH vrednostima i katalitička aktivnost je znatno smanjena Degradacija je usporena zbog tzv. trovanja katalizatora

Druga opšta upotreba jeste kod tretmana velikog broja teško zagađenih vodenih efluenata iz industrije (efluenti naftnih polja i iz saobraćaja, iz petrohemijske i tekstilne industrije, produkti maslinovog ulja, iz različitih hemijskih postrojenja) sa različitim vrstama polutanata (fenoli i derivati, hlorofenoli, herbicidi, pesticidi, rastvarači, boje, polimeri i dr.) koji takođe zahtevaju odgovarajuću separaciju kao i kontrolu i upravljanje muljem koji sadrži gvožđe. Da bi uklonili ili redukovali ove probleme izazvane prisustvom jona gvođa u efluentu i da bi smanjili troškove sanacije, primena heterogenog katalizatora Fentonovog tipa jeste alternativa koja može da omogući operacije u konvencionalnim, kontinualnim protočnim reaktorima, bez upotrebe rastvorljivih soli gvožđa (*Chaliha i Bhattacharyya, 2008*).

Skorašnja istraživanja su pokazala da vodonik-peroksid može da oksiduje organske polutante u prisustvu čvrstih katalizatora koji sadrže gvožđe. Zeoliti, pilarne gline, aluminijum-trioksid, silicijum-dioksid, mezoporozna molekularna sita, niobia (niobia-oksidi), oksidi gvožđa, jonoizmenjivačke smole i aktivni ugalj korišćeni su kao podrška za pripremu katalizatora.

2.4. TEHNIKA SOLIDIFIKACIJE/STABILIZACIJE

Procesi i tehnike stabilizacije i solidifikacije (S/S) su se razvili u važan deo tehnologije životne sredine. Kao rezultat mnoge S/S metode se promovišu i nude kao tretman opasnog i drugih otpada iz industrije i komunalnih izvora. Ova tehnologija, koja uključuje mešanje cementa ili drugog vezivnog materijala sa kontaminiranim materijalom, štiti životnu sredinu imobilisajući štetne komponente. Vezivni materijal reaguje hemijski sa vodom iz materijala koji je tretiran, izazivajući promene u fizičkim i hemijskim osobinama i stabilizuje štetne konstituente i tako sprečava njihov dalji transport u životnoj sredini (*Langton, 2001*).

Stabilizacija se odnosi na tehniku koja smanjuje hazardni potencijal otpada tako što konvertuje kontaminante u manje rastvorne i manje mobilne pa samim tim manje dostupne. Ovo se postiže hemijskim i/ili fizičkim procesima, a ove promene su većim delom rezultat visoke pH vrednosti koja je uslovljena dodatkom vezivnih sredstava, kao što su kreč i Portland cement, što uslovljava presipitaciju mnogih kontaminanata. Na primer, netoksični sulfidi, hidroksidi i fosfati se često koriste u aditivima i vezivima kako bi preveli visoko rastvorne soli (npr. CdCl_2 , HgSO_4) i okside metala koji se nalaze u otpadu, u relativno nerastvorna jedinjenja (npr. $\text{Cd}(\text{OH})_2$, HgS) (*Maio, 2001*). Ipak, fizička priroda i karakteristike otpada ne moraju se obavezno promeniti pod uticajem stabilizacije (*Conner i Hoeffner, 1998*).

Solidifikacija se odnosi na tehniku u kojoj se otpad kompaktira u monolitnu čvrstu materiju visokog strukturnog integriteta. Solidifikacija ne uključuje obavezno hemijski interakciju između otpada i reagenasa koji se koriste za solidifikaciju, ali otpad se sigurno mehanički vezuje za vezivno sredstvo (*Maio, 2001*). Migracija kontaminanta se ograničava tako što se smanjuje površina koja je izložena izluživanju i/ili izolovanjem otpada u kapsulu što ima za posledicu smanjivanje permeabilnosti što dovodi do smanjivanja prodora vode do kontaminanata pa samim tim smanjuje i njihov transport. Obično je glavni cilj solidifikacije da se otpad pretvori u oblik koji je lakši za rukovanje i odlaganje, uz istovremeno minimiziranje štetnog potencijala smanjivanjem površine otpada koja je u kontaktu sa životnom sredinom (*Santanu i Yuet, 2006*). Sem toga, solidifikovan otpad smanjuje rizik od rasipanja čestica otpada tokom rukovanja, čuvanja, transporta i odlaganja i samim tim povećava bezbednost kako radnika koji dolaze u kontakt sa otpadom tako i bezbednost životne sredine. Razvoj specifičnih formulacija za različite tipove otpada počeo je krajem 60-tih i početkom 70-tih godina (*Conner, 1990*).

Pojam solidifikacije/stabilizacije (S/S) je opšti pojam koji se koristi za opisivanje širokog spektra tehnika koje služe da transformišu otpad u oblike koji će biti manje problematični po životnu sredinu. Iako je S/S tehnologija prvobitno razvijena 60-tih godina radi tretmana nuklearnog i drugih vrsta opasnog otpada, od 80-tih godina ova tehnologija je našla svoju primenu i u tretmanu kontaminiranih zemljišta i sedimenata (Laugesen, 2007).

Ova tehnologija je najčešći izbor pri tretmanu opasnog otpada zbog nekoliko kriterijuma: pre svega efektivnost u zaštiti ljudskog zdravlja i životne sredine, saglasnost sa zakonskim regulativama i zahtevima, mogućnost implementacije i isplativost (Spence i Shi, 2005). Pri izboru metode, troškovi su jedan od najvećih interesa pri odabiru tehnologija za tretman ili odlaganje otpada. S/S je jedna od najpopularnijih tehnologija zbog svojih niskih troškova u poređenju sa drugim tehnologijama. S/S tretman nekog područja obično košta između 40 i 100 \$ po toni otpada, ne uključujući druge troškove, kao što su izmuljivanje i deponovanje (Conner i Hoeffner, 1998).

2.4.1. Efekti procesa solidifikacije/stabilizacije na kontaminirani sediment

2.4.1.1. Fizičke promene

Solidifikacioni procesi se obično dizajniraju tako da kod kontaminanata smanje odnos površina-zapremina, istovremeno smanjujući poroznost i povećavajući vijugavost materijala kako bi se minimiziralo oslobađanje kontaminanata u životnu sredinu.

Kao posledica procesa aglomeracije fino usitnjenog materijala u krupnije čvrste čestice smanjuje se površina koja je izložena spoljašnjem uticaju a samim tim se smanjuje i brzina oslobađanja kontaminanata iz mase. Sem toga, većina formulacija koje se koriste za solidifikaciju su napravljene tako da stvaraju fizički čvrste i izdržljive materijale koji zadržavaju integritet solidifikovanog matriksa tokom dugog vremenskog perioda (Spence i Shi, 2005).

Efikasnost fizičkih promena uslovljena je brojnim faktorima. Na primer, sistemi koji koriste cement zavise od temperature formiranja i sadržaja vlage. Opšte je prihvaćeno da više temperature ubrzavaju procese vezivanja solidifikovanog materijala, dok sadržaj vlage iznad ili ispod optimalnog kao posledicu ima manju čvrstinu matriksa i slabiju izdržljivost. Osim toga, mnoge hemijske reakcije mogu dovesti do skupljanja, bubrenja ili promene vremena potrebnog za stabilizaciju solidifikovanog materijala. Na primer, hidratacija metala može dovesti do oslobađanja gasova (H_2 , CO, C_2H_2 , itd.), naročito u prisustvu organskih jedinjenja (Soundararajan, 1989) što kao posledicu može imati formiranje sitnih pukotina u matriksu i potencijalno smanjenje njegove čvrstine. Vremenski uslovi, kao što su mržnjenje i topljenje, sušni i vlažni ciklusi ili erozija mogu takođe dovesti do značajnog smanjenja fizičkog integriteta matriksa, na taj način povećavajući slobodnu površinu i potencijal oslobađanja kontaminanata (Bone et al, 2004).

2.4.1.2. Hemijske promene

Proces solidifikacije obično rezultira hemijskim promenama koje inkorporiraju slobodnu vodu u čvrsti matriks, odnosno vezuju metale u matriks različitim hemijskim reakcijama. Ove reakcije mogu smanjiti ili u nekim slučajevima povećati izluživanje metala. Hemijsko vezivanje metala može podrazumevati transformaciju rastvornih oblika metala u nerastvorne silikate, hidrokside ili karbonate, dok druge promene mogu dovesti do inkorporiranja metala mehanizmom kristalne adsorpcije (Parapar et al., 1998). Pozolaničke reakcije su primeri mehanizma kristalne adsorpcije i poseduju potencijal za dugoročnu imobilizaciju metala. Za razliku od metala, organska jedinjenja nisu tako podložna ovim

mehanizmima pošto se veliki ogranski molekuli teško inkorporiraju u kristalnu strukturu. Nadalje, organska jedinjenja mnogo teže formiraju nerastvorne precipitate.

Hemijska stabilnost solidifikovanih/stabilizovanih materijala zavisi od hemijskih osobina kako matriksa tako i rastvora koji vrši izluživanje. Najvažniji procesi koji utiču na mobilizaciju kontaminanata su rastvaranje i desorpcija, budući da u neravnotežnim uslovima kakvi vladaju u životnoj sredini postoji kompeticija između procesa vezivanja i otpuštanja. Pošto brzina rastvaranja metala zavisi od pH vrednosti, na njihovo oslobađanje može uticati smanjenje pH, kako zbog rastvaranja i gubitka kalcijum-oksida iz matriksa tako i usled stvaranja karbonata u kontaktu sa ugljen-dioksidom (Aranda, 2008).

2.4.2. Primena imobilizacionih agenasa

Kao što je napomenuto ranije, glavna prednost korišćenja imobilizacionih agenasa u tretiranju otpada je njihova sposobnost da obezbede hemijsku stabilnost i fizičku čvrstoću. Odgovarajuća vezivna sredstva se biraju za specifična područja i kontaminante na osnovu niza kriterijuma, koji su uglavnom zavisni od osobina krajnjih produkata kao i od postavljenih ciljeva i mogućnosti. Imobilizacioni agensi se generalno mogu podeliti u dve velike grupe (Bone et al., 2004): primarni i sekundarni stabilizirajući agensi. Ovi agensi mogu biti supstance organskog i neorganskog porekla.

2.4.2.1. Primarni stabilizirajući agensi

Primarni stabilizirajući agensi se primenjuju u remedijaciji kontaminiranog sedimenta širom sveta. Okarakterisani su kao oni koji mogu da se koriste pojedinačno i individualno da bi se postigla odgovarajuća stabilizacija. Najčešća vezivna sredstva koja se koriste u S/S tehnologiji su Portland cement, kreč i termoplastični materijali koji uključuju bitumen i sumporni polimer cementa. Cement i kreč mogu biti pomešani sa nekim sekundarnim stabilizirajućim agensima da bi se modifikovale njihove fizičke i hemijske karakteristike a takođe i karakteristike otpadnog materijala. Na ovaj način može se optimizirati odnos vezivnog i otpadnog materijala u skladu sa njihovim karakteristikama.

Imobilizacija metala uz dodatak cementa

Solidifikacija/stabilizacija na bazi cementa koristi se oko 50 godina (Alunno i Medici, 1995; Conner i Hoeffner, 1998; Malviya i Chaudhary, 2006), ali je uglavnom primenjivana za imobilizaciju metala u zemljištu. Tehnika S/S sa cementom uključuje kombinaciju rastvaranja, površinskih pojava i reakcija u čvrstoj fazi. Ona je ekstremno kompleksna, posebno u prisustvu metala (Malliou et al., 2007; Chen et al., 2008).

Ova metoda je odličan izbor za tretman mnogih tipova otpada zbog njenih brojnih prednosti: niska temperatura na kojoj se odigravaju reakcije hidratacije cementa, nema pojave otpadnih gasova, vodeni otpad se hemijski veže u matriks, relativno niski troškovi, dobra dugotrajna sabilnost, i fizička i hemijska, i materijal i tehnologija su već dobro poznati, laka proizvodna tehnologija, otpornost na UV zračenje i na biodegradaciju, vrlo mala rastvorljivost u vodi i dobre mehaničke i strukturalne karakteristike. (Spence i Shi, 2005; Malliou et al., 2007; Chen et al., 2008).

Najčešći neorganski, niskotemperaturni S/S aditiv kako za mešani tako i za opasni otpad je portland cement. Primena portland cementa kao sredstva za solidifikaciju i stabilizaciju otpada je u praksi već decenijama. Ova metoda je odličan izbor za tretman mnogih tipova otpada zbog njenih brojnih prednosti: niska temperatura na kojoj se odigravaju

reakcije hidratacije cementa, nema pojave otpadnih gasova, vodeni otpad se hemijski veže u matriks, relativno niski troškovi.

Običan, suvi portland cementni klinker se proizvodi kalcinacijom prirodnog krečnjaka (CaCO_3) na temperaturi od 1400-1500 °C koji se zatim melje u prah. Dobijeni proizvod obično se sastoji od specifične kombinacije tri vrste oksida: silicijum- (SiO_2), kalcijum- (CaO) i aluminijum- (Al_2O_3) oksida. Ova specifična kombinacija sadrži najmanje tri kristalne komponente:

- trikalcijum-silikat – $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$
- dikalcijum-silikat – $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$
- trikalcijum-aluminat – $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$

Ove tri komponente obično čine oko 80% suvog matriksa, a njihov odnos određuje različite tipove cementa. Pri proizvodnji portland cementa dodaje se i gips (CaSO_4). Njegova uloga je da uspori stezanje cementa tokom hidratacije. Trikalcijum-aluminati i gips reaguju sa vodom i formiraju mineral (npr. etringit, $(\text{CaO})_6(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SO}_3)_3 \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$) i gel koji obavija preostali nehidratirani cement. Samim tim je stezanje usporeno pošto voda mora da difunduje kroz tu mineralnu barijeru kako bi reagovala sa preostalim cementnim komponentama. Ovo produžava vreme tokom kojeg se smeša cementa i otpada može obrađivati pre nego što se potpuno stvrdne.

U cementu, jedan od najznačajnijih konstitutivnih faza u smislu razvijanja snage cementa je alit (trikalcijum silikat, C_3S ili Ca_3SiO_5) koji sadrži Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} i druge jone i može se javiti kao sub-heksagonalna struktura (Skalny i Young, 1980; Taylor, 1997). Zbog svoje strukture, lako interreaguje sa vodom a CaO obezbeđuje favorizovano mesto za vezivanje vode. On reaguje sa vodom da bi nastao kalcijum silikat hidratirani gel (C-S-H) i portlandit (CH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Smatra se da su hidratacioni proizvodi Portland cementa: 20-25% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 60-70% C-S-H i oko 5-15% drugih faza, uključujući i još nehidratirani cement (Macphee et al., 1989; Scrivener et al., 1999; Gore i Milestone, 2007; Chen et al., 2008).

Pod normalnim uslovima, brzina hidratacije je takva da je posle 28 dana 2/3 cementa izreagovalo sa vodom. Međutim, brzina i obim hidratacije i sazrevanja umnogome zavise od vrste kontaminanata u otpadu kao i od količine vode koja se dodaje u smešu cementa i otpada.

Reakcije hidratacije između cementnog praha, otpada i vode mogu biti vrlo kompleksne a čak i najjednostavniji mehanizmi hidratacije cementa nisu još u potpunosti razjašnjeni. Uopšteno, najveći deo kristalnog kalcijum-silikata u cementu reaguje sa vodom i formira amorfni hidratirani kalcijum-silikat (poznat i kao tobermorit gel, $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) i kristalni gašeni kreč (kalcijum-hidroksid, ili portlandit, $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Tobermorit gel koji izaziva stezanje je glavna cementirajuća komponenta stabilizovanog otpada, a prisustvo rastvornog kalcijum-hidroksida u porama stvara baznu sredinu (pH oko 11,5). Kao posledica visoke pH vrednosti, kiseli rastvori sa kojima stabilizovani otpad dolazi u kontakt bivaju neutralisani i gube sposobnost izluživanja teških metala. Prisustvo hidroksida takođe dovodi i do korisne konverzije teških metala prisutnih u otpadu u njihov manje rastvoran hidroksidni oblik. Sem toga, prilikom stabilizacije cementom dešavaju se i druge reakcije: nastajanje karbonata, silikata, reakcije supstitucije između metala i hidratacionih proizvoda (Santanu i Yuet, 2006).

Kalcijum-hidroksid je delimično rastvorljiv pa tokom dugih vremenskih perioda u vlažnim uslovima difunduje kroz pore i izlužuje se iz solidifikovanog otpada. Pošto $\text{Ca}(\text{OH})_2$ čini 30% solidifikovanog otpada njegovo uklanjanje iz solidifikata može tokom dugog vremenskog perioda dovesti do degradacije strukture solidifikovanog materijala. S druge

strane, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ima značajnu prednost, pošto povećava puferski kapacitet koji može da neutrališe kisele rastvore s kojima je solidifikovani otpad u kontaktu.

Tokom hidratacije cementa i na početku stezanja deo tobermorit gela nastaje iz koloidnog rastvora prema principima koloidne hemije. Prema tim principima koloidni rastvor tobermorita koagulira se u flokule ili u gel. Nakon što izgubi statičko naelektrisanje gel precipitira u čvrstu cementnu masu. Pošto na ovu precipitaciju veoma utiče jonska jačina koloidnog rastvora, prisustvo soli u otpadu može u znatnoj meri da utiče na brzinu stezanja cementa, tj. da ubrza ili uspori sazrevanje. Kada se gel formira, on počinje da se suši i kristališe u fazi očvršćavanja tj. sazrevanja cementa. Tokom ove faze formiraju se kristalne ploče i iglice, koje smanjuju poroznost i povećavaju čvrstinu solidifikovanog otpada (Maio, 2001).

Sem prostog mešanja sa portland cementom, neorganske S/S metode uključuju i primenu mešavine portland cementa i mnogih drugih aditiva i veziva, kao što su gips, glina, kreč, rastvorni silikati i drugi prirodni ili veštački pozolani. U nekim slučajevima, ovi aditivi i veziva mogu se koristiti i nezavisno kao zasebne S/S metode.

U nekim literaturnim podacima, smatra se da su metali inhibitori hidratacije C_3S ili cementa na osnovu razvijanja snage, taloženja portlandita ili razvijanja toplote (Cocke et al., 1989; Hills et al., 1994; Taylor, 1997). Ali treba naglasiti da hidratacija C_3S ili cementa ne rezultuje sve napred navedene fenomene. Neki metali, na primer Cu^{2+} , Pb^{2+} i Cr^{3+} ubrzavaju hidrataciju C_3S , što je dokazano određivanjem utroška C_3S (Chen et al., 2007). Efekat ubrzanja ovih metala može biti usled: (1) napada H^+ nastalih hidrolizom metala i (2) nastankom dvostrukih hidroksida koji upotrebljavju jone kalcijuma i olakšavaju razgradnju C_3S . Međutim, Zn^{2+} usporava početnu hidrataciju C_3S , možda usled precipitacije kalcijum cinkata ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Kalcijum cinkat može da stvara omotač oko C_3S čestica i sprečava transport materijala koji je neophodan za dalju hidrataciju C_3S . Razlog različitog ponašanja metalnih hidroksida na površini C_3S za sada nije poznat.

Kalcijum-hidroksid je delimično rastvorljiv pa tokom dugih vremenskih perioda u vlažnim uslovima difunduje kroz pore i izlučuje se iz solidifikovanog otpada. Pošto $\text{Ca}(\text{OH})_2$ čini značajan deo solidifikovanog otpada njegovo uklanjanje iz solidifikata može tokom dugog vremenskog perioda dovesti do degradacije strukture solidifikovanog materijala. S druge strane, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ima značajnu prednost, pošto povećava puferski kapacitet koji može da neutrališe kisele rastvore s kojima je solidifikovani otpad u kontaktu. Kalcijum-oksidi su svakako najvažniji faktor koji određuje termodinamiku i kinetiku nastajanja C-S-H gela (Dweck i Buchler, 2000; Hill i Sharp, 2002; Chen et al., 2008)

Hidratacija cementa se može promeniti pod uticajem metala usled stvaranja omotača oko čestica cementa (Tashiro i Oba, 1979). Trodimenzionalna struktura omotača (100–300 nm) koji sadrži metale može se naći oko čestica cementa (Taylor, 1997; Cannell et al., 2000). Prema Poon et al. (1985, 1986), metali koji grade najmanje rastvorljive hidrokside usporavaju procese hidratacije, oni koji grade više rastvorljive hidrokside pokazuju mali stepen usporavanja i metali koji grade rastvorljive hidrokside ubrzavaju efekat hidratacije cementa. Usporavanje se pripisuje smanjenju permeabilnosti izazvano ovim reakcionim proizvodima, što je zapravo precipitacija nerastvornih metalnih koloidnih gelova na površinama čestica cementa.

Osim što zavise od sastava i strukture, brzine reakcija cementnih faza su promenljive i zavise od temperature, oblika i veličine čestica, kao i od prisustva akcelatora i inhibitora (Ortego et al., 1989; Hills et al., 1994; Hills i Pollard, 1997). U S/S na bazi solidifikacije/stabilizacije najvažniji dodatak je gips, kalcijum-hlorid, natrijum-karbonat, kalcijum-hidroksid, ugljenik(IV)-oksidi i aktivni ugulj (Conner, 1990).

Naravno važan je i efekat veličine čestica jer sitnije čestice imaju veću površinu dostupnu za hidrataciju, i više hidratacionih proizvoda će se formirati u ranim fazama što

dovodi do ranijeg formiranja inicijalne snage cementa. Ali treba napomenuti, da finoća čestica cementa nije važnija od hemijskog sastava sa aspekta finalne snage cementa. Kao što je poznato čestice otpada manje od 74 μm mogu usporiti očvršćavanje cementa (*Chen et al., 2000*).

Aluminat reaguje brzo sa vodom i može izazvati neželjene osobine nekih nastalih proizvoda (na primer hexagonalni C–A–H). Kalcijum sulfat, gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ili njegov analog kao što je basanit ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) ili anhidrid CaSO_4 (uključujući njegove polimorfne forme) se dodaju kao kontrolni agensi za aluminat.

Kalcijum-oksidi je svakako najvažniji faktor koji određuje termodinamiku i kinetiku građenja kalcijum-silikat-hidrata (C–S–H). Takođe utiče i na morfološke i strukturne osobine C–S–H (*Dweck i Buchler, 2000; Hill i Sharp, 2002; Dweck et al., 2003*). Procesi potrošnje kalcijum hidroksida kao što su karbonacija ili promena ravnotežne rastvorljivosti portlandita (na primer promena temperature, dodatak kalcijumovih soli ili alkalija) može promeniti osobine C–S–H. Druga alkalna jedinjenja u principu, ubrzavaju brzinu rane faze hidratacije i daju veću početnu snagu i ako je konačna snaga niža od cementa sa nižim sadržajem alkalija (*Glasser et al., 1999*).

Organska jedinjenja pokazuju afinitet ka česticama cementa ili proizvodima hidratacije cementa adsorpcijom usled elektrostatičke snage, vodoničnih veza, hemijskih interakcija i hidrofobnih sila. Adsorbovana organska jedinjenja će izmeniti površinske osobine čestica cementa i njihove interakcije sa rastvorom i drugim česticama cementa.

Mogu uticati i na vezivanje drugih vrsta otpada sa cementom, smanjivati snagu i uticati na izdržljivost, tj. trajnost (*Cheng i Bishop, 1992; Trussel i Spence, 1994*). Organska jedinjenja mogu uticati i na interakciju metala i čestica cementa. Mehanizam ubrzavanja ili usporavanja efekta organskih jedinjenja nije dosada razjašnjen. Uticaj čak i istog jedinjenja može varirati u zavisnosti i od koncentracije ali i od hemijskog okruženja (*Conner i Hoefner, 1998*).

Kompleksnost rezultata S/S tretmana na bazi cementa rezultat je raznovrsnosti otpada, kombinovanog efekta ravnoteže rastvora i kinetičkim procesima na površini i uz površinu cementne faze (*Chen et al., 2008*). Mogući imobilizacioni mehanizmi mogu biti (*Trussel i Spence, 1994; Malliou et al., 2007*):

- sorpcija,
- hemijska inkorporacija (površinsko kompleksiranje, precipitacija, koprecipitacija),
- mikro ili makro enkapsulacija.

Sorpcija metala na cement hidratacionim proizvodima uključuje adsorpcioni fenomen i hemijsku adsorpciju. Do fizičke adsorpcije dolazi kada kontaminantni u rastvoru (pornoj vodi) privlače čestice sa površine zbog nezadovoljavajućeg naelektrisanja na površini. Hemijska adsorpcija se odnosi na visok afinitet i specifičnu adsorpciju, koji se generalno javlja kroz kovalentno vezivanje. Naelektrisanje na površini, hemijske reakcije koje uključuju površinske funkcionalne grupe i specifično adsorbovane jone u velikoj meri modifikuju kapacitet proizvoda hidratacije cementa za toksične metale (*Cheng i Bishop, 1992; Tamas et al., 1992; Chen et al., 2008*). Pri precipitaciji cement hidratacionih proizvoda, joni metala mogu biti adsorbovani na njihovoj površini i zatim ući u rešetku da bi nastao čvrst rastvor, koji menja njihovu strukturu (kristalnost, veličina čestica) i rastvorljivost (*Kitamura et al., 2002*).

U većini S/S sistema na bazi cementa, dominantni vezujući mehanizam metala je hemijsko taloženje slabo rastvorljivih jedinjenja. Indeksi saturacije jedinjenja metala su uobičajeno vrlo visoki i homogena i spontana nukleacija ovih jedinjenja javlja se veoma brzo. Agregacija jedinjenja metala dešava se veoma brzo (*Cannell et al., 2000; Salhan et al., 2003*). Zbog toga što nemaju dovoljno mobilnosti ili vremena da se adekvatno orijentišu ili

poređaju, neka jedinjenja metala grade amorfne ili loše orjentisane strukture u cementu (Cannell et al., 2000). Prema Ostwaldovom pravilu, struktura sa najvećom entropijom se razvija prva i zatim transformiše u stabilnije kristalne faze.

Prema hemijskoj teoriji, u cement baziranim S/S sistemima, metali se talože kao hidroksidi, karbonati, sulfati ili silikati (Hills et al., 1994; James, 1996; Conner i Hoeffner, 1998; Chen et al., 2008).

Hidroksidi nastaju kada pH vrednost dostigne optimalnu vrednost određenog metala. Optimalni pH je različit za svaki metal i za svako valentno stanje pojedinog metala. Karbonatno taloženje ponekad ima prednost u odnosu na hidroksidnu precipitaciju kada su metalni karbonati manje rastvorni od odgovarajućih hidroksida (Lange et al., 1996; Asavapisit et al., 1997). Jedinjenja metala precipitiraju na površini čvrste faze lakše i češće nego iz rastvora (Kulik i Kersten, 2001). Proizvodi rastvorljivosti metalnih hidroksida u rastvoru su dosta manji nego na površini silicijuma. Neki metali, na primer, Zn^{2+} , Cd^{2+} , i Pb^{2+} , grade hidrokside i talože se na kalcijum silikatnim mineralima (Komarneni et al., 1988).

Skoro sav kalcijum u prirodnim kristalnim fazama kalcijum silikata hidrata kao što je tobermorit može biti zamenjen metalima, na primer niklom (Viehland et al., 1996). Ovi metali, mogu zameniti na primer Ca^{2+} na površini C–S–H. Hrom se može hemijski inkorporirati u sve cement hidratizane proizvode, primarno zamenom kalcijuma i silicijuma u C–S–H (Ivey et al., 1990; Lin et al., 1997).

Prema Omotoso et al. (1998), Cr^{3+} može takođe biti vezan u matriksu silikata kao $Cr(OH)_3 \cdot SiO_2$. Imobilizaciju metala u C–S–H opisuje Richardson–Groves model (Richardson i Groves, 1993, 1997; Richardson, 1999, 2000; Richardson et al., 2002). Kada pH sredine dostigne vrednost od 12,5 zbog hidratacije C_3S u prisustvu metala, portlandit precipitira iz rastvora. Ako je prisutna dovoljna količina metala, može doći do precipitacije i ko-precipitacije metala i kalcijuma, uz nastajanje amorfnih struktura hidroksida. Hidroksidi metala mogu zameniti $Ca(OH)_2$ u C–S–H gelu. Model inkorporacije metala u C–S–H je veoma sličan ponašanju u strukturi stakla: metali se mogu ponašati kao modifikatori mreže ili intermedijati mreže (Chen, 2008).

Omotoso et al. (1998) su otkrili da je Cr^{3+} asociran sa oblastima visokog sadržaja kalcijuma i da gradi kristalne taloge kalcijuma i hroma. Oni su utvrdili prisustvo kalcijum hromata ($Ca_2Cr_2O_5 \cdot 6H_2O$).

Etringit je pokazao potencijal ka vezivanju, imobilizaciji određenih jona metala (pre svega hroma). Omotač takođe može inkorporirati različite količine jedinjenja uključujući karbonate, hidrokside i silikate (Gougar et al., 1996).

Sem prostog mešanja sa portland cementom, neorganske S/S metode uključuju i primenu mešavine portland cementa i mnogih drugih aditiva i veziva, kao što su gips, glina, kreč, rastvorne silikate i druge prirodne ili veštačke pozolane. U nekim slučajevima, ovi aditivi i veziva mogu se koristiti i nezavisno kao zasebne S/S metode.

Imobilizacija metala pomoću kalcijum-oksida

Kalcijum-oksid kao glavni stabilizujući agens koristi se iz nekoliko razloga:

- jeftiniji je od cementa i kalcijum-hidroksida
- toplota hidratacije rezultuje u povećanoj brzini reakcije,
- ograničen je broj podataka o S/S kalcijum-oksidom za zemljište a pogotovo za sediment.

Po dodavanju kalcijum-oksida u kontaminirani sediment moguća su kao i kod cementa tri mehanizma imobilizacije: hemijska inkorporacija, enkapsulacija i sorpcija odnosno najčešće precipitacija, inkluzija ili sorpcija (Dermatas i Meng, 1996; Dermatas et al., 2004; Moon i Dermatas, 2007):

- a) Precipitacija, tokom koje nastaju najmanje rastvorna kalcijum-metal jedinjenja (*Dermatas et al., 1996; Moon i Dermatas, 2007*). Prethodna ispitivanja *Dutré i Vandecasteele (1995)* pokazali su da su ovi oblici odgovorni za imobilizaciju metala u zemljištu tretiranom cementom, pozolanskim materijalima i krečom.
- b) Inkluzija, koja se može definisati kao fizička enkapsulacija ili hemijska inkluzija (*Dermatas et al., 1996; Dermatas et al., 2004; Moon i Dermatas, 2007*). Fizička inkluzija se postiže građenjem solidifikovanih monolita. Tokom S/S tretmana metali se inkorporiraju u novonastale pozolanske proizvode (hemijska inkluzija), kao što su kalcijum silikat hidrati (CSH) i kalcijum aluminat hidrat (CAH) i to mehanizmom izomorfne supstitucije. Građenje ovih aluminosilikata je favorizovano kada pH raste na 12.8 kao rezultat dodatka cementa ili kreča. Pri ovom visokom pH, rastvorljivost silicijuma i aluminijuma prisutnih u mineralima gline značajno raste i oni postaju dostupni za reakciju sa vodom i kalcijumom iz kreča i/ili na primer letećeg pepela da bi nastali pozolanski proizvodi (*Dermatas i Meng, 2003*).
- c) Sorpcija (uključujući katjonsku i anjonsku izmenu) na glinama i pozolanskim reakcionim proizvodima (*Dermatas i Meng, 2003; Dermatas et al., 2004; Moon i Dermatas, 2007*).

Izluživanje je kompleksan fenomen jer mnogi faktori mogu da utiču na oslobađanje specifičnih konstituenata iz otpada tokom određenog vremenskog perioda (*van der Sloot et al., 1996*). Ovi faktori uključuju hemijsko ponašanje elemenata, pH, redoks potencijal, kompleksiranje, odnos tečno-čvrsto, vreme kontakta, itd. (*van der Sloot et al., 1996*).

S obzirom da se veoma malo zna o hemijskim oblicima prisutnim u otpadu i njihovom ponašanju u toku dužeg vremenskog perioda, veoma je teško predvideti ponašanje kontaminanata u toku dužeg vremenskog perioda. Da bi predvideli dugoročnije ponašanje obično se koristi difuzioni model za opis kinetike izluživanja, kao i u slučaju dugoročne procene izluživanja iz solidifikovanih smeša sa cementom.

Većina nastalih otpada su kompleksni i sadrže nekoliko minerala i drugih konstituenata kao što su organska materija, silicijum, gvožđe, kalcijum, natrijum, kalijum, sulfate, magnezijum, itd. i svaki od njih može učestvovati u imobilizacionim reakcijama. Zato je jako teško izolovati njihov pojedinačni uticaj (*Mitchell, 1993; Dermatas et al., 2004*).

Ovaj problem se može ukloniti upotrebom veštačkih (sintetičkih) uzoraka jer se kod njih uticaj pojedinih komponenata (posebno minerala gline) na stepen izluživanja može lakše pratiti (*Dermatas et al., 2004*).

Dermatas i Meng (2003) su pokazali da u S/S tretmanu kalcijum-oksikom građenje pozolanskih reakcionih proizvoda može biti povezano sa imobilizacijom metala sorpcijom i inkluzijom u pozolanske reakcione proizvode.

2.4.2.2. Sekundarni stabilizirajući agensi

Sekundarni stabilizirajući agensi uključuju materijale koji nisu individualno vrlo efektivni, ali se mogu vrlo uspešno primenjivati u kombinaciji sa cementom ili krečom (*Bone et al, 2004*). Ponekad, dovoljan je samo mali procenat kreča ili cementa da aktivira sekundarni agens u cilju vrlo efikasne stabilizacije. Neki od uobičajenih sekundarnih materijala je granulovana šljaka iz visokih peći (ggbs) koja se koristi u cilju postizanja manje brzine difuzije u smeši, koja još dodatno i smanjuje redoks potencijal rastvora i poboljšava postojanost i trajnost S/S otpada u poređenju sa konvencionalnim cementom.

Drugi, vrlo primenjivan sekundarni agens je leteći pepeo, koji nastaje spaljivanjem uglja. Neke od njegovih karakteristika su: sadržaj nesagorelog ugljenika na čijoj površini

može doći do sorpcije kontaminanata, uključujući i organske, sposobnost smanjenja potrebe vezivnog sredstva za vodom i sposobnost da utiče na redoks sredine u kojoj se nalazi.

Ostali sekundarni stabilizujući agensi su prirodni pozolani, polimeri, organske gline i drugi.

Imobilizacija metala uz dodatak pozolaničkih supstanci (pozolana)

Pozolaničke supstance (pozolani) su silikatni ili aluminozni materijali. To su supstance koje se pojavljuju u prirodi ili nastaju kao industrijski sporedni proizvodi, a koje dobijaju cementne osobine kada se aktiviraju kalcijum-hidroksidom. Zbog toga je korišćenje ovih aditiva isplativo pošto nije potreban nikakav poseban postupak za njihovo dobijanje, kao što je slučaj kod portland cementa. Leteći pepeo nastao pri sagorevanju uglja i drugi pozolani sadrže staklastu silikatnu fazu koja reaguje sa Ca(OH)_2 iz cementa i formira gel kalcijum-silikat-hidrata (CSH) koji je primarni agens stezanja cementa (Laugesen, 2007). Sastav letećeg pepela, naravno zavisi od korištenog uglja, ali i od drugih supstanci korištenih kao aditivi u sagorevanju. Leteći pepeo se sastoji uglavnom od SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 i CaO . Najzastupljenija frakcija letećeg pepela je staklo; i nalazi se u glavnom u udelu od 5 do 50 %, a može uključivati kvarc, mulit, hematit, magnetit, kalcijum sulfat i dr. (Spence i Shi, 2005). Leteći pepeo poslednjih godina često je korišćena pozolanička supstanca. Kao i portland cement i leteći pepeo takođe reaguje sa vodom i formira hidratizane kalcijum-silikate ili CSH gel. Međutim, za razliku od portland cementa u slučaju letećeg pepela gel nastaje u reakciji u kojoj se troši Ca(OH)_2 nastao hidratacijom portland cementa. Uklanjanje dela kalcijum-hidroksida je korisno pošto će to smanjiti rastvaranje stabilizovanog otpada tokom vremena a samim tim i smanjiti degradaciju strukture monolita. Sem toga, manje kalcijum-hidroksida će reagovati sa solima i stvarati nepoželjne i potencijalno destruktivne minerale. Šljaka iz visokih peći, takođe obično sadrži i sulfide koji reaguju sa mnogim teškim metalima u otpadu i smanjuju njihovu rastvorljivost (Maio, 2001).

Alumo-silikani agensi

Alumo-silikatni agensi za tretman otpada mogu biti gline i modifikovane gline koje sadrže aditive za kontrolu hidratacije gline. Do hemijske stabilizacije dolazi usled adsorpcije, hemisorpcije ili inkorporiranja u kristalnu strukturu mineralnog agensa.

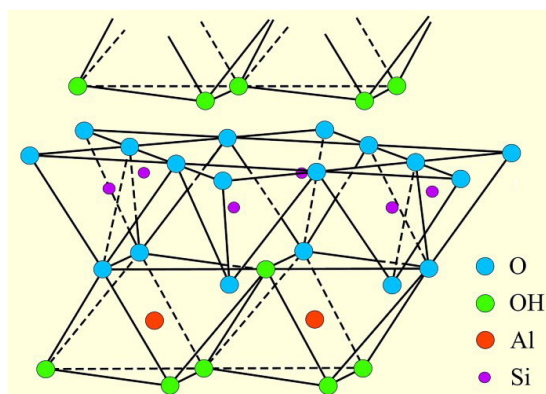
Ovaj postupak se obično koristi za tretman otpada sa visokim sadržajem vode. Slično kao kod primene cementa, glina vezuje vodu i stvara čvrsti oblik. Ova metoda je veoma primenljiva za otpad koji sadrži visoke koncentracije rastvorenih soli i organskih kontaminanata. Fizičke karakteristike na ovaj način tretiranog otpada su pogodne za kompaktno odlaganje i maksimalno iskorišćenje prostora na deponiji (Langton, 2001).

Gline su alumosilikati koje se mogu grubo definisati kao minerali koje čine koloidnu frakciju ($<2 \mu$) zemljišta, sedimentata, stena i vode (Pinnavaia, 1983) i mogu se sastojati od drugih minerala kao što je kvarc, karbonat i metalni oksidi. Obično se termin glina koristi za materijale koji poprimaju plastične osobine kada se pomešaju sa malom količinom vode. Gline igraju važnu ulogu u životnoj sredini jer predstavljaju prirodni „sunder“ polutanata, vezujući njihove anjone ili katjone putem jonske izmene ili adsorpcijom. Ovo se dešava zbog toga što gline sadrže katjone i anjone na svojoj površini, a ti joni mogu biti: Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ , Na^+ i SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^- . Ovi joni mogu biti zamenjeni relativno lako bez uticaja na mineralnu strukturu gline. Velika specifična površina, hemijska i mehanička stabilnost, slojevita struktura, visok kapacitet katjonske izmene i druge osobine čine gline odličnim adsorbentima (Bhattacharyya i Gupta, 2008).

Kaolinit i montmorilonit su dve najčešće korišćene gline za adsorpciju metala ali i drugih polutanata (Bhattacharyya i Gupta, 2008).

Kaolinit

Kaolinit ima 1:1 slojevitú strukturu (Pauling, 1930), sa osnovnom jedinicom koja se sastoji od tetraedarske strukture SiO_4 i oktaedarske strukture sa Al^{3+} kao oktaedarskim katjonom. Obe ove strukture se prepliću, i formiraju zajednički omotač tako da se vrhovi silicijumovog tetraedra dodiruju sa oktaedarskim omotačem. Tetraedarski omotač je okrenut preko oktaedarskog omotača tako da su im O atomi zajednički (slika 4).



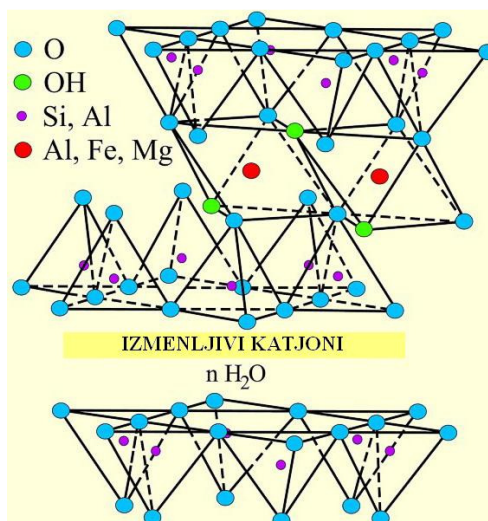
Slika 4. Struktura kaolinita (modifikovano iz: Grim, 1962)

Kaolinit, $(\text{Si}_4)^{\text{IV}}(\text{Al}_4)^{\text{VI}}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, teorijski se sastoji od 46,54% SiO_2 , 39,50% Al_2O_3 , 13,96% H_2O . Iz ove formule se može zaključiti da nema supstitucije Si^{4+} sa Al^{3+} u tetraedarskom omotaču i da nema supstitucije Al^{3+} sa drugim jonima (npr. Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ ili K^+) u oktaedarskom omotaču. Zbog toga je teorijski naelektrisanje omotača negativno, ali u prirodi kaolinit ima malo negativno naelektrisanje koje potiče od slomljenih ivica kristala gline. To negativno naelektrisanje, iako malo, uslovljava da površina kaolinita nije potpuno inertna. Neki autori (Deer et al., 1985) su došli do zaključka da dolazi do supstitucije oktaedarskog Al^{3+} sa Fe^{2+} i/ili sa Ti^{4+} u kaolinitu. Iako je kaolinit najmanje reaktivna glina (Suraj et al., 1998), njegova velika zavisnost od pH poboljšava ili smanjuje adsorpciju metala u skladu sa pH sredine u kojoj se nalazi (Mitchell, 1993). Adsorpcija metala je obično praćena otpuštanjem jona vodonika sa ivica minerala. Adsorpcija takođe može da se odigra na ravnim i izloženim krajevima silika i alumina struktura (Bhattacharyya i Gupta, 2008). Adsorpcija teških metala bi mogla da utiče na strukturu kaolinita, zamena vodonikovih jona i adsorpcija $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ ili $\text{Cd}(\text{II})$ može izazvati oticanje, unutrašnji stres, flokulaciju ili smanjenje snage smicanja i povećanje hidrauličke provodljivosti i stišljivosti. Dalje, supstitucija H^+ jona metalnim jonima mogla bi da utiče na van der Waalove sile između elemenata u kaolinitu (Miranda-Trevino i Coles, 2003).

Montmorilonit

Montmorilonit se sastoji od dve tetraedarske strukture sa centralnom aluminijumskom oktaedarskom rešetkom. Tetraedarska i oktaedarska rešetka su kombinovane tako da ivice tetraedra svake silicijumove rešetke i jedan od hidroksi omotač oktaedarske strukture formiraju zajednički omotač. Atomi u ovom omotaču koji su zajednički za obe rešetke su joni kiseonika (Bhattacharyya i Gupta, 2008). Struktura montmorilonita data je na slici 5. Formula montmorilonita data je na slici 5. Formula montmorilonita je $(\text{Si}_{7.8}\text{Al}_{0.2})^{\text{IV}}(\text{Al}_{3.4}\text{Mg}_{0.6})^{\text{VI}}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ i teorijski sastav mu je sledeći: 66,7% SiO_2 , 28,3% Al_2O_3 , 5% H_2O . Ova formula ukazuje na to da postoji supstitucija Si^{4+} sa Al^{3+} u

tetraedarskoj strukturi i Al^{3+} sa Mg^{2+} u oktaedarskoj strukturi, te se zato i očekuje negativno naelektrisanje ove gline. Ovo negativno naelektrisanje je izbalansirano sa izmenljivim katjonima adsorbovanim između rešetke i oko njihovih ivica. Montmorilonit je mineral gline sa značajnom izomorfnom supstitucijom. Izmenjivi katjoni u 2:1 omotaču balansiraju negativno naelektrisanje nastalo izomorfnom supstitucijom.



Slika 5. Struktura montmorilonita (modifikovano iz: Grim, 1962)

Kinetika katjonske razmene je brza i katjoni kao što su Na^+ i Ca^{2+} formiraju spoljne površinske komplekse. U prilog katjonskoj izmeni ide i pH zavisno usvajanje metala. U ovom procesu adsorpcije, adsorbovani joni su vezani za površinu gline, deleći jedan ili više liganda (uobičajeno kiseonik) sa katjonima adsorbentima kao izolovanim kompleksima. Sa povećanjem pH ili koncentracije adsorbovanih katjona, može doći do precipitacije metala (Bhattacharyya i Gupta, 2008).

Kapacitet adsorpcije metala na montmorilonitu raste sledećim redosledom $\text{Pb} = \text{Cd} < \text{Cu} < \text{Zn} < \text{Mn} < \text{Ni}$ (Abollino et al., 2008).

Prema literaturnim podacima (Bhattacharyya i Gupta, 2008) bilo je dosta pokušaja da se poveća kvalitet i karakteristike ovih glina njihovim modifikovanjem različitim tehnikama. Najzastupljenije tehnike su interkalacija ili umetanje, i aktivacija kiselinama.

Organski S/S agensi

Iako nisu tako rasprostranjene kao neorganske metode, organske S/S metode u poslednje vreme sve više se primenjuju. Više od 20 godina, različiti organski polimeri se koriste za enkapsulaciju opasnih materijala. Polimeri generalno imaju umerenu do odličnu otpornost prema kiselinama, bazama i organskim rastvaračima koji se sreću u otpadnim tokovima.

Termoplastični i termostabilni polimerni materijali za stabilizaciju nastaju u lančanim ili u kondenzacionim reakcijama polimerizacije od jednog ili više različitih monomera. U najvećem broju solidifikacionih postupaka otpadni medijum se meša sa istopljenim, prethodno formulisanim termoplastičnim polimerom ili se pak mikroenkapsulira tokom kontrolisane reakcije polimerizacije termostabilnog polimera. Vodootpornost koja je svojstvena polimerima doprinosi niskom potencijalu izluživanja stabilizovanog otpada ali takođe predstavlja prepreku za enkapsuliranje otpada koji ima visok sadržaj vode.

Najčešće korišćen organski termoplastični polimer koji se koristi za mikro- i makroenkapsulaciju otpada je polietilen. Polietilen ima karakterističnu otpornost prema hemikalijama, mikroorganizmima i rastvaračima, pa je stoga pogodan za većinu suvih i homogenih otpadnih tokova. Dobija se polimerizacijom etilena i predstavlja inertnu kristalnu ili amorfnu supstancu sa relativno niskom tačkom topljenja.

Polietilen visoke gustine (HDPE, gustina 0.95-0.97 g/cm³) karakterišu slabo razgranati polimerni lanci, za razliku od polietilena male gustine (LDPE, gustina 0.92-0.94 g/cm³) čiji su polimerni lanci razgranatiji. LDPE je pogodniji za enkapsulaciju otpada pošto ima nižu temperaturu topljenja (120°C) i manju viskoznost (Maio, 2001).

Kod tehnika enkapsulacije otpada termostabilnim polimerima koriste se poliestri, urea-formaldehid, epoksidi, poliuretan, polibutadien, stiren i polisiloksan.

Imobilizacija metala uz dodatak zeolita

Koncept korišćenja zeolita u kapsuliranju kontaminanata koji se nalaze u sedimentu je pristup koji obećava jer je moguća i njegova primena i in-situ. Osim toga on je i sa ekonomske strane opravdan zbog svoje niske cene i može biti alternativna tehnologija u odnosu na mnogo skuplje konvencionalne metode, jer je svako hemijsko i fizičko uklanjanje polutanata mnogo skuplje i kompleksnije pogotovo kada su veće količine sedimenta u pitanju. Ovde je moguće čak i korišćenje prekrivača od zeolita. On prema nekim autorima može da se koristi u kombinaciji sa prekrivačem od peska ili šljunka (Wang et al., 1991; Zeman, 1994; Shanableh i Kharabsheh, 1996; Jacobs i Förstner, 1998).

Zeoliti su kristalni hidratizani aluminosilikati alkalnih i zemnoalkalnih elemenata. Prirodni zeoliti, su generalno, krte, lomljive, čvrste stene i njihova veličina čestica se lako može kontrolisati sejanjem i lomljenjem. Takođe, dostupnost zeolita kao sirovog materijala olakšava njegovu primenu u ovakvim sredinama, jer se on kao takav taloži i smiruje lako a kada je sedimentiran relativno je otporan eroziji (Palermo et al., 1998; Hedblom et al., 2003).

Prirodni i modifikovani zeoliti su dobili poslednjih godina na popularnosti posebno zbog velike mogućnosti sorpcije metala, polutanata iz vazduha i radioaktivnih kontaminanata. Tokom devedesetih godina prošlog veka, prirodni zeolit je testiran za tretman otpadnih voda i zemljišta (Misaelides i Godelitsas, 1995; Shanableh i Kharabsheh, 1996; Reyes et al., 1997; Sakadevan i Bavor, 1998). Njegov izuzetno visok kapacitet katjonske izmene prevazilazi kapacitet katjonske izmene pojedinih glina i na taj način omogućava njegovu korišćenje u efikasnom uklanjanju katjona metala. Visok kapacitet katjonske izmene rezultuje u njegovoj specifičnoj kristalnoj strukturi koja je u osnovi tetraedarska u sveukupnom odnosu kiseonik/silicijum 2:1.

Karakteristike izomorfne supstitucije silicijuma aluminijumom u tetraedarskim mestima rezultuje u negativnom mrežnom naelektrisanju koji je uravnotežen slabo vezanim, izmenljivim katjonima alkalnih i zemnoalkalnih elemenata.

U poređenju sa drugim silikatima, na primer feldsparom, mreža zeolita je mnogo otvorenija i lakše dostupna katjonima. Pokazuje neograničeni trodimenzioni sistem tunela i kaveza, gde su izmenljivi katjoni i molekuli vode smešteni. Katjoni menjaju ponašanje, koje kontroliše selektivnost određenih katjona i procesima izmene, u zavisnosti od naelektrisanja i veličine katjona i strukturnih karakteristika određenih zeolitnih minerala (Jacobs i Förstner, 1999).

2.4.3. Efekti procesa imobilizacije na neorganske kontaminante

Kao što je ranije objašnjeno procesi stabilizacije i solidifikacije se mogu koristiti zajedno radi takozvanog tabletiranja kontaminanata u tretirani proizvod. Kontaminanti se hemijski imobilizuju u matriks tretiranog otpada procesima adsorpcije, hidrolize i reakcija

precipitacije. Efikasna upotreba S/S procesa je dokazana na širokom spektru grupa neorganskih polutanata (*Bone et al., 2004*):

- Volatilni metali
- Nevolatilni metali
- Radioaktivni materijali
- Azbest
- Neorganska korozivna jedinjenja
- Neorganski cijanidi

Fizički i hemijski procesi po kojima anjoni i katjoni reaguju sa vezivnim materijalima, omogućuju predviđanje rezultata tretmana u zavisnosti od vrste otpada. Postoji nekoliko procesa koji se kombinuju da bi se olakšala hemijska stabilizacija neorganskih kontaminanata u zemljištu i sedimentu. Ovi procesi imaju efekat na S/S tehnologiju i zavise od frakcije gline u zemljištu ili sedimentu. Reakcija čestica gline zemljišta/sedimenta i vezivnih materijala obezbeđuje dugotrajan stabilizirajući proces koji podstiče adsorpciju i precipitaciju metala. Vodena faza prisutna u strukturi tako tretiranog zemljišta/sedimenta je alkalna i pokreće precipitaciju nerastvornih vrsta, praktično metalnih hidroksida. Ipak, visoka pH vrednost fluida u porama je nezavisna od količine vodene faze već od održavanja ravnoteže između čvrste i tečne faze (*Bone et al, 2004*) što rezultuje kontinualnom retencijom metalnih polutanata u otpadu.

Narušavanje ravnoteže bilo unutrašnjim bilo spoljnim efektima može rezultovati otpuštanjem kontaminanta. To je važno imati na umu jer tokom vremena, može doći do menjanja uslova pa samim tim i redukcije pH u porama što rezultuje ponovnom mobilizacijom nekih kontaminanata.

2.4.3.1. Reakcije između neorganskih kontaminanata i imobilizacionih agenasa

Interakcija kontaminanata sa sedimentom i/ili vezivnim materijalom uključuje brojne mehanizme:

Adsorpcija na matrici vezivno sredstvo-sediment – postiže se na visokim pH vrednostima u cilju povećanja površinske adsorpcije. *Maio (2001)* je pokazao da metali imaju jak afinitet vezivanja za površinu gline. Efektivnost sorpcionih procesa zavisi od mineralogijskog sastava zemljišta/sedimenta i očuvanja visokih pH vrednosti sredine. U nekoliko studija došlo se do zaključka da je proces katjonske izmene taj koji je odgovoran za izmenu katjona – domaćina iz gline zemljišta/sedimenta. Površinska sorpcija metala je jedan od važnih faktora u mehanizmima imobilizacije metala u krečom stabilizovanim zemljištima i sedimentima. Različiti tipovi zemljišta i sedimenta sa različitim vrstama površina predstavljaju jasnu selektivnost u adsorpciji metala.

pH zavisna precipitacija – povećanje koncentracije OH^- jona u rastvoru može rezultovati formiranjem kompleksa metalnih hidroksida i može doći do pojave precipitacije soli metala.

Precipitacija nerastvornih komponenti kontrolisana redoks potencijalom - generalno, cement se proizvodi u tipičnim aerobnim uslovima sa visokim E_h vrednostima. Ipak, uzimajući u obzir da je brzina dodavanja vezivnog materijala generalno spora prilikom S/S, mogućnost da specifični kontaminirani materijal utiče na redoks potencijal u tretiranom obliku otpada ne sme se potceniti. Najpovoljnija sredina za imobilizaciju kontaminanata je upravo redukciona, jer se samo u toj sredini multivalentne anjonske forme metala redukuju u manje rastvorne katjonske vrste.

Adsorpcija/kapsulacija u i na nanoporozne C-S-H gelove – Gelovi hidrati kalcijum silikata (C-S-H) su perzistentni u geološkim uslovima već hiljadama godina i zbog toga, su

veoma važni kada je u pitanju retencija metala u S/S oblicima otpada. Ovi gelovi imaju nanoporoznu strukturu što ima dajem veliku specifičnu površinu (između 10 i 50 m²/g) koja može da sorbuje i katjone i anjone.

Površinsko vezivanje i za anjone i za katjone može se postići pospešivanjem kalcijum:slikon odnosa (c/s) u C-S-H gelu i ovo se može uraditi pažljivim biranjem vezivnog sistema. Gelovi bogati kalcijumom poseduju pozitivnu površinu gde može doći do sorpcije anjona, dok silicijumom bogati gelovi favorizuju sorpciju katjona (*Bone et al., 2004*).

Studije pokazuju da se imobilizacija metala vrši i sorpcijom i supstitucijom Ca i Si u gel fazi. Dodatno, kapsulacija kontaminanata uz pomoć C-S-H gela obezbeđuje još jedan jednostavan mehanizam za efektivnu retenciju polutanata.

Inkorporacija u kristalne komponente matriksa cementa – Hemijska imobilizacija kontaminanata u S/S oblike je uspešna zahvaljujući činjenici da se kontaminanti mogu inkorporirati u čvrstu, kristalnu fazu matriksa cementa. Različite faze cementnih vezivnih materijala (portandit, etringit i monosulfat i tetrakalcijum aluminat) igraju važnu ulogu u interakciji sa kontaminantima.

Veoma detaljna lista najvažnijih grupa kontaminanata i njihova interakcija sa S/S materijalom data je u pregledu *Bone et al. (2004)*. Ove grupe uključuju: prelazne metale uključujući i teške metale, oksianjone, organo-metalne komplekse, amfoterne metale i druge neorganske komponente i otpadne forme (Tabela 2).

Tabela 2. Pregled iskustava u procesu stabilizacije po Bone et al. (2004)

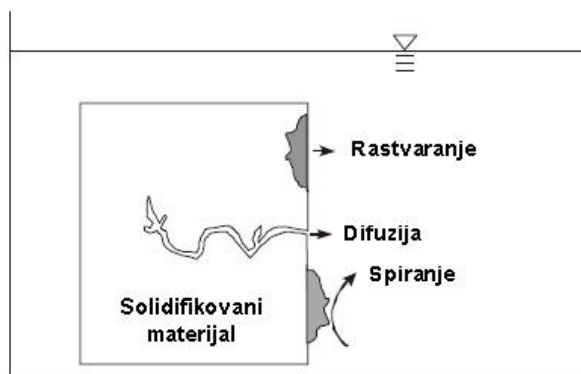
Metal	Uobičajena forma	Komentar
Antimon	Obrazuje i organske i neorganske komponente	Lako se tretira sa S/S, ne javlja se nikakav poseban problem
Arsen	Metalni arsenati, arseniti, Na – arsenit i arsen sulfidi i oksidi	Uobičajene hemijske metode su prikladne za imobilizaciju As. Neke vrste, npr As_2S_3 trebaju alkalnu oksidaciju da bi se dobile nerastvorne vrste kao što je kalcijum arsenat. As može da se reprecipituje pod uticajem karboksilacije
Barijum	Prisutan u mnogim otpadnim materijalima u različitim oblicima	Dodatak gipsa će pomoći u precipitaciji nerastvornog barijum sulfata
Kadmijum	Kadmijum arsenati, borati, karbonati, hidroksidi i oksidi	Komponente imaju generalno malu rastvorljivost u alkalnim rastvorima i mogu se tretirati sa krečom i cementom. Moguće je da će biti potreban dodatan korak u tretmanu
Hrom	Pigmenti sa hromom, hrom sulfat, arsenat, hromna kiselina, nitrat, natrijum ili kalijum dihromat i amonijum dihromat	Hrom je amfoteran i može da formira bazne ili kisele komponente. Redukcija soli Cr^{6+} može da proizvede $Cr(OH)_3$ koji je slabo rastvoran. Zemljišta kontaminirana sa Cr^{6+} mogu zahtevati dodatni korak u tretmanu, a Cr^{6+} može ostati mobilan u slučaju da se koristi Portland cement
Olovo	Oksidi, sulfati, nitrati, karbonati i silikati	Olovo je amfoterno i formira rastvorne anjonske komponente. Kontrola pH je vrlo važna. Olovo će se sorbovati na C-S-H pri tretmanu sa krečom i Portland cementom
Živa	Živa hlorid, oksid, nitrat, sulfat i sulfid	Većina S/S vezivnih materijala je efektivna. Elementarni sumpor ili organski sulfidi se mogu koristiti kao aditivi, a jedinjenja organo-žive mogu predstavljati poteškoću.
Nikal	Nikal oksid, sulfat, nitrat, karbonat, hidroksid, cijanid i sulfid	Kontrola pH vrednosti je obično vrlo efektivna, a nikal se može kapsulirati pomoću sulfoaluminat vezivnih materijala
Cink	Često se sreće u različitim formama	Kontrola pH je efektivna, a kompleksi cijanida mogu predstavljati problem

2.4.4. Faktori koji utiču na izluživanje iz S/S otpada

Izluživanje je proces kojim se neorganski i organski kontaminanti ili radionuklidi oslobađaju iz čvrste u vodenu fazu rastvaranjem, desorpcijom ili kompleksiranjem koji su kontrolisani pH vredošću, redoks uslovima, rastvorenom organskom materijom i mikrobiološkom aktivnošću. Sam proces je univerzalan pošto svaki materijal, koji je u kontaktu sa vodom, izlužuje komponente sa svoje površine ili iz unutrašnjosti u zavisnosti od poroznosti (*Van der Sloot et al., 1997*).

U pogledu potencijala oslobađanja razlikujemo dva tipa materijala: monolitne i granularne. Monolitni materijali najčešće pokazuju difuziono oslobađanje, dok kod granularnih materijala dominira oslobađanje pod uticajem perkolacije. Kod oba tipa materijala na oslobađanje utiču osobine samog materijala kao i uslovi spoljašnje sredine. Postoji veliki broj faktora koji mogu da utiču na brzinu ispiranja konstituenata i mogu se podeliti u tri kategorije: fizički, hemijski i biološki (*Van der Sloot et al., 1997*).

U praksi najčešće kombinacija ova dva procesa izaziva oslobađanje u vodenu fazu, ali obično samo nekoliko faktora ima dominantan uticaj (slika 6) (*Van der Sloot i Dijkstra, 2004*).



Slika 6. Oslobađanje kontaminanata iz monolita (modifikovano iz: *Van der Sloot i Dijkstra, 2004*)

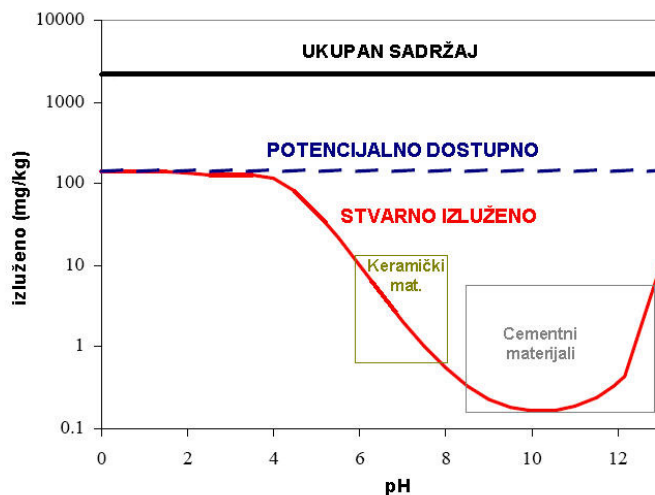
2.4.4.1. Hemijski faktori

a) Osnovni hemijski mehanizmi - Tri različita hemijska mehanizma kontrolišu oslobađanje kontaminanata: **rastvaranje** (kontrola rastvaranjem), **adsorpcioni procesi** (kontrola sorpcijom) i **dostupnost** (ukupni sadržaj) u proizvodu.

Primer kontrole rastvaranjem je rastvaranje metalnih oksida prisutnih u proizvodu, npr. cink-oksida. Neki kontaminanti pokazuju afinitet za adsorpciju na reaktivne površine. Pozitivno naelektrisani katjoni teških metala (npr. Cu^{2+}) često su kontrolisani adsorpcijom na negativno naelektrisane površine kao što su organske materije ili površine oksida (kontrola sorpcijom). Neki neorganski konstituenti nisu reaktivni i ne podležu ni kontroli rastvaranjem ni kontroli sorpcijom. Primer su veoma rastvorne soli kao što je NaCl. U kontaktu sa vodom one se trenutno i kvantitativno rastvaraju. Te supstance su kontrolisane dostupnošću, pošto će njihova ukupna raspoloživa količina biti oslobođena iz proizvoda.

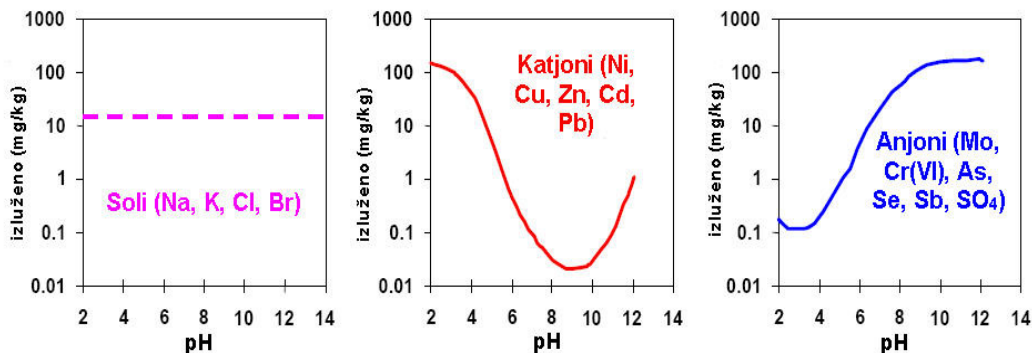
b) pH vrednost - pH vrednost materijala i okolne sredine je ključni faktor koji određuje oslobađanje mnogih kontaminanata. pH vrednost okolne tečnosti određuje maksimalnu koncentraciju u vodenoj fazi, a svaki materijal ima svoju krivu otpuštanja u zavisnosti od pH.

Cementni materijali obično poseduju pH oko 12, dok keramički materijali imaju približno neutralan pH (6-8). Stvarna pH vrednost na kojoj dolazi do izluživanja zavisi od pH vrednosti materijala, pH vrednosti okoline i puferskog kapaciteta materijala (slika 7).



Slika 7. Kriva zavisnosti izluživanja od pH vrednosti (Prica, 2008)

Krive izluživanja su slične i tipične za različite grupe elemenata, a razlike kod različitih materijala postoje samo u apsolutnim nivoima izluženog kontaminanta (slika 8). Ovo ukazuje na to da su faktori koji utiču na rastvorljivost isti, a kod različitih materijala (Fe oksidi, Al oksidi, glina, organska materija) razlikuje se samo njihov relativni uticaj (Van der Sloot i Dijkstra, 2004).



Slika 8. Tipične krive izluživanja različitih grupa elemenata u zavisnosti od pH (Prica, 2008)

Veliki uticaj pH na oslobađanje uslovljen je činjenicom da rastvaranje većine minerala kao i sorpcioni procesi zavise od pH vrednosti. To znači da oslobađanje svih kontaminanata koji su kontrolisani rastvaranjem ili sorpcijom zavisi od pH.

Uticaj pH u pogledu L/S odnosa (tečno/čvrsto) – pH u eksperimentima izluživanja je obično regulisan rastvaranjem većeg dela mineralne faze čvrstog dela ili atmosferskim ugljen-dioksidom. Početna pH i pH izluženog eluenta se mogu široko razlikovati. Praktično, ako je L/S odnos mali i čvrsta faza dominira sistemom, Ipak, ukoliko je ovaj odnos visok, rastvor je taj koji je zaslužan za pH vrednost.

Uticaj pH sa osvrtom na važne grupe konstituenata – pH utiče na rastvaranje nekih vrlo važnih konstituenata materijala koji se izlužuje, kao što je slučaj sa većinom metala čija rastvorljivost varira u zavisnosti od pH vrednosti. Ipak, postoje neke vrste koje ne pokazuju zavisnost rastvorljivosti u odnosu na pH vrednost kao što su na primer halogeni (sa izuzetkom flaura). Ovakve vrste generalno nemaju ograničenja u rastvorljivosti, pa je zbog toga kompletna frakcija podložna izluživanju. Alkalni elementi kao što su litijum, natrijum i kalijum su veoma slični u svom ponašanju pri izluživanju, odnosno, ne pokazuju zavisnost od pH vrednosti i svojih karakteristika izluživanja (Van der Sloot et al., 1997).

pH u otvorenim i zatvorenim sistemima – u otvorenim sistemima, na pH vrednost u velikoj meri utiče usvajanje CO₂ iz atmosfere. Ovo je posebno važno u slučaju laboratorijskih testova koji se odvijaju u kolonama i kod uzoraka uzetih na terenu (Van der Sloot et al., 1997). Ovaj efekat je najizraženiji pri najdužoj izloženosti ovakvim uslovima, odnosno što je duži period izloženosti atmosferskim uslovima. Zbog toga, procena dugoročnih uslova na alkalne materijale uvek mora uzeti u obzir neutralizaciju putem karbonizacije ugljen-dioksidom.

c) Hemijski oblik kontaminanta - Pored osnovnih hemijskih mehanizama i hemijski oblik kontaminanta određuje njegove karakteristike izluživanja. Kontaminanti mogu biti u oksidovanom ili redukovanom obliku što znatno utiče na njihovo izluživanje. Teški metali imaju težnju da grade stabilne komplekse prisutne u vodi, zemljištu ili vezivnim sredstvima koja se koriste. Kompleksni oblici metala su obično visokorastvorni i stoga se oslobađaju mnogo brže od nekompleksiranih oblika.

d) Ukupan sastav - Naizgled kontradiktorno, ukupan sastav proizvoda (izražen kao mg elementa/ kg proizvoda) ima samo ograničen uticaj na izluživanje većine elementa. Izuzetak su nereaktivne rastvorne soli kod kojih maksimalna izlužena količina tokom nekog vremena odgovara ukupnoj količini u proizvodu (Santanu i Yuet, 2006). Oslobađanje drugih elemenata je primarno kontrolisano geohemijskim mehanizmima i fizičkim faktorima tako da su izlužene količine retko u korelaciji sa ukupnim sadržajem u solidifikovanom materijalu.

e) Oksidaciono/redukciono stanje - Oksidaciono/redukciono stanje materijala i okoline utiče na oblik u kom se kontaminant nalazi. U slučaju teških metala, oksidacija obično povećava izluživanje dok redukcija ima suprotan efekat. U anoksičnim sredinama, redoks potencijal igra važnu ulogu u procesima izluživanja. Odsustvo kiseonika vodi ka formiranju različitih hemijskih faza sa značajno različitom rastvorljivosti u poređenju sa aerobnim uslovima. Formiranje vrlo nerastvornih sulfida metala je pravi primer ovih reakcija (Van der Sloot et al., 1997). U testovima izluživanja uloga redoks promena je često zanemarena. Ipak, važno je imati u vidu da ove promene mogu značajno uticati na komponente izluživanja.

f) Puferski kapacitet - Puferski kapacitet proizvoda određuje promenu pH vrednosti pod uticajem spoljašnjih faktora. Primer je neutralizacija cementnih proizvoda pod uticajem atmosferskog ugljen-dioksida. U tom slučaju bazni puferski kapacitet cementa određuje vreme koje je potrebno da pH vrednost opadne od jako bazne (pH veće od 12) do neutralne (pH oko 8).

g) Organske materije - Čvrstu i rastvorenu organsku materiju i huminske supstance čine kompleksni molekuli koji imaju velik afinitet za vezivanje teških metala. Prisustvo ovih molekula često se izražava kao rastvoreni organski ugljenik (DOC, dissolved organic carbon). Prisustvo DOC može povećati izluživanje za nekoliko redova veličina. Kao rezultat, uspostaviće se nova raspodela između metala vezanih za DOC i slobodnih metala. Organske materije su veoma prisutne u prirodnim materijalima (zemljište, sediment) i u ostacima čvrstog komunalnog otpada (Zhou et al., 2000).

h) Sastav vodene faze i jonska jačina - Jonska jačina rastvora u proizvodu i njegovoj okolini utiče na rastvorljivost komponenata iz proizvoda. Najčešće, velika jonska jačina povećava izluživanje kontaminanata. Druge komponente prisutne u rastvoru takođe mogu izazvati povećano izluživanje usled kompleksiranja, npr. metala sa hloridima ili karbonatima.

i) Temperatura - Povećanje temperature obično povećava rastvorljivost. Sem toga, porast temperature povećava brzine hemijskih reakcija i samim tim povećava transport difuzijom.

j) Vreme - Osobine materijala kao i uslovi životne sredine menjaju se tokom vremena. Primer je karbonacija alkalnih proizvoda koja utiče na izluživanje ili povećanje slobodne površine monolita usled erozije tokom dužeg vremenskog perioda.

k) Uticaj kompleksiranja - Prisustvo specifičnim kompleksirajućih agenasa može uticati na mobilizaciju nekih konstituenata koji inače ne bi bili rastvorni pod datim uslovima. Kao takvi, oni mogu dostići koncentracije koje prelaze ravnotežne koncentracije u datom sistemu.

U slučaju rastvornih kompleksanata, hidrologija sistema je vrlo važna. Rastvorni kompleksi mogu difundovati iz okoline u materijal i mobilizovati konstituente. Rastvorni kompleksanti se takođe mogu isprati iz matriksa i time izgubiti mobilizirajući potencijal. Jedan od primera je neorganska kompleksacija kadmijum hlorida i organsko kompleksiranje. U sistemima sa prisutnim organskim materijama, kompleksiranje metala sa rastvorenim organskim ugljenikom (DOC) je vrlo poznat proces u različitim materijalima (Aranda, 2008).

2.4.4.2. Fizički faktori

Generalno, fizički faktori utiču na način na koji će tečne supstance i čvrsti materijali stupiti u kontakt i na uslove pri kojima su materijali podvrgnuti izluživanju, u prirodi ili u laboratoriji.

a) Osnovni transportni mehanizmi - Pored hemijskih procesa, fizički transportni procesi određuju transport konstituenata iz materijala u vodenu fazu. Proces zahvatanja kontaminanata vodom koja prolazi kroz i oko materijala naziva se *advekcija*. Ovaj proces koji obično izaziva kišnica igra važnu ulogu u oslobađanju kontaminanata i njihovom uticaju na zemljište i podzemne vode. *Perkolacija* kroz materijal moguća je samo kod poroznih granularnih materijala.

Difuzija predstavlja transport kontaminanata koji je rezultat samo kretanja molekula bez uticaja strujanja vodene faze. Ovaj proces igra ulogu kod kompaktiranih materijala koji imaju malu permeabilnost i poroznost. U tom slučaju difuzija je ograničavajući transportni korak pre nego što kontaminanti budu dalje transportovani procesom advekcije. Brzina difuzije zavisi od gradijenta koncentracije posmatrane komponente između čvrste faze i vodene faze koja je s njim u kontaktu kao i od vremena.

Spiranje s površine je proces koji je sličan advekciji. Taj termin se koristi za definisanje inicijalnog spiranja rastvornih supstanci sa spoljašnje površine monolita. Posle početnog spiranja difuzija postaje glavni transportni mehanizam kod monolitnih materijala (Van der Sloot i Dijkstra, 2004).

b) Granulisani/ monolitni materijali - Kao što je ranije spomenuto, važno je napraviti razliku između monolitnih i granulisanih proizvoda pošto ih karakterišu različiti transportni režimi. Oslobađanje je u slučaju granulisanih materijala dominantno kontrolisano perkolacijom vode, dok je u slučaju monolita prevashodno kontrolisano difuzijom. Kod monolitnih materijala inicijalno spiranje sa površine igra važnu ulogu. To podrazumeva da se rastvorne soli prisutne na površini brzo rastvaraju i izazivaju ubrzano inicijalno izluživanje.

c) Veličina čestica - Kod granulisanih materijala, veličina čestica određuje put koji kontaminant mora da pređe od centra čestice do vodene faze. Transport je brz kod

granulisanih materijala sa malim česticama, a što su čestice krupnije transport postaje sve više ograničen difuzijom.

d) Poroznost - Poroznost se definiše kao odnos zapremine pora i ukupne zapremine. Ovaj faktor utiče na brzinu transporta konstituenata i kod monolitnih i kod granulisanih materijala. Transport vode je lakši u matriksu koji ima veliku poroznost a samim tim je i oslobađanje kod takvih materijala veće.

e) Permeabilnost - Permeabilnost ili hidraulička provodljivost odeđuje koliko „lako“ voda prodire u materijal i koliko brzo se kontaminanti otpuštaju tokom vremena. Permeabilnost je bitan faktor kod monolitnih materijala. Kod materijala sa malom permeabilnošću voda teče oko proizvoda (flow-around) a samo u maloj meri prodire u njega, zbog čega je kod takvih materijala oslobađanje kontrolisano difuzijom.

f) Vijugavost - Vijugavost je specifičan faktor koji određuje brzinu difuzije (efektivnu difuziju) kod monolitnih materijala kod kojih je oslobađanje kontaminanata difuziono kontrolisano. Vijugavost se definiše kao odnos između stvarne dužine puta kojim se kontaminant transportuje između neke dve tačke i dužine prave linije tj. najkraćeg puta između te dve tačke. Materijali sa fino razgranatom unutrašnjom pornom strukturom imaju veću vijugavost što rezultira i manjom brzinom izluživanja (*Van der Sloot i Dijkstra, 2004*).

g) Veličina i oblik monolita - Količina supstance koja se izluži iz proizvoda difuzijom zavisi prvenstveno od veličine i oblika proizvoda. Ovi faktori direktno utiču na veličinu slobodne površine koja je izložena okolini a samim tim i na difuziju. Naime, difuzija je brža kod onih proizvoda koji imaju veliku slobodnu površinu po jedinici mase (m^2/kg).

h) Osetljivost na eroziju – hidrogeološki uslovi - Kod monolitnih materijala fizička erozija/abrazija (npr. uticaj vode i mraza) ima znatan uticaj na izluživanje iz dva razloga. Prvo, erozija dovodi po povećanja slobodne površine. Drugo, nova slobodna površina koja nastaje usled erozije povećava i gradijent koncentracije kontaminanta i samim tim ubrzava oslobađanje (*Van der Sloot, 2008*).

Brzina rastvaranja konstituenata većim delom zavisi od načina protoka vode kroz čestice, drugačije nazvano hidrogeoloških uslova. Za spor protok i visoko rastvornu čvrstu fazu, brzina rastvaranja može biti brža od samog protoka kojim se rastvorene komponente transportuju. Zbog toga, ravnoteža između tečnosti i rastvora se može postići. Ipak, kada je protok brz a čvrsta faza relativno nerastvorna, brzina transporta je veća od brzine rastvaranja, a tada neće doći do uspostavljanja ravnoteže.

i) Stepen saturacije - Laboratorijski testovi izluživanja se generalno izvode pod uslovima saturacije. Ipak, odnos tečno/čvrsto u prirodi je u mnogo slučajeva niži od onog postavljenog u laboratorijskim uslovima, jer je in-situ zemljište uglavnom nesaturisano. U slučaju kada je zemljište nesaturisano, ono je izloženo oksidaciji kiseonikom i neutralizaciji ugljen-dioksidom. Na terenu, pore u zemljištu vode ka bržoj karbonizaciji zbog 10000 brže difuzije ugljen dioksida u vazduhu nego u vodi (*Van der Sloot et al, 1997*). Zbog toga, koncentracije u pornoj vodi in-situ zemljišta su mnogo veće od onih u testovima izluživanja u laboratoriji. Nesaturacioni uslovi na terenu mogu dovesti do mnogo nižih pH vrednosti i viših redoks potencijala od onih merenih u laboratoriji.

j) Starenje, menjanje sa vremenom i mineralizacija - U vremenskim intervalima većim od onih u laboratoriji, fizičke promene mineralne površine materijala se mogu pojaviti u prirodi. Ove promene obuhvataju procese karbonizacije i oksidacije. U ovim slučajevima, sastav ocedne vode se može menjati sa vremenom. Na primer, u materijalima stabilizovanim cementom koji su izloženi morskoj vodi, precipitacija nove mineralne faze vodiće učvršćivanju površine. Ovo će rezultovati značajnom redukcijom usvajanja morskih soli u

matriks te će zbog toga otpuštanje mobilnih kontaminanata iz S/S matriksa biti smanjeno. Precipitacija se sastoji od kalcita i brucita formiranih reakcijom kreča iz cementnih proizvoda koji se kombinuju sa magnezijumom i sulfatom koji su prisutni u visokim koncentracijama u morskoj vodi (*Van der Sloot et al., 1997*).

2.4.4.3. Izdržljivost (trajnost) S/S smeša

S/S stabilizovan otpad na bazi cementa je osetljiv na fizičko-hemijske degradacione procese. Osetljivost zavisi u velikoj meri od faktora kao što su permeabilnost, hemijski i mineraloški sastav i mikro struktura (*Ortego i Barroeta, 1991*). Kada su ovi solidifikovani proizvodi izloženi vazduhu, oni trpe napad ugljenik(IV)-oksida, sulfata, hlorida, vode i degradacionih proizvoda organskih jedinjenja (*Bonen i Sarkar, 1995*). Hemijski procesi kao što su dalja hidratacija, karbonacija, nastanak etringita ili taunasita, promeniće poroznost, zapreminu i osobine solidifikovanog otpada (*Davis et al., 1990; Klich et al., 1990; Wang i Scrivener, 2003; Purnell et al., 2003*). Može doći do ekspanzije, pucanja ili gubitka snage. Agresivni rastvori mogu izazvati sekundarnu mineralizaciju i zatim dovesti do raspadanja tretiranog otpada (*Park i Batchelor, 1999; Malmstrom et al., 2000; Matsuyama i Young, 2000*).

"Napad" CO₂ je možda najčešći način degradacionog mehanizma u cement solidifikovanom otpadu. Karbonacija smanjuje pH usled reakcija između rastvorenog CO₂ i faza u cementu, koje troše Ca(OH)₂ i C–S–H (*Johannesson i Utgenannt, 2001*). Inkorporacija metala rezultuje u smanjenju sadržaja Ca(OH)₂ i povećanju osetljivosti na karbonaciju i kiselu koroziju. *McWhinney et al. (1990)* i *McWhinney i Cocke (1993)* su proučavali solidifikaciju jona metalnih polutanata, pre svih Ba, Zn, Cr, Pb, Cd, i Hg, i otkrili da je stepen karbonacije veći za cink, kadmijum i živa dopingovane paste u odnosu na kontrolne paste cementa.

Međutim, postoji neslaganje u literaturi oko efekata karbonacije na cementom stabilizovane S/S proizvode. Degradacija osnovnih vezujućih faza (C–S–H gel) dovodi do značajnih gubitaka snage (*Taylor, 1997*).

Takođe, postoje podaci da ubrzana karbonacija povećava snagu solidifikovanog otpada (*Lange et al., 1996*). Karbonacija dovodi do promene brzine izluživanja pojedinih komponenata iz cementom S/S solidifikovanih smeša (*Smith et al., 1997; Macias, 1997; Dias, 2000*). Karbonacija smanjuje permeabilnost koja je poželjna osobina u matriksu koji enkapsulira toksični otpad (*Lange et al., 1996*). Zatim, karbonacija, smanjuje alkalnu prirodu hidratizane paste cementa i smanjuje dostupnost nekih metala usled precipitacije umereno rastvorljivih soli.

Lange et al., (1996) su prikazali da karbonacija dovodi do smanjenog izluživanja metala. Na osnovu dinamičkog testa izluživanja metala korišćenjem vode i 0.5 N sirćetne kiseline, *Walton et al. (1997)* su dokazali da ubrzana karbonacija zrelih cementnih proizvoda može biti štetna. Brzine izluživanja metala, kao što su kalcijum, kadmijum, olovo i kobalt, iz karbonizovanih oblika otpada su veće od nekarbonizovanih analoga. Atmosferska karbonacija može degradirati cement solidifikovani otpad i povećati oslobađanje metala u okolinu.

Sweeney et al. (1998) su proučavali ubranu karbonaciju Portland cementa i koristili su je za procenu stabilizacije otpada koji sadrži metale. Rezultati su pokazali da se hrom u izluženom rastvoru iz nekarbonizovanih uzoraka nalazi u znatno većim koncentracijama nego u njegovim karbonizovanim analogima. Na koncentraciju bakra nije uticala karbonacija.

Razvijena je vitrifikaciona (staklo) tehnika (ex-situ i in-situ), koja je prvobitno upotrebljena u nuklearnoj industriji kao metod za dugotrajno zadržavanje radioaktivnog zagađenja. Testovi ispiranja su pokazali da je zadržavanje neorganskih i radioaktivnih

elemenata u staklastom materijalu veoma dobro. Potrebna je značajna električna energija u iznosu od 800 do 1000 kWh po toni materijala (*USEPA, 1993a; 2005*) tako da visoki troškovi ovog tretmana u velikoj meri sprečavaju njegovu primenu.

2.4.5. Laboratorijski testovi izluživanja

Testovi izluživanja se upotrebljavaju širom sveta da bi se odredila koncentracija kontaminanata koji su prisutni u S/S otpadu i njihova verovatna mobilnost. Uslovi pod kojima se ovi testovi izvode mogu biti modifikovani da bi se procenili parametri koji utiču na izluživanje u životnoj sredini i da bi se procenile karakteristike S/S otpada pri realnim uslovima u životnoj sredini i njihovo variranje kroz vreme. Krajnji cilj svakog testa izluživanja je mogućnost procene opcija tretmana i uopšte mogućnosti tretmana u cilju zadovoljenja zakonskih mera (*Bone et al., 2004*). Testovi izluživanja bi generalno trebalo da oponašaju uslove na terenu što je više moguće više. Takođe, testove izluživanja trebalo bi sprovesti tako da ih je što lakše kontrolisati i modifikovati.

Važno je napomenuti da u prirodnim uslovima postoji veliki broj faktora koji utiču na sposobnost izluživanja materijala. Ipak, mora se uzeti u obzir da testovi u laboratoriji ne mogu u potpunosti oponašati realne uslove (*Bone et al., 2004; Schuwirth i Hofmann, 2006*).

Najveći deo otpadnih materijala koji se deponuju nije bezbedan po životnu sredinu i nije geohemijski stabilan. Zbog toga je neophodno izvršiti procenu i predviđanje oslobađanja kontaminanata iz otpada tokom različitih faza njegove ekspozicije uslovima životne sredine.

Smatra se da je glavni mehanizam oslobađanja kontaminanata u životnu sredinu koji predstavlja i najveći potencijalni rizik upravo izluživanje rastvornih konstituenata iz otpada u kontaktu sa vodom.

Ovo stvara potrebu za sprovođenjem testova izluživanja i interpretiranju rezultata kako bi uspešno procenili rizik otpada po ljudsko zdravlje i životnu sredinu (*Twardowska et al., 2004*).

Osnovni ciljevi testova izluživanja su:

- Klasifikacija opasnog i neopasnog otpada
- Procena potencijala izluživanja polutanata iz otpada u uslovima životne sredine
- Simulacija uslova pod kojim dolazi do izluživanja
- Dobijanje uzorka koji će reprezentovati kvalitet procedne vode nastale na deponiji
- Procena efikasnosti tretmana otpada
- Identifikacija pogodnog scenarija za upravljanje otpadom
- Utvrđivanje kinetičkih parametara u svrhu modelovanja transporta kontaminanata

2.4.5.1. Parametri koji kontrolišu izluživanje u laboratorijskim uslovima

Glavni parametri koji kontrolišu izluživanje supstance u laboratorijskim uslovima su heterogenost uzorka, priprema uzorka, prisustvo organskih materija, sastav rastvora za izluživanje, odnos tečno/čvrsto, vreme kontakta, metod po kom se radi izluživanje i pH (*Bone et al., 2004*).

Heterogenost uzorka – važno je pripremiti reprezentativan uzorak tako da on što bolje oslikava stanje na terenu, odnosno u životnoj sredini.

Priprema uzorka – vreme koje je potrebno da uzorak odstoji nakon kompaktiranja ima veliki uticaj na kasnije izluživanje. Zbog fizičkih karakteristika koje mogu varirati tokom

vremena, naročito u prvim mesecima nakon mešanja. Neki autori preporučuju da je 90 dana dovoljan period da bi se odredile potrebne fizičke karakteristike. Testovi izluživanja generalno zahtevaju posebnu tehniku pripremanja (npr. sušenje, mrvljenje, sabijanje) pre samog testiranja. Zbog toga, test za izluživanje treba odabrati tako da što bolje oslikava uslove u spoljašnjoj sredini. Pa je tako nekad najbolje odabrati najgori mogući scenario da bi se što bolje dočarali uslovi životne sredine. U ovakvim slučajevima, treba izabrati maksimalnu veličinu čestica, da bi se ostigla najveća brzina izluživanja. Takođe važno je napomenuti, da je način na koji su uzeti uzorci vrlo važan, pogotovo u slučaju materijala u redukcionim uslovima, kao što je sediment.

Prisustvo organskih materija – prisustvo rastvorenih organskih materija prisutnih u uzorku mogu da utiču na pH i rastvorljivost određenih komponenti zbog uticaja kompleksiranja, i na rastvorljivost organskih kontaminanata.

Sastav rastvora za izluživanje – iako je dejonizovana voda najčešće upotrebljavan rastvor za izluživanje, u nekim slučajevima se mogu koristiti rastvori blagih soli (npr. CaCl_2) da bi se ubrzao proces mobilizacije slabo vezanih vrsta. Malo agresivniji rastvori kao što je EDTA i sirćetna kiselina mogu se takođe primeniti. Mada u specifičnim uslovima, mogu se primeniti i specijalni rastvori za izluživanje. Na primer, morska voda se može koristiti da bi se oponašali prirodni uslovi mora i okeana. Veliki broj rastvora za izluživanje se koristi da bi se zadovoljili objektivni uslovi, odnosno potreba za različitim jačinom ovih rastvora (npr. ako je potreban totalni sadržaj, biodostupan ili slično), da bi se oponašali prirodni uslovi, odnosno receptor za koji su vezane komponente (podzemna voda, biljke, sediment i drugo). U tabeli 3. se mogu videti primeri rastvora za izluživanje koji se koriste za različite tipove izluživanja (Van der Sloom et al, 1997).

Tabela 3. Primeri rastvora za izluživanje koji se koriste u različitim testovima (Van der Sloom et al, 1997).

Vrsta izluživanja	Zemljište	Sediment	Otpad	Konstruktivni materijali
Ukupne materije na raspolaganju za izluživanje	Carska voda	Carska voda	Carska voda	Carska voda
Spontano izluživanje	Sirćetna kiselina ili EDTA	Sirćetna kiselina (sekvencijalna ekstrakcija)	ekstrakcija u 2 koraka – pH 7 i pH 4	Nije definisano
Izluživanje koje oslikava prirodne uslove	Blagi rastvori – CaCl_2 , NH_4NO_3 , NaNO_3	Mg Cl_2 , CaCl_2	Dejonizovana voda $5 < \text{pH} < 7,5$	Dejonizovana voda (Test u buradima)

Odnos tečno/čvrsto – odnos tečno/čvrsto je uobičajeno znatno veći u testovima izluživanja nego u porama zemljišta u prirodnim uslovima, što naravno ima za posledicu i pomeranje hemijske ravnoteže u laboratorijskim uslovima. Razlog za ovo je taj što se tečnost mnogo lakše izdvaja kada je ovaj odnos veći što takođe obezbeđuje i odvoljan uzorak tečnosti za analizu (Aranda, 2008). Ipak, ako je cilj simulirati uslove u sistemima sa visokim koncentracijama (kao što je pora voda) ovaj odnos trebao bi biti što niži. Takođe, treba

voditi računa da odnos L/S koji se koristi u testovima izluživanja treba da reprezentuje *in-situ* uslove i da taj odnos može uticati na predviđanja dugoročnog ponašanja materijala u životnoj sredini.

Vreme kontakta - utiče na koncentracije izluženih supstanci pri fiksnim L/S odnosima sve dok se ne postigne ravnoteža, odnosno dok se ne postignu maksimalne koncentracije. Međutim pravu ravnotežu je skoro nemoguće postići u realnim sistemima. Ravnoteža se postiže u laboratorijskim uslovima kada se ukupne rastvorene čvrste materije dovedu u stacionarno stanje. Ovo se indirekto može meriti praćenjem konduktivnosti ili pH. Vreme izluživanja je takođe važno kada je kontaminirani materijal kontinualno ili sekvencijalno podvrgnut svežem rastvoru za izluživanje u toku određenog perioda vremena. Ova reakcija je zavissna od veličine pora i permeabilnosti, a vodeća sila za desorpciju je konstanta što rezultuje zavisnosti od vremena (*Bone et al., 2004*).

Kontaktni metod – kontakti metod je direktno povezan sa vremenom izluživanja. Nivo do kog je kontejner popunjen je takođe vrlo važan, jer je direktno povezan sa prisutnom količinom vazduha i CO₂ i stepena do kog se tečna i čvrsta faza mogu mešati u skladu sa slobodnim prostorom. Kontakti metod je od velike važnosti u testovima sa protokom zbog oblika i orijentacije materijala kao i zbog pritiska pod kojim rastvor za izluživanje prolazi kroz uzorak. Oblik uzorka (visina i dijametar) mogu imati veliki uticaj na efekte protoka kroz uzorak što može imati za posledicu uticaj na količinu izluženog kontaminanta (*Dermatas et al., 2003*).

Uslovi sredine – temperatura – najvažniji uslov u životnoj sredini je temperatura, koja utiče i na ravnotežu i na testove kinetike. Temperatura utiče i na rastvorljivost testiranih vrsta i na brzinu reakcije. Zbog toga, promene u temperaturi sistema mogu voditi promenama reakcionih mehanizama. Generalno većina testova izluživanja se izvodi na sobnoj temperaturi bez bilo kakve kontrole temperature. Važno je sagledati da temperatura na terenu može biti znatno niža od uslova u laboratoriji. Pošto su rastvorljivost i difuzija temperaturno zavisne promenljive, faktor promene temperature na terenu se mora uzeti u obzir pri predviđanju ponašanja laboratorijskih testova u prirodi.

pH – u većini slučajeva pH se ne kontroliše, već je određen od strane materijala koji se testira. Ipak, pH može veoma da utiče kada je sistem izložen atmosferi, zbog uzimanja CO₂. pH može takođe da se menja tokom testova izluživanja, pa se zbog toga preporučuju testovi u zatvorenim sistemima jer daju ponovljivije i tačnije rezultate.

2.4.5.2. Metode evaluacije solidifikovanog otpada

Postoji veliki broj metoda za evaluaciju solidifikovanih proizvoda. Metode fizičke evaluacije, na primer merenje gustine, poroznosti i sadržaja vlage se najčešće koriste za određivanje inženjerskih osobina kao i promena zapremine. Hemijske metode evaluacije, uključuju pre svih metode izluživanja, merenje kapaciteta kisele neutralizacije, i odnose se na rastvorljivost i reaktivnost kontaminanata kada su izloženi različitim reagensima i okolini (*Stegemann i Cote, 1990; Lo et al., 2000*). Hemijska evaluacija može dati i korisne informacije o načinu vezivanja stabilizovanih metala (*Ortego i Barroeta, 1991; de Groot i van der Sloot, 1992; Cheeseman et al., 1993; McKinley et al., 2001; van Eijk i Brouwers, 2001, USEPA, 2005*).

Sve u svemu, oslobađanje rastvorljivih vrsta koje su u poroznom cementnom bloku u kontaktu sa vodom je rezultat kompleksnih i pratećih fenomena, na primer rastvaranja pojedinih vrsta u pornoj vodi i transporta vrsta u izluženi rastvor. Maseni transfer tokom izluživanja se uglavnom opisuje difuzionim mehanizmom, koji samo uzima u obzir Fikov zakon difuzije (*Wang i Vipulanandan, 2000; Li et al., 2001*). U poslednje vreme razvijaju se

modeli koji osim difuzije uključuju i druge efekte kao na primer difuziju i hemijsku reakciju na granici faza (Kosson et al., 2002; Kumpiene et al., 2008).

Koriste se i takozvani ubrzani testovi izluživanja i to 1) na povećanim temperaturama, 2) povećanom površinom koja je postignuta usitnjavanjem materijala i 3) acidifikacijom rastvora za izluživanje (van Herck i Vandecasteele, 2001). Metode nisu standardizovane, svaka ima i prednosti i mane i širom sveta se ulažu značajni naponi u harmonizaciji metoda izluživanja (van der Sloot et al., 1997; Adenot et al., 2001).

Rezultati studija i aplikacija na maloj skali nisu garant efikasnosti tehnologije na velikoj skali. Evaluacija u smislu dugoročne performanse stabilizovanih procesa zahteva modelovanje, u zavisnosti od nivoa izloženosti i razmatranom scenariju (Atkins i Bennett, 1992; Thomas i Jennings, 1998; Adenot et al., 2001; van Eijk i Brouwers, 2001).

Potreba za pouzdanom procenom i predviđanjem ponašanja otpadnog materijala pod specifičnim uslovima ekspozicije rezultirala je razvojem velikog broja testova i test procedura za izluživanje i/ili ekstrakciju od strane nacionalnih regulatornih tela. U Sjedinjenim Američkim Državama osnovni set pravila za analizu čvrstog otpada i procenu rizika po životnu sredinu sadržan je u višetomnom uputstvu USEPA SW-846 (SW-846, 1984; USEPA, 1996). U njemu su opisane različite tehnike za uzorkovanje, čuvanje i analizu otpada, u zavisnosti od fizičkog stanja materijala, cilja testiranja, frekvencije uzorkovanja i vrste kontaminanta. Ovo uputstvo sadrži i različite testove i procedure izluživanja, kao što su: EP-Tox (USEPA metod 1310), TCLP (USEPA metod 1311), SPLP (USEPA metod 1312), MEP (USEPA metod 1320).

EPA 658/09 (EPA 658/09, 2009) je razvila različitu prateću dokumentaciju u vidu vodiča za klasifikaciju otpada i procenu kriterijuma za odlaganje otpada. Vodič je razvijen da bi se razjasnili postavljeni kriterijumi za čvrst otpad, kao i za industrijski otpad u pogledu osiguranja i kontrole kvaliteta, klasifikacije i sertifikacije odlaganja ovakvog otpada, kao i procese i okolnosti pri kojima se može zahtevati tretman pre odlaganja. Dokument sadrži kriterijume u vidu ukupne koncentracije hemijskih supstanci (mg/kg), kao i kriterijume u vidu izluženih koncentracija (mg/l). Drugi dokument donet od strane „Department of Environment, Climate Change and Water” (Waste Classification Guidelines, 2009) takođe pruža smernice za klasifikaciju i karakterizaciju otpada. Ovaj dokument sadrži i kriterijume za klasifikaciju otpada prema sadržaju velikog broja kontaminanata, uspostavljajući granične vrednosti u pogledu ukupnog sadržaja (mg/kg) i u pogledu izluženih koncentracija (mg/l).

U Evropskoj Uniji, različitost podataka i postupaka u zemljama članicama stvorila je potrebu za integracijom i unifikacijom različitih pristupa za procenu izluživanja iz otpadnih materijala koji se odlažu na deponije. Glavni cilj ovih napora je bio razvoj i harmonizacija pouzdanih procedura za procenu kratkoročnog i dugoročnog rizika, koje će uzeti u obzir specifičnosti i sličnosti različitih tipova otpada u pogledu izluživanja. Direktiva Saveta Evropske unije 99/31/EC o deponovanju otpada uvela je brojne zahteve u pogledu kvaliteta otpada koji se može prihvatiti na deponijama i dala rok zemljama članicama da do 2001. godine te zahteve implementiraju. Cilj direktive je da spreči ili smanji koliko je to moguće negativne efekte deponovanja otpada na životnu sredinu, uvođenjem strožijih tehničkih zahteva za otpad i deponije. Namera je bila da se ovom Direktivom spreče ili smanje negativni efekti deponovanja otpada, naročito na površinsku i podzemnu vodu, zemljište, vazduh i ljudsko zdravlje.

U cilju sprovođenja člana 16. i Aneksa II ove Direktive, evropske zemlje su kroz različite programe, rad ekspertskih grupa i razvoj Evropske mreže za harmonizaciju testova izluživanja/ekstrakcije (2000. godine), formulisale zajednički pristup karakterizaciji izluživanja koji je sadržan u odredbama Odluke Saveta Evropske unije 2003/03/EC.

U toj odluci kao jedan od glavnih parametara za osnovnu karakterizaciju otpada navodi se i postojanje podataka o izluživanju. Za dobijanje tih podataka ovom odlukom su

propisani odgovarajući testovi izluživanja i to diskontinualni test izluživanja sa mešanjem, perkolacioni test i test pH zavisnosti (prEN 14405, EN 12457/1-3), koji odgovaraju standardnim testovima izluživanja primenjivanim u različitim evropskim zemljama (DIN 38414 S4 – Nemačka, AFNOR X 31-210 – Francuska, NEN 73 serija – Holandija). Sem toga, odluka propisuje i granične vrednosti izluženih kontaminanata za različite vrste otpada (2003/33/EC) (Tabela 4).

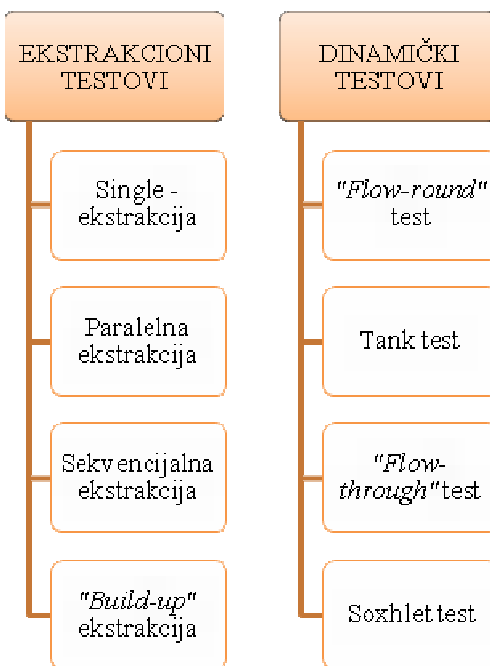
Tabela 4. Granične vrednosti izluživanja za različite vrste otpada prema Odluci Saveta EU2003/03/EC (C_0 – prvi eluat perkolacionog testa pri $L/S=0,1$ l/kg)

Kontaminant	Vrsta otpada								
	inertan otpad			neopasan otpad			opasan otpad		
	L/S = 2 l/kg	L/S = 10 l/kg	C_0 Perkola- cioni test	L/S = 2 l/kg	L/S = 10 l/kg	C_0 Perkola- cioni test	L/S = 2 l/kg	L/S = 10 l/kg	C_0 Perkola- cioni test
	mg/kg suve supstance	mg/kg suve supstance	mg/l	mg/kg suve supstance	mg/kg suve supstance	mg/l	mg/kg suve supstance	mg/kg suve supstance	mg/l
As	0,1	0,5	0,06	0,4	2	0,3	6	25	3
Ba	7	20	4	30	100	20	100	300	60
Cd	0,03	0,04	0,02	0,6	1	0,3	3	5	1,7
Cr ukupni	0,2	0,5	0,1	4	10	2,5	25	70	15
Cu	0,9	2	0,6	25	50	30	50	100	60
Hg	0,003	0,01	0,002	0,05	0,2	0,03	0,5	2	0,3
Mo	0,3	0,5	0,2	5	10	3,5	20	30	10
Ni	0,2	0,4	0,12	5	10	3	20	40	12
Pb	0,2	0,5	0,15	5	10	3	25	50	15
Sb	0,02	0,06	0,1	0,2	0,7	0,15	2	5	1
Se	0,06	0,1	0,04	0,3	0,5	0,2	4	7	3
Zn	2	4	1,2	25	50	15	90	200	60

Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada Republike Srbije („Sl. glasnik RS“, br. 56/2010) zahteva korišćenje TCLP testa radi ispitivanja toksičnih karakteristika otpada. Granične vrednosti metala su u saglasnosti sa EPA regulatornim nivoima (40 CFR Parts 261, 2005), a dodatno su propisane granice i za nikel, molibden, antimon, bakar, cink i vanadijum. Takođe ovaj pravilnik koristi proceduru komplementarnu DIN 3841-4 S⁴ testu za utvrđivanje opasnih karakteristika otpada, kao i za klasifikaciju otpada namenjenog odlaganju. Regulatorne vrednosti, za ovaj test, su u potpunom slaganju sa evropskim kriterijumima za odlaganje (2003/33/EC).

2.4.6. Klasifikacija test metoda

Širom sveta postoji veliki broj testova izluživanja. Ipak, mnogi od ovih testova su varijacije istog osnovnog principa sa manjim modifikacijama u specifičnim uslovima testiranja. Generalno, testovi izluživanja se mogu podeliti u dve kategorije u zavisnosti od toga da li je postignuta ravnoteža ili stacionarno stanje u toku testa ili ne. Ove kategorije su: testovi ekstrakcije (takođe nazvani testovi ravnoteže) i dinamički testovi (Spence i Shi, 2005) (slika 9).



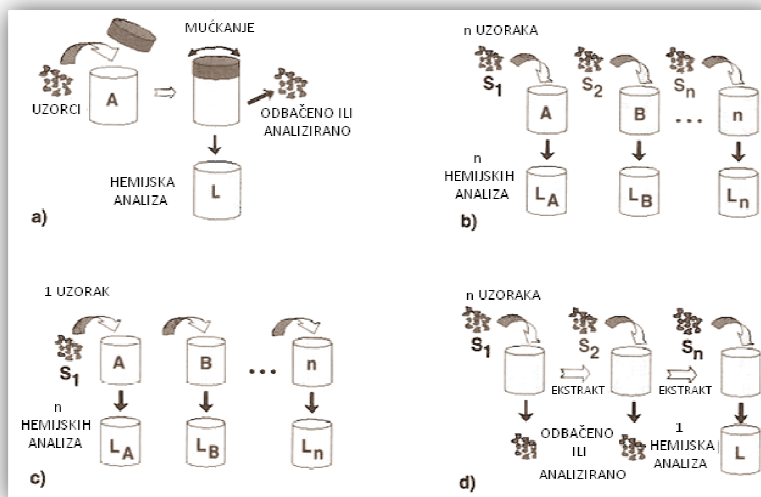
Slika 9. Podela test metoda izluživanja (Spence i Shi, 2005)

2.4.6.1. Testovi ekstrakcije

Ekstrakcioni testovi su obično dizajnirani da dostignu nepromenljivo (eng. steady – state) oslobađanje, definisani su kao “ravnotežni testovi” (Kosson et al., 2002). Testovi izluživanja bazirani na ravnotežnom – stanju obično zahtevaju smanjenje veličine čestica materijala koji se ispituje, u cilju skraćivanja vremena potrebnog za dostizanje ravnoteže, tako što se povećava kontaktna površina i minimizuje kinetički transport. Mućkanje i mešanje dodatno ubrzavaju stopu ekstrakcije osiguravaju stalni kontakt čvrste i tečne faze (slika 10).

Kao što se može videti sa slike, testovi ekstrakcije imaju četiri podgrupe:

- Testovi sa jednom (eng. single) ekstrakcijom (jedan uzorak, jedno sredstvo za izluživanje),
- paralelne ekstrakcije (n uzoraka, n rastvora za izluživanje),
- sekvencijalne ekstrakcije (jedan uzorak, n rastvora za izluživanje), i
- „Build – up“ ekstrakcije (n uzoraka, jedan rastvor za izluživanje).



Slika 10. Šematski prikaz ekstrakcionih testova (modifikovano iz: Spence i Shi, 2005)

Testovi sa jednom (eng. single) ekstrakcijom

Cilj ove vrste ekstrakcija je karakterizacija rastvorljivosti ili otpuštanja kontaminanata pri jednoj vrsti uslova sredine. Opšta procedura je da se unapred definisana masa uzorka pomeša sa određenom zapreminom rastvora za izluživanje u određenom kontaktnom periodu. Na kraju ovog vremenskog intervala, odvajaju se tečna i čvrsta faza i eluat se analizira na sastav kontaminanata. Ovi testovi obično se vrše kraći vremenski period, obično nekoliko sati ili dana, pa se često nazivaju i kratkoročni testovi. Glavne razlike među ovim testovima su u primenjenom ekstrakcionom rastvoru, odnosu tečne i čvrste faze (L/S) kao i u broju i trajanju ekstrakcija.

- **TCLP test** (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure, USEPA metod 1311, 2003*)

Najpoznatiji i najčešće primenjivan test je TCLP test, koji poseduje brojne varijacije. Razvijen je kao modifikacija EP-Tox testa (USEPA metod 1310) s namerom da simulira uslove koji se javljaju na deponiji na kojoj je prisutan otpad u fazi raspadanja. TCLP test se koristi u većini zemalja pri karakterizaciji otpadnog materijala, a nekad čak i kao jedini test u ove svrhe. Ipak, kritikovan je duže vreme, jer je količina sirćetne kiseline koja se dodaje na gram suvog otpadnog materijala nedovoljna (odnos 1/20) pa se vrlo lako može dodati malo bazne supstance otpadnom materijalu kako bi se održala visoka pH vrednost eluata, u čijem opsegu većina metala ima malu rastvorljivost. Zbog ovog se može dogoditi da neki otpadni materijal okarakterisan kao prihvatljiv od strane ovog testa u prirodnim uslovima otpusti kontaminante u mnogo većim koncentracijama od predviđenih (Spence i Shi, 2005).

TCLP test podrazumeva ekstrakciju kontaminanata iz 100 g usitnjenog uzorka otpadnog materijala sa odgovarajućim ekstrakcionim fluidom. Odnos tečne i čvrste faze (L/S) je 20:1 a vreme mešanja je 18 časova (± 2 sata) na 30 obrtaja/minuti. Izbor ekstrakcionog fluida zavisi od alkaliteta otpadnog materijala. Vrlo alkalni materijali se izlužuju sa određenom zapreminom rastvora glacijalne sirćetne kiseline čiji je pH 2.88 ± 0.05 . Ostali materijali se izlužuju sa rastvorom glacijalne sirćetne kiseline čiji je pH podešen na 4.93 ± 0.05 dodatkom 1N rastvora NaOH. Nakon 18 časova mešanja, meri se pH ekstrakta koji se zatim filtrira kroz stakleni ($0.8 \mu\text{m}$) ili membranski ($0.45 \mu\text{m}$) filter. Filtrat se sakuplja i

konzerviše po potrebi. U filtratu se zatim određuje sadržaj odgovarajućih kontaminanata pogodnom analitičkom metodom.

Ukoliko je koncentracija jednog ili više kontaminanata veća od granične vrednosti propisane Pravilnikom o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada („Sl. glasnik RS“, br. 56/2010), koji je u saglasnosti sa odredbom 40 CFR §261.24 (*U.S. Federal Register*), Zakona o zaštiti i obnavljanju resursa (Resource Conservation and Recovery Act), otpad se karakteriše kao opasan prema svojim toksičnim osobinama, tabela 5.

Tabela 5. Granične vrednosti za metale regulisane Pravilnikom o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada („Sl. glasnik RS“, br. 56/2010)

Parametar	Granična vrednost (mg/l)
Barijum	100
Kadmijum	1
Hrom	5
Olovo	5
Živa	0,2
Srebro	5
Arsen	5
Bakar	25
Nikal	20
Cink	250

- **WET test** (*California Waste Extraction Test, Townsend et al., 2003*)

California Waste Extraction Test – WET test, usvojen od strane Države Kalifornija, je laboratorijski test korišćen za klasifikaciju otpada kao opasnog ili neopasnog. Koristi se kao dopuna TCLP testu. WET test je sličan TCLP testu po tome što koristi puferovani rastvor organske kiseline kao ekstrakcioni fluid. Kao ekstrakcioni fluid korišćen je rastvor limunske kiseline puferovan sa natrijum-hidroksidom, pri L/S odnosu od 10:1.

Vreme mućkanja je 48 ± 2 h. Ekstrakcioni fluid se proprema kombinacijom 0,2 M rastvora limunske kiseline i 4.0 N NaOH do pH vrednosti $5,0 \pm 0,1$. Izlužene koncentracije metala porede se sa graničnim vrednostima za WET test dat u tabeli 6. (*Townsend et al., 2003*).

Tabela 6. Granične vrednosti regulisane WET procedurom . (Townsend et al., 2003)

Parametar	Granična vrednost (mg/l)
Antimon	15
Arsen	5
Barijum	100
Berilijum	0,75
Kadmijum	1
Hrom (VI)	5
Kobalt	80
Bakar	25
Olovo	5
Živa	0,2
Molibden	350
Nikl	20
Selen	1
Srebro	5
Talijum	7
Vanadijum	24
Cink	250

- **SPLP test** (*Synthetic Precipitation Leachng Procedure, USEPA Method 1312, 2003*)

SPLP je standardni test sa jednom ekstrakcijom koji je razvijen kao alternativa TCLP testu za situacije gde se odlaganje otpada vrši van komunalnih deponija. Korišćeni ekstrakcioni fluid je smeša kiselina sastavljena od sumporne i azotne kiseline (60:40 w/w) pri pH vrednosti od 4,2 i L/S odnosu 20:1. Uzorci se mučkaju 18±2h. SPLP je takođe često korišćen test za procenu rizika zagađenog zemljišta i otpada na površinske i podzemne vode, kao i za procese procene rizika pri korisnoj upotrebi čvrstih otpada. Izlužene koncentracije polutanata se najčešće porede sa standardima za površinske i podzemne vode, kao i sa standardima za vodu za piće. U ovom radu izlužene koncentracije metala poređene su sa graničnim vrednostima emisije otpadnih voda od odlaganja otpada na površini (*“Sl. Glasnik RS”, br. 67/2011 i 48/2012*) (tabela 7).

Tabela 7. Granične vrednosti emisije otpadnih voda od odlaganja otpada na površini pre mešanja sa ostalim otpadnim vodama na nivou pogona (Sl. Glasnik RS, br. 67/2011 i 48/2012)

Parametar	Granična vrednost (mg/l)
AOx (adsorbujući organski halogeni) ^(II)	0,5
Živa	0,05
Kadmijum	0,1
Hrom	0,5
Hrom VI ^(II)	0,1
Nikal	1
Olovo	0,5
Bakar	0,5
Cink	2
Arsen	0,1
Cijanid, lako oslobođen	0,2
Sulfid	1

^(I) Reprezentativan slučajni uzorak ili 2-časovni kompozitni uzorak.

^(II) Za AOX, hrom VI, lako oslobodive cijanide i sulfide se primenjuju vrednosti koje se odnose na slučajni uzorak.

- **Standardni nemački test izluživanja - DIN 3841-4 S⁴** (DIN 3841-4 S⁴; 1984)

Za nemački standardni test izluživanja (DIN 38414-4) uzorci se usitnjavaju do maksimalne veličine čestica od 10 mm. Izluživanje se radi sa dejonizovanom vodom tokom 24 h na kontinualnoj mešalici. Odnos tečnost/čvrsto je 10:1 (1 kg⁻¹). Nakon mućkanja meri se finalno pH. Ovaj test izluživanja odgovara EN 12457 testu, koji je propisan Odlukom Saveta Evropske unije (2003/03/EC), kao standardni test izluživanja pri utvrđivanju opštih karakteristika otpadnih materijala i muljeva. Nacionalna legislativa tj. Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada („Sl. glasnik RS“, br. 56/2010) takođe koristi ovaj test za utvrđivanje opasnih karakteristika otpada, kao i za klasifikaciju otpada namenjenog odlaganju.

Paralelne ekstrakcije

Paralelni testovi ekstrakcije uključuju seriju *single* – ekstrakcija u različitim uslovima sredine (A, B, C...n). Cilj paralelnog testiranja je da se predstavi rastvorljivost kontaminanata i njihovo otpuštanje u životnu sredinu u širem spektru uslova sredine, obično varirajući po jedan parametar (npr. količinu ekstrakcionog sredstva, L/S odnos, vreme kontakta). Karakteristike eluata se onda upoređuju u funkciji test varijable. Najčešće upotrebljavani testovi ove vrste su BS EN 12457 (*British Standards Institution, 2002*) i ANC test (*Stegmann i Coté, 1990*).

- *BS EN 12457 test*

Ovaj metod opisuje seriju testova izluživanja za granularni otpad i mulj, a zasniva se na standardnim procedurama DIN 38414 S4, AFNOR X-31 210, NEN 7343 i ONORM S 2072, pre svega da bi uslaglasio zahteve u Evropskoj Uniji i zemljama EFTA (European Free Trade Association). Svrha ovog testa je da se utvrde osobine izluživanja otpadnog materijala. Ipak, standardi su napravljeni za utvrđivanje osobina uglavnom neorganskih konstituenata i ne uzimaju u obzir nepolarne organske konstituente i posledice mikrobioloških procesa u organski razgradivom otpadu. Test se zasniva na L/S odnosu većem od 1/3 i kontaktnom vremenu od 24 h. Operativni uslovi ovog testa su prikazani u tabeli 8. (*Spence i Shi, 2005*).

Tabela 8. Operativni uslovi za *BS EN 12457 test*

Br. ekstrakcija	1	2	3	4
Veličina čestice (mm)	< 4	< 4	< 4	< 10
L/S odnos (l/kg)	2	10	2 + 8	10
Kontaktno vreme (h)	24	24	6 + 18	24

ANC test

ANC (Acid Neutralization Capacity) je mera sposobnosti materijala da neutrališe kiselinu. Ovo je ključna varijabla za procenu dugoročnog ponašanja materijala, zato što utiče na precipitaciju metala i održavanje fizičkog integriteta matriksa (*Stegmann i Coté, 1990*). Test uključuje mešanje uzoraka materijala sa porastom količine mineralne kiseline u periodu od 48 sati. Analiza kontaminanata u eluatu može da se iskoristi da se ispita njihova mobilnost na određenim pH vrednostima. Ovaj pristup je sličan testovima kao što su NEN 7341 (*NEN 1995*) i pr EN14429 (*CEN/TC292, 2002*).

Sekvencijalne ekstrakcije

Sekvencijalne ekstrakcije čini porodica testova ravnoteže u kojima je jedan uzorak podvrgnut seriji različitih uslova izluživanja. Osnovna procedura ovakve ekstrakcije je podvrgnuti jedan uzorak smanjene veličine čestica kroz seriju n ekstrakcija u specifičnim uslovima. Na kraju svakog intervala odvajaju se tečna i čvrsta faza i čvrsta faza se vraća u proceduru. Varijable testova izluživanja mogu biti identične ili progresivne za svaku pojedinačnu ekstrakciju. Sekvencijalne ekstrakcije se u suštini mogu podeliti na *L/S testove* i *sekvencijalne hemijske ekstrakcije*, o kojima je već bilo reči u prethodnim poglavljima.

„Build – up“ ekstrakcije

Ovi testovi uključuju ekstrakciju više čvrstih uzoraka u istom rastvoru za izluživanje. Dizajnirani su da bi oponašali eluat koji je saturisan u smislu koncentracija svih konstituenata. Tako, u „*build – up*“ ekstrakcijama, uzorak je obično smrvljen da bi se povećala specifična površina a zapremina rastvora za izluživanje je obično vrlo malau poređenju sa drugim testovima.

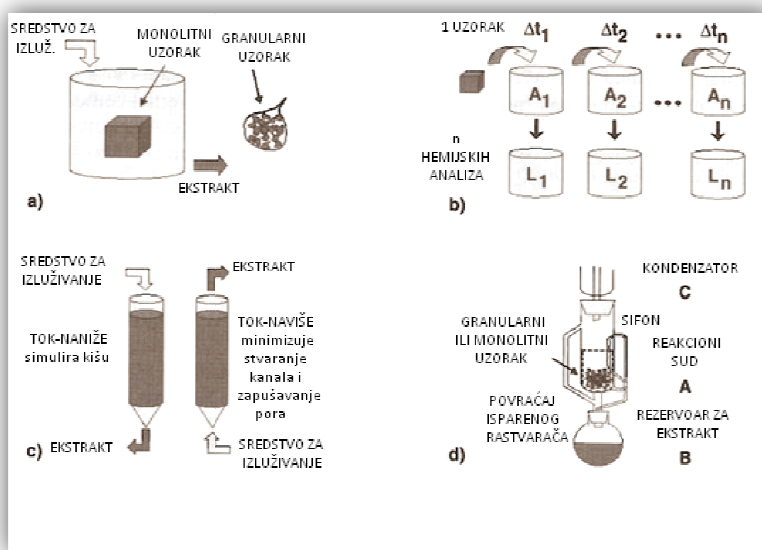
2.4.6.2. Dinamički testovi

Dinamički testovi uključuju kontinualno ili povremeno obnavljanje ekstrakcionog sredstva kako bi se održala velika razlika u koncentraciji između čvrste i tečne faze. Iako su ovi testovi kompleksniji, skuplji i dugotrajniji od jednostavnih ekstrakcionih testova, oni pružaju podatke koji se tiču kinetike imobilizacije kontaminanata (npr. Fluksa oslobađanja kontaminanata, kumulativne oslobođene koncentracije s vremenom, kontrolišuće maseno-transportne mehanizme), i kompleksnih mehanizama u vezi sa izluživanjem (slika 11).

Frekvencija obnavljanja ekstrakcionog sredstva može biti kontinualna ili može pratiti predhodno utvrđen raspored povremenog obnavljanja sredstva za izluživanje ("semi-dinamički" testovi). Odnos sredstva za izluživanje i čvrstog materijala je mnogo viši nego kod ravnotežnih ekstrakcionih testova i obično je baziran na površini ispitivanog uzorka. Čvrst uzorak može biti granularan ili u obliku monolita, zavisno od specifičnosti protokola testiranja.

U okviru ovih testova razlikuju se četiri grupe u zavisnosti od procedura koje se koriste:

- Test spiranja "flow-around" test,
- tank test (test difuzije),
- perkolacioni "flow-through" test i
- Soxhlet testovi.



Slika 11. Šematski prikaz dinamičkih testova (modifikovano iz: Spence i Shi, 2005)

Dinamički testovi uključuju standardizovane protokole (npr. NEN 7375, ANSI/ANS-16.1 – 2003, NEN 7343, CEN/TS 14405, itd.).

„Flow-around“ test

Ovi testovi su dinamički testovi u kojima se rastvor za izluživanje pumpa preko, ili se propušta pored, površine materijala koji se testira i sakuplja se na kontinualnom nivou. Ovakva vrsta testa može se izvoditi na ili na monolitnom ili granularnom materijalu. Iako „Flow-around“ testovi mogu približno da reprezentuju fizički kontakt za mnogo stvarnih scenarija u životnoj sredini, praktična primena kontinualnog izluživanja ove vrste je ograničena analitičkim mogućnostima. Za većinu S/S otpada, mala brzina difuzije kroz čvrst

matriks i velike zapremine, rezultuju u eluatima koji su ispod praktičnog nivoa određivanja (Spence i Shi, 2005).

Tank testovi

Ovaj tip testova izluživanja se koristi za monolitne uzorke, sastoji se iz njihovog potpunog potapanja u rastvor za izluživanje u zatvorenoj posudi (slika 12). Monoliti mogu biti različitih oblika (cilindričnog, sfernog, paralelopipednog) i različitih dimenzija. Rastvor za ekstrakciju obično je destilovana ili dejonizovana voda, a izluživanje se izvodi bez mešanja pod statičkim ili semidinamičkim uslovima. Kod statičkih testova rastvor za izluživanje se ne menja, dok se kod semidinamičkih testova periodično zamenjuje svežim rastvorom (Parapar et al., 1998; Santanu et al., 2006). U poređenju sa "flow-around" testom, prednost tank testa je u pojednostavljenoj proceduri izvođenja.



Slika 12. Šematski prikaz semidinamičkog testa

ANS 16.1 test je jedan od testova izluživanja u rezervoaru i obezbeđuje više informacija o "stvarnoj" brzini i vremenu oslobađanja metala iz solidifikovanih smeša. To je semi-dinamički test koji procenjuje izluživanje metala u difuziono kontrolisanim uslovima. Ovom metodom se može odrediti kumulativna količina metala koja se izlužuje iz solidifikovanih smeša u toku određenog vremena. Test koji se zasniva na ovom principu je još i NEN 7345 (1995).

- **ANS 16.1 Difuzioni model**

Procena dugoročnog modela izluživanja metala iz S/S solidifikovanih smeša često koristi ANS 16.1 model izluživanja (ANS, 1986). Ovaj model koristi Fikovu difuzionu teoriju i obezbeđuje brzinu difuzije metala koja može da omogući procenu efikasnosti S/S tretmana (Dermatas i Meng, 2003; Dermatas et al., 2004; Moon et al., 2004; Moon i Dermatas, 2006, 2007; Kundu i Gupta, 2008).

Korišćenjem ovog modela možemo izračunati stvarne difuzione koeficijente metala u S/S smešama na sledeći način:

$$De = \pi \left[\frac{a_n}{A_0} \right]^2 \left[\frac{V}{S} \right]^2 T_n \quad (21)$$

gde je a_n gubitak kontaminanta (mg) tokom određenog perioda izluživanja sa indeksom n , A_0 je početna koncentracija kontaminanta u uzorku (mg), $(\Delta t) = t_n - t_{n-1}$, V je zapremina uzorka

(cm³), S je geometrijska površina uzorka izračunata iz dimenzija (cm²), T_n je vreme (s) u sredini perioda izluživanja a D_e je stvaran difuzioni koeficijent (cm² s⁻¹).

Zbog toga što difuzija zauzima mesto u intersticijalnoj tečnosti poroznog tela, D_e vrednosti iz prethodne jednačine se smatraju “stvarnima”.

Kada odredimo D_e vrednosti korišćenjem prethodne jednačine možemo odrediti i indeks izluživanja (LX) koji je negativan logaritam stvarnog koeficijenta difuzije. Vrednost LX data je sledećom jednačinom (*Dermatas i Meng, 2003; Dermatas et al., 2004; Moon et al., 2004; Moon i Dermatas, 2006, 2007; Kundu i Gupta, 2008*):

$$LX = \frac{1}{m} \sum_{n=1}^m [-\log(D_e)] \quad (22)$$

gde je n broj određenih perioda izluživanja a m je ukupan broj pojedinačnih perioda izluživanja (*Godbee i Joy, 1974*).

LX vrednosti se mogu uzeti kao kriterijum za korišćenje i odlaganje S/S tretiranog otpada (*Environment Canada, 1991*). Za LX vrednosti iznad 9, tretman se smatra efikasnim i S/S tretiran otpad adekvatan za “kontrolisanu upotrebu”, na primer rehabilitaciju kamenoloma, zatvaranje laguna, osnova za puteve. Za LX vrednosti između 8 i 9, S/S tretiran otpad može se odlagati u sanitarne deponije. S/S otpad sa vrednostima manjim od 8 smatra se neadekvatnim za odlaganje (*Environment Canada, 1991; Dermatas i Meng, 2003; Dermatas et al., 2004; Moon et al., 2004; Moon i Dermatas, 2006, 2007; Kundu i Gupta, 2008*).

Mehanizam koji kontroliše izluživanje

Mehanizam koji kontroliše izluživanje metala iz S/S smeša određuje se modelom difuzione teorije koji su razvili *de Groot i van der Sloot* (1992). U ovom modelu, kumulativni izluženi maksimum komponente (u mg m⁻²) izražava se kao:

$$\log(B_t) = \frac{1}{2} \log(t) + \log \left[U_{\max} d \sqrt{\left(\frac{D_e}{\pi} \right)} \right] \quad (23)$$

gde je D_e stvaran difuzioni koeficijent u cm² s⁻¹ za komponentu x, t je vreme kontakta u sekundama, U_{max} je maksimalna izlužena količina izražena u mg kg⁻¹, d je gustina uzorka u kg m⁻³.

Tri mehanizma koji potencijalno kontrolišu izluživanje metala (spiranje, difuzija, i rastvaranje) se mogu odrediti na osnovu procene nagiba krive u jednačini (3). Vrednosti nagiba blizu 0,5 ukazuju da je difuzija dominantan mehanizam izluživanja. Vrednost nagiba blizu 1 ukazuju da je mehanizam izluživanja rastvaranje, odnosno da je rastvaranje je mnogo brže od difuzije kroz pore čvrste faze. Ukoliko je vrednost nagiba bliža nuli, metali se izlužuju mehanizmom spiranja, do kojeg dolazi kada postoji rastvorljivi omotač na površini materijala. Tokom inicijalne faze izluživanja, ovaj rastvorljivi materijal će se rastvoriti i osloboditi rastvorljive forme metala. Za razliku od prethodna dva mehanizma (difuzije, rastvaranja) u inicijalnoj fazi izluživanja izlužiće se najveća količina metala (*Dermatas i Meng, 2003; Dermatas et al., 2004; Moon et al., 2004; Moon i Dermatas, 2006, 2007; Kundu i Gupta, 2008*).

Prema pojedinim literaturnim podacima metali iz otpada koji je stabilizovan cementom izlužuju se procesom difuzije (*Dutré i Vandecasteele, 1995; Dermatas i Meng,*

2003; Dermatas et al., 2004; Moon et al., 2004; Moon i Dermatas, 2006, 2007; Kundu i Gupta, 2008).

"Flow-through" test

"Flow-through" test ili test izluživanja u kolonama obično uključuje prolaz rastvora za izluživanje kroz čvrsti materijal i sakupljanje izluženog rastvora nakon kontakta. Modifikacije postoje u vidu smeru protoka (uz i niz kolonu). Rezultati u koncentracijama eluata mogu se upotrebiti u određivanju brzine otpuštanja kontaminanata. Kada je reč o materijalima niske permeabilnosti, postoje problemi kod ove vrste testova zbog efekta zidova, kanalisanja odnosno prolaska eluenta sporednim putevima, i začepljenjem pora. Ovi problemi se mogu minimizirati promenom smera eluenta uz kolonu. Primeri ovih testova su NEN 7343 (1995) i ASTM 4874 (2001). Procedura klasičnog testa u koloni se vrši se tako što se kroz kolonu sa ispitivanim materijalom kontinualno propušta rastvor za izluživanje. Rastvor za izluživanje je demineralizovana voda, a veličina usitnjenih čestica materijala treba da je manja od 4 mm. Skuplja se sedam frakcija eluata u L/S opsegu 0,1-10 l/kg. Može da se koristi i za organske i za neorganske kontaminante. Zbog male permeabilnosti ne može da se primenjuje za glinovito zemljište i sediment (Van der Sloot, 2008).

Soxhlet testovi

U ovom testu, čvrst uzorak je u kontinualnom kontaktu sa svezim rastvorom za izluživanje, tako kontinualno uklanjajući kontaminante iz uzorka. Aparatura za ovaj test se obično sastoji iz reakcionog suda, rezervoara eluata, posude u kojoj se kuva eluat da bi nastala para i kondenzatora, gde se svež eluat kondenzuje pre kontakta sa čvrstim materijalom. Postoji nekoliko procedura u literaturi za ovakvu vrstu testa (Spence i Shi, 2005).

Pregled prednosti i nedostataka osnovnih vrsta testova izluživanja prikazan je u tabeli 9.

Tabela 9. Prednosti i nedostaci osnovnih vrsta testova izluživanja (Bone et al, 2004)

Vrsta testa	Prednosti	Nedostaci
Ekstrakcioni testovi uz mućkanje	<ul style="list-style-type: none"> - testovi su jednostavni i laki za izvođenje - mogu kratko trajati (nekoliko sati) u kontrolisanim uslovima i u različitim vremenskim intervalima što može dovesti do pojašnjenja mehanizama retencije polutanata - uzorci se kasnije mogu lako analizirati - sušenje materijala olakšava kasnije mrvljenje i mlevenje i lakše se postiže adekvatan L/S odnos -Dejonizovana voda se lako kontroliše i ne utiče na S/S procese kontaminanta kao neke kiseline -kada se jednom uspostavi ravnoteža rastvor za izluživanje se može ukloniti i zameniti svežim 	<ul style="list-style-type: none"> -ne predstavlja prirodne uslove - sušenje može da utiče na neke kontaminante i da dođe do gubitka volatilnih jedinjenja -ni sušenje ni mlevenje ne predstavljaju prirodne procese -dejonizovana voda ne predstavlja u potpunosti in-situ uslove -neki minerali se ne odvajaju lako od tečne frakcije što znatno može da utiče na rezultat -filtriranje medijuma može da utiče na hemijsku determinaciju -centrifugiranje može da utiče na rezultate
Difuzioni testovi ("flow-around" testovi)	<ul style="list-style-type: none"> -lako se kontroliše rastvor za izluživanje -kontaminirani uzorci se mogu testirati kao monoliti bez predtretmana -difuzioni mehanizmi su dobro poznati -razdvajanje tečne i čvrste faze nije neophodno 	<ul style="list-style-type: none"> -teško interpretirati rezultate i moguće je da ne predstavljaju difuzione uslove in-situ -slično ekstrakcionim testovima, rezultati su više kvalitativni
Testovi u kolonama	<ul style="list-style-type: none"> -mogu reprezentovati prirodne uslove -uslovi se mogu kontrolisati imenjati tokom testiranja - za razliku od drugih testova, uzorci se mogu podvrgnuti različitim fizičkim promenama u cilju oponašanja prirodnih uslova -monolitnim uzorcima ne treba predtetman -rastvor za izluživanje može prolaziti kroz uzorke pod pritiskom da bi se ubrzao proces izluživanja 	<ul style="list-style-type: none"> -testovi nisu pogodni jer imaju lošu ponovljivost i dugo traju -testovi mogu trajati i nekoliko meseci u zavisnosti od permeabilnosti materijala i teški su za postavku i izvođenje -teško je zadržati reprezentativne in-situ uzorke -podaci iz ovih testova su svojevrsno kvalitativni

3. EKSPERIMENTALNI DEO

Predmet istraživanja ovog rada bio je ispitivanje potencijala iskorišćenja piritne izgoretine u tretmanu otpadne vode tekstilne industrije i mogućnost dalje sanacije nastalog mulja iz ovog procesa primenom imobilizacionih agenasa. U radu je korišćena piritna izgoretina zaostala nakon proizvodnje sumporne kiseline u “Industriji hemijskih proizvoda IHP-Prahovo” iz Prahova. Eksperiment u ovom radu odvijao se u dve faze.

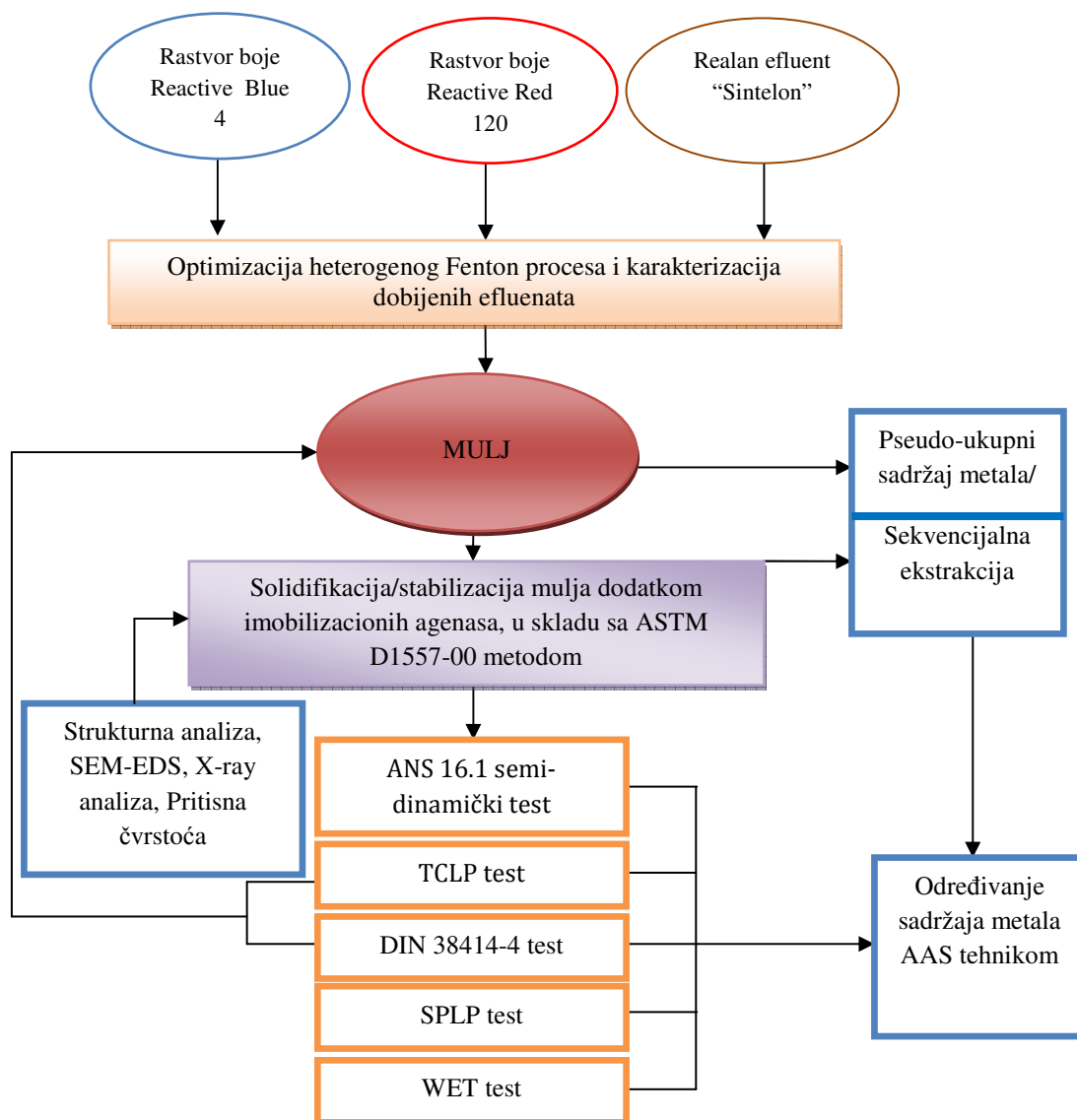
- 1) **Prva faza** uključivala je istraživanja o potencijalu primene piritne izgoretine, kao izvora gvožđa, u heterogenom Fenton tretmanu obojenih efluenata. Vršena je optimizacija operativnih uslova pri kojima se postiže najviši stepen obezbojavanja i mineralizacije ispitivanih efluenata. Takođe ispitivanje je uključilo i karakterizaciju nastalih efluenata nakon primenjenog Fenton procesa.
- 2) **Druga faza** uključivala je karakterizaciju nastalog mulja nakon tretmana obojenih efluenata i njegov tretman solidifikacijom i stabilizacijom. Vršeno je određivanje efikasnosti primenjenih imobilizacionih agenasa u S/S tretmanu i dominantnog mehanizma izluživanja metala koji opisuju njihov transport iz dobijenih solidifikata.

3.1. PLAN ISTRAŽIVANJA

Plan ispitivanja je ovog eksperimenta šematski je prikazan na slici 13, i može se razdvojiti u nekoliko komponenti.

Prva faza eksperimenta obuhvatila je sledeće:

- Uspostavljanje optimalnih operativnih uslova za postizanje što efikasnijeg obezbojavanja i mineralizacije ispitivanih efluenata. Ispitivanje je uključilo određivanje optimalne koncentracije piritne izgoretine, koncentracije vodonik peroksida, pH uslova reakcionih smeša, vremena trajanja reakcije, uticaj početne koncentracije boja u rastvorima i kinetiku reakcija.
- Karakterizaciju dobijenih efluenata sa aspekta izluženog gvožđa, ostalih metala (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb i Zn) i arsena iz piritne izgoretine.
- Ispitivanje stepena mineralizacije (merjenjem HPK i TOC vrednosti) dobijenih efluenata kao indikacije o degradaciji perzistentnih molekula boja.
- Identifikacija prirode degradacionih produkata u tretiranim efluentima kako bi se procenio mogući mehanizam degradacije molekula boja.
- Utvrđivanje biodegradabilnosti i toksičnosti efluenata nakon tretmana primenom respirometrijskih merenja.



Slika 13. Šematski prikaz plana istraživanja

Druga faza eksperimenta obuhvatila je sledeće:

- Karakterizaciju dobijenog mulja nakon heterogenog Fenton procesa obojenih efluenata, na osnovu određivanja sadržaja i potencijala izluživanja metala i arsena.
- Karakterizaciju odabranih imobilizacionih agenasa u smislu određivanja specifičnih površina i poroznosti, kao i kapaciteta izmene katjona primenjenih gлина.
- Procena toksičnosti/biodostupnosti metala u početnom uzorku mulja i S/S smešama na osnovu sekvencijalne ekstrakcione procedure.
- Ocenu efikasnosti primenjenog S/S tretmana koji ima za cilj imobilizaciju metala u mulju na osnovu sledećih faktora (kumulativne izlužene frakcije metala, LX indeksa, ocenu

dugoročnog stepena izluživanja metala iz tretiranih smeša određivanjem koeficijenta difuzije – De, kao i dominantnog mehanizma izuživanja).

- Poređenje izluženih koncentracija metala iz S/S smeša primenom testova izluživanja sa jednom ekstrakcijom i poređenje rezultata sa maksimalno dozvoljenim koncentracijama aktuelnih pravilnika.
- Mikro-strukturalnu analizu odabranih S/S smeša, kako bi se odredila morfologija i identifikacija nastalih hemijskih komponenti u tretiranim S/S smešama.
- Analiza pritiscne čvrstoće dobijenih solidifikata kako bi se ispitala njihova potencijalna konstrukciona upotreba.

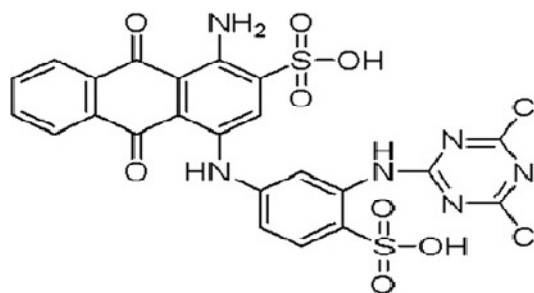
3.2 MATERIJALI I PROCEDURE ISPITIVANJA PRVE FAZE EKSPERIMENTA

3.2.1. Materijali prve faze eksperimenta

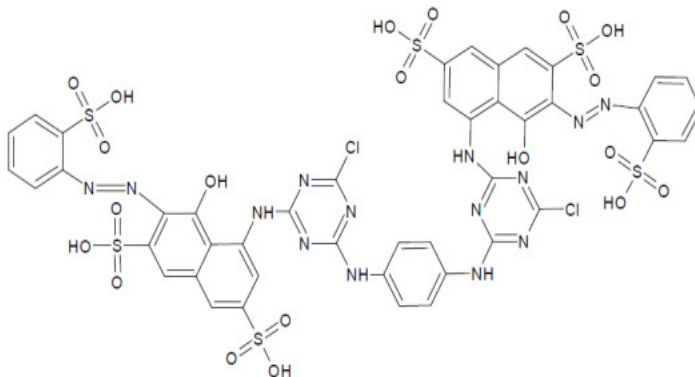
Sve hemikalije korišćene u eksperimentu bile su analitičke čistoće i korišćene su bez daljeg prečišćavanja. Eksperimenti su izvršeni na vodenim rastvorima sintetičkih reaktivnih boja Reactive Blue 4, iz grupe antrahinonskih boja, i Reactive Red 120, iz grupe azo boja (sintetički efluenti). Kao realan efluent korišćena je otpadna voda iz bojarne fabrike tepiha „Sintelon”.

Na slici 14 prikazane su strukture sintetičkih reaktivnih boja Reactive Blue 4 i Reactive Red 120, kao i njihove osnovne karakteristike.

Naziv: Reactive Blue 4
 Hemijska formula: $C_{23}H_{14}Cl_2N_6O_8S_2$
 CAS: 13324-20-4
 Molarna masa: 637,43 g/mol
 λ_{max} (nm): 595



Naziv: Reactive Red 120
 Hemijska formula: $C_{44}H_{24}Cl_2N_{14}O_{20}S_6Na_6$
 CAS: 61951-82-4
 Molarna masa: 1469,98 g/mol
 λ_{max} (nm): 512



Slika 14. Strukture i osnovna svojstva reaktivnih boja Reactive Blue 4 i Reactive Red 120

Efluent iz bojnarnice fabrike tepiha „Sintelon” sadržao je smešu šest komercijalnih boja iz klase antrahinonskih, azo i azometinskih boja i to: Tectilon Yellow 3R (317 mg/l); Tectilon Red 2B (182 mg/l); Tectilon Blue 4R (179 mg/l); Maxilon Yellow GL (5,2 mg/l); Maxilon Red 3GLN (9,3 mg/l) i Maxilon Blue TL (9,3 mg/l). Takođe ovaj efluent sadrži različite zgušnjivače i aditive za efikasnije bojenje tkanine u ukupnoj koncentraciji od 12,5 g/l.

Piritna izgoretina, korišćena u heterogenom Fenton procesu dobijena je iz “Industriji hemijskih proizvoda IHP-Prahovo” iz Prahova. Njenom inicijalnom karakterizacijom, upotrebom X-ray difrakcije (XRD) u kombinaciji sa X-ray florescencijom (XRF), na aparatu Bruker D4 Endeavor and Bruker S8 Tiger, utvrđeno je da ona sadrži 74,6% hematita i 4,69 % magnetita. Ovaj podatak bio je osnova za upotrebu ovog industrijskog otpada kao izvora gvožđa u heterogenom Fenton procesu obojenih efluenata.

3.2.2. Analitičke metode i procedure ispitivanja prve faze eksperimenta

3.2.2.1. Optimizacija operativnih uslova obezbojavanja ispitivanih efluenata

Ovi eksperimenti sprovedeni su izvođenjem serije eksperimenata na aparaturi za jar test (*FC6S Velp scientific, Italija*). Rastvori boja zapremine 0,25 l mešani su u laboratorijskim čašama u određenom vremenskom periodu, pri 150 obrtaja u minuti. Po završetku mešanja, rastvori su centrifugirani pri 2500 o/min na centrifugi (*Sigma 3-16P, Nemačka*). Nakon centrifugiranja izvršeno je merenje apsorbancije (A) na talasnim dužinama za Reactive Red 120 $\lambda_{\max}=512$ nm, za Reactive Blue 4 $\lambda_{\max}=595$ nm, a za realan efluent na $\lambda_{\max}=411$ nm. Utvrđivanje apsorpcionih maksimuma (λ_{\max}) snimanjem spektra rastvora boja, kao i praćenje promene apsorbancije tokom eksperimenata vršeno je korišćenjem UV-VIS spektrofotometra *UV-1800 PG Instruments Ltd T80+ UV/VIS, model: UV 1800 (Shimadzu, Japan)*. Serije eksperimenata obuhvatile su ispitivanje sledećih operativnih uslova na efikasnost degradacije boje: koncentracije piritne izgoretine, koncentracije vodonik peroksida, pH uslova sredine, uticaj početne koncentracije boja u rastvorima, vremena mešanja rastvora i kinetiku reakcija. Merenje pH vredosti izvršeno je pomoću pH-metra *inoLab pH/ION 735 (WTW GmbH, Germany)*.

- Određivanje optimalne koncentracije piritne izgoretine vršeno je odmeravanjem različitih količina piritne izgoretine u seriji eksperimenata. Piritna izgoretina zbog svoje kiselosti snižava pH vrednost reakcionih smeša, tako da je dodatno podešavanje pH vrednosti vršeno nakon njenog dodatka. Zatim je dodat vodonik-peroksid u istoj koncentraciji u jednoj seriji eksperimenata i praćene su vrednosti apsorbancije u određenim vremenskim intervalima.
- Određivanje optimalne koncentracije vodonik-peroksida vršeno je tako što je u jednoj seriji eksperimenata dodata, unapred utvrđena, optimalna količina piritne izgoretine, a zatim je korigovana pH sredine. Nakon toga, odmeravane su različite zapremine vodonik peroksida, i praćene su vrednosti apsorbancije reakcionih smeša u određenim vremenskim intervalima.
- Određivanje optimalnih pH uslova sredine vršeno je tako što je u jednoj seriji eksperimenata dodata, unapred utvrđena, optimalna količina piritne izgoretine, a zatim je vršeno podešavanje pH sredine po unapred utvrđenim vrednostima. Za svaki ispitivani sintetički i realan efluent urađena je proba bez dalje korekcije pH vrednosti nakon dodatka piritne izgoretine. Zatim je u reakcione smeše dodata optimalna koncentracija

vodonik-peroksida i praćene su vrednosti apsorbancije u određenim vremenskim intervalima.

- Uticaj početne koncentracije boja u rastvorima određivan je tako što su se u jednoj seriji eksperimenta koristili rastvori različite koncentracije boje ispitivanog efluenta. U rastvore je dodata optimalna koncentracija piritne izgoretine, vodonik peroksida i podešena je optimalna pH vrednost. Zatim su praćene vrednosti apsorbancije u određenim vremenskim intervalima.
- Inicijalno vreme mešanja ispitivano je tako što se mešanje rastvora istog efluenta (pri uspostavljenim optimalnim vrednostima), u jednoj seriji eksperimenata, zaustavljalo na više različitih zadatih vremena, a krajnja apsorbancija svih rastvora u jednoj seriji merila istovremeno; za sintetički rastvor boje Reactive Blue 4 nakon 420 min, za sintetički rastvor boje Reactive Red 120 nakon 480 min, a za realan effluent nakon 720 min.
- Kinetika reakcija ispitivana je tako što su reakcije zaustavljane u određenim vremenskim periodima i merena je apsorbancija rastvora. U seriji rastvora korišćene su optimalne vrednosti koncentracije piritne izgoretine, vodonik peroksida i pH vrednosti rastvora.

Efikasnost obezbojavanja računata je prema sledećoj formuli:

$$\text{Efikasnost dekolizacije [\%]} = ((A_0 - A_t) / A_0) * 100\%$$

gde su: A_0 – početna apsorbancija obojenog efluenta

A_t – apsorbancija rastvora obojenog efluenta nakon određenog vremena t .

Za analizu kinetike obezbojavanja korišćen je matematički model autora (*Behnajady, 2007*).

3.2.2.2. Karakterizacija tretiranog efluenta

Određivanje izlužene koncentracije metala i arsena vršeno je pre i nakon podešavanja pH na 7,5-8 primenom atomske apsorpcione spektrometrije AAS (Perkin Elmer AAnalyst™ 700) prema standardnim procedurama (*USEPA 7000B, 2007 and USEPA*).

Određivanje mineralizacije dobijenih efluenata vršeno je određivanjem sadržaja ukupnog organskog ugljenika (TOC) korišćenjem Elementar Germany Liqui TOCII analizatora. Takođe nastali efluenti okarakterisani su u pogledu hemijske potrošnje kiseonika (HPK) primenom standardne metoda SRPS ISO 6060:1994.

Kvalitativna gasno-hromatografska/maseno spektrometrijska (GC/MS skringing) analiza korišćena je za identifikaciju prirode produkata degradacije tretiranih efluenata pri čemu je upotrebljen softver za dekonvoluciju (Deconvolution Reporting Software-DRS) i identifikaciju (Automated Spectral Deconvolution and Identification System-AMDIS). Uzorci su pripremani ekstrakcijom sa heksanom i dihlormetanom prema *Jóźwiak et al., (2007)* i *Pachhade et al., (2009)*, a nakon uparavanja snimani na gasnom hromatografu sa masenim detektorom (*GC Agilent 7890A/MSD 5975C*).

Respirometrijsko merenje vršeno je korišćenjem Oxi Top OC110 sistema, pri čemu je određivana potrošnja kiseonika ispitivanih efluenata pre i nakon primenjenog Fenton tretmana. Uzoci su postavljeni prema uputstvu Laboratorije za hemijska ispitivanja životne sredine, PMF Novi Sad (*H1.002, 2010*).

3.3. MATERIJALI I PROCEDURE ISPITIVANJA DRUGE FAZE EKSPERIMENTA

3.3.1. Materijali druge faze eksperimenta

Kao imobilizacioni agensi za tretman solidifikacije/stabilizacije nastalog efluenta odabrani su materijali sledećeg sastava:

Sastav **Portland cementa** (u daljem tekstu cement) bio je sledeći (% maseni): SiO₂ (23,4), Al₂O₃ (6,12), Fe₂O₃ (3,21), MgO (1,01), CaO (63,2), K₂O (0,54), Na₂O (0,12), SO₃ (1,18) i gubitak žarenjem (1,4).

Sastav **zeolita** (cliptilolit) bio je sledeći (% maseni): SiO₂ (66,9), Al₂O₃ (13,5), Fe₂O₃ (0,98), MgO (0,69), CaO (3,85), K₂O (0,54), Na₂O (0,37), SO₃ (1,18) i gubitak žarenjem (11,4).

Sastav **lokalne gline** sa teritorije Vojvodine bio je sledeći: SiO₂ (55,7), Al₂O₃ (14,91), Fe₂O₃ (5,78), MgO (2,86), CaO (5,9), Na₂O (0,83), SO₃ (0,22) TiO₂ (0,8) i gubitak žarenjem (10,58).

Sastav korišćenog **kreča**: CaO (99 %)

Sastav **kaolinita** bio je sledeći (% maseni): SiO₂ (45,9), Al₂O₃ (37,2), Fe₂O₃ (3,34), MgO (1,40), CaO (0,25), K₂O (0,14), Na₂O (0,10), gubitak žarenjem (13,3).

Sastav **bentonita** bio je sledeći (% maseni): SiO₂ (58,9), Al₂O₃ (22,7), Fe₂O₃ (4,83), MgO (1,40), CaO (1,85), K₂O (0,24), Na₂O (0,12), gubitak žarenjem (10,6).

Leteći pepeo korišćen u eksperimentu obezbeđen iz Termoelektrane Kolubara, sledećeg sastava (maseni %): SiO₂ (39,4), Al₂O₃ (20,1), Fe₂O₃ (4,95), MgO (4,01), CaO (23,2), K₂O (0,64), Na₂O (2,12), SO₃ (1,88).

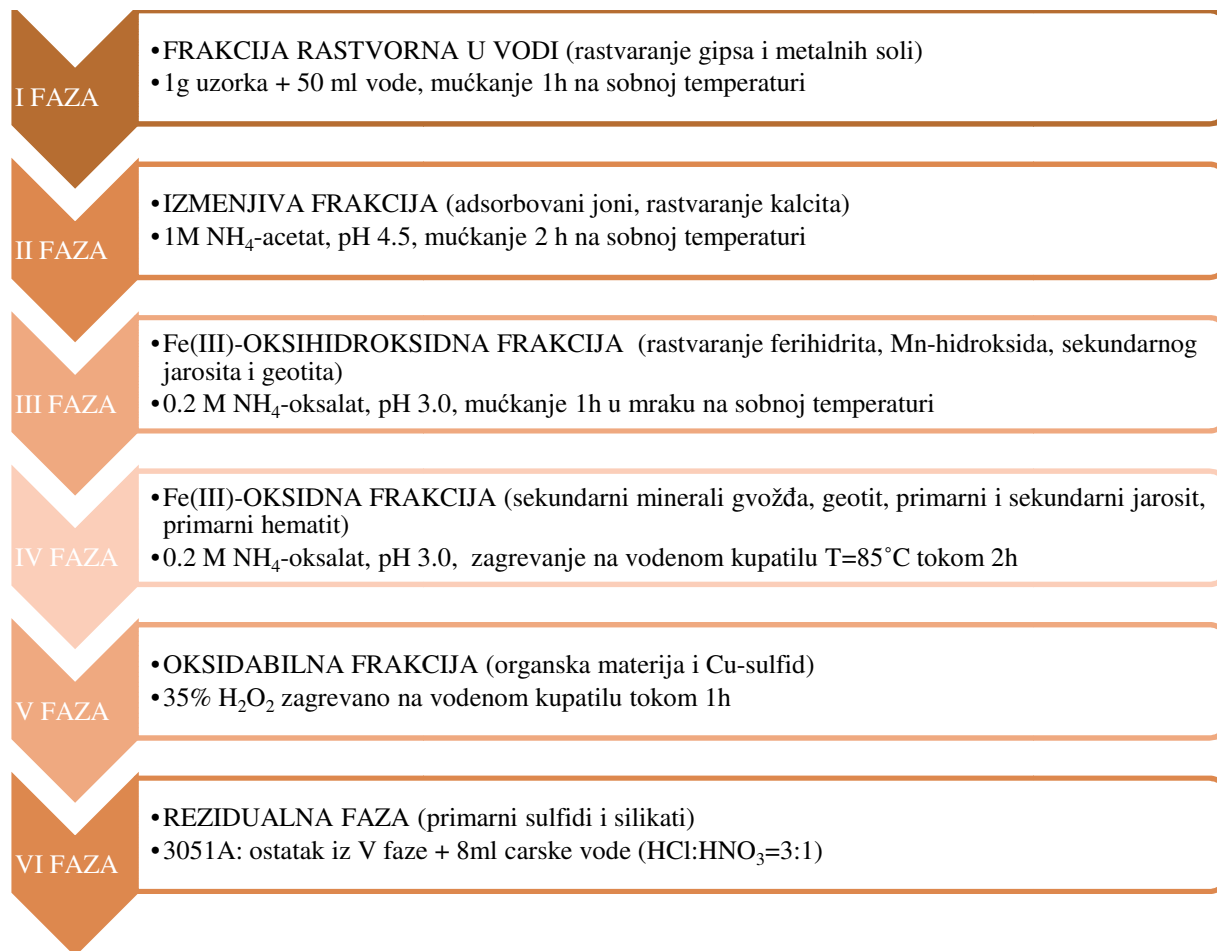
3.3.2. Analitičke metode i procedure ispitivanja druge faze eksperimenta

3.3.2.1. Karakterizacija mulja i imobilizacionih agenasa

Pseudo-ukupni sadržaj metala u mulju određen je u osušenom uzorku mulja digestiranim po metodi EPA 3051a mikrotalasnom digestijom (Milestone, star E) zatim su uzorci analizirani plamenom AAS tehnikom (Perkin Elmer AAnalyst™ 700) na sadržaj ukupnih metala i arsena u skladu sa procedurom EPA 7000B; sadržaj As analiziran je grafitnom AAS tehnikom (Perkin Elmer AAnalyst™ 700) u skladu sa procedurom EPA 7010. Takođe karakterizacija je obuhvatila inicijalno izvođenje TCLP i (DIN 38414-4) testova na sirovom uzorku mulja kako bi se utvrdio njegov karakter.

Procedura sekvencijalne ekstrakcije

U cilju frakcionacije metala u mulju a kasnije i u S/S smešama izvršena je sekvencionalna ekstrakciona procedura prema (Dold, 2003; Jamali et al., 2009; Sima et al., 2011). Šema procedure prikazana je na slici 15.



Slika 15. Šema modifikovane sekvencionalne ekstrakcione procedure prema (Dold, 2003, Jamali et al., 2009, Sima et al., 2011)

Adsorptivno-desorptivna analiza uz upotrebu azota na 77 K korišćena je za strukturalnu analizu i karakterizaciju odabranih imobilizacionih agenasa u cilju određivanja njihovih specifičnih površina primenom Brauner-Emmett-Teller (BET metode), i poroznosti (Barret-Joyner-Halenda-BJH modela i V-t metode). Analize su se vršile upotrebom analizatora za karakterizaciju poroznih i praškastih materijala (AutosorbTM iQ₂, Quantachrome Instruments, USA). Gline su okarakterisane i sa aspekta kapaciteta izmene katjona (cation exchange capacity) CEC (USEPA 9080, 1986).

3.3.2.2. Priprema S/S smeša i testovi izluživanja

Mulj je najpre osušen na 105⁰C a zatim mešan sa imobilizacionim agensima prema šemi predstavljenoj u tabeli 10.

Nakon homogenizacije smeša, svakoj smeši je dodat optimalni sadržaj vode prema proceduri ASTM D1557-00, smeše su zatim kompaktirane u skladu sa ASTM D1557-00 metodom, obezbeđujući pritisak od 2700 kN m/m³ (56,000 ft lbf/ft³). Zatim, smeše su smeštene u inertne plastične vrećice i ostavljene da odstoje 28 dana na temperaturi od 20°C, Nakon toga, smeše su isečene tako da se dobiju kocke dimenzija 3±0,3cm x 3±0,3cm x 3±0,3cm , pa su zatim

podvrgnute modifikovanom semi-dinamičkom ANS 16.1 testu (ANS, 1986) i ravnotežnim testovima sa jednom ekstrakcijom. Takođe, nakon 28 dana, u svim smešama je analiziran pseudo-ukupni sadržaj metala.

ANS 16.1 test – test izluživanja u rezervoaru (ANS, 1986)

Ovaj test je izveden na sobnoj temperaturi sa dejonizovanom vodom kao agensom za izluživanje, Uzorci su smešteni u inertne plastične mrežice i postavljeni u visećem položaju u plastičnu posudu sa destilovanom vodom, pri čemu je odnos tečnost/čvrsto (L/S) bio 10:1 (1 kg^{-1}), Test je rađen pod semidinamičkim uslovima pri čemu je monolit potapan u svež rastvor destilovane vode nakon 2, 7, 24, 48, 72, 96, 120, 456, 1128 i 2160 sati, a u rastvoru nakon izluživanja i filtriranja na membranskom filteru ($0,45 \mu\text{m}$) određena je koncentracija metala AAS (Perkin Elmer AAnalyst™ 700) tehnikom.

Izvršena je i modifikacija ovog testa, pa su kao rastvori za izluživanje korišćeni sirćetna kiselina (AA) pH vrednosti 3,25 i rastvor huminskih kiselina (HA) sa vrednosti TOC od 20 mg/l, Ovo je urađeno da bi se simulirali uslovi koji oponašaju kisele kiše, odnosno uslove u realnom sistemu i u slučaju rastvora huminskih kiselina sa ciljem simulacije uslova velikog organskog opterećenja do kojeg bi moglo doći u slučaju akcidentnih situacija (na primer poplava) i generalno uslova koji se stvaraju u prirodi pri raspadanju organskog materijala (lišće, trava, itd.).

Procedura izluživanja za utvrđivanje toksičnih karakteristika (Toxicity characteristic leaching procedure) - TCLP test izluživanja

Za ovaj test izluživanja korišćena je frakcija čestica $<1 \text{ cm}$. Za izvođenje TCLP testa najpre je neophodno odrediti adekvatan ekstrakcioni fluid kao što je i opisano u TCLP proceduri (USEPA, 1996): 5 g usitnjenog uzorka se prenese u erlenmajer, doda se 96,5 ml destilovane vode, erlenmajer se pokrije sahatnim staklom i intenzivno meša 5 minuta. Nakon mešanja, izmeri se pH vrednost smeše. Ako je pH uzorka ≤ 5 koristi se ekstrakcioni fluid #1 (5,7 ml glacijalne sirćetne kiseline i 64,3 ml 1 N NaOH u 1 l vode; $\text{pH}=4,93\pm 0,05$). Ukoliko je pH veće od 5, u erlenmajer se dodaje 3,5 ml 1N HCl, promeša i zatim zagreva na temperaturi od $50 \text{ }^\circ\text{C}$ tokom 10 minuta. Nakon 10 minuta, erlenmajer se skida s vodenog kupatila i ostavlja da se ohladi na sobnu temperaturu. Nakon hlađenja, ponovo se meri pH vrednost smeše. Ukoliko je $\text{pH}\leq 5$ koristi se ekstrakcioni fluid #1, a ukoliko je pH veće od 5 koristi se ekstrakcioni fluid #2 (5,7 ml glacijalne sirćetne kiseline razblaženo u 1 l vode; $\text{pH}=2,88\pm 0,05$).

Osušen uzorak (2 g) i ekstrakcioni fluid su u odnosu 1:20 postavljeni u stakleni sud. Zatim je stakleni sud na sobnoj temperaturi mućkan tokom 18 časova na kontinualnoj mešalici. Posle ekstrakcije, rastvor je profiltriran na $0,45 \mu\text{m}$ membranskom filteru, i konzervisan sa azotnom kiselinom nakon čega je analiziran na sadžaj metala AAS (Perkin Elmer AAnalyst™ 700) tehnikom.

Standardni nemački test izluživanja (DIN 38414-S⁴)

Za nemački standardni test izluživanja (DIN 38414-S⁴) uzorci su usitnjeni do maksimalne veličine čestica od 10 mm. Izluživanje je urađeno sa dejonizovanom vodom tokom 24 h na kontinualnoj mešalici. Odnos tečnost/čvrsto bio je 10:1 (1 kg^{-1}). Ovaj test izluživanja odgovara EN 12457 testu, koji je propisan Odlukom Saveta Evropske unije (2003/03/EC), kao standardni test izluživanja pri utvrđivanju opštih karakteristika otpadnih materijala i muljeva.

Procedura izluživanja kao sintetička precipitacija (Synthetic Precipitation Leaching Procedure) - SPLP test

Ovaj test je rađen prema *USEPA Method 1312, 2003*. Korišćeni ekstrakcioni fluid za SPLP test je smeša kiselina sastavljena od sumporne i azotne kiseline (60:40 w/w) pri pH vrednosti od 4,2. Odnos tečno/čvrsto iznosio je 20:1, tako da je 5g čvrstog uzorka mešano sa 100 ml ekstrakcionog fluida. Uzorci su mučkani 18±2h, nakon čega je izmeren pH ekstrakta a zatim je vršena filtracija kroz membranski (0,45 µm) filter. Filtrat je zatim konzervisan sa azotnom kiselinom nakon čega je analiziran na sadžaj metala AAS (Perkin Elmer AAnalyst™ 700) tehnikom.

Tabela 10. Detaljan prikaz sastava smeša mulja sa odgovarajućim imobilizacionim agensima

Smeša	Pirit	Kreč	Cement	Leteći pepeo	Kaolin	Bentonit	Zeolit	Autohtona glina	Ukupno	Voda
	m (g)									V (ml)
K20L10P70	420	60	/	/	120	/	/	/	600	180
K30L10P60	360	60	/	/	180	/	/	/	600	180
B20L10P70	420	60	/	/	/	120	/	/	600	180
B30L10P60	360	60	/	/	/	180	/	/	600	180
Z20L10P70	420	60	/	/	/	/	120	/	600	180
Z30L10P60	360	60	/	/	/	/	180	/	600	180
G20L10P70	420	60	/	/	/	/	/	120	600	180
G30L10P60	360	60	/	/	/	/	/	180	600	180
K5F20P75	450	/	/	120	30	/	/	/	600	180
K5F30P65	390	/	/	180	30	/	/	/	600	180
B5F20P75	450	/	/	120	/	30	/	/	600	180
B5F30P65	390	/	/	180	/	30	/	/	600	180
Z5F20P75	450	/	/	120	/	/	30	/	600	180
Z5F30P65	390	/	/	180	/	/	30	/	600	180
G5F20P75	450	/	/	120	/	/	/	30	600	180
G5F30P65	390	/	/	180	/	/	/	30	600	180
F10L10P80	480	60	/	240	/	/	/	/	600	180
F20L10P70	420	60	/	480	/	/	/	/	600	180
C5L10P85	510	60	30	/	/	/	/	/	600	180
C10L10P80	480	60	60	/	/	/	/	/	600	180
C30P70	420	/	180	/	/	/	/	/	600	180
F30P70	420	/	/	180	/	/	/	/	600	180
L30P70	420	180	/	/	/	/	/	/	600	180
C50P50	300	/	300	/	/	/	/	/	600	180
F50P50	300	/	/	300	/	/	/	/	600	180
L50P50	300	300	/	/	/	/	/	/	600	180

P-mulj; L-kreč; F-leteći pepeo; C-cement; B-bentonit; K-kaolinit; G-autohtona glina; Z-zeolit

Test ekstrakcije otpada (Waste extraction test) - WET test

Za izvođenje WET testa (Townsend et al., 2003) odmereno je 5g uzorka i u erlenmajerima pomešano sa 50 ml ekstrakcionog fluida (0,2 M rastvora limunske kiseline i 4.0 N NaOH do pH vrednosti $5,0 \pm 0,1$), odnos tečno/čvrsto iznosio je 10:1. Uzorci su mućkani 48 ± 2 h. Nakon mućkanja izmereno je finalno pH, a uzorak filtriran kroz membranski (0,45 μ m) filter. Filtrat je zatim konzervisan sa azotnom kiselinom nakon čega je analiziran na sadžaj metala AAS (Perkin Elmer AAnalyst™ 700) tehnikom.

3.3.2.3. Mikro-strukturalna karakterizacija dobijenih S/S smeša i određivanje pritisne čvrstoće solidifikata

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) sa energo-disperzivnom rendgenskom spektrometrijom (EDS) i energetski dispergovanom sa rendgenskom difrakcijom (EDX) je korišćena za određivanje procentualnog sadržaja elemenata i određivanje morfologije S/S smeša. Skenirajući mikroskop koristi se za izuzetno precizno određivanje površinske i prostorne strukture materijala. Izvršena je posebna priprema, koja je zahtevala nanošenje nanometarskog sloja provodnog materija kao što su zlato ili srebro na uzorak, i nakon toga je izvršena analiza. Snimanje je obavljeno na Jeol, JSM-6460LV elektronskom mikroskopu sa INCA X sight programom.

Rendgenska difrakcija XRD, (Philips PW1710 automated X-ray powder diffractometer) je korišćena za identifikaciju hemijskih vrsta u nastalim S/S matriksima. Analiza je izvedena na sobnoj temperaturi, na predhodno sprasenom uzorku. Merenja su rađena u 2θ opsegu od $10-90^\circ$, sa korakom od 0,02 i ekspozicijom 10 s. Dobijeni difraktogram je korišćen za identifikaciju metalnih oksida i hidroksida u smešama. Identifikacija jedinjenja izvršena je primenom biblioteke Pcpdfwin, Version 2.4. JCPDS-ICDD.

Pritisna čvrstoća je određena upotrebom Penetrometra koji meri penetracioni otpor neporemećenog uzorka u kPa. Rezultati su interpretirani prema Patel i Pandey, 2012, del Valle-Zermeño et al., 2013, kao i prema EPA SW872, 1982; (BIS) IS 4031: Part 6: 2003.

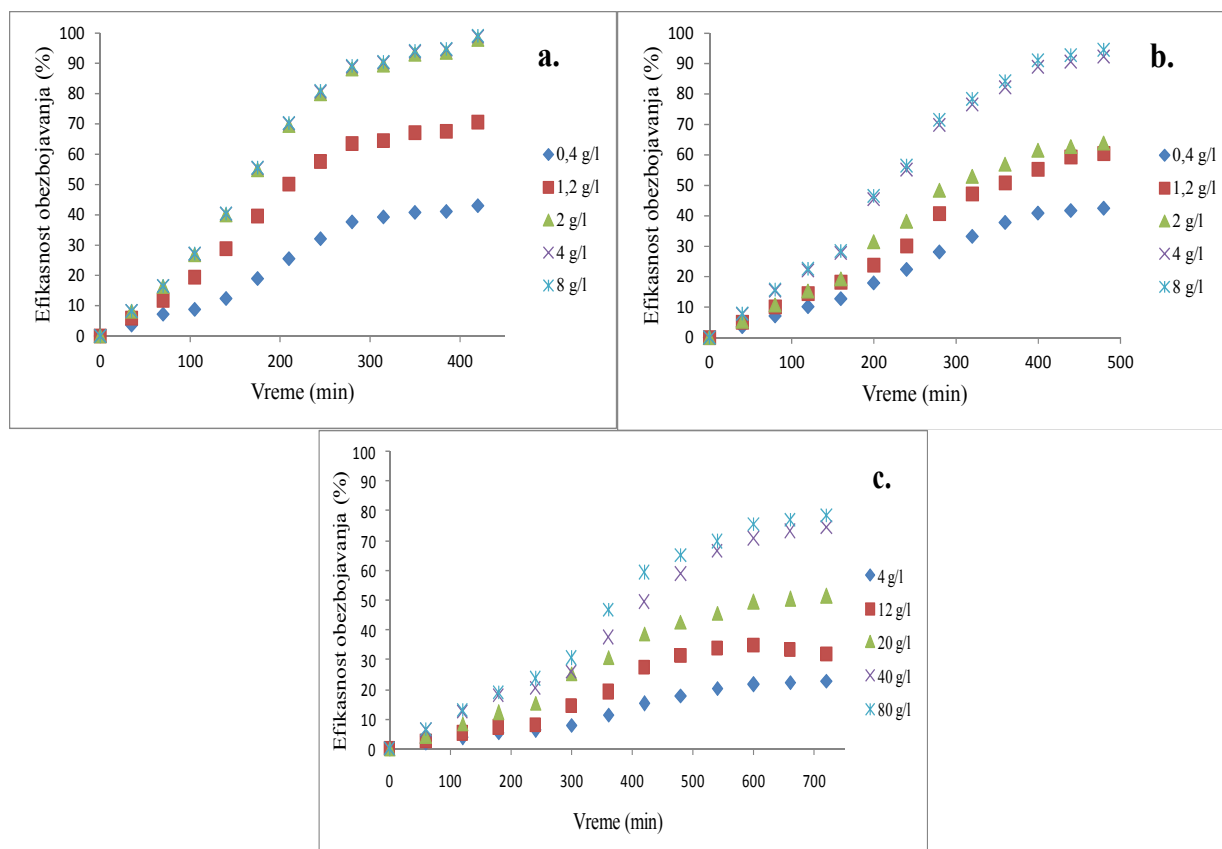
4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. OPTIMIZACIJA OPERATIVNIH USLOVA FENTON PROCESA I KARAKTERIZACIJA NASTALIH EFLUENATA

4.1.1. Optimizacija operativnih uslova Fenton procesa za ispitivane sintetičke rastvore boja i realan efluent

Efekat koncentracije piritne izgoretine

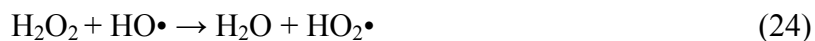
Kako bi se ispitao efekat uticaja koncentracije piritne izgoretine na efikasnost obezbojavanja sintetičkih vodenih rastvora reaktivnih boja, piritna izgoretina je odmeravana u koncentracijama od 0,4 – 8 g/l, a za realan efluent iz bojarnice fabrike tepiha “Sintelon u koncentracijama od 4 – 80 g/l. Rezultati su prikazani na slici 16. Povećanje količine piritne izgoretine dovelo je do značajnog unapređenja efikasnosti obezbojavanja. Povećanje koncentracije piritne izgoretine vodi povećanju sa jedne strane koncentracije jona gvožđa u Fenton procesu, a sa druge strane i raspoložive površine na kojoj se odvija reakcija, što uslovljava veću produkciju HO• radikala do određene količine (*Daud i Hameed, 2010*). Ipak, dalje povećanje koncentracije piritne izgoretine ne utiče na efikasnost procesa, što može biti objašnjeno činjenicom da visoke koncentracije jona gvožđa mogu dovesti do efekta “zarobljavanja” produkovanih HO• i samim tim smanjenja stepena obezbojavanja rastvora ispitivanih boja i efluenta (*Hassan i Hameed, 2011*). Efikasnost obezbojavanja za vodeni rastvor reaktivne antrahinonske boje Reactive Blue 4 pri višim koncentracijama piritne izgoretine (većim od 2 g/l) bila je veoma visoka i kretala se u opsegu od 97,9 - 99,1%. Slična efikasnost primećena i kod vodenog rastvora reaktivne azo boje Reactive Red 120 gde se za koncentracije piritne izgoretine od 4 i 8 g/l postiglo obezbojavanje od 92,3 i 94,5%. Efikasnost obezbojavanja za realan efluent pri višim koncentracijama piritne izgoretine (od 40 i 80 mg/l bila je zadovoljavajuća i iznosila je 74,5 i 78,3%. Kako dalje povećanje količine piritne izgoretine nije značajno uticalo na efikasnost obezbojavanja, u nastavku eksperimenta korišćene su koncentracije piritne izgoretine od 2 g/l za rastvor boje Reactive Blue 4, 4 g/l za rastvor boje Reactive Red 120, dok je za realan efluent ta koncentracija iznosila 40 g/l.

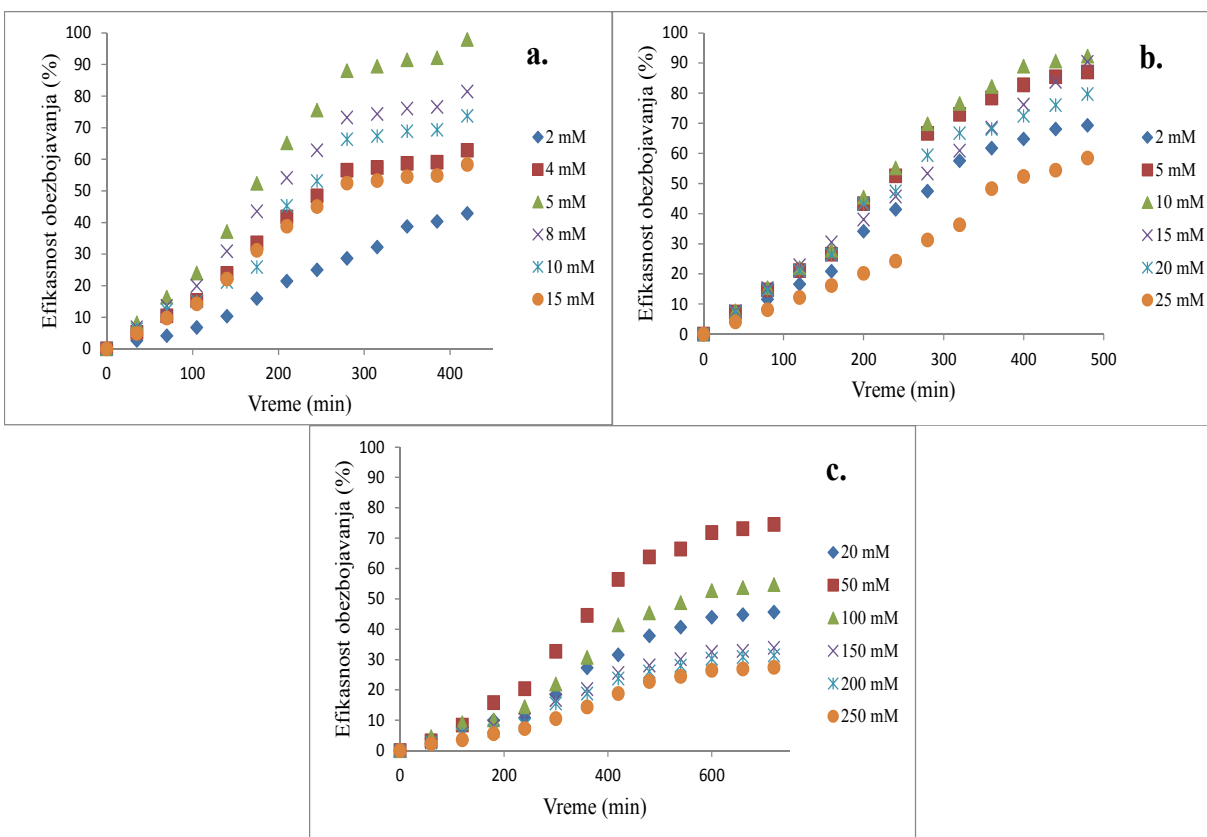


Slika 16. Efekat koncentracije piritne izgotetine na efikasnost obezbojavanja a) rastvora boje Reactive Blue 4 pri početnim uslovima: $[RB_4] = 50 \text{ mg/l}$, $[H_2O_2] = 5 \text{ mM}$, $pH = 3$; b) rastvora boje Reactive Red 120 pri početnim uslovima $[RR_{120}] = 50 \text{ mg/l}$, $[H_2O_2] = 10 \text{ mM}$, $pH = 3$; c) [realan efluent-smeša boja] = 702 mg/l ; $[H_2O_2] = 50 \text{ mM}$, $pH = 3$

Efekat koncentracije vodonik-peroksida

Na slici 17 prikazana je zavisnost efikasnosti obezbojavanja od primenjene inicijalne koncentracije vodonik-peroksida. Za sintetičke rastvore boja korišćena je koncentracija vodonik-peroksida u opsegu od 2 do 25 mM, u ispitivanom vremenskom periodu, dok je za realan efluent korišćena koncentracija vodonik-peroksida u opsegu od 20 do 250 mM. Najbolja efikasnost obezbojavanja za rastvor boje Reactive Blue 4 postignuta je pri inicijalnoj koncentraciji H_2O_2 od 5 mM, a za rastvor boje Reactive Red 120 pri inicijalnoj koncentraciji H_2O_2 od 10 mM. U slučaju ispitivanja realnog efluenta ova koncentracija iznosila je 50 mM. Efekat smanjenja efikasnosti procesa obezbojavanja pri višim koncentracijama H_2O_2 od optimalne može se objasniti pojavom pri kojoj molekuli H_2O_2 ispoljavaju efekat „zarobljavanja“ prema $HO\cdot$ i vode ka formiranju manje reaktivnih vrsta kao što su $HO_2\cdot$ prema reakciji (1) (Tarr, 2003; Alaton i Teksoy, 2007; Behnajady et al., 2007; Hassan i Hameed, 2011).

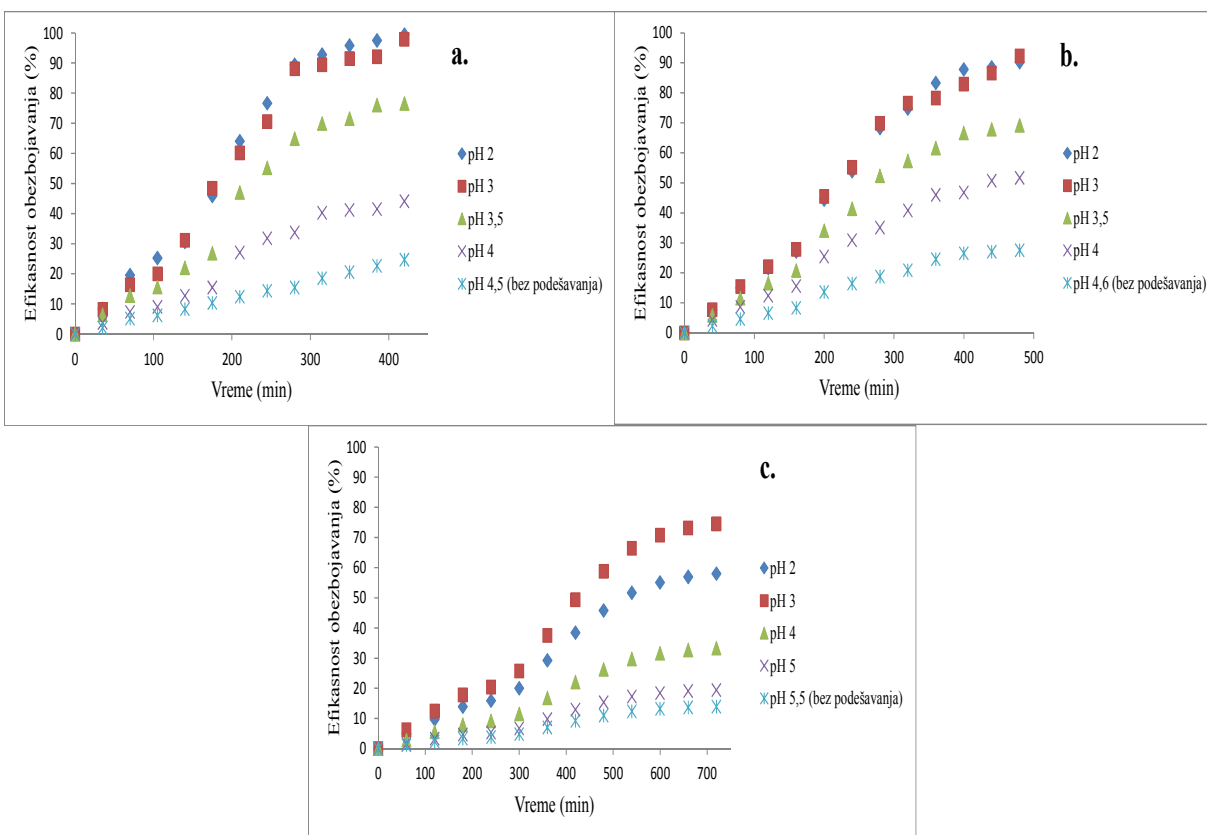




Slika 17. Efekat koncentracije vodonik-peroksida na efikasnost obezbojavanja a) rastvora boje Reactive Blue 4 pri početnim uslovima: $[RB_4] = 50 \text{ mg/l}$, $[\text{piritna izgoretina}] = 2 \text{ g/l}$, $\text{pH} = 3$; b) rastvora boje Reactive Red 120 pri početnim uslovima $[RR_{120}] = 50 \text{ mg/l}$, $[\text{piritna izgoretina}] = 4 \text{ g/l}$, $\text{pH} = 3$; $[\text{realan efluent-smeša boja}] = 702 \text{ mg/l}$, $[\text{piritna izgoretina}] = 40 \text{ g/l}$, $\text{pH} = 3$

Efekat pH vrednosti sredine

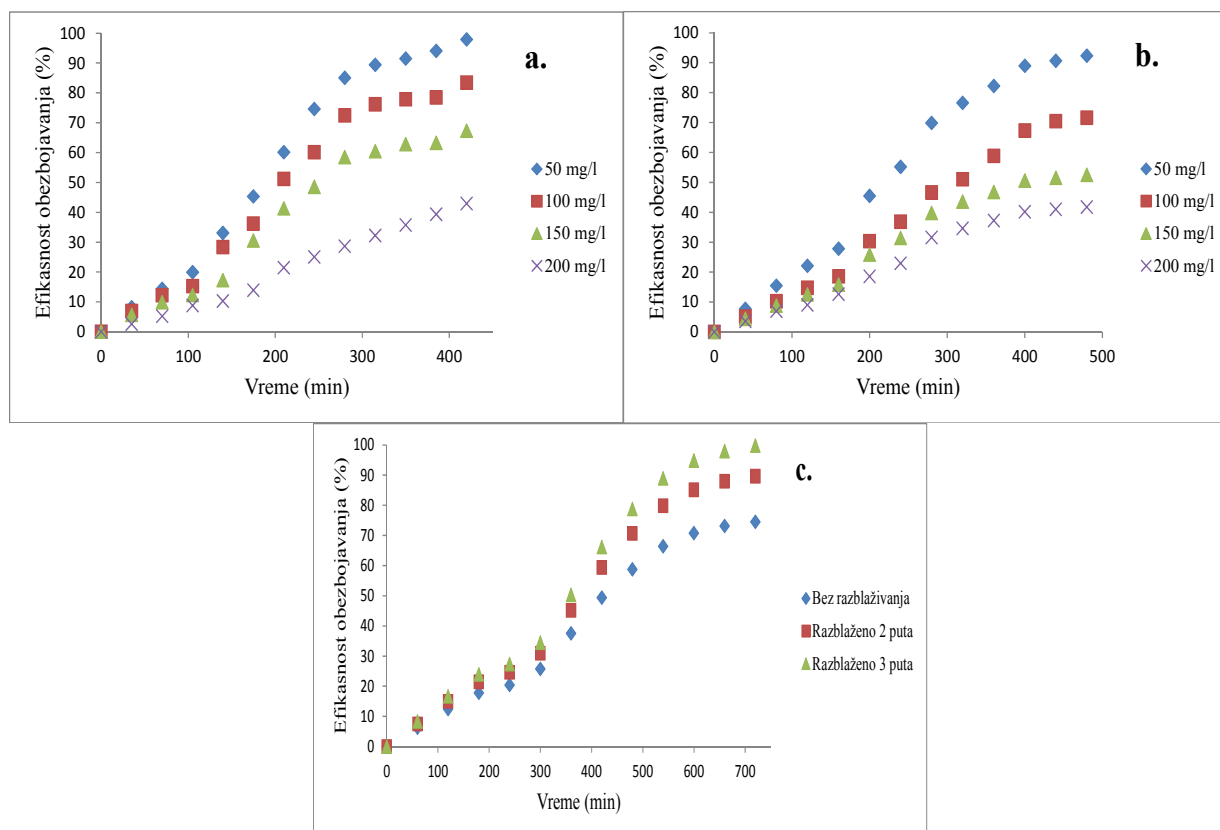
Promena pH vrednosti može imati uticaj na heterogene Fenton reakcije koje se odigravaju na površini katalizatora (Zhao i Hu, 2008). Uticaj pH na efikasnost obezbojavanja ispitan je pri vrednostima od 2 do 4 pH jedinice za sintetičke rastvore boja, kao i od 2 do 5 pH jedinica za realan efluent. Takođe, urađen je set eksperimenata gde nakon dodatka piritne izgoretine i vodonik-peroksida, pH vrednost ispitivanih efluenata nije dalje korigovana. Rezultati ukazuju da Fenton proces sa upotrebom piritne izgoretine kao izvora gvožđa, slično kao i konvencionalni Fenton procesi, pokazuju najveću efikasnost za $\text{pH} = 3$, kao i trend pada efikasnosti obezbojavanja sa povećanjem pH vrednosti (slika 18) (Alaton i Teksoy, 2007). Kiselost same izgoretine doprinosi smanjenju pH vrednosti rastvora boja, tako da je potrebno korigovati pH vrednost za oko 1,5 pH jedinica za sintetičke rastvore boja i oko 2,5 pH jedinica za realan efluent. Shodno tome dolazi do manje potrošnje kiseline koju treba upotrebiti za podešavanje pH vrednosti sredine, što predstavlja dodatnu prednost pri korišćenju piritne izgoretine u ovom tipu procesa.



Slika 18. Efekat pH vrednosti na efikasnost obezbojavanja a) rastvora boje Reactive Blue 4 pri početnim uslovima: $[RB_4] = 50 \text{ mg/l}$, $[\text{piritna izgoretina}] = 2 \text{ g/l}$, $[H_2O_2] = 5 \text{ mM}$; b) rastvora boje Reactive Red 120 pri početnim uslovima $[RR_{120}] = 50 \text{ mg/l}$, $[\text{piritna izgoretina}] = 4 \text{ g/l}$, $[H_2O_2] = 10 \text{ mM}$, $pH = 3$; [realan efluent-smeša boja] = 702 mg/l , $[\text{piritna izgoretina}] = 40 \text{ g/l}$, $[H_2O_2] = 50 \text{ mM}$

Efekat početne koncentracije ispitivanih boja

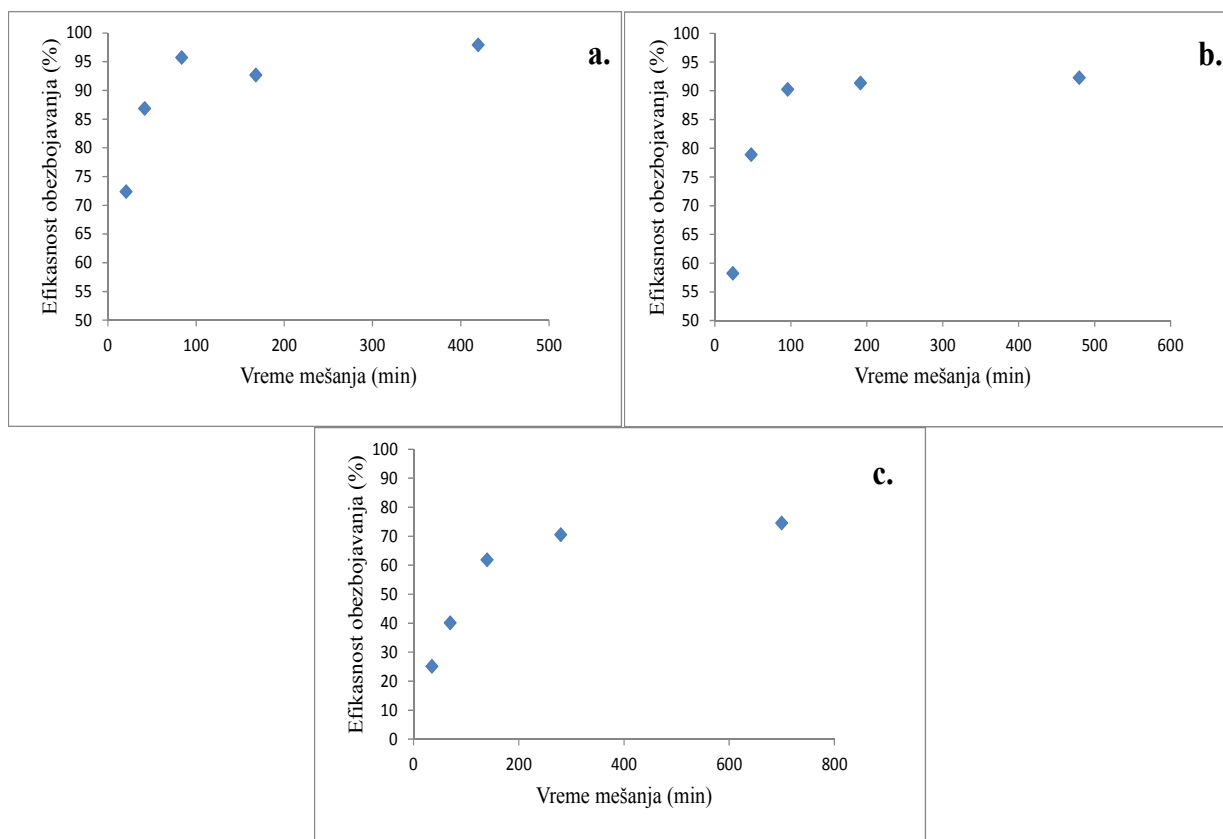
Efekat inicijalne koncentracije boja na efikasnost obezbojavanja prikazan je na slici 19. Zapaža se da sa povećanjem koncentracije boje dolazi do smanjenja obezbojavanja rastvora. Naime, povećanje koncentracije podrazumeva i povećanje broja molekula boje pri istom broju $\bullet\text{OH}$ radikala što uzrokuje ovakav efekat. Takođe, pri heterogenim Fenton procesima reakcije se delom odvijaju na površini katalizatora, tako da kada je koncentracija boje visoka, broj aktivnih mesta se smanjuje zbog kompetitivne adsorpcije molekula boje (Chen et al., 2008).



Slika 19. Efekat početne koncentracije boje na efikasnost obezbojavanja a) rastvora boje Reactive Blue 4 pri početnim uslovima: $[\text{piritna izgoretina}] = 2 \text{ g/l}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$; b) rastvora boje Reactive Red 120 pri početnim uslovima $[\text{piritna izgoretina}] = 4 \text{ g/l}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$; $[\text{piritna izgoretina}] = 40 \text{ g/l}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$

Efekat vremena mešanja

Ispitivanje efekta vremena mešanja pokazuje da nema potrebe za konstantnim mešanjem reakcionih smeša kako bi se postigla visoka efikasnost obezbojavanja. Za sintetički rastvor boje Reactive Blue 4 dovoljno je mešanje u periodu od 60 minuta, za sintetički rastvor boje Reactive Red 120, 90 minuta, a za realan efluent 280 minuta kako bi se postiglo efikasno obezbojavanje. Ovi podaci ukazuju da i nakon prestanka mešanja rastvora, postoji rezidualno odigravanje Fenton reakcija, najverovatnije putem nastalih reakcionih intermedijera. Ovo je od posebne važnosti sa ekonomskog aspekta jer uprkos nešto dužem trajanju procesa, zadovoljavajuće vrednosti obezbojavanja se postižu uz kraće vreme mešanja, što smanjuje zahteve za potrošnjom električne energije (slika 20).



Slika 20. Efekat vremena mešanja rastvora boja na efikasnost obezbojavanja a) rastvora boje Reactive Blue 4 pri početnim uslovima: $[RB_4] = 50 \text{ mg/l}$, $[\text{piritna izgoretina}] = 2 \text{ g/l}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$; $t=420 \text{ min}$ b) rastvora boje Reactive Red 120 pri početnim uslovima $[RR_{120}] = 50 \text{ mg/l}$, $[\text{piritna izgoretina}] = 4 \text{ g/l}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$; $t=480 \text{ min}$; [realan efluent-smeša boja]=702 mg/l, $[\text{piritna izgoretina}] = 40 \text{ g/l}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$; $t=720 \text{ min}$

Kinetika reakcija obezbojavanja

Za analizu kinetike obezbojavanja korišćen je matematički model autora (Behnajady, 2007) prikazan jednačinom (25). Ovim modelom se na opšti način može opisati kinetika reakcije, i kao takav je izabran budući da se ceo proces ne može opisati jednostavnom kinetikom reakcije:

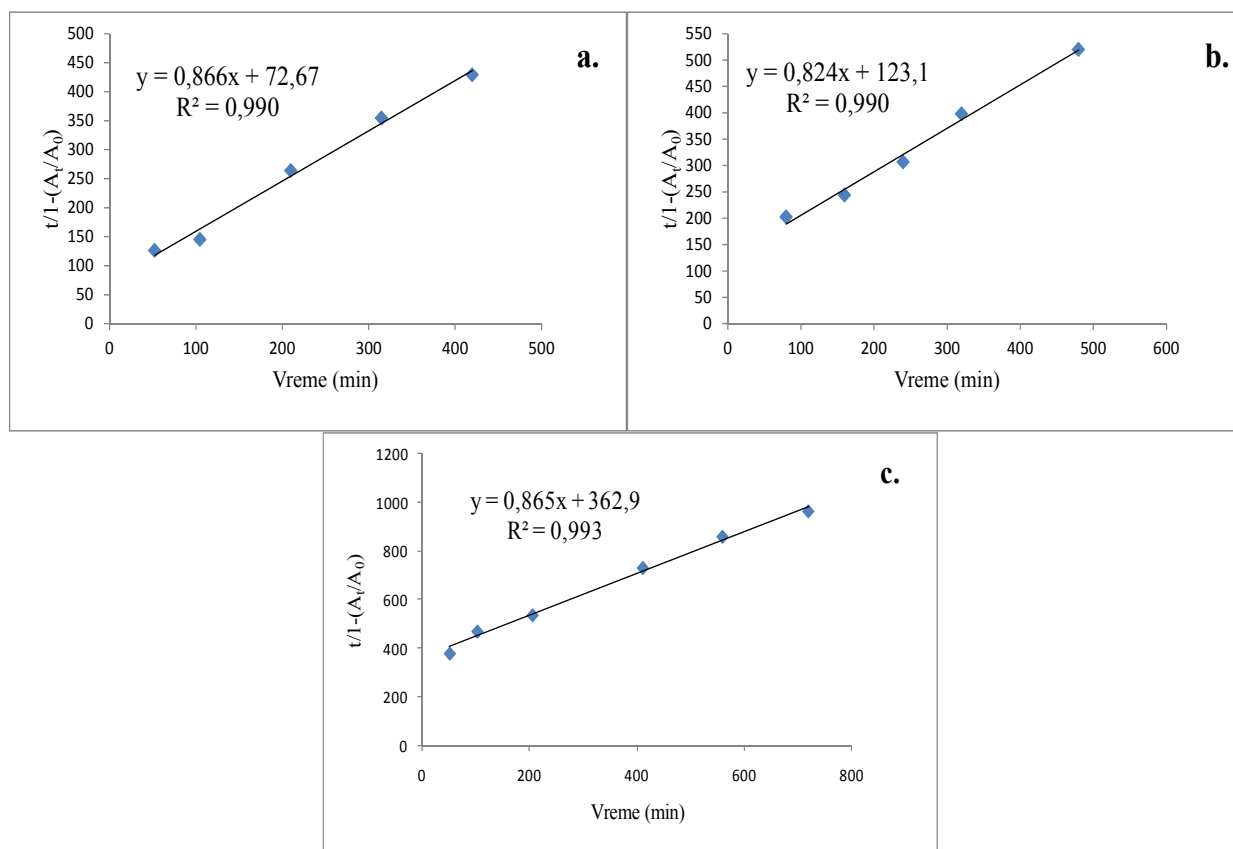
$$A_t/A_0 = 1 - (t/(m+bt)) \quad (25)$$

U ovoj jednačini A_t predstavlja vrednost dobijenu nakon određenog vremena t (min), a A_0 predstavlja početnu vrednost apsorbancije u vremenu $t=0$ na talasnoj dužini maksimalne apsorbance ispitivanih boja, b i m predstavljaju karakteristične konstante koje ukazuju na model reakcione kinetike i kapacitet procesa obezbojavanja.

Linearizovan oblik ove jednačine dat je u jednačini (26):

$$\frac{t}{1 - \left(\frac{A_t}{A_0}\right)} = m + bt \quad (26)$$

Vrednosti apsorbanci dobijenih pri obezbojavanju ispitivanih rastvora boja korišćene su u jednačini (26), a rezultati su prikazani su na slici 21.



Slika 21. Kinetika reakcija obezbojavanja a) rastvora boje Reactive Blue 4 pri početnim uslovima: $[RB_4] = 50 \text{ mg/l}$, $[\text{piritna izgoretina}] = 2 \text{ g/l}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$; b) rastvora boje Reactive Red 120 pri početnim uslovima $[RR_{120}] = 50 \text{ mg/l}$, $[\text{piritna izgoretina}] = 4 \text{ g/l}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$; [realan efluent-smeša boja] = 702 mg/l , $[\text{piritna izgoretina}] = 40 \text{ g/l}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$

Za određivanje koeficijenta b i m, izvođenjem iz jednačine (26), dobija se jednačina (27):

$$\frac{d \left(\frac{At}{A_0}\right)}{dt} = - \frac{m}{(m+bt)^2} \quad (27)$$

Prava linija sa odsečkom m i nagibom b dobijena je crtanjem $t/1 - (A_t/A_0)$ naspram t . Za kraći vremenski period reakcije, jednačina se može napisati jednačinom (28):

$$\frac{d\left(\frac{A_t}{A_0}\right)}{dt} = -\frac{1}{m} \quad (28)$$

Veće vrednosti $1/m$ ukazuju na veću inicijalnu brzinu reakcije obezbojavanja. Konstante kinetike, m i b , i koeficijenti determinacije kinetičkog modela prikazani su u tabeli 11.

Tabela 11. Prikaz konstanti kinetike, m i b , vrednosti $1/m$ i koeficijent determinacije kinetičkog modela za sintetičke rastvore boja Reactive Blue 4, Reactive Red 120 i realan efluent

Kinetičke konstante	b	m	$1/m$	R^2
Reactive Blue 4	0,866	72,67	0,0138	0,990
Reactive Red 120	0,824	123,1	0,0081	0,990
Realan efluent	0,865	362,9	0,0028	0,993

Dobijeni rezultati regresije sa visokim vrednostima R^2 , potvrđuju mogućnost korišćenja modela iz jednačine (26) za analizu kinetike obezbojavanja si reaktivnih boja Reactive Blue 4, Reactive Red 120, kao i realnog efluenta. Niske vrednosti $1/m$ ukazuju da je, uz upotrebu piritne izgoretine kao izvora gvožđa u heterogenom Fenton duže procesu, potrebno duže vreme za odvijanje Fenton reakcija u odnosu na homogene Fenton procese, kako bi se postiglo efikasno obezbojavanje ispitivanih rastvora boja. Slična istraživanja su takođe pokazala da Fenton tretman otpadnih voda, među kojima i onih iz tekstilne industrije, zahteva reakciono vreme za postizanje visoke efikasnosti pre svega zbog veoma složenog sastava i visokih koncentracija različitih boja i aditiva (Garcia et al., 2007; Galeano et al., 2011).

4.1.2. Karakterizacija dobijenih efluenata nakon heterogenog Fenton tretmana

Koncentracija metala

U ovom radu je korišćena netretirana piritna izgoretina sa visokim sadržajem ostalih metala, stoga je izvršeno ispitivanje njihovog izluživanja u rastvor nakon primenjenog procesa, kada je pH vrednost ispitivanih efluenata, nakon tretmana, iznosila 3. pH vrednost kao i izmereni sadržaj metala u rastvoru, ukazao je na neophodnost dodatnog koraka u tretmanu ispitivanih efluenata kako bi se uklonili rezidualno izluženi metali. Naime olovo i bakar izlužili su se iznad graničnih vrednosti emisije za metale pre mešanja sa ostalim otpadnim vodama na nivou pogona, ili graničnih vrednosti emisije na mestu ispuštanja u površinske vode dozvoljenih prema "Sl. Glasnik RS", br. 67/2011 i 48/2012) u sva tri ispitivana efluenta, dok se kod sintetičkog efluenta RR120 iznad ovih vrednosti izlužio i hrom, a kod realnog efluenta hrom i kadmijum.

Među vodećim tehnologijama, koje su preporučene i koje se koriste za uklanjanje potencijalno toksičnih materija iz efluenata, precipitacija je najšire korišćena za uklanjanje metala iz industrijskih efluenata (Mirbagheri i Hosseini 2004; Levasseur et al. 2005). Većina metala, pre svega Cd, Cu, Ni, Pb i Zn, precipituju na pH vrednostima većim od 5 (Brooks 1986). U ovom eksperimentu korišćen je kreč, koji je dodat u tretirane efluente, dok nije postignuta pH

vrednost u opsegu 7,5-8, kako bi se zadovoljili zahtevi za otpadne vode iz fabrika i postrojenja za proizvodnju i preradu tekstila, definisanih nacionalnom legislativom tj Uredbom o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje (*“Sl. Glasnik RS”, br. 67/2011 i 48/2012*). Istovremeno ova pH vrednost je blizu pH opsega pri kome se postiže minimalna rastvorljivost hidroksida većine metala (*Dyer et al. 1998; Charerntanyarak 1999*). U tabeli 12 prikazane su koncentracije metala izmerene u rastvoru nakon primenjenog heterogenog Fenton procesa pri predhodno određenim optimalnim uslovima reakcije, kao i nakon pH korekcije dodatkom kreča.

Tabela 12. Koncentracija metala i pH vrednost u ispitivanim efluentima nakon primenjenog Fenton procesa i nakon podešavanja pH vrednosti uz upotrebu kreča

Efluent		Metali								pH
		As	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	
		mg/l								
Nakon Fenton procesa	RB4	0,003	< DL	0,091	0,88	9,881	0,123	1,224	0,895	2,61
	RR120	0,052	0,018	0,482	1,521	20,15	0,258	2,228	1,231	2,47
	Realan efluent	0,081	0,261	0,514	1,892	19,72	0,279	2,697	1,465	2,58
Nakon podešavanja pH vrednosti	RB4	< DL	< DL	0,005	0,023	0,852	0,005	0,008	0,021	7,03
	RR120	< DL	< DL	0,043	0,052	1,203	0,008	0,012	0,085	7,15
	Realan efluent	< DL	< DL	0,055	0,098	1,445	0,014	0,033	0,102	7,04
A		-	-	0,5	0,5	-	0,5	-	2	-
B		-	0,1	0,5	0,5	-	0,5	0,5	2	6,5-9,0

A - Granične vrednosti emisije pre mešanja sa ostalim otpadnim vodama na nivou pogona; B - Granične vrednosti emisije na mestu ispuštanja u površinske vode (*“Sl. Glasnik RS”, br. 67/2011 i 48/2012*); As-DL = 1,37 µg/l; Cd-DL=0,15 µg/l

Može se zaključiti da je dodatak kreča u reakcione smeše nakon Fenton procesa doprineo značajnom smanjenju sadržaja metala u ispitivanim rastvorima. Nakon podešavanja pH vrednosti upotrebom kreča, sa aspekta koncentracije svih metala, zadovoljene su granične vrednosti emisije za metale pre mešanja sa ostalim otpadnim vodama na nivou pogona, kao i granične vrednosti emisije na mestu ispuštanja u površinske vode dozvoljenih prema *“Sl. Glasnik RS”, br. (67/2011 i 48/2012)*.

Stepen mineralizacije tretiranih efluenata

Stepen mineralizacije ispitivanih efluenata nakon heterogenog Fenton tretmana najčešće se određuje merenjem stepena uklanjanja ukupnog organskog ugljenika (TOC), kao i stepen redukcije hemijske potrošnje kiseonika (HPK). Tokom Fenton procesa, obezbojavanje rastvora izazvano je destrukcijom hromoforne grupe molekula boje, dok je uklanjanje i HPK i TOC zavisno od stepena mineralizacije boje. Uklanjanje HPK u potpunosti zavisi od kompletne

mineralizacije molekula boje, dok je redukcija TOC vrednosti pre svega pripisana fragmentaciji visoko-kompleksnih struktura molekula boja na relativno prostije organske fragmente, kao što su karboksilne kiseline, aldehidi ketoni, alkoholi i sl. Ovi parametri mereni su u početnim rastvorima ispitivanih sintetičkih reaktivnih boja i realnog efluenta, kao i u efluentima nakon tretmana pri primenjenim optimalnim uslovima. Vrednosti ispitivanih parametara prikazani su u tabeli 13.

Tabela 13. Vrednosti HPK i TOC pre i nakon primenjenog heterogenog Fenton procesa u ispitivanim efluentima

Ispitivani efluent		HPK mg O ₂ /l	TOC mg C/l
RB4	Pre tretmana	69,5	9,52
	Nakon tretmana	9,54	3,38
	% uklanjanja	86,3	64,5
RR120	Pre tretmana	104	16,1
	Nakon tretmana	15,9	6,11
	% uklanjanja	84,7	62,1
Realan efluent	Pre tretmana	7893	2500
	Nakon tretmana	4110	1760
	% uklanjanja	47,9	29,6

Iz tabele se može zaključiti da je za sintetičke reaktivne boje postignut značajan stepen uklanjanja HPK i TOC, dok su za realan efluent oni nešto niži zbog složenijeg sastava i viših koncentracija boja i aditiva. Stepem smanjenja HPK i TOC kretao se u nizu RB₄> RR120> REALAN EFLUENT kao posledica razlike u molekulskim težinama, složenosti struktura molekula i primenjenim koncentracijama (50 mg/l za sintetičke efluente i 702 mg/l za sintetički efluent). Brže obezbojavanje i smanjenje HPK vrednosti praćeno sporijom TOC redukcijom pokazatelj je formiranja stabilnijih intermedijera u reakcionom medijumu koji doprinose višoj vrednosti ovog parametra (Kusvuran et al., 2004). U istraživanjima Pachhade et al., (2009) i Paul et al. (2011) takođe je došlo do efikasnijeg uklanjanja HPK u onosu na TOC naročito u početnoj fazi tretmana. Kako bi se povećao stepen efikasnosti sa aspekta mineralizacije potrebno je produžiti vreme tretmana i koncentraciju Fenton reagenasa (Arslan-Alaton et al, 2008).

Identifikacija prirode degradacionih produkata u tretiranim efluentima

Kvalitativna gasno-hromatografska/maseno spektrometrijska analiza korišćena je za identifikaciju prirode produkata degradacije tretiranih efluenata. Nakon tretmana dominantne organske supstance koje su detektovane bile su ugljovodonici “dugog” lanca, alkoholi karboksilne kiseline, estri, azotna jedinjenja, jedinjenja sumpora i sl. Rezultati potvrđuju da je dekompozicija molekula boja tekla u pravcu stvaranja prostijih aromatičnih i alifatičnih intermedijera, kao i produkata nastalih “otvaranjem” aromatičnih prstenova vodeći ka oksidaciji do krajnjih produkata CO₂, H₂O i neorganskih soli (Józwiak et al., 2007; Xu et al., 2008).

Identifikovana jedinjenja, koja su ispoljila najjači intenzitet na hromatogramu, prikazana su u tabeli 14.

Tabela 14. Jedinjenja identifikovana GC/MS analizom nakon primenjenog heterogenog Fenton tretmana

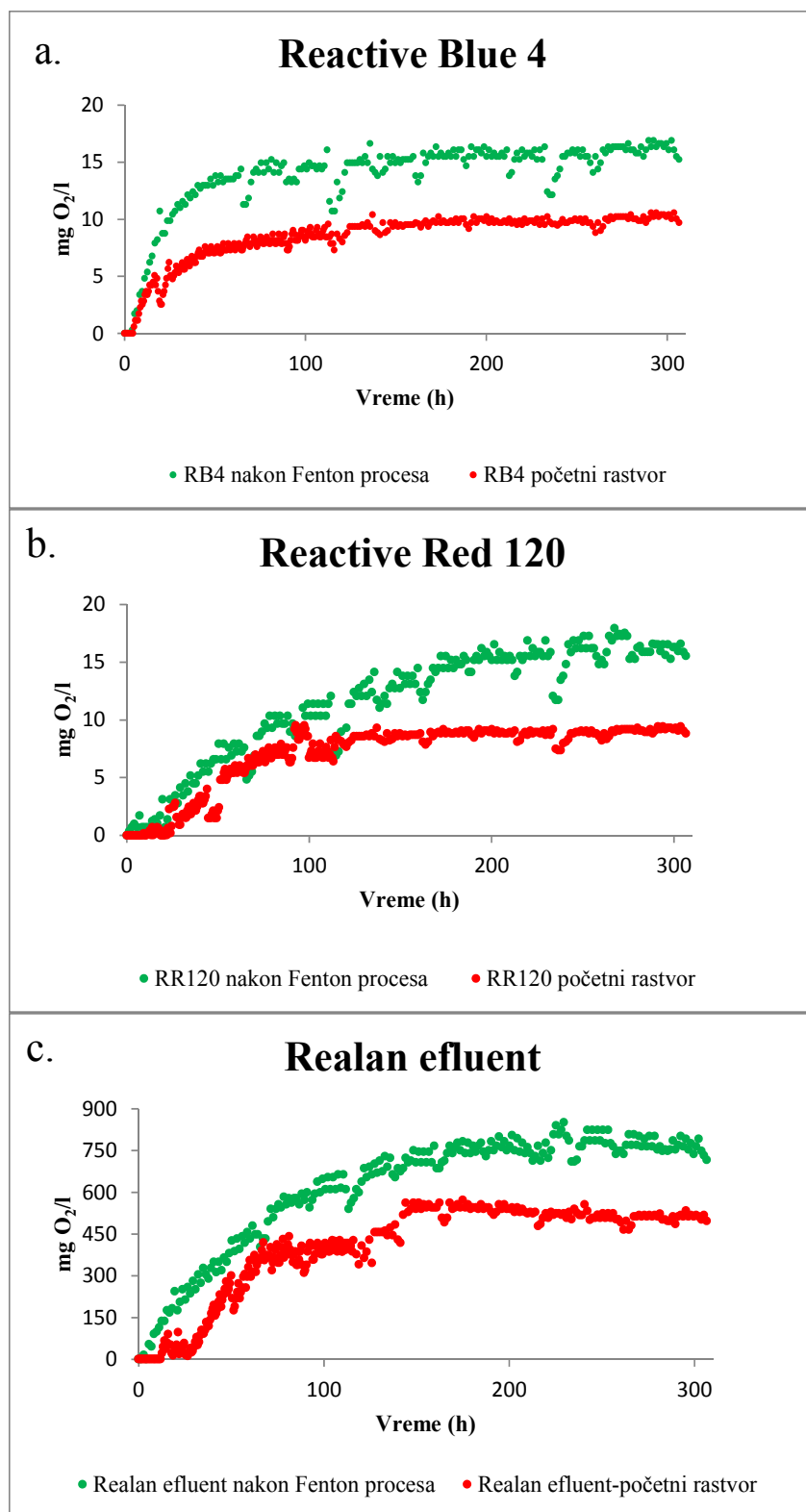
Ispitivani efluent	Naziv jedinjenja	RT ¹
RR ₄	4,6-dihloro-1,3,5-Triazin-2-amin	8,315
	Oktadekan	15,740
	Tetratetrakontan	15,895
	2-Propenska kiselina, 3-(4-metoksifenil)-, 2-etilheksil estar	27,747
	oktadecil 2-propil estar Sumporaste kiseline	28,925
	2,6,10,14,18,22-Tetrakosaheksan, 2,6,10,15,19,23-heksametil E	33,795
	Tetradekanska kiselina, tetradecil estar	36,108
RR ₁₂₀	butil tetradecil estar Sumporaste kiseline	12,356
	Oktadekan	15,740
	2,6,10,14-tetrametil heksadekan	15,895
	(1-pentiloktil)- benzen	16,362
	1-Nonadekanol	17,919
	Benzensulfonamid	21,921
	Izopropil Palmitat	22,010
	heksadecil estar 2-hloropropionske kiseline	23,567
	E-15-Heptadekenal	30,104
	1-Eikosan	32,817
2,6,10,14,18,22-Tetrakosaheksan, 2,6,10,15,19,23-heksametil E	33,795	
Realan efluent	4-hloro-3-metil fenol	6,563
	2-[2-(2-butoksietoksi)etoksi]- etanol	8,687
	o-Hidroksibifenil	9,657
	1-heksadekanol	10,155
	N-Metilbenzensulfonamid	10,240
	Heptadekan	13,219
	2,6,10,14-tetrametil pentadekan	13,292
	3,6,9,12-tetraoksaheksadekan-1 ol	14,163
	Oktadekan	15,740
	Difenilsulfon	18,986
	n-Heksadekanska kiselina	20,276
	N,N-bis(2-hidroksietil)- Dodekanamid	29,348
	E-15-Heptadekenal	30,104
	Bis (2-etilheksil) ftalat	30,527
	1-Nonadekan	31,683
	1-hloro oktadekan	32,417
	2,6,10,14,18,22-Tetrakosaheksan, 2,6,10,15,19,23-heksametil E	33,795
Tetrakosan	35,041	

¹Retenciono vreme

Respirometrijska merenja

Određivanje respirometrijske aktivnosti industrijskih polutanata prema biološkom aktivnom mulju je koristan i praktičan parameter za procenu i kontrolu akutne toksičnosti i mikrobijalne inhibicije. U ovom radu, respirometrijska merenja vršena su radi ispitivanja i poređenja biodegradabilnosti i toksičnosti ispitivanih efluenata pre i nakon primenjenog Fenton procesa. Rezultati prikazani na slici 22 ukazuju da je kod sva tri ispitivana efluenta došlo do povećanja potrošnje kiseonika nakon primenjenog heterogenog Fenton procesa. Povećana potrošnja kiseonika ukazuje na veću biodegradabilnost komponenti u tretiranim efluenatima kao i na odsustvo toksičnog efekta nastalih oksidacionih intermedijera na mikroorganizme koji vrše biodegradaciju. Ovaj efekat je naročito izražen u početnoj fazi procesa, gde se za netretirane efluente zapaža pojava inhibicije delovanja mikroorganizama (potrošnja kiseonika jednaka je nuli). Višestruko veća potrošnja kiseonika zapažena je u eksperimentu sa realnim efluentom što je posledica najviše koncentracije raspoloživag supstrata za delovanje mikroorganizmima, pošto realan efluent sadrži višu koncentraciju boja kao i aditive u odnosu na ispitivane sintetičke efluente.

Ispitivanje toksičnosti i biodegradabilnost je od posebne važnosti u slučaju primene Fenton procesa u tretmanu obojenih efluenata. Ovakav tretman poboljšava biodegradabilnost i smanjuje toksičnost efluenata koji sadrže tekstilne boje namenski sintetisane da budu foto, hemijski i biohemijski stabilne i otporne na biodegradaciju. Stoga, oksidacija ksenobiotika Fenton procesom se može smatrati efektivnom metodom predtretmana za nebiodegradabilne otpadne vode, čineći ih pogodnijim za konvencionalni biološki tretman (*Dalzell et al., 2002; Tekin et al., 2006; Farré et al., 2007*).



Slika 22. Potrošnja kiseonika pre i nakon primenjenog Fenton tretmana u ispitivanim efluentima a) Reactive Blue 4, b) Reactive Red 120 i c) Realan efluent

Generalno može se zaključiti da se piritna izgoretina može uspješno koristiti kao izvor katalitičkog gvožđa u Fenton tretmanima obojenih efluenata. Ispitivanjem je utvrđeno da su optimalne koncentracije piritne izgoretine i vodonik- peroksida: 2 g/l i 5 mM za rastvor boje Reactive Blue 4; 4 g/l i 10 mM za rastvor boje Reactive Red 120; za realan efluent 40 g/l i 50 mM pri čemu je postignuta efikasnost obezbojavanja od 97,9; 92,3 i 74,5 %. U sva tri ispitivana efluenta maksimalno obezbojavanje postignuto je pri vrednosti pH 3. Ispitivanje kinetike reakcije i poređenjem sa literaturnim podacima, pokazalo je da Fenton proces uz upotrebu piritne izgoretine, zahteva duže reakciono vreme, u odnosu na homogene procese. Pri optimalnim uslovima tretmana došlo je do značajnog stepena mineralizacije ispitivanih efluenata. Kvalitativnom gasno-hromatografsko/maseno spektrometrijskom analizom dokazana je dekompozicija molekula boja u pravcu stvaranja prostijih aromatičnih i alifatičnih intermedijera. Nastali oksidacioni intermedijeri u tretiranim efluenatima nisu imali toksičan efekat na mikroorganizme koji vrše biodegradaciju. Tretman obojenih efluenata ovako modifikovanim Fenton procesom se može smatrati efektivnom metodom predtretmana za nebiodegradabilne otpadne vode, čineći ih pogodnijim za konvencionalni biološki tretman. Izluženi metali u rastvor nakon primenjenog procesa uklonjeni su taloženjem krečom pri čemu efluent sa ovog aspekta zadovoljava propisane standarde.

4.2. KARAKTERIZACIJA NASTALOG MULJA I TRETMAN SOLIDIFIKACIJOM I STABILIZACIJOM

4.2.1. Karakterizacija sirovog uzorka mulja

Rezultati karakterizacije sirovog uzorka mulja sakupljenog nakon heterogenog Fenton procesa primenom TCLP i DIN 3841-4 S⁴ ekstrakcionog testa koje propisuje nacionalna legislativa radi utvrđivanja karaktera otpada („*Sl. glasnik RS*“, br. 56/2010) prikazani su u tabeli 15. Arsen, bakar, olovo i cink izlužili su se u koncentracijama većim od dozvoljenih prema TCLP proceduri, na osnovu čega se ovakav mulj može smatrati toksičnim otpadom i time predstavlja rizik po zdravlje ljudi i životnu sredinu. Takođe arsen, kadmijum, bakar, olovo i cink su premašili DIN 3841-4 S⁴ regulatorne nivoe na osnovu čega mulj ima karakter opasnog otpada.

Tabela 15. Izlužene koncentracije metala iz sirovog uzorka mulja prema TCLP i DIN 3841-4 S⁴ proceduri

Metali	Izlužene koncentracije prema TCLP proceduri	Izlužene koncentracije prema DIN 3841-4 S ⁴ proceduri
	mg/l	mg/kg
As	5,16	26,1
Cd	0,421	5,43
Cr	2,16	0,832
Cu	98,3	189
Ni	6,29	2,58
Pb	13,8	122
Zn	278	326

Rezultati pseudo-ukupnog sadržaja metala u mulju prikazani su u tabeli 16. Kako nacionalno zakonodavstvo još uvek ne koristi pseudo-ukupni sadržaj metala za karakterizaciju otpada, ove vrednosti su poređene sa graničnim vrednostima koje propisuje EPA 658/09 (EPA 658/09, 2009) i „Department of Environment, Climate Change and Water” (Waste Classification Guidelines, 2009) koji takođe pružju smernice za klasifikaciju i karakterizaciju otpada.

Tabela 16. Rezultati analize pseudo-ukupnog sadržaja metala i arsena u mulju i njihovo poređenje sa graničnim vrednostima prema EPA 658/09 i Waste Classification Guidelines (EPA 658/09, 2009; Waste Classification Guidelines, 2009)

Metal	Pseudo-ukupni sadržaj	Maksimalne koncentracije za klasifikaciju		EPA klasifikacija
		Opšti čvrst otpad	Ograničen čvrst otpad	
		mg/kg		
As	573	100	400	20
Cd	15,8	20	80	-
Cr	62,3	100*	400*	1*
Cu	2504	-	-	60
Fe	413789	-	-	-
Ni	182	40	160	60
Pb	2130	100	400	300
Zn	6010	-	-	200

* podaci se odnose na Cr (VI)

Na osnovu izmerenih vrednosti prikazanih u tabeli 6, uočljivo je da vrednosti za As, Cr, Cu, Ni, Pb i Zn prelaze granične vrednosti, poređenjem sa EPA 658/09, pri čemu sadržaj As, Ni i Pb premašuje i vrednosti propisane od strane Waste Classification Guidelines, što čini ispitivani mulj opasnim otpadom koji se mora tretirati pre odlaganja.

Pseudo-ukupna koncentracija metala i arsena u početnom uzorku mulja smanjivala se sledećim redom $Fe > Zn > Cu > Pb > As > Ni > Cr > Cd$, što ne mora nužno da znači da je takav redosled i sa aspekta njihove mobilnosti. Mobilnost, toksičnost, odnosno biodostupnost elemenata varira u zavisnosti od toga za koju su fazu u mulju metali vezani.

Korišćenje ukupnih i pseudo-ukupnih koncentracija metala u mulju kao mera njegove toksičnosti je prilično problematično jer različiti čvrsti otpadni materijali kao i zagađeno zemljište i sedimenti pokazuju različit stepen biodostupnosti za isti ukupni sadržaj metala. Podaci o ukupnom ili pseudo-ukupnom sadržaju teških metala ne pružaju jasnu sliku o njihovom mogućem poreklu, niti o načinu njihovog vezivanja u otpadnim materijalima.

Povišeni sadržaj metala ne mora za posledicu da ima i povišeno toksično dejstvo, ukoliko su metali geohemijskog porekla. Toksično dejstvo može se ispoljiti ukoliko vladaju fizičko-hemijski uslovi u kojima su metali lakše ratvorljivi ili ukoliko su metali vezani za faze iz kojih se mogu lako osloboditi. Da bi se upotpunila slika o toksičnosti metala u sedimentu u ovom radu primenjena je metoda sekvencijalne ekstrakcije metala da bi se stekao uvid u njihovu raspodelu po fazama.

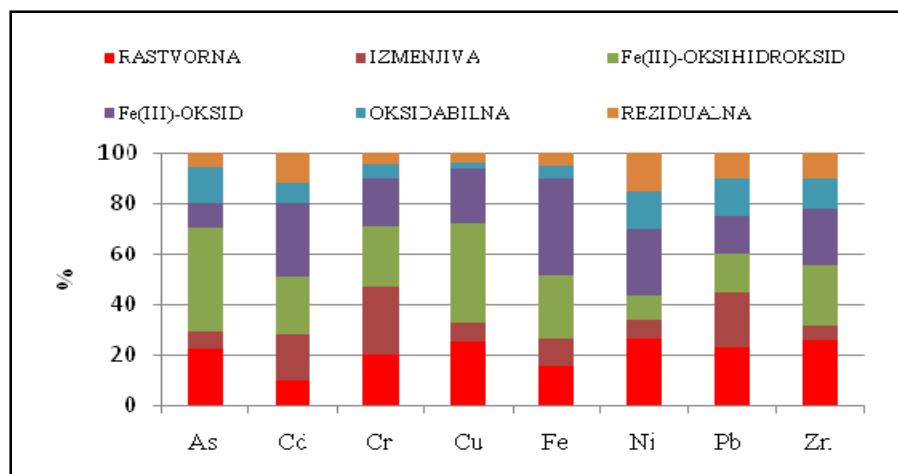
4.2.2. Procena dostupnosti metala u početnom uzorku mulja i mulju nakon tretmana solidifikacije i stabilizacije primenom sekvencijalne ekstrakcije

4.2.2.1. Početni uzorak mulja

Na osnovu podataka iz tabele 6. pseudo-ukupan sadržaj metala u mulju sledi sledeći redosled: $Fe > Zn > Cu > Pb > As > Ni > Cr > Cd$. Kao što je više puta naglašeno, mobilnost, toksičnost, odnosno biodostupnost metala varira u zavisnosti od toga za koju su fazu mulja metali vezani.

U ovom radu mobilnost metala procenjena je na osnovu modifikovane sekvencijalne ekstrakcione procedure (*Dold, 2003, Jamali et al., 2009, Sima et al., 2011*).

Rezultati dobijeni modifikovanim sekvencijalnom procedurom za sirovi uzorak mulja su sumirani i prikazani na slici 23. Na y osi je prikazan procenat ekstrakcije u odnosu na pseudo-ukupni sadržaj metala. Može se uočiti sledeće smanjenje mobilnosti metala: $Cr > Pb > Ni > Cu > Zn > As > Cd > Fe$. Procenat ekstrahovanih, lakše mobilnih metala u rastvornoj i izmenljivoj fazi ekstrakcije kreće se od 47 % za Zn do 28 % za Pb, odnosno 26 % za Fe od ukupne koncentracije metala.



Slika 23. Rezultati sekvencijalne ekstrakcione procedure u sirovom uzorku mulja

U početnom uzorku mulja, kao što se može videti sa slike 15, svi metali osim gvožđa i kadmijuma pokazuju visok rizik po životnu sredinu, dok gvožđe, kadmijum i arsen pokazuju umeren rizik po životnu sredinu sa aspekta njihovog sadržaja u rastvornoj i izmenljivoj frakciji (Jain, 2004, Zhou et al., 2013). Metali u ovim frakcijama su najmobilniji i najlakše biološki dostupni u životnoj sredini (Singh et al., 2005, Zakir et al., 2008).

Prisustvo metala u ovim fazama povećava mogućnost zagađenja podzemne i površinske vode u i oko mesta odlaganja ovakvog i sličnog otpada (Rawat et al., 2009).

Raspodela metala u ostalim frakcijama, prema njihovom procentualnom udelu, na osnovu sekvencijalne ekstrakcije je sledeći:

As > Cu > Fe > Cr > Zn > Cd > Pb > Ni u fazi metala vezanih za Fe (III)-oksid

Fe > Cd > Ni > Zn > Cu > Cr > Pb > As u fazi vezanoj za Fe (III)-oksid

Pb > Ni > As > Zn > Cd > Cr > Fe > Cu u frakciji vezanoj u oksidabilnoj frakciji

Ni > Cd > Zn > Pb > As > Fe > Cr > Cu u rezidualnoj frakciji.

Pored gvožđa As, Cu, Cr i Zn su elementi koji su najprisutniji u frakciji vezanoj za amorfne okside. Ova frakcija je takođe poznata kao reducibilna faza i osetljiva je na antropogene uticaje. Fe-Mn oksi-hidroksidna faza je nestabilna pri redukujućim uslovima, pri čemu dolazi do rastvaranja i oslobađanja metalnih jona. U poređenju sa karbonatnim materijalima, amorfni minerali oksida imaju relativno veliku površinu tako da ova faza sadrži metale vezane mehanizmima adsorpcije i koprecipitacije (Bordas and Bourg, 2001). Relativno visoke koncentracije As, Cu, Cr i Zn vezane za ovu frakciju su uzrokovane adsorpcijom metala na Fe-Mn koloidima (Purushothaman and Chakrapani, 2007).

U Fe (III)-oksidnoj frakciji prisutan je nešto manji sadržaj metala u odnosu na amorfnu frakciju, najverovatnije kao posledica manje površine kristalnih minerala u odnosu na amorfne (Kampf et al., 2000, Zakir et al., 2008). Kao i kod metala vezanih za amorfne okside i u ovoj frakciji će doći do oslobađanja metala i arsena ukoliko su prisutni redukujući uslovi.

U oksidabilnoj fazi prisutni su metali vezani za sulfide i organsku materiju gde usled oksidujućih uslova može doći do oslobađanja metala iz ove frakcije (Purushothaman and Chakrapani, 2007).

Metali u rezidualnoj frakciji vezani su prvenstveno u silikatima i očekuje se da su hemijski stabilni i biološki inaktivni (Sharmin et al., 2010). U ovom radu nikel (15,2%) je najprisutniji u ovoj frakciji što je u skladu sa sličnim istraživanjima (Su i Wong, 2003; Bose et al., 2008). Pored nikla, u najvećoj količini prisutni su Cd, Zn i Pb. Svi metali i arsen iako vezani u određenom

procentu u ovoj frakciji mogu dovesti do rizika po živornu sredinu zbog visokog pseudo-ukupnog sadržaja. Stoga je veoma teško osigurati stabilnost ovih elemenata u smislu jednostavnog odlaganja bez pred tretmana, pri čemu se u obzir moraju uzeti potencijalni ekološki rizici (Zhou et al., 2013).

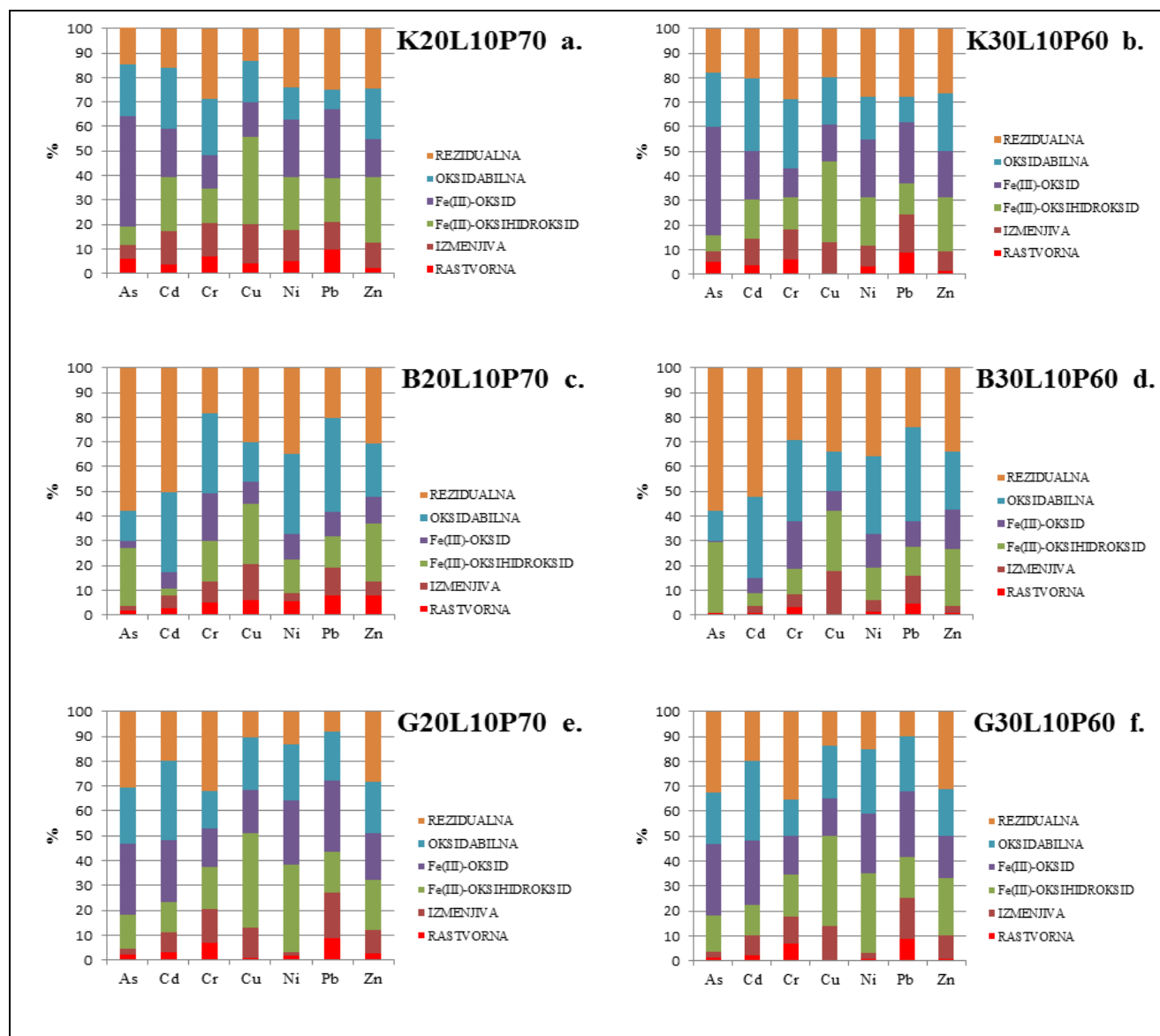
4.2.2.2. Mulj nakon solidifikacije i stabilizacije

Sekvencijalna ekstrakciona procedura primenjena je i na solidifikovane smeše mulja i imobilizacionih agenasa, nakon „starenja“ od 28 dana.

Smeše mulja, kreča i glina

Na slici 24. je predstavljena raspodela metala po fazama nakon sekvencijalne ekstrakcione procedure u smešama mulja sa kaolinitom, bentonitom, autohtonom glinom i krečom.

Poredeći rezultate sekvencijalne ekstrakcione procedure polaznog mulja i smeša mulja sa kaolinitom, bentonitom, autohtonom glinom i krečom, uočava se smanjenje sadržaja svih metala i arsena u rastvornoj i izmenjivoj fazi. Isto ponašanje uočava se i kada se porede smeše sa različitim sadržajem odgovarajućih imobilizacionih agenasa. Naime, povećanjem sadržaja glina smanjuje se sadržaj metala i arsena u rastvornoj i izmenjivoj frakciji dok se sadržaj u oksidabilnoj a naročito u rezidualnoj frakciji povećava. Sadržaj arsena u rastvornoj frakciji se značajno smanjio u svim smešama, a slično ponašanje je postignuto i za izmenjivu frakciju. Jedino smeša sa 20% kaolinita pokazuje umeren rizik po životnu sredinu, dok smeša sa 30% bentonita sa aspekta ovog elementa ne pokazuje gotovo nikakav rizik. Ostale smeše sa aspekta arsena predstavljaju nizak rizik po životnu sredinu. Cd takođe pokazuje smanjeni sadržaj u nestabilnijim frakcijama a povećanje u rezidualnoj fazi. U Fe (III)-oksidnoj i oksidnoj fazi, ovaj metal pokazuje sličan sadržaj kao i pre tretmana osim u slučaju korišćenja bentonita, gde je jasno izraženo prisustvo kadmijuma u oksidovanoj i rezidualnoj fazi. Smeše sa kaolinitom i autohtonom glinom predstavljaju umereni, a smeše sa bentonitom nizak rizik po životnu sredinu sa aspekta ovog metala. Cr, Ni, Pb i Zn pokazuju slično ponašanje, dok je Cu gotovo uklonjen iz rastvorne faze ali se još uvek u značajnoj meri nalazi u izmenjivoj fazi i fazama oksihidroksida i oksida. Gotovo sve smeše sa aspekta ovih pet metala predstavljaju umereni rizik po životnu sredinu, dok smeše sa autohtonom glinom i bentonitom sa aspekta Ni, smeša sa 30% bentonita sa aspekta Cr, i smeše sa 30% kaolinita i bentonita sa aspekta Zn pokazuju nizak rizik po životnu sredinu. Mobilnost metala i arsena u smeši sa kaolinitom i krečom opada u sledećem nizu $Pb > Cr > Cd > Cu > Ni > As > Zn$, u smešama bentonita i kreča u nizu $Cu > Pb > Cr > Ni > Cd > Zn > As$, a u smešama autohtone gline i kreča u nizu $Pb > Cr > Cu > Cd > Zn > As > Ni$. Može se primetiti da je olovo najprisutnije u rastvornoj i izmenjivoj frakciji, što se može objasniti pretpostavkom da baznost sredine, usled korišćenja kreča doprinosi ovakvom efektu tj. formiranju rastvornih hidroksidnih anjona (Brewster and Passmore, 1994; Jing et al., 2004 and Quina et al., 2009). U skladu sa literaturnim podacima (Dalmacija, 2010), dolazi se do zaključka da sam bentonit kao imobilizacioni agens mnogo bolje vezuje sve metale i arsen sto se može pripisati najvećoj BET specifičnoj površini i CEC vrednosti u poređenju sa ostalim korišćenim glinama.



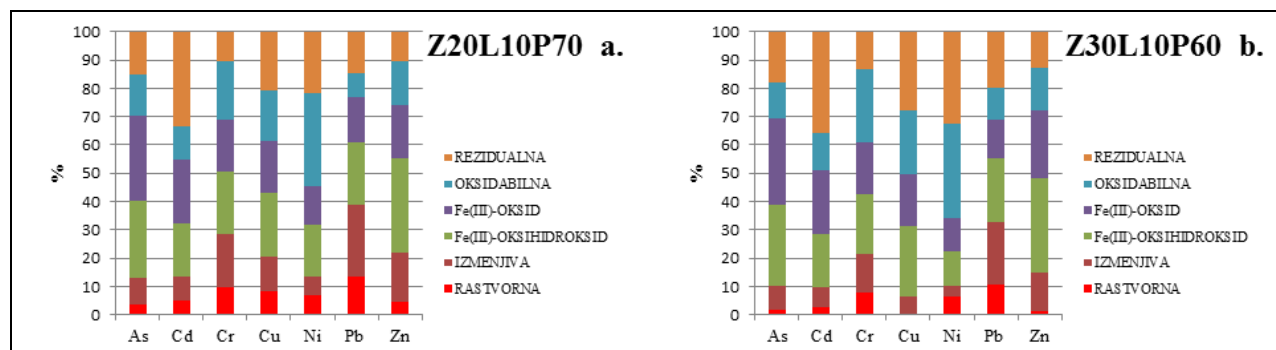
Slika 24. Rezultati sekvencijalne ekstrakcione procedure za S/S mulja sa dodatkom a) 10% kreča i 20% kaolinita, b) 10% kreča i 30% kaolinita, c) 10% kreča i 20% bentonita, d) 10% kreča i 30% bentonita, e) 10% kreča i 20% autohtone gline, f) 10% kreča i 30% autohtone gline

Smeše mulja, kreča i zeolita

Na slici 25 je predstavljena raspodela metala po fazama nakon sekvencijalne ekstrakcione procedure u smešama mulja sa zeolitom i krečom.

Poredeći rezultate sekvencijalne ekstrakcione procedure polaznog mulja i smeša mulja sa zeolitom i krečom, uočava se uniformno smanjenje sadržaja metala i arsena u rastvornoj i izmenljivoj fazi, osim kod olova gde je ovaj efekat manje izražen. Povećanje sadržaja metala u rezidualnoj frakciji najizraženije je kod Cd, Cu i Ni. Takođe povećanje udela imobilizacionih agenasa pozitivno deluje na smanjenje mobilnosti metala. Mobilnost metala i arsena u smeši sa 30% zeolita i 10% kreča opada u sledećem nizu Pb > Cr > Zn > Ni > As > Cd > Cu. svih metala i

arsena smeša sa 20% zeolita predstavlja umereni rizik, a smeša sa 30% zeolita sa aspekta Cd i Cu čak postiže nizak rizik po životnu sredinu.

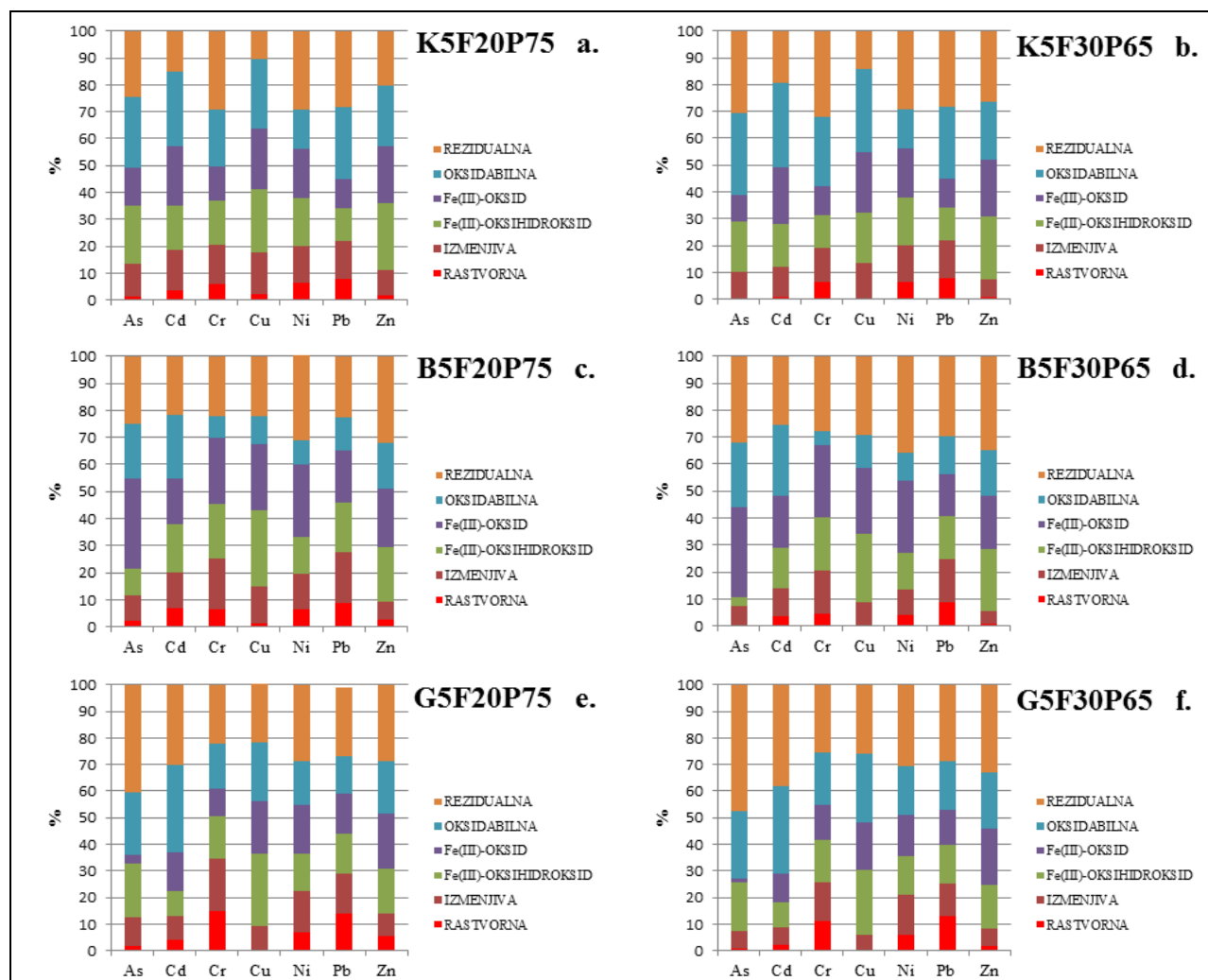


Slika 25. Rezultati sekvencijalne ekstrakcione procedure za S/S mulja sa dodatkom a) 10% kreča i 20% zeolita i b) 10% kreča i 30% zeolita

Smeše mulja, letećeg pepela i glina

Na slici 26. je predstavljena raspodela metala po fazama nakon sekvencijalne ekstrakcione procedure u smešama mulja sa kaolinitom, bentonitom, autohtonom glinom i letećim pepelom.

Poredeći rezultate sekvencijalne ekstrakcione procedure polaznog mulja i smeša mulja sa kaolinitom, bentonitom, autohtonom glinom i letećim pepelom, uočava se smanjenje sadržaja svih metala i arsena u rastvornoj i izmenjivoj fazi, a ovaj efekat je dodatno unapređen dodatkom veće količine imobilizacionih agenasa. U smešama sa većim sadržajem glina gotovo i da nema As, Cu i Zn u rastvornoj fazi ali su ovi elementi i dalje prisutni u izmenjivoj frakciji. U smešama sa kaolinitom i letećim pepelom mobilnost opada u nizu Pb > Ni > Cr > Cu > Cd > As > Zn. Smeša sa 5% kaolina i 20% letećeg pepela sa aspekta svih metala i arsena predstavlja umereni rizik po životnu sredinu. Smeša sa 5% kaolina i 30% letećeg pepela takođe predstavlja umereni rizik osim u slučaju Zn, kada predstavlja nizak rizik po životnu sredinu. U smešama sa bentonitom i letećim pepelom mobilnost opada u nizu Pb > Cr > Cd > Ni > Cu > As > Zn. Smeša sa 5% bentonita i 20% letećeg pepela sa aspekta Zn predstavlja nizak rizik, a sa aspekta ostalih metala i arsena predstavlja umereni rizik po životnu sredinu. Smeša sa 5% bentonita i 30% letećeg pepela sa aspekta As, Cu i Zn predstavlja nizak rizik, a sa aspekta ostalih metala umereni rizik po životnu sredinu. U smešama sa autohtonom glinom i letećim pepelom mobilnost opada u nizu Cr > Pb > Ni > Cd > Zn > As > Cu. Smeša sa 5% autohtone gline i 20% letećeg pepela sa aspekta Cu predstavlja nizak rizik, a sa aspekta ostalih metala i arsena predstavlja umereni rizik po životnu sredinu. Smeša sa 5% autohtone gline i 30% letećeg pepela predstavlja umereni rizik sa aspekta Cr, Pb i Ni, dok u slučaju Cd, Zn, As i Cu predstavlja nizak rizik po životnu sredinu.

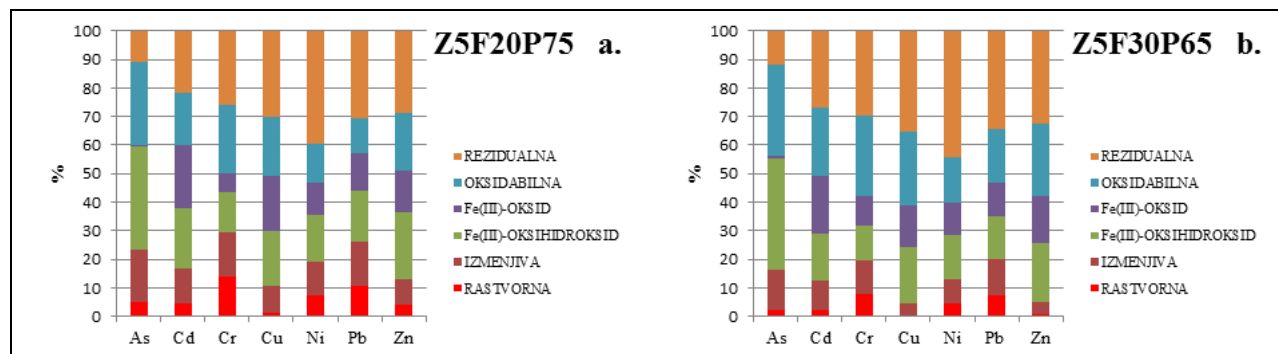


Slika 26. Rezultati sekvencijalne ekstrakcione procedure za S/S mulja sa dodatkom a) 5% kaolinita i 20% letećeg pepela, b) 5% kaolinita i 30% letećeg pepela, c) 5% bentonita i 20% letećeg pepela, d) 5% bentonita i 30% letećeg pepela, e) 5% autohtone gline i 20% letećeg pepela, f) 5% autohtone gline i 30% letećeg pepela

Smeše mulja, letećeg pepela i zeolita

Na slici 27 je predstavljena raspodela metala po fazama nakon sekvencijalne ekstrakcione procedure u smešama mulja sa zeolitom i letećim pepelom.

Poredeći rezultate sekvencijalne ekstrakcione procedure polaznog mulja i smeša mulja sa zeolitom i letećim pepelom, uočava se smanjenje sadržaja metala i arsena u rastvornoj i izmenjivoj fazi. Takođe povećanje udela imobilizacionih agenasa pozitivno deluje na smanjenje mobilnosti metala. Mobilnost metala i arsena u smešama mulja sa zeolitom i letećim pepelom opada u sledećem nizu $Pb > Cr > As > Ni > Cd > Zn > Cu$. Smeša sa 5% zeolita i 20% letećeg pepela predstavlja umereni rizik sa aspekta svih metala i arsena, dok smeša sa većim udelom letećeg pepela od 30% predstavlja nizak rizik sa aspekta Zn i Cu, dok sa aspekta ostalih metala i arsena predstavlja umereni rizik po životnu sredinu.

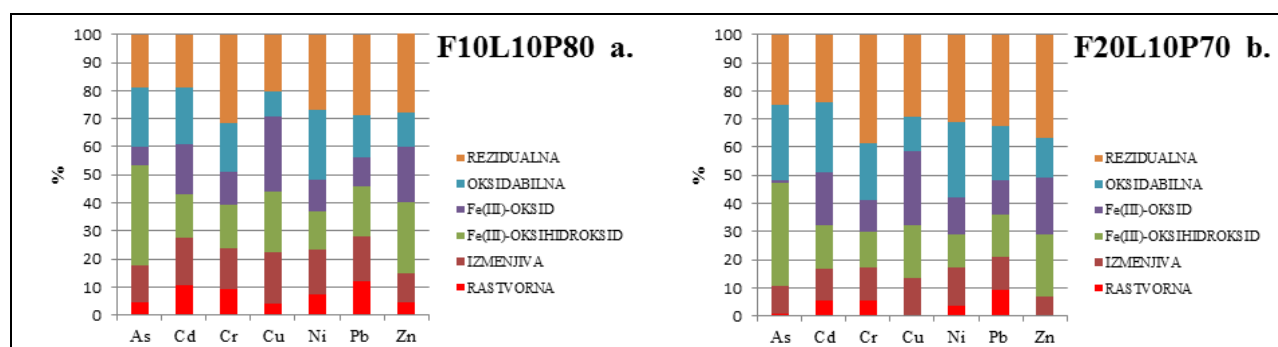


Slika 27. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije procedure za S/S mulja sa dodatkom a) 5% zeolita i 20% letećeg pepela i b) 5% zeolita i 30% letećeg pepela

Smeše mulja, letećeg pepela i kreča

Na slici 28 je predstavljena raspodela metala po fazama nakon sekvencijalne ekstrakcije procedure u smešama mulja sa krečom i letećim pepelom.

Poredeći rezultate sekvencijalne ekstrakcije procedure polaznog mulja i smeša mulja sa krečom i letećim pepelom, uočava se smanjenje sadržaja metala i arsena u rastvornoj i izmenjivoj fazi. U smeši sa 20% letećeg pepela i 10% kreča As, Cu i Zn gotovo i da nisu prisutni u rastvornoj fazi. Takođe povećanje udela imobilizacionih agenasa pozitivno deluje na smanjenje mobilnosti metala. Mobilnost metala i arsena u smešama mulja sa krečom i letećim pepelom opada u sledećem nizu Pb > Ni > Cr > Cd > Cu > As > Zn. Smeša sa 10% kreča i 10% letećeg pepela predstavlja umereni rizik sa aspekta svih metala i arsena, dok smeša sa većim udelom letećeg pepela od 20% predstavlja nizak rizik sa aspekta Zn, dok sa aspekta ostalih metala i arsena predstavlja umereni rizik po životnu sredinu.



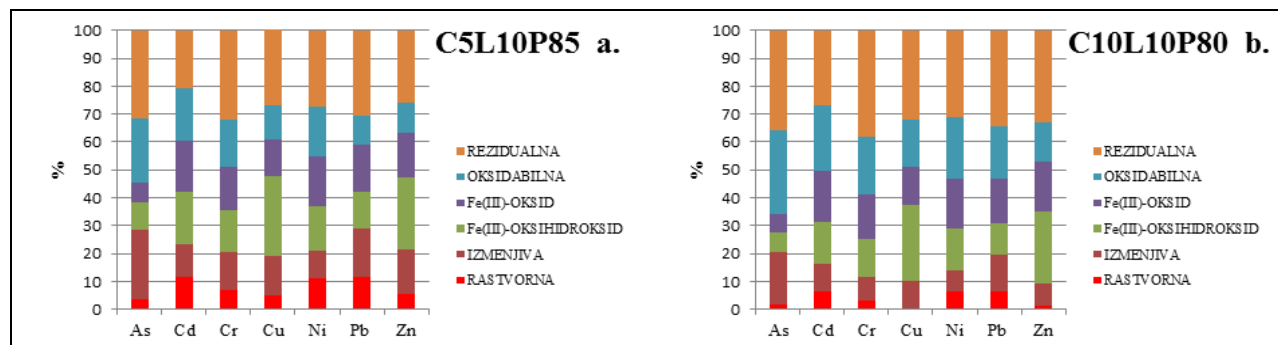
Slika 28. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije procedure za S/S mulja sa dodatkom a) 10% letećeg pepela i 10% kreča i b) 20% letećeg pepela i 10% kreča

Smeše mulja, cementa i kreča

Na slici 29 je predstavljena raspodela metala po fazama posle sekvencijalne ekstrakcije procedure u smešama mulja sa krečom i cementom.

Poredeći rezultate sekvencijalne ekstrakcije procedure polaznog mulja i smeša mulja sa krečom i cementom, uočava se smanjenje sadržaja metala i arsena u rastvornoj i izmenjivoj fazi, a

istovremeno njihovo povećanje u rezidualnoj frakciji. Takođe došlo je do značajnog smanjenja sadržaja metala i arsena u (III)-oksidnoj i oksidnoj fazi, a povećava se u oksidabilnoj frakciji. U smeši sa 10% cementa i 10% kreča As, Cu i Zn gotovo i da nisu prisutni u rastvornoj fazi, ali su prisutni u izmenjivoj frakciji, naročito arsen. Takođe povećanje udela imobilizacionih agenasa pozitivno deluje na smanjenje mobilnosti metala. Mobilnost metala i arsena u smešama mulja sa krečom i cementom opada u sledećem nizu $As > Pb > Cd > Ni > Cr > Cu > Zn$. Smeša sa 10% kreča i 5% cementa predstavlja umereni rizik sa aspekta svih metala i arsena, dok smeša sa većim udelom cementa od 10% predstavlja nizak rizik sa aspekta Zn, dok sa aspekta ostalih metala i arsena predstavlja umereni rizik po životnu sredinu.



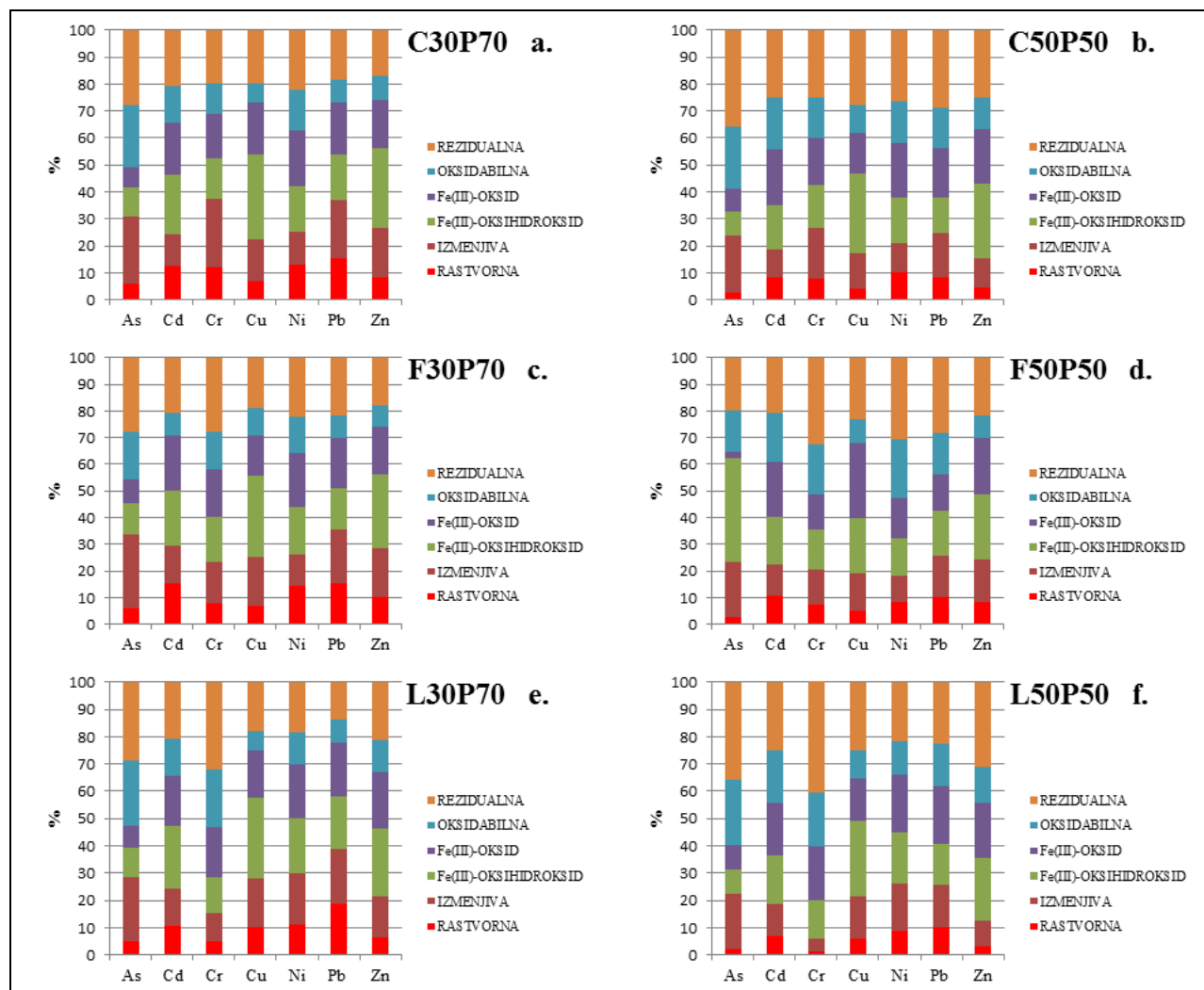
Slika 29. Rezultati sekvencijalne ekstrakcione procedure za S/S mulja sa dodatkom a) 5% cementa i 10% kreča i b) 10% cementa i 10% kreč

Smeše mulja, cementa letećeg pepela i kreča

Na slici 30 je predstavljena raspodela metala po fazama posle sekvencijalne ekstrakcione procedure u smešama mulja sa cementom, letećim pepelom i krečom. Poredeći rezultate sekvencijalne ekstrakcione procedure polaznog mulja i smeša mulja sa cementom, uočava se smanjenje sadržaja metala i arsena u rastvornoj i izmenjivoj fazi, a istovremeno njihovo povećanje u rezidualnoj frakciji. Takođe došlo je do značajnog smanjenja sadržaja metala i arsena u (III)-oksidnoj i oksidnoj fazi, a povećava se u oksidabilnoj frakciji. Povećanje udela cementa pozitivno deluje na smanjenje mobilnosti metala. Mobilnost metala i arsena u smeši mulja sa većim udelom cementa opada u sledećem nizu $Cr > Pb > As > Ni > Cd > Cu > Zn$. Smeša sa sadržajem cementa od 50% predstavlja umereni rizik po životnu sredinu sa aspekta svih metala i arsena. Smeša sa 30% kreča predstavlja umereni rizik sa aspekta Cd, Cu, Ni i Zn, dok sa aspekta As, Cr i Pb predstavlja visok rizik po životnu sredinu.

Kod smeša sa letećim pepelom takođe se uočava se smanjenje sadržaja metala i arsena u rastvornoj i izmenjivoj fazi, i pozitivan efekat povećanja sadržaja ovog imobilizacionog agensa. Mobilnost metala i arsena u smeši mulja sa većim udelom letećeg pepela opada u sledećem nizu $Pb > Zn > As > Cd > Cr > Cu > Ni$, i svi elementi predstavljaju umereni rizik po životnu sredinu. Smeša sa 30% letećeg pepela predstavlja visok rizik po životnu sredinu samo sa aspekta As i Pb. Smeše sa krečom se uočava povećanje metala u stabilnijim frakcijama, a kod As je karakteristično smanjenje sadržaja u oksidnoj fazi. Mobilnost metala i arsena u smeši mulja sa većim udelom kreča opada u sledećem nizu $Ni > Pb > As > Cu > Cd > Zn > Cr$. Arsen i svi metali osim Cr predstavljaju umereni rizik po životnu sredinu, dok je rizik sa aspekta Cr

nizak. Smeša sa 30% kreča je u slučaju Ni i Pb visokog rizika, a sa aspekta ostalih metala i arsena predstavlja umereni rizik po životnu sredinu.



Slika 30. Rezultati sekvencijalne ekstrakcione procedure za S/S mulja sa dodatkom a) 30% cementa, b) 50% cementa, c) 30% letećeg pepela, d) 50% letećeg pepela, e) 30% kreča, f) 50% kreča

4.2.3. Procena dostupnosti metala nakon tretmana mulja solidifikacijom i stabilizacijom primenom ANS 16.1 testa

Alkalni materijali kao što su kalcijum-oksidi i cement se često koriste za S/S tretmane jer su jeftini, lako inkorporiraju otpad a njihov alkalitet smanjuje rastvorljivost mnogih neorganskih jedinjenja i hazardnih metala (Singh i Pant, 2006).

Cement, kalcijum-hidroksid, kalcijum-oksidi i drugi pozolanski materijali su široko korišćeni i detaljno ispitivani pri S/S tretmanu zemljišta zagađenog arsenom i drugim metalima ali su literaturni podaci o tretmanu opasnog otpada kontaminiranog metalima relativno nepotpuni (Mulligan et al., 2001; Chrysoskoou i Dermatas, 2005). Takođe postoji dosta literaturnih

podataka o korišćenju S/S tretmana sa pozolanskim materijalima i u tretmanu otpada galvanskog mulja, mulja iz livnica, piritnog mulja koji se smatraju opasnim zbog visoke koncentracije prisutnih metala (*Viguri et al., 2001; Shih i Lin, 2003; Querol et al., 2006; Silva et al., 2007*).

Leteći pepeo se koristi pri S/S tretmanu kao zamena cementu, radi smanjenja troškova, ali i zbog poboljšanja osobina cementa (*Spence i Shi, 2005*). Predstavlja potencijalno jeftinu tehnologiju, jer se svega 30% letećeg pepela u svetu iskorištava, međutim takođe ima vrlo malo podataka o njegovom korišćenju za tretman opasnog otpada.

Gline se u S/S tretmanima se koriste jer su dobri adsorbenti za metalne jone u vodenim rastvorima, što duguju visokom kapacitetu katjonske izmene i velikoj specifičnoj površini, te tako imaju prednost jer ih ima u izobilju i S/S tretman sa glinama predstavlja jednu od najjeftinijih tehnologija. Literaturni podaci pokazuju široku upotrebu glina u ovim tehnologijama pri uklanjanju metala iz raznih efluenata, kao što su industrijske i procesne otpadne vode, ili pri tretmanu zemljišta kontaminiranog metalima (*Alvarez-Ayuso i Garcia-Sanchez, 2003; Yavuz et al., 2003; Dermatas et al., 2004; Abollino et al., 2008*) ali je vrlo malo podataka o upotrebi pri remedijaciji muljeva i otpada sa visokim sadržajem metala.

Prirodni i modifikovani zeoliti su dobili poslednjih godina na popularnosti posebno zbog velike mogućnosti sorpcije metala, polutanata iz vazduha i radioaktivnih kontaminanata. Tokom devedesetih godina prošlog veka, prirodni zeolit je testiran za tretman otpadnih voda i zemljišta (*Leppert, 1990; Misaelides i Godelitsas, 1995; Shanableh i Kharabsheh, 1996; Reyes et al., 1997; Sakadevan i Bavor, 1998*). Njegov izuzetno visok kapacitet katjonske izmene prevazilazi kapacitet katjonske izmene pojedinih glina i na taj način omogućava njegovo korišćenje u efikasnom uklanjanju katjona metala. Kao i već ranije navedeno, vrlo je ograničen broj literaturnih podataka o S/S tretmanu zeolitima (*Prica, 2008*).

Iz svega ovoga je i proistekla ideja o tretmanu mulja, koji prvenstveno čini piritna izgoritina sa visokim sadržajem metala, sa cementom, kalcijum-oksikom, letećim pepelom ali i sa drugim imobilizacionim agensima kao što su gline i zeoliti.

Svi korišćeni agensi su okarakterisani u pogledu BET specifične površine i zapremine pora, kako bi se i sa ovog aspekta procenio potencijal izluživanja metala. Naime bitan efekat veličine čestica je da manje čestice imaju veću površinu koja je raspoloživa za hidrataciju što će usloviti formiranje više hidratacionih produkata u ranijim fazama S/S tretmana, što za posledicu ima bolju imobilizaciju metala. Gline su okarakterisane i u pogledu kapaciteta izmene katjona. Rezultati karakterizacije imobilizacionih agenasa dati su u tabeli 17.

Tabela 17. Fizičke i strukturne karakteristike primenjenih imobilizacionih agenasa

Parametar	Bentonit	Kaolin	Autohtona glina	Zeolit	Leteći pepeo	Kreč	Cement
BET (m^2g^{-1})	39,6	13,8	12,4	26,7	15,5	4,85	3,15
Mikropore t-test (cm^3g^{-1})	0,007	0	0	0,012	0,004	0	0
BJH ukupna zapremina pora (cm^3g^{-1})	0,032	0,031	0,051	0,078	0,026	0,005	0,007
CEC (meq/100g)	70,4	19,1	44,7	-	-	-	-

4.2.3.1. Tretman mulja glinama i krečom

Kumulativna izlužena frakcija metala iz S/S smeša sa glinama i krečom nakon 90 dana kada je kao rastvor za izluživanje korišćena dejonizovana ovda kretala se u opsegu (slika 31):

- od 0,98 % do 1,9 % za Pb,
- od 0,61 % do 1,8 % za Zn,
- od 0,37 % do 0,85 % za As,
- od 0,023 % do 0,61 % za Cd,
- od 0,20% do 0,50 % za Ni,
- od 0,021 % do 0,15 % za Cr i
- od 0,056 % do 0,091 % za Cu.

Kumulativna izlužena frakcija metala iz S/S smeša sa glinama i krečom nakon 90 dana kada je kao rastvor za izluživanje korišćena sirćetna kiselina kretala se u opsegu:

- od 9,2 % do 19 % za Zn,
- od 0,16 % do 6,6 % za Cd,
- od 2,31 % do 4,4 % za Pb,
- od 1,1 % do 2,3 % za As,
- od 1,05 % do 2,2 % za Cu,
- od 0,23% do 0,58 % za Ni i
- od 0,13 % do 0,37 % za Cr.

Kumulativna izlužena frakcija metala iz S/S smeša sa glinama i krečom nakon 90 dana kada je kao rastvor za izluživanje korišćena huminska kiselina kretala se u opsegu:

- od 0,09 % do 4,7 % za Cd,
- od 1,3 % do 3,9 % za Zn,
- od 1,1 % do 2,2 % za Pb,
- od 0,014 % do 1,9 % za Cr,
- od 0,7 % do 1,1 % za As,
- od 0,26 % do 0,37 % za Cu i
- od 0,071 % do 0,33 % za Ni.

Kada bi kao kriterijum efikasnosti koristili procenat izluživanja metala, onda se može zaključiti da je tretman sa glinama i krečom, kada je kao sredstvo za izluživanje primenjena destilovana voda, vrlo efikasan. Procenat izluživanja metala i arsena nije prelazio 1,9, što je s obzirom na literaturne podatke (*Dermatas et al., 2004; Moon i Dermatas, 2006*) više nego uspešan tretman. Procenat izluživanja, pri korišćenju huminske kiseline nije prelazio 4,7 %, u, što se takođe može smatrati vrlo uspešnim. Pri korišćenju sirćetne kiseline, jedino je Zn pokazao značajnije izluživanje, naročito u smeši sa 20% kaolina i 10% kreča. Naime cink je visoko mobilan metal, naročito pri neutralnim i kiselim pH uslovima i predstavlja metal koji je najdostupniji za izluživanje (*Blais et al., 2008; Quina et al., 2009*).

U radu se primećuje smanjenje izluživanja metala kada je kao sredstvo za izluživanje korišćena huminska u odnosu na sirćetnu kiselinu. Ovo je u skladu sa literturnim podacima,

Hizel i Apak (2006a,2006b) koji su pokazali da huminska kiselina reaguje ne samo sa silanol i aluminol grupama na površini kaolinita, već i da stupa u reakciju sa organskim komponentama u kaolinu pomoću H – veza i van der Waalsovih sila. Takođe, pokazali su da je adsorpcija Cd, Cu i Pb na kaolinit znatno povećana u prisustvu huminskih kiselina jer dolazi do stvaranja kompleksa metal(II) – humin, pa se mineral gline u prisustvu huminske kiseline pre ponaša kao helatni agens za jone metala nego kao neorganski jonoizmenjivač.

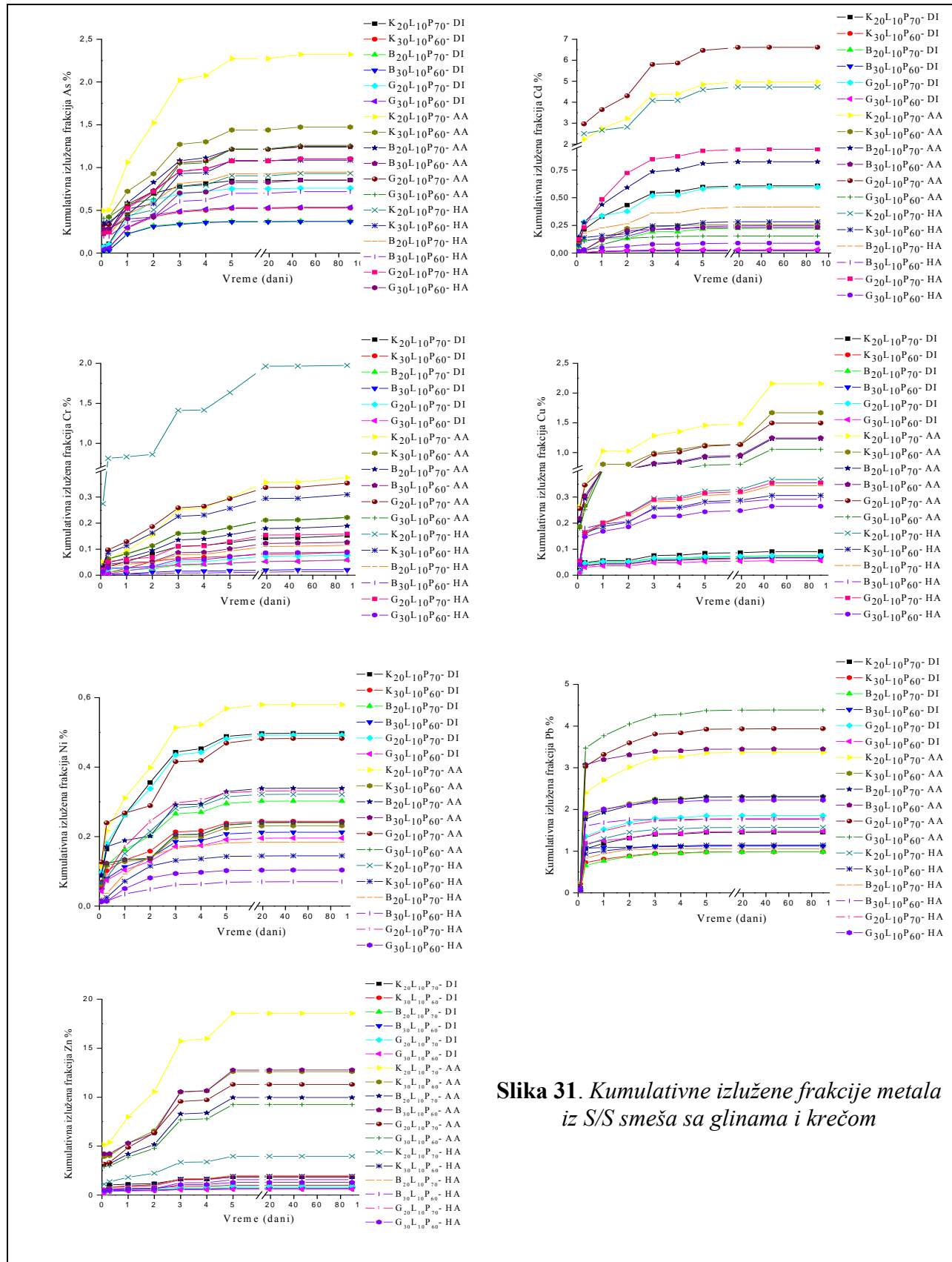
Sa povećanjem udela glina u S/S smešama došlo je i do smanjenja izluživanja metala, što je u skladu sa literaturnim podacima (Mulligan et al., 2001, Prica et al., 2008). Takođe, dodatak kreča poboljšava S/S tretman u odnosu na korišćenje isključivo glina kao imobilizacionih agenasa (Dalmacija, 2010).

Ukoliko se uporede izlužene frakcije metala iz S/S smeša sa aspekta različitih vrsta glina koje su upotrebljene, dolazi se do zaključka da efikasnost glina opada u sledećem nizu bentonit > autohtona glina > kaolinit. Ovi rezultati su u skladu sa predhodno utvrđenim strukturnim karakteristikama primenjenih glina, gde bentonit ima trostruko veću BET specifičnu površinu i jedini pokazuje sadržaj mikropora. BET specifične površine kaolinita i autohtone gline su gotovo identične ali autohtona glina pokazuje veći sadržaj mezopora što može biti faktor bolje imobilizacije metala. Takođe kapacitet izmene katjona je pokazao opadanje u istom nizu bentonit > autohtona glina > kaolinit sa CEC vrednostima od 70,4; 44,7 i 19,1 meq/100g respektivno. Ovi zaključci su u skladu sa literaturnim podacima (Liu i Gonzales, 1999; Dermatas et al., 2004; Moon i Dermatas, 2006), stoga se može smatrati da je najefikasnija u imobilizaciji metala smeša sa 30% bentonita i 10% kreča.

ANS 16.1 model izluživanja koristi Fikovu difuzionu teoriju i obezbeđuje brzinu difuzije koja može da omogući procenu efikasnosti S/S tretmana (ANS, 1986; Dermatas i Meng, 2003; Dermatas et al., 2004; Moon et al., 2004; Moon i Dermatas, 2006, 2007; Kundu i Gupta, 2008) na osnovu određivanja koeficijenata difuzije (\overline{De}) i indeksa izluživanja (LX).

Srednje vrednosti koeficijenata difuzije (\overline{De}) i \overline{LX} vrednosti (definisane jednačinama 21 i 22) izračunate su i prikazane u tabeli 18. i na slici 32. Srednje vrednosti koeficijenata difuzije (\overline{De}) su se kretale od:

- $1,23E-09 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $1,4E-13 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ u rastvoru dejonizovane vode,
- $1,6E-07 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $4,48 E-12 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ u rastvoru sirćetne kiseline,
- $1,27E-08 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $4,47E-14 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ u rastvoru huminske kiseline.



Slika 31. Kumulativne izlužene frakcije metala iz S/S smeša sa glinama i krečom

Tabela 18. Srednji difuzioni koeficijenti \overline{De} (cm^2s^{-1}) u S/S smešama sa glinama i krečom

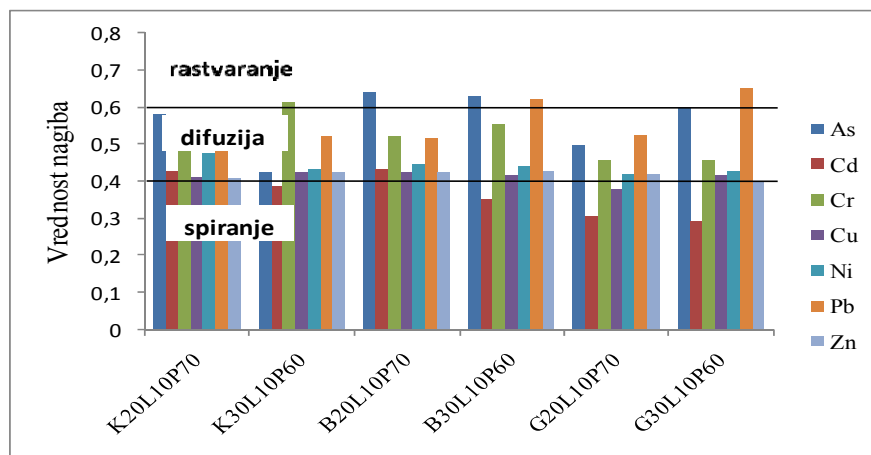
		\overline{De} cm^2s^{-1}					
		K20L10P70	K30L10P60	B20L10P70	B30L10P60	G20L10P70	G30L10P60
DI	As	3,23E-10	1,30E-10	6,43E-11	7,31E-11	2,90E-10	1,29E-10
	Cd	1,59E-10	2,71E-13	2,27E-11	2,32E-13	1,79E-10	3,90E-13
	Cr	6,41E-12	2,24E-12	8,25E-13	1,42E-13	1,70E-12	8,52E-13
	Cu	3,57E-12	2,02E-12	2,54E-12	2,44E-12	3,05E-12	1,39E-12
	Ni	1,06E-10	2,72E-11	3,95E-11	2,26E-11	1,18E-10	1,64E-11
	Pb	1,23E-09	5,94E-10	5,37E-10	1,03E-09	2,28E-09	1,33E-09
	Zn	1,62E-09	5,41E-10	2,67E-10	2,74E-10	4,56E-10	1,89E-10
AA pH=3,25	As	2,54E-09	9,63E-10	5,47E-10	5,32E-10	6,12E-10	5,98E-10
	Cd	1,23E-08	2,97E-11	2,49E-10	2,43E-11	1,84E-08	9,40E-12
	Cr	3,79E-11	1,45E-11	8,35E-12	4,48E-12	3,40E-11	1,25E-11
	Cu	1,06E-09	5,83E-10	3,16E-10	4,04E-10	5,16E-10	2,47E-10
	Ni	1,65E-10	2,51E-11	4,40E-11	2,72E-11	9,91E-11	2,34E-11
	Pb	7,401E-09	3,43E-09	2,72E-09	8,30E-09	8,91E-09	1,07E-08
	Zn	1,60E-07	6,84E-08	3,49E-08	7,04E-08	4,99E-08	3,18E-08
HA 20 mg TOC l ⁻¹	As	4,50E-10	6,32E-10	3,92E-10	2,25E-10	5,29E-10	2,75E-10
	Cd	1,27E-08	4,35E-11	7,88E-11	2,75E-11	3,92E-10	3,09E-12
	Cr	1,45E-09	3,30E-11	3,65E-12	4,47E-14	7,22E-12	1,81E-12
	Cu	6,24E-11	4,88E-11	4,84E-11	4,23E-11	5,09E-11	2,77E-11
	Ni	5,29E-11	1,07E-11	1,50E-11	2,10E-12	4,87E-11	4,05E-12
	Pb	1,82E-09	1,00E-09	7,39E-10	2,24E-09	1,97E-09	2,90E-09
	Zn	8,23E-09	1,98E-09	1,798E-09	1,10E-09	1,57E-09	6,47E-10

Prema *Nathwaniju i Phillipsu* (1980), koeficijenti difuzije metala iz S/S smeša se generalno kreću od vrednosti za veoma mobilne metale, (oko $1\text{E}-05 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) do $1\text{E}-15 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (praktično imobilisani metali u S/S smešama).

Na osnovu toga se može zaključiti da su u smešama sa većim udelom glina u rastvoru dejonizovane vode Cd, Cr, Cu i Ni praktično imobilisani (koeficijenti difuzije od E-11 do E-15 $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), dok su ostali metali i arsen umereno mobilni (koeficijenti difuzije od E-08 do E-11 $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

U rastvoru sirćetne kiseline samo se cink u smeši sa 20% kaolina može smatrati mobilnim. U smešama sa većim udelom glina Cd, Cr i Ni su praktično imobilisani dok su ostali metali umereno mobilni. U rastvoru huminske kiseline metali se ponašaju gotovo identično kao i u dejonizovanoj vodi. U smešama sa većim udelom glina Cd, Cr, Cu i Ni praktično imobilisani, dok su ostali metali i arsen umereno mobilni.

Prema Kanadskoj agenciji za zaštitu životne sredine (*Environment Canada, 1991*) LX vrednosti se mogu uzeti kao kriterijum za korišćenje i odlaganje S/S tretiranog otpada. Za LX vrednosti iznad 9, tretman se smatra efikasnim i S/S tretiran otpad adekvatan za "kontrolisanu upotrebu", na primer rehabilitaciju kamenoloma, zatvaranje laguna, kao osnova za puteve. Za



Slika 33. Mehanizam izluživanja određen na osnovu vrednosti nagiba iz grafika zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena za smeše mulja, kreča i glina

Ukoliko poredimo vrednosti nagiba iz grafika zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala (mg m^{-2}) i vremena (slika 33.) vidimo da je u gotovo svim slučajevima dominantan mehanizam difuzije, što je u skladu i sa literaturnim podacima kada je primenjen S/S tretman sa krečom i smešom kreča i glina (Côté et al., 1987; Andrés et al., 1995, Dermatas i Meng, 2003; Dermatas et al., 2004; Moon et al., 2004; Malviya i Chaudhary, 2006; Moon i Dermatas, 2006, 2007; Kundu i Gupta, 2008) jer su se vrednosti nagiba za tretirane uzorke kretale u opsegu od 0,4 do 0,6. Samo sa aspekta kadmijuma dolazi se do zaključka da je glavni mehanizam izluživanja površinsko spiranje, do koga dolazi u inicijalnoj fazi eksperimenta.

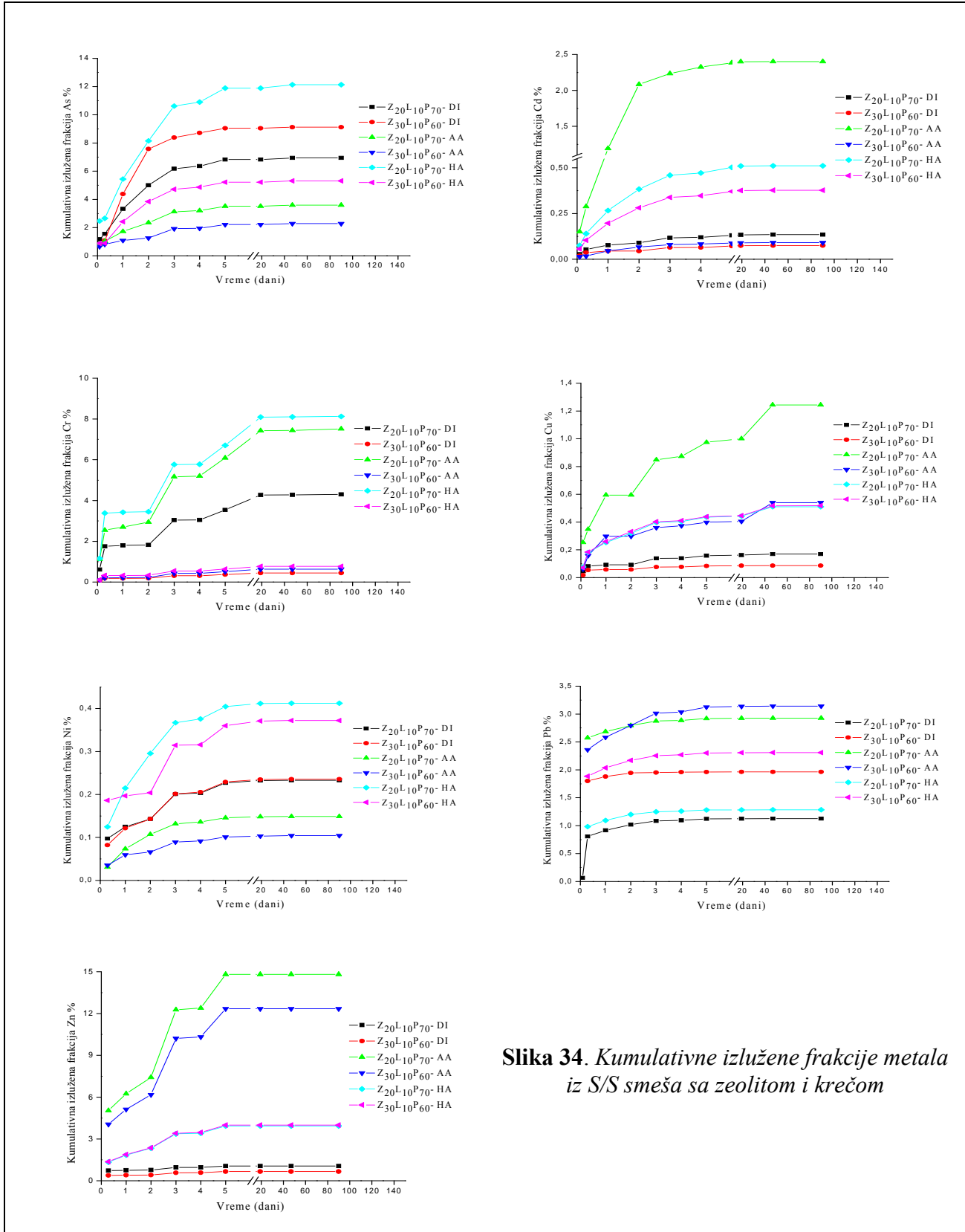
4.2.3.2. Tretman mulja zeolitom i krečom

Kumulativna izlužena frakcija metala iz S/S smeša sa zeolitom i krečom nakon 90 dana, kada je kao rastvor za izluživanje korišćena dejonizovana voda rastvor sirćetne i huminske kiseline, prikazana je na slici 34.

Ukoliko kao kriterijum efikasnosti posmatramo procenat izluženih metala onda je tretman sa zeolitom i krečom veoma efikasan. Svi metali su pokazali povećano izluživanje u kiselim rastvorima. Zink se izlužio u značajno većem procentu samo u slučaju kada je kao rastvor za izluživanje korišćena sirćetna kiselina, zbog svoje velike mobilnosti u kiselim uslovima (Blais et al., 2008; Quina et al., 2009).

Povećanje udela zeolita značajno doprinosi smanjenju izluživanja metala što je u skladu sa literaturnim podacima koji ukazuju na dobru tendenciju zeolita ka sorpciji Cu, Cd i Pb (Sprynskyy et al., 2006; Genc i Fuhrman, 2007; Kocaoba et al., 2007).

Nažalost, iako se zeolit koristi u širokom spektru tehnika remedijacije zemljišta kontaminiranog teškim metalima, konkretni podaci, posebno vezani za tendenciju vezivanja metala su vrlo ograničeni (Shi et al., 2009). Iako širok primenjivan, još uvek se predpostavlja tačan način imobilizacije teških metala. Literaturni podaci ukazuju da postoje tri načina imobilizacije metala. Prvo, zeoliti se rastvaraju i obezbeđuju baznu sredinu u inače kiselim zemljištima, što izaziva precipitaciju inače nerastvornih faza. Ove novostvorene faze se sastoje od konstituenata metala ili njihovih hidroksida (Chlopecka i Adriano, 1996; Shi et al., 2009). Drugo, povećanje u alkalnosti izaziva sorpciju metala preko površinskog kompleksiranja.



Slika 34. Kumulativne izlužene frakcije metala iz S/S smeša sa zeolitom i krečom

Mineralna površina ima pozitivno naelektrisanje na niskim pH vrednostima zbog sorpcije protona, i oni zahtevaju negativno naelektrisanje kako se pH povećava zahvaljujući deprotonaciji površinskih nesaturiranih veza (Nardin et al., 1995; Trgo et al., 2006; Shi et al., 2009).

Zeoliti igraju važnu ulogu u površinskom kompleksiranju zbog svoje velike specifične površine. I treće, retencija metala može se takođe odvijati bez obzira na pH vrednost zbog katjonske razmene na zeolitu (Shi et al., 2009). Prema literaturnim podacima, u procesima izluživanja, pokazano je da se jonima metala smanjuje mobilnost pri adsorpciji na zeolitu, te da se dodatkom zeolita znatno smanjuje mobilnost Pb, Cd i Ni (Shanableh i Kharablesheh, 1996; Querol et al., 2006; Shi et al., 2009). Izluživanje As je nešto veće u odnosu na metale što je i skladu sa Dalmacija, 2010 i Dalmacija et al., 2011. Neka istraživanja su takođe dokazala da je prilikom upotrebe zeolita došlo do smanjenja izluživanja smeše Pb, Cd, Ni, Zn, Cu i Co. Takođe primena sintetisanih zeolita je takođe efikasna u imobilizaciji metala, u istoj meri kao i prirodni zeoliti (Shi et al., 2009)

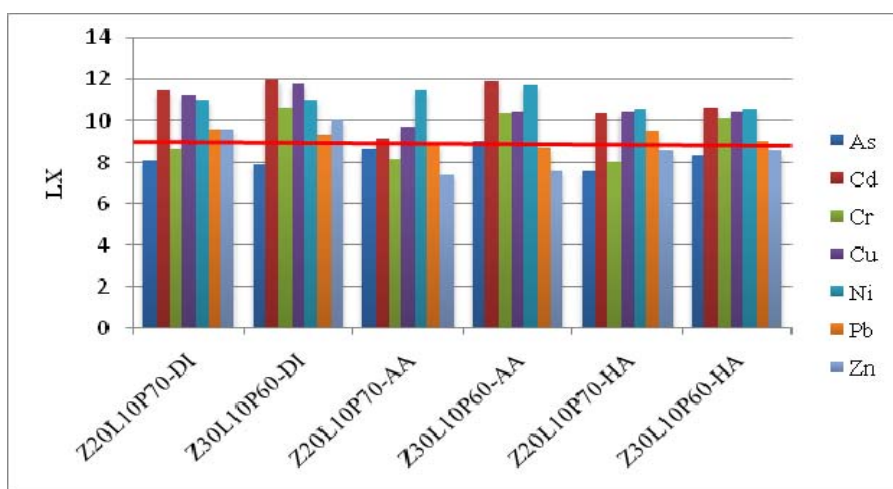
Srednje vrednosti koeficijenta difuzije (\overline{De}) i \overline{LX} vrednosti (definisane jednačinama 21 i 22) izračunate su i prikazane u tabeli 19. i na slici 35. Srednje vrednosti koeficijenta difuzije (\overline{De}) su se kretale od:

- $3,83E-08 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $2,60E-12 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ u rastvoru dejonizovane vode,
- $9,51E-08 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $3,51E-12 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ u rastvoru sirćetne kiseline,
- $6,42E-08 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $6,02E-14 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ u rastvoru huminske kiseline.

Prema Nathwaniju i Phillipsu (1980) u smeši sa većim sadržajem zeolita (20%) Cd, Cr, Cu i Ni se mogu smatrati praktično imobilisanim sa koeficijentima difuzije manjim od $E-11 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ nezavisno od upotrebljenog sredstva za izluživanje dok su Pb, Zn i As umereno mobilni. Ukoliko koristimo LX vrednosti (Environment Canada, 1991) kao kriterijum za korišćenje i odlaganje tretiranog otpada, tretman mulja sa zeolitom i krečom sa ovog aspekta smatra se efikasnim naročito u slučaju prisustva veće količine zeolita. Smeša sa 20% zeolita i 10% kreča ima LX vrednost za Cd, Cr, Cu i Ni iznad 9 u svim primenjenim rastvorima pa se sa aspekta ovih metala može smatrati pogodnom za kontrolisanu upotrebu. Sa aspekta arsena ova smeša se može bezbedno odložiti.

Tabela 19. Srednji difuzioni koeficijenti \overline{De} (cm^2s^{-1}) u S/S smešama sa zeolitom i krečom

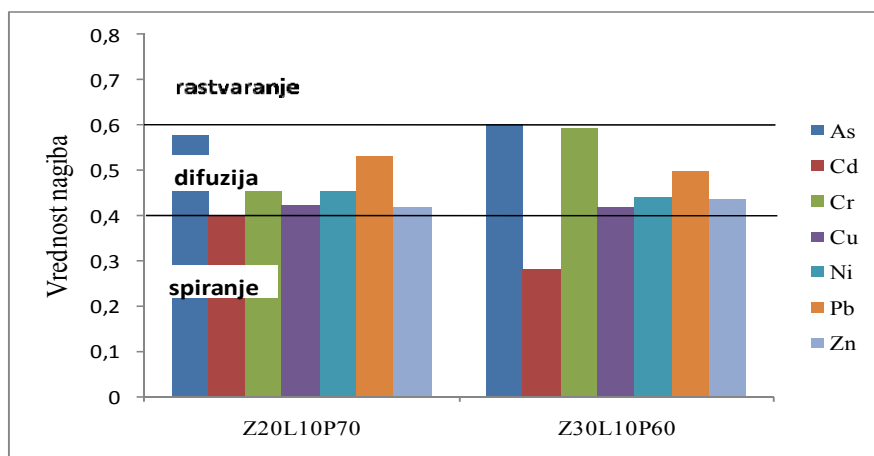
		\overline{De} cm^2s^{-1}	
		Z20L10P70	Z30L10P60
DI	As	2,16E-08	3,83E-08
	Cd	8,15E-12	2,60E-12
	Cr	5,66E-09	5,99E-11
	Cu	1,25E-11	3,88E-12
	Ni	2,44E-11	2,41E-11
	Pb	7,70E-10	2,78E-09
	Zn	1,21E-09	7,11E-10
AA pH=3,25	As	5,75E-09	2,34E-09
	Cd	2,62E-09	3,51E-12
	Cr	1,59E-08	1,07E-10
	Cu	4,42E-10	7,90E-11
	Ni	9,49E-12	4,71E-12
	Pb	5,91E-09	6,08E-09
	Zn	9,51E-08	6,57E-08
HA 20 mg TOC l ⁻¹	As	6,42E-08	1,19E-08
	Cd	1,16E-10	6,02E-11
	Cr	2,04E-08	1,75E-10
	Cu	9,20E-11	9,00E-11
	Ni	7,54E-11	6,11E-11
	Pb	1,05E-09	3,35E-09
	Zn	6,80E-09	6,69E-09



Slika 35. Srednji indeksi izluživanja (\overline{LX}) u smešama zeolita i kreča; (—) LX kriterijum za efikasnost tretmana

Sa aspekta olova LX vrednost je nešto manja samo u slučaju kada je korišćena sirćetna kiselina kao sredstvo za izluživanje, ali se i tada smeša može sanitarno odlagati. Zn se značajnije izlužio u slučaju korišćenja rastvora sirćetne kiseline pa se sa aspekta LX vrednosti koja je manja od 8 ova smeša smatra neadekvatnom.

Vrednosti nagiba krive zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena prikazani su na slici 36. Dominantan mehanizam izluživanja je difuzija, dok je sa aspekta Cd u smeši sa većim udelom zeolita dominantan mehanizam spiranje sa površine.



Slika 36. *Mehanizam izluživanja određen na osnovu vrednosti nagiba iz grafika zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena za smeše mulja, zeolita i glina*

4.2.3.3. **Tretman mulja glinama i letećim pepelom**

Kumulativna izlužena frakcija metala iz S/S smeša sa glinama i letećim pepelom nakon 90 dana kada je kao rastvor za izluživanje korišćena dejonizovana voda kretala se u opsegu (slika 37):

- od 0,64 % do 2,4 % za Zn,
- od 0,67 % do 2,1 % za Pb,
- od 0,061 % do 1,6 % za As,
- od 0,10 % do 0,66 % za Cd,
- od 0,0075% do 0,29 % za Ni,
- od 0,041 % do 0,22 % za Cr i
- od 0,063 % do 0,10 % za Cu.

Kumulativna izlužena frakcija metala iz S/S smeša sa glinama i letećim pepelom nakon 90 dana kada je kao rastvor za izluživanje korišćena sirćetna kiselina kretala se u opsegu:

- od 11 % do 31 % za Zn,
- od 3,7 % do 9,1 % za Cu,
- od 0,46 % do 3,2 % za Pb,
- od 0,86 % do 3,1 % za As,
- od 0,32 % do 1,1 % za Cd,
- od 0,17 % do 0,98 % za Cr i

- od 0,15 % do 0,73 % za Ni.

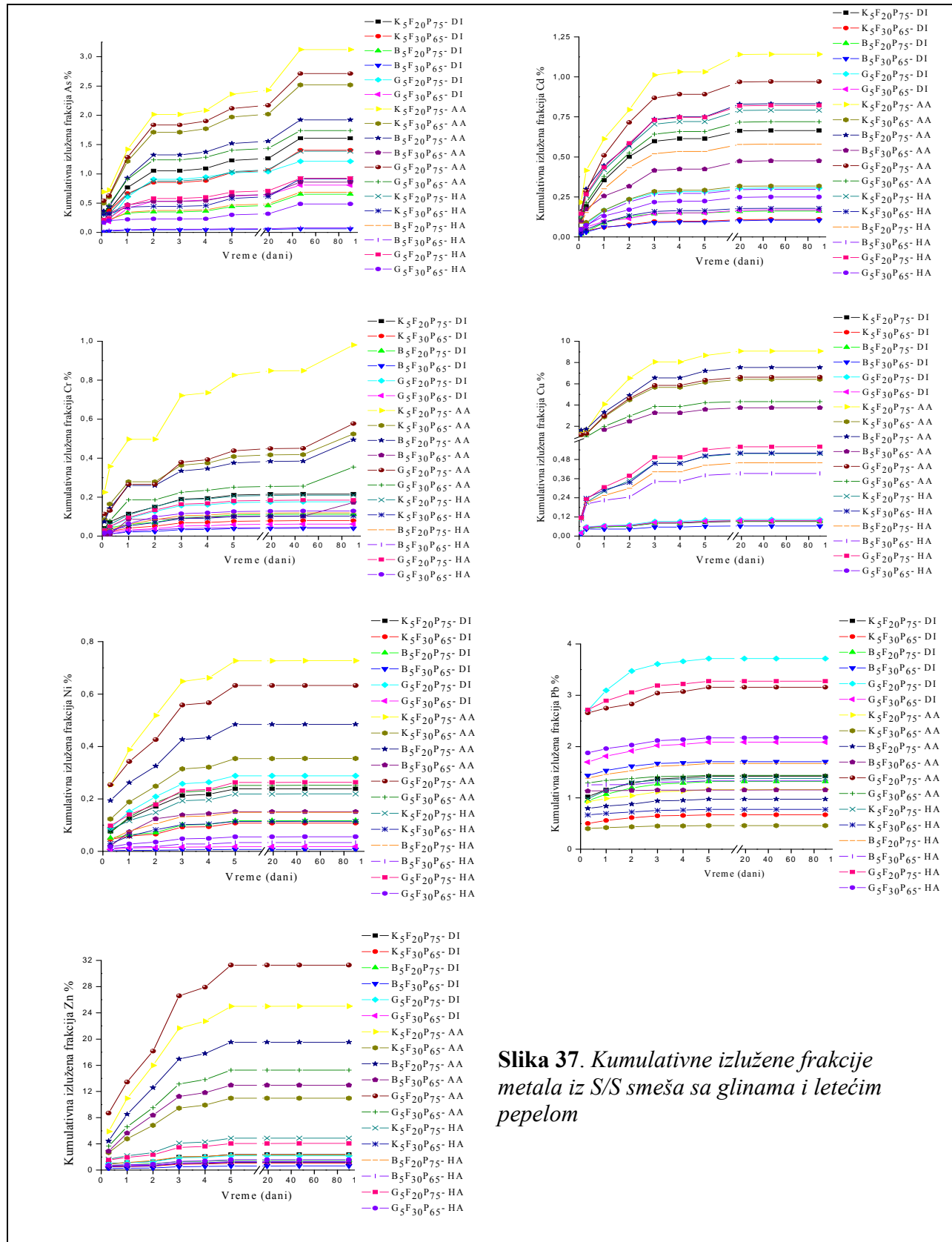
Kumulativna izlužena frakcija metala iz S/S smeša sa glinama i letećim pepelom nakon 90 dana kada je kao rastvor za izluživanje korišćena huminska kiselina kretala se u opsegu:

- od 1,2 % do 4,9 % za Zn,
- od 0,78 % do 3,3 % za Pb,
- od 0,079 % do 1,4 % za As,
- od 0,18 % do 0,82 % za Cd,
- od 0,39 % do 0,56 % za Cu,
- od 0,034 % do 0,26 % za Ni i
- od 0,045 % do 0,21 % za Cr.

Kada bi kao kriterijum efikasnosti koristili procenat izluživanja metala, onda se može zaključiti da je tretman sa glinama i letećim pepelom, kada je kao sredstvo za izluživanje primenjena destilovana voda, vrlo efikasan. Procenat izluživanja metala i arsena nije prelazio 2,5. U preostala dva sredstva za izluživanje procenat izluživanja se blago povećao, a samo kod Zn u slučaju primene sirćetne kiseline došlo je do značajnog izluživanja pošto je ovaj metal veoma mobilan naročito u kiselim uslovima i može biti lako zamenjen drugim katjonima na adsorpcionim mestima (*Kumpiene et al., 2008*).

Takođe, može se zaključiti da se sa porastom udela letećeg pepela smanjuje i procenat izluženih metala. Do ovakvog zaključka su došli i drugi autori. *Moon i Dermatas (2006)* su pokazali da se u smeši sa 5 % kaolinita i 25 % letećeg pepela značajno smanjilo izluživanje olova u odnosu na mešavinu zemljišta sa samim kaolinitom (izluživanje je bilo manje od 6 %). Oni ovo smanjenje u izluživanju objašnjavaju formiranjem produkata pozolanske reakcije, kao što su hidrati kalcijum silikata (CSH) i kalcijum aluminata (CAH). *Ricou – Hoeffler et al. (2001)* su istakli da formiranje CSH, kao rezultat tretmana sa letećim pepelom, igra vrlo važnu ulogu u uklanjanju i stabilizaciji katjon metala.

Ukoliko se uporede izlužene frakcije metala iz S/S smeša sa aspekta različitih vrsta glina koje su upotrebljene, dolazi se do sličnog zaključka kao i pri tretmanu mulja glinama i krečom tj. da efikasnost imobilizacije metala i arsena opada u sledećem nizu bentonit > autohtona glina > kaolinit, kao posledica strukturnih karakteristika glina i utvrđenog kapaciteta izmene katjona.



Slika 37. Kumulativne izlužene frakcije metala iz S/S smeša sa glinama i letećim pepelom

Srednji difuzioni koeficijenti su se kretali u opsegu (tabela 20):

- od $9,64E-9 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $2,9E-14 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ u dejonizovanoj vodi,
- od $4,25 E-07 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $4,93E-12 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ u sirćetnoj kiselini,
- od $1,6E-08 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $5,16E-13 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ u huminskoj kiselini.

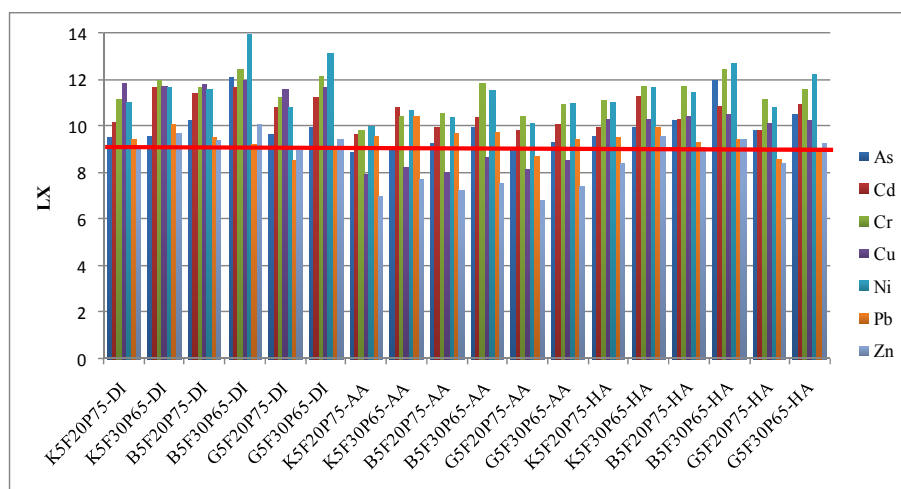
Tabela 20. Srednji difuzioni koeficijenti \overline{De} (cm^2s^{-1}) u S/S smešama sa glinama i letećim pepelom

		$\overline{De} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$					
		K5F20P75	K5F30P65	B5F20P75	B5F30P65	G5F20P75	G5F30P65
DI	As	6,65E-10	5,49E-10	1,09E-10	1,68E-12	5,73E-10	2,31E-10
	Cd	1,64E-10	5,06E-12	1,07E-11	5,49E-12	4,47E-11	1,39E-11
	Cr	1,78E-11	2,67E-12	5,30E-12	8,24E-13	1,51E-11	1,85E-12
	Cu	3,57E-12	4,59E-12	4,19E-12	2,67E-12	5,95E-12	5,35E-12
	Ni	2,23E-11	5,35E-12	6,02E-12	2,94E-14	4,21E-11	1,87E-13
	Pb	1,07E-09	2,82E-10	1,01E-09	2,41E-09	9,64E-09	3,29E-09
	Zn	2,24E-09	5,19E-10	1,01E-09	2,26E-10	2,52E-09	8,28E-10
AA pH=3,25	As	2,82E-09	1,97E-09	1,17E-09	2,27E-10	2,26E-09	1,02E-09
	Cd	5,56E-10	4,29E-11	2,94E-10	9,46E-11	4,00E-10	2,19E-10
	Cr	3,25E-10	8,06E-11	6,77E-11	4,93E-12	8,71E-11	3,02E-11
	Cu	3,38E-08	1,69E-08	2,32E-08	5,77E-09	1,80E-08	8,01E-09
	Ni	2,41E-10	5,71E-11	1,08E-10	1,02E-11	1,85E-10	2,86E-11
	Pb	8,64E-10	1,46E-10	6,17E-10	1,00E-09	6,56E-09	1,45E-09
	Zn	2,70E-07	5,21E-08	1,65E-07	7,24E-08	4,25E-07	1,00E-07
HA 20 mg TOC l ⁻¹	As	5,48E-10	2,06E-10	1,07E-10	2,35E-12	3,07E-10	6,48E-11
	Cd	2,66E-10	1,34E-11	1,23E-10	3,80E-11	3,52E-10	2,75E-11
	Cr	1,94E-11	4,56E-12	5,33E-12	8,84E-13	1,83E-11	7,72E-12
	Cu	1,20E-10	1,24E-10	8,35E-11	7,59E-11	1,74E-10	1,39E-10
	Ni	2,20E-11	5,78E-12	8,60E-12	5,16E-13	3,89E-11	1,48E-12
	Pb	1,18E-09	4,07E-10	1,59E-09	1,33E-09	8,76E-09	3,47E-09
	Zn	1,06E-08	6,70E-10	2,13E-09	8,30E-10	9,20E-09	1,29E-09

S obzirom na rezultate, može se primetiti da ne postoji neka značajnija razlika između dejonizovane vode i huminske kiseline kao rastvora za izluživanje, pa prema *Nathwaniju i Phillipsu* (1980), kada su korišćeni ovi rastvori As, Cd, Cr, Cu i Ni se mogu smatrati praktično imobilisanim dok Pb i Zn pokazuju umerenu mobilnost. Pri korišćenju rastvora sirćetne kiseline Cd, Cr i Ni i dalje pokazuju veliki stepen imobilizacije, As, Cu i Pb su umereno mobilni, dok se jedino Zn može smatrati mobilnim.

Sa aspekta LX vrednosti (*Environment Canada, 1991*) kao kriterijuma za korišćenje i odlaganje tretiranog otpada, može se primetiti da sa povećanjem udela letećeg pepela raste i negova vrednost, nezavisno od primenjenog rastvora (slika 38). Smeše sa većim sadržajem letećeg pepela (30%) a nezavisno od primenjene gline, pokazuju LX vrednosti veće od 9 u sličaju primene rastvora dejonizovane vode i huminske kiseline, i mogu se smatrati prihvatljivim za „kontrolisanu upotrebu“ sa aspekta svih metala. Pri korišćenju rastvora sirćetne kiseline As i

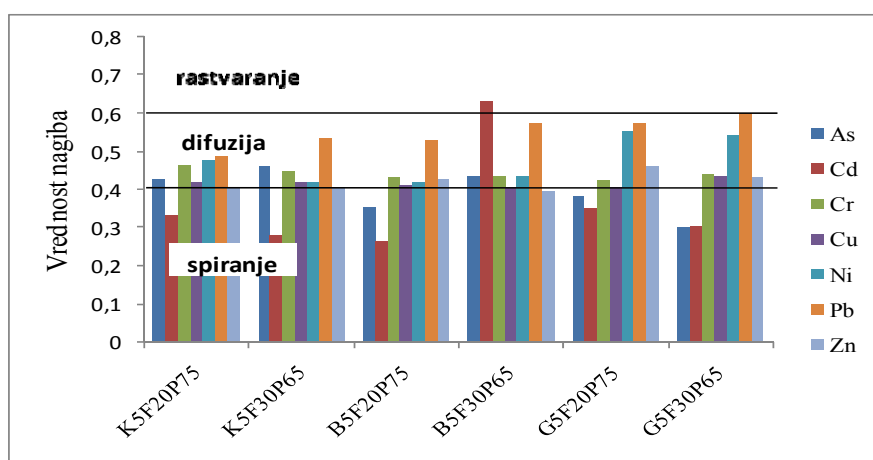
svi metali osim Cu i Zn imaju LX vrednosti iznad 9, Cu pokazuje vrednosti iznad 8 tako da se ove smeše mogu bezbedno odlagati na sanitarne deponije. Jedino se sa aspekta Zn smeše mogu smatrati neadekvatnim, pošto su dobijene LX vrednosti manje od 8.



Slika 38. Srednji indeksi izluživanja (\overline{LX}) u smešama glina i letećeg pepela; (—) LX kriterijum za efikasnost tretmana

Vrednosti nagiba krive zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena prikazani su na slici 39.

Dominantan mehanizam izluživanja za većinu metala je difuzija što je u skladu sa literaturnim podacima Moon i Dermatas (2006). Sa aspekta As i Cd dominantan mehanizam je spiranje sa površine. U smeši sa 5% bentonita i 30% letećeg pepela As se takođe izlužuje mehanizmom difuzije, dok je za Cd taj mehanizam rastvaranje.



Slika 39. Mehanizam izluživanja određen na osnovu vrednosti nagiba iz grafika zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena za smeše mulja, letećeg pepela i glina

4.2.3.4. Tretman mulja zeolitom i letećim pepelom

Kumulativna izlužena frakcija metala iz S/S smeša sa zeolitom i letećim pepelom nakon 90 dana, kada je kao rastvor za izluživanje korišćena dejonizovana voda rastvor sirćetne i huminske kiseline, prikazana je na slici 40.

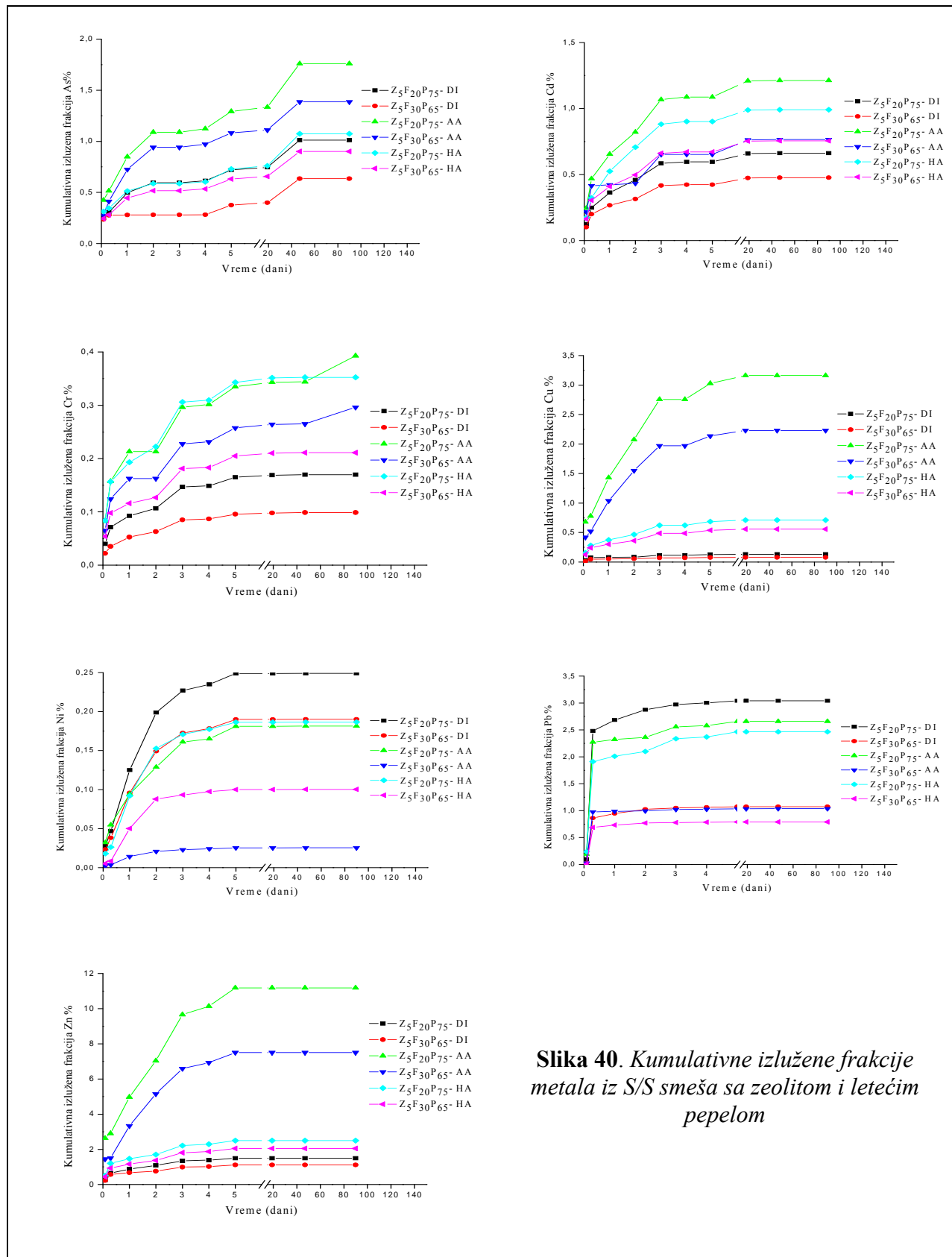
Ukoliko kao kriterijum efikasnosti posmatramo procenat izluženih metala onda je tretman sa zeolitom i letećim pepelom veoma efikasan, naročito u rastvorima dejonizovane vode i huminske kiseline kada procenat izluženih metala nije prelazio 3 %. Slični rezultati postignuti su i pri upotrebi sirćetne kiseline osim u slučaju Zn koji se izlužio u nešto većem procentu zbog svoje velike mobilnosti u kiselim uslovima (*Blais et al., 2008; Quina et al., 2009*).

Korišćenje smeše zeolita i letećeg pepela pokazala se efikasnom u imobilizaciji metala i arsena, kako zbog dobre tendencije zeolita ka sorpciji metala (*Sprynskyy et al., 2006; Genc i Fuhrman, 2007; Kocaoba et al., 2007*), tako i zbog formiranja produkata pozolanskih reakcija, kao što su hidrati kalcijum silikata (CSH) i kalcijum aluminata (CAH) (*Ricou – Hoeffler et al. 2001*) usled prisustva letećeg pepela.

Srednje vrednosti koeficijenata difuzije (\overline{De}) i \overline{LX} vrednosti (definisane jednačinama 21 i 22) izračunate su i prikazane u tabeli 21. i na slici 41. Srednje vrednosti koeficijenata difuzije (\overline{De}) su se kretale od:

- $6,86E-9 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $3,66E-12 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ u rastvoru dejonizovane vode,
- $6,31E-8 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $3,27E-13 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ u rastvoru sirćetne kiseline,
- $3,60E-08 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $4,60E-12 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ u rastvoru huminske kiseline.

Prema *Nathwaniju i Phillipsu* (1980) u smeši sa zeolitom i većim sadržajem letećeg pepela (30%) u rastvoru dejonizovane vode svi metali i arsen se smatraju potpuno imobilisanim, u slučaju korišćenja huminske kiseline samo Zn pokazuje umereni mobilnost, a u rastvoru sirćetne kiseline samo Cu i Zn pokazuju umerenu mobilnost.

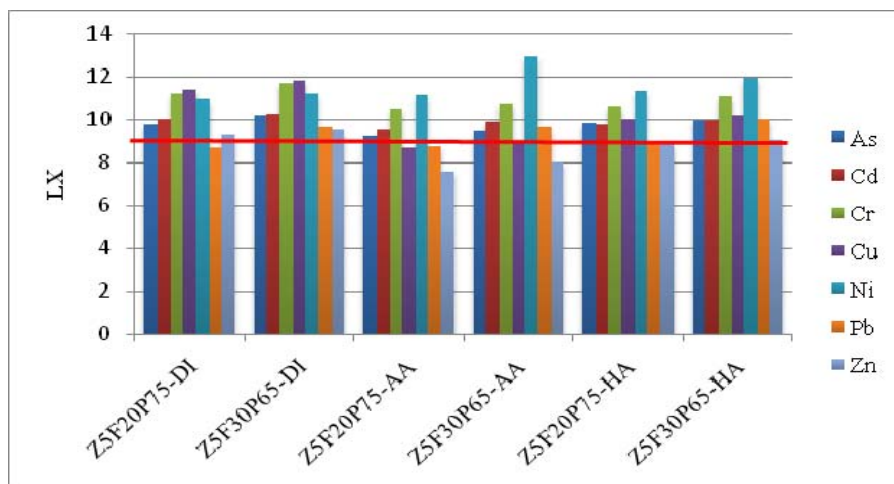


Slika 40. Kumulativne izlužene frakcije metala iz S/S smeša sa zeolitom i letećim pepelom

Tabela 21. Srednji difuzioni koeficijenti \overline{De} (cm^2s^{-1}) u S/S smešama sa zeolitom i letećim pepelom

		\overline{De} cm^2s^{-1}	
		Z5F20P75	Z5F30P65
DI	As	3,18E-10	1,15E-10
	Cd	2,10E-10	1,13E-10
	Cr	1,45E-11	4,92E-12
	Cu	9,49E-12	3,66E-12
	Ni	3,12E-11	1,87E-11
	Pb	6,86E-09	8,81E-10
	Zn	1,21E-09	7,11E-10
AA pH=3,25	As	1,03E-09	6,96E-10
	Cd	7,26E-10	2,89E-10
	Cr	6,37E-11	3,66E-11
	Cu	4,78E-09	2,32E-09
	Ni	1,71E-11	3,27E-13
	Pb	5,43E-09	8,73E-10
	Zn	6,31E-08	2,74E-08
HA 20 mg TOC l ⁻¹	As	2,89E-10	2,22E-10
	Cd	3,98E-10	2,43E-10
	Cr	5,43E-11	2,04E-11
	Cu	2,14E-10	1,41E-10
	Ni	1,49E-11	4,60E-12
	Pb	3,60E-09	4,33E-10
	Zn	2,91E-09	2,02E-09

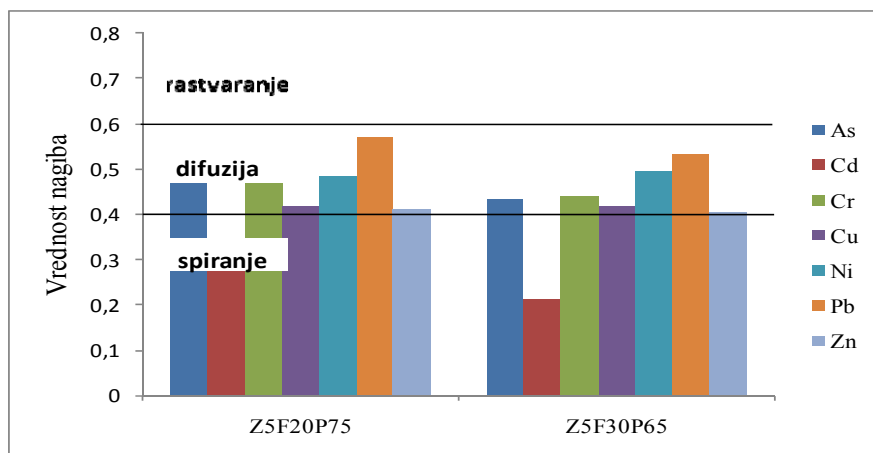
Ukoliko koristimo LX vrednosti (*Environment Canada, 1991*) kao kriterijum za korišćenje i odlaganje tretiranog otpada, tretman mulja sa zeolitom i letećim pepelom sa ovog aspekta smatra se efikasnim naročito u slučaju prisustva veće količine letećeg pepela. Smeša sa 5% zeolita i 30% kreča ima LX vrednost za arsen i sve metale osim Zn iznad 9, nezavisno od primenjenog rastvora za izluživanje, te se smatra pogodnom za kontrolisanu upotrebu. Zn ima nešto nižu LX vrednost samo u rastvoru sirćetne kiseline, ali je ona i dalje iznad 8 te se i sa ovog aspekta smeša može odlagati na sanitarnu deponiju.



Slika 41. Srednji indeksi izluživanja (\overline{LX}) u smešama zeolita i letećeg pepela; (—) LX kriterijum za efikasnost tretmana

Vrednosti nagiba krive zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena prikazani su na slici 42.

Dominantan mehanizam izluživanja je difuzija, osim sa aspekta Cd kada je dominantan mehanizam spiranje sa površine.



Slika 42. Mehanizam izluživanja određen na osnovu vrednosti nagiba iz grafika zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena za smeše mulja, letećeg pepela i zeolita

4.2.3.5. Tretman mulja letećim pepelom i krečom

Kumulativna izlužena frakcija metala iz S/S smeša sa letećim pepelom i krečom nakon 90 dana, kada je kao rastvor za izluživanje korišćena dejonizovana voda rastvor sirćetne i huminske kiseline, prikazana je na slici 43.

Ukoliko kao kriterijum efikasnosti posmatramo procenat izluženih metala onda je tretman sa letećim pepelom i krečom veoma efikasan, nezavisno od primenjenog rastvora za izluživanje i nije prelazio 4%. Zn se pri upotrebi sirćetne izlužio u nešto većem procentu (9,2) zbog svoje velike mobilnosti u kiselim uslovima (*Blais et al., 2008; Quina et al., 2009*).

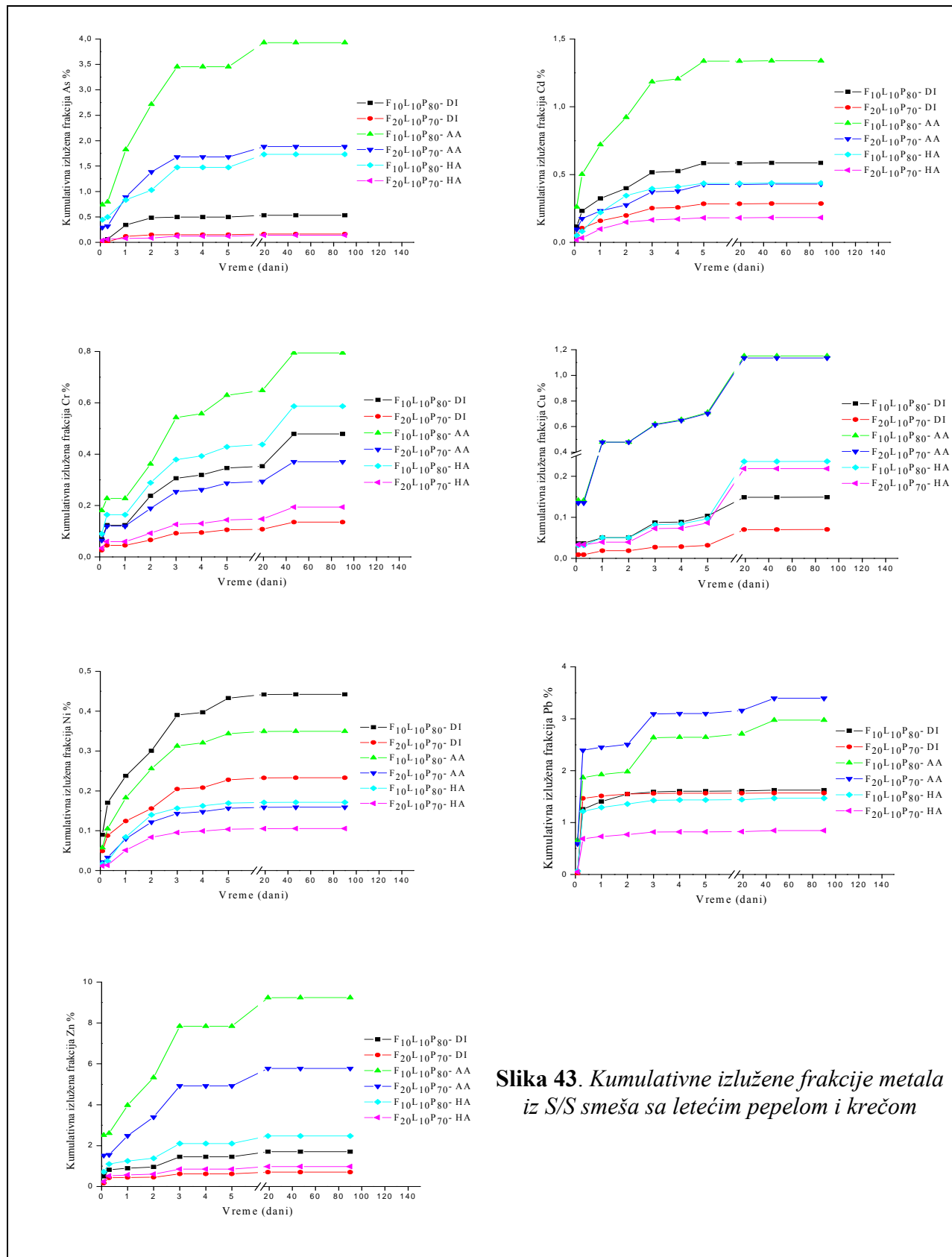
Dobre rezultate u S/S tretmanu, korišćenjem ovih agenasa, postigli su i *Dermatas i Meng (2003)* koji su pokazali značajnu imobilizaciju hroma iz zemljišta sa dodatkom kreča i letećeg pepela. Zaključili su da se leteći pepeo u ovoj smeši ponaša kao redukujući agens, i da Cr^{6+} prelazi u Cr^{3+} , pa se tako efikasno imobilizuje jer je u prisustvu kreča visoka vrednost pH, pa Cr^{3+} gradi nerastvorne hidrokside.

Singh i Pant (2006) su pokazali efikasnu imobilizaciju Pb, Cd, Zn i Cr u smešama sa cementom i letećim pepelom. Takođe su zaključili da se otpad koji sadrži arsen vrlo dobro imobilizuje sa dodatkom cementa, letećeg pepela i kalcijum – hidroksida, što rezultuje formiranjem kalcita koji zatvara pore na solidifikovanom uzorku i omogućava formiranje kalcijum arsenita, gde se kalcijum iz cementa ili kreča ponaša kao vezivno sredstvo.

Srednje vrednosti koeficijenta difuzije (\overline{De}) i \overline{LX} vrednosti (definisane jednačinama 21 i 22) izračunate su i prikazane u tabeli 22. i na slici 44. Srednje vrednosti koeficijenta difuzije (\overline{De}) su se kretale od:

- $2,14\text{E}-9 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $5,70\text{E}-13 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ u rastvoru dejonizovane vode,
- $2,79\text{E}-8 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $1,11\text{E}-11 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ u rastvoru sirćetne kiseline,
- $2,18\text{E}-09 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $1,12\text{E}-11 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ u rastvoru huminske kiseline.

Prema *Nathwaniju i Phillipsu (1980)* u smeši sa krečom i većim sadržajem letećeg pepela (20%) u rastvoru huminske kiseline svi metali i arsen se smatraju potpuno imobilisanim. Pri korišćenju dejonizovane vode, kao sredstva za izluživanje dobijeni su rezultati gotovo isti rezultati sa izuzetkom Pb koje je umereno mobilno. Pb i Zn se u rastvoru sirćetne kiseline ponašaju umereno mobilno, dok su ostali metali praktično imobilisani.

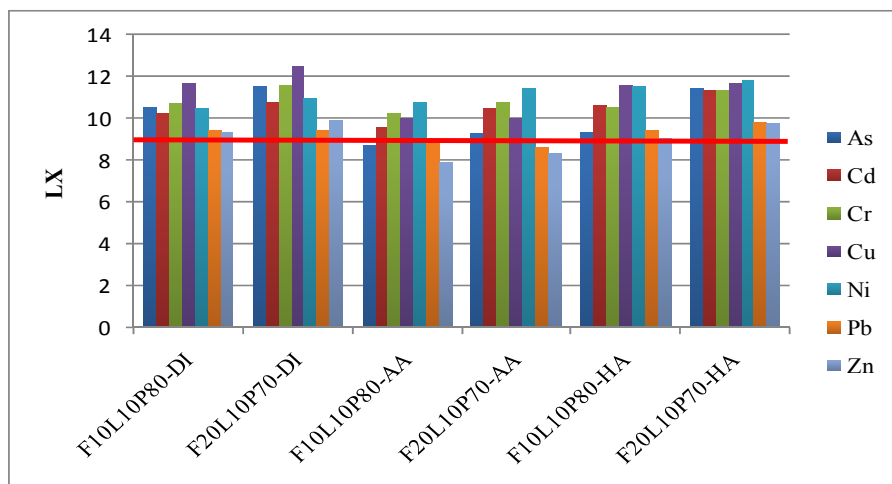


Slika 43. Kumulativne izlužene frakcije metala iz S/S smeša sa letećim pepelom i krečom

Tabela 22. Srednji difuzioni koeficijenti \overline{De} (cm^2s^{-1}) u S/S smešama sa letećim pepelom i krečom

		\overline{De} cm^2s^{-1}	
		F10L10P80	F20L10P70
DI	As	1,21E-10	1,52E-11
	Cd	1,44E-10	4,45E-11
	Cr	4,95E-11	6,18E-12
	Cu	4,50E-12	5,70E-13
	Ni	8,06E-11	2,91E-11
	Pb	1,54E-09	2,14E-09
	Zn	1,12E-09	2,80E-10
AA pH=3,25	As	5,35E-09	1,45E-09
	Cd	7,09E-10	8,41E-11
	Cr	1,54E-10	3,84E-11
	Cu	2,00E-10	2,27E-10
	Ni	4,70E-11	1,11E-11
	Pb	3,73E-09	6,16E-09
	Zn	2,79E-08	1,26E-08
HA 20 mg TOC l ⁻¹	As	1,03E-09	8,84E-12
	Cd	7,32E-11	1,49E-11
	Cr	7,28E-11	9,61E-12
	Cu	3,91E-12	3,73E-12
	Ni	1,12E-11	4,84E-12
	Pb	1,22E-09	4,57E-10
	Zn	2,18E-09	4,27E-10

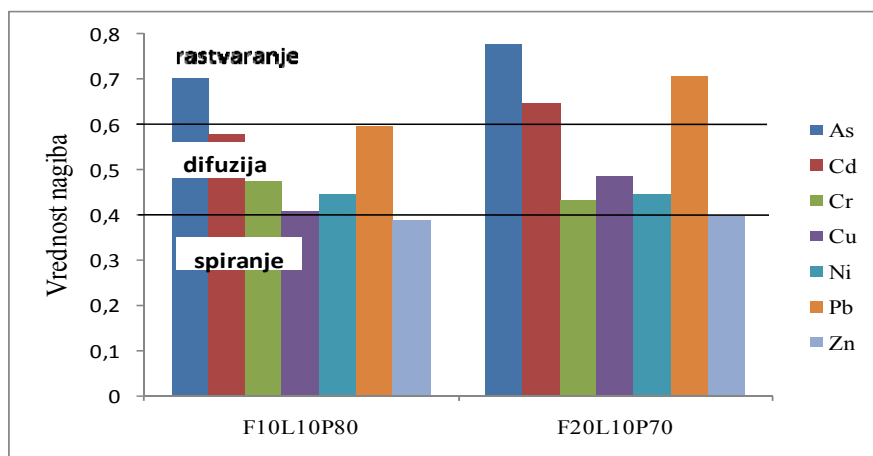
Ukoliko se LX vrednost (*Environment Canada, 1991*) koristi kao kriterijum za upotrebu i odlaganje tretiranog otpada, tretman mulja sa krečom i letećim pepelom sa ovog aspekta smatra se efikasnim naročito u slučaju prisustva veće količine letećeg pepela. Obe smeše (10 i 20% letećeg pepela), sa aspekta svih metala i arsena, kada je kao sredstvo za izluživanje korišćena dejonizovana voda i huminska kiselina, pokazuju LX vrednost vešu od 9, te se smatraju pogodnim za kontrolisanu upotrebu. Pb, Zn i As u smeši sa 10% letećeg pepela imaju nešto niže LX vrednosti samo u rastvoru sirćetne kiseline, ali su one i dalje iznad 8 te se i sa ovog aspekta smeše mogu odlagati na sanitarnu deponiju.



Slika 44. Srednji indeksi izluživanja (\overline{LX}) u smešama letećeg pepela i kreča; (—) LX kriterijum za efikasnost tretmana

Vrednosti nagiba krive zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena prikazani su na slici 45.

Dominantan mehanizam izluživanja je difuzija. U slučaju cinka u smeši sa 10% letećeg pepela i 10% kreča, dominantan mehanizam je spiranje sa površine.



Slika 45. Mehanizam izluživanja određen na osnovu vrednosti nagiba iz grafika zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena za smeše mulja, letećeg pepela i kreča

4.2.3.6. Tretman mulja cementom i krečom

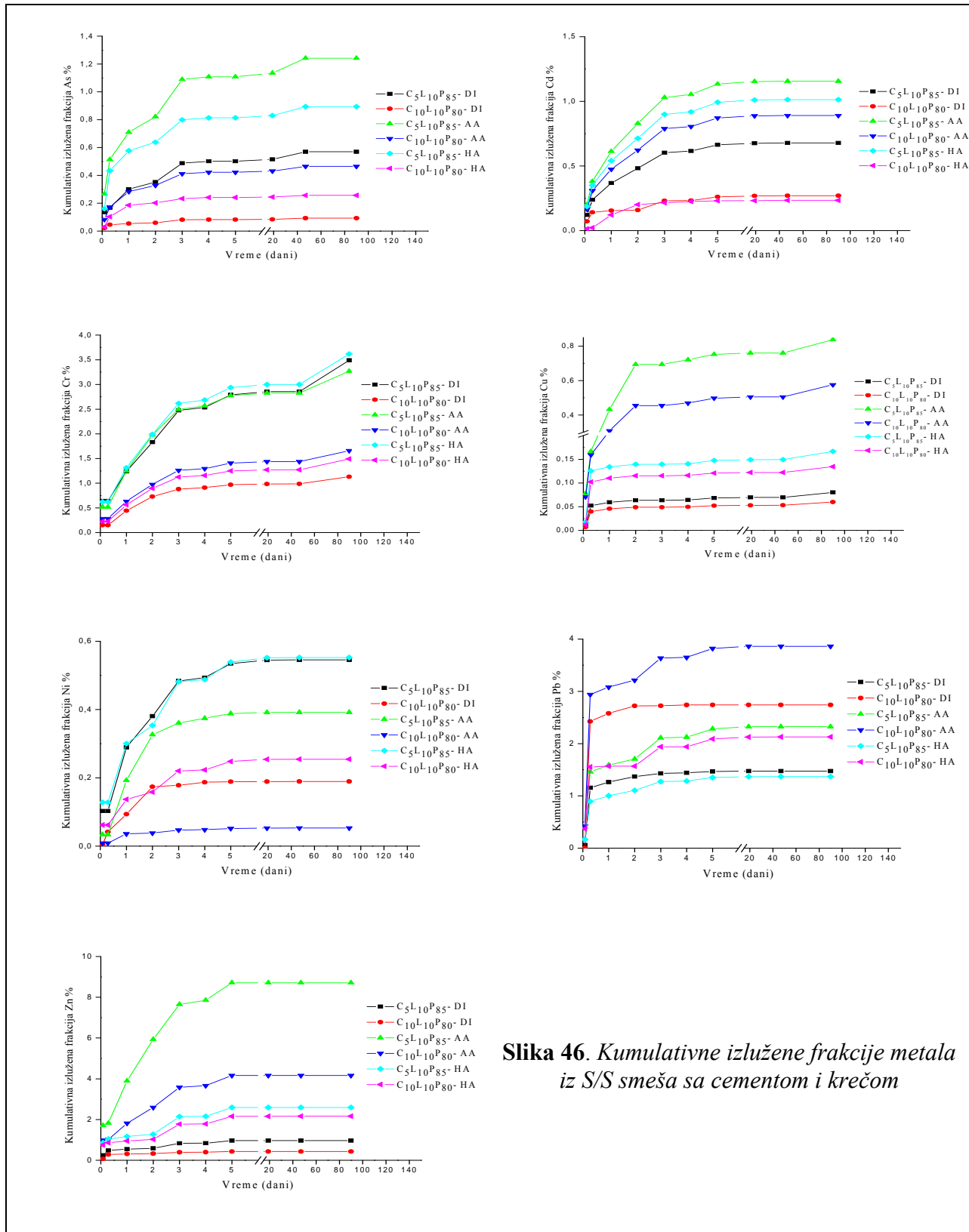
Kumulativna izlužena frakcija metala iz S/S smeša sa cementom i krečom nakon 90 dana, kada je kao rastvor za izluživanje korišćena dejonizovana voda rastvor sirćetne i huminske kiseline, prikazana je na slici 46. Ukoliko kao kriterijum efikasnosti posmatramo procenat izluženih metala onda je tretman sa cementom i krečom veoma efikasan, nezavisno od primenjenog rastvora za izluživanje i nije prelazio 4%. Zn se pri upotrebi sirćetne kiseline izlužio u nešto većem procentu (8,7) zbog svoje velike mobilnosti u kiselim uslovima (*Blais et al., 2008; Quina et al., 2009*). Najmanji procenat metala i arsena izlužio se u rastvoru dejonizovane vode, a najveći u rastvoru sirćetne kiseline. Dodatak cementa imao je pozitivan uticaj na povećanje efikasnosti u imobilizaciji metala i arsena.

Tretman mulja sa cementom i krečom u smeši se smatra znatno efikasnijim, nego pojedinačno korišćenje ovih imobilizacionih agenasa pojedinačno u pogledu imobilizacije metala, što je dokazano i u ovom radu. Ovo je u skladu sa literaturnim podacima koji se odnose na tretman arsenom kontaminiranog zemljišta smešom kreča i cementa ali se pokazalo i ovde, u slučaju sedimenta kontaminiranog metalima, da je efikasnije korišćenje smeše cementa i kreča nego njihova pojedinačna primena u S/S tretmanima (*Dutré et al., 1998; Singh i Pant; 2006; Kundu i Gupta, 2008; Prica, 2008*). Takođe *Hale et al. (2012)* ukazuju da se više pozolanskin reakcija odvija i više hidratacionih i cementnih produkata stvara primenom kombinacije kreča i cementa, u odnosu na isključivu upotrebu kreča. Sve ovo za posledicu ima bolju adsorpciju, izmenu i enkapsulaciju metala.

Srednje vrednosti koeficijenata difuzije (\overline{De}) i \overline{LX} vrednosti (definisane jednačinama 21 i 22) izračunate su i prikazane u tabeli 23. i na slici 47. Srednje vrednosti koeficijenata difuzije (\overline{De}) su se kretale od:

- $5,31E-9 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $1,72E-12 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ u rastvoru dejonizovane vode,
- $2,97E-8 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $1,34E-12 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ u rastvoru sirćetne kiseline,
- $3,62E-09 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $9,35E-11 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ u rastvoru huminske kiseline.

Prema *Nathwaniju i Phillipsu (1980)* u smeši sa krečom i većim sadržajem cementa (10%) nezavisno od primenjenog sredstva za izluživanje As, Cd, Cr, Cu i Ni su praktično imobilisani, dok su Pb i Zn umereno mobilni. Pri korišćenju dejonizovane vode, kao sredstva za izluživanje dobijeni su gotovo isti rezultati kao i pri korišćenju huminske kiseline sa izuzetkom Pb koje je umereno mobilno. Pb i Zn se u rastvoru sirćetne kiseline ponašaju umereno mobilno, dok su ostali metali praktično imobilisani.

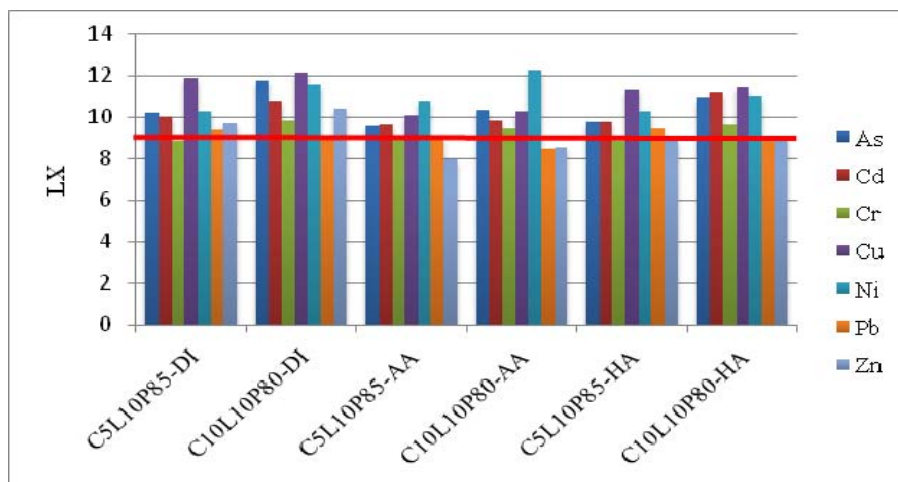


Slika 46. Kumulativne izlužene frakcije metala iz S/S smeša sa cementom i krečom

Tabela 23. Srednji difuzioni koeficijenti \overline{De} (cm^2s^{-1}) u S/S smešama sa letećim pepelom i krečom

		\overline{De} cm^2s^{-1}	
		C5L10P85	C10L10P80
DI	As	1,47E-10	4,05E-12
	Cd	2,24E-10	3,43E-11
	Cr	3,70E-09	4,16E-10
	Cu	3,18E-12	1,72E-12
	Ni	1,38E-10	1,67E-11
	Pb	1,51E-09	5,31E-09
	Zn	1,02E-10	4,06E-09
AA pH=3,25	As	6,36E-10	1,08E-10
	Cd	5,45E-10	3,84E-10
	Cr	3,08E-09	9,43E-10
	Cu	2,46E-10	1,31E-10
	Ni	6,22E-11	1,34E-12
	Pb	2,61E-09	9,72E-09
	Zn	2,97E-08	8,00E-09
HA 20 mg TOC l ⁻¹	As	3,75E-10	3,20E-11
	Cd	4,40E-10	2,35E-11
	Cr	3,62E-09	6,56E-10
	Cu	1,39E-11	9,35E-12
	Ni	1,25E-10	2,63E-11
	Pb	9,94E-10	2,45E-09
	Zn	2,87E-09	1,98E-09

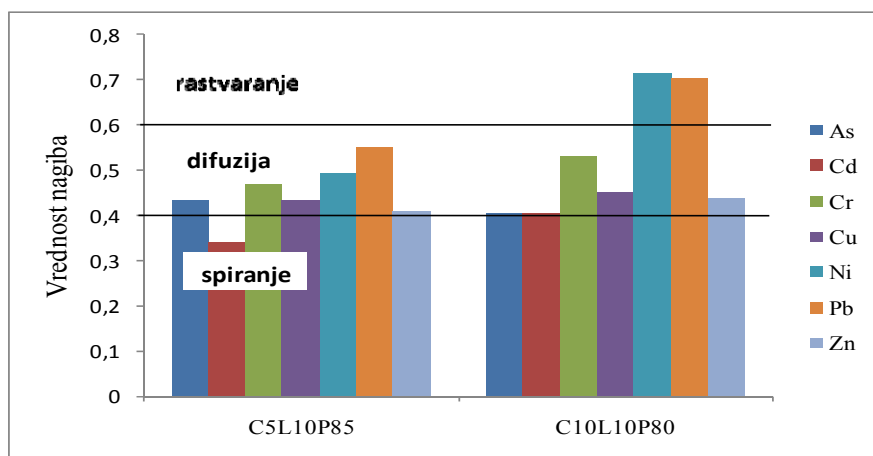
Ukoliko se LX vrednost (*Environment Canada, 1991*) koristi kao kriterijum za upotrebu i odlaganje tretiranog otpada, tretman mulja sa cementom i krečom u rastvoru dejonizovane vode i huminske kiseline, smatra se izuzetno efikasnim sa LX vrednostima većim od 9. Stoga, ove smeše mogu biti razmotrene za „kontrolisanu upotrebu“. U rastvoru sirćetne kiseline samo LX vrednosti za Pb i Zn su niže od 9, ali se i sa ovog aspekta one mogu bezbedno odlagati na sanitarnu deponiju.



Slika 47. Srednji indeksi izluživanja (\overline{LX}) u smešama cementa i kreča; (—) LX kriterijum za efikasnost tretmana

Vrednosti nagiba krive zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena prikazani su na slici 48.

Dominantan mehanizam izluživanja je difuzija. Ovaj mehanizam u smešama sa cementom je literaturno pokazan za sve ispitivane metale (Dermatas i Meng, 2003; Moon i Dermatas, 2006; Malviya i Chaundary, 2006; Prica, 2008). U slučaju Cd u smeši sa 10% cementa i 10% kreča, dominantan mehanizam je spiranje sa površine.



Slika 48. Mehanizam izluživanja određen na osnovu vrednosti nagiba iz grafika zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena za smeše mulja, letećeg pepela i cementa

4.2.3.7. Tretman mulja cementom, letećim pepelom i krečom i krečom

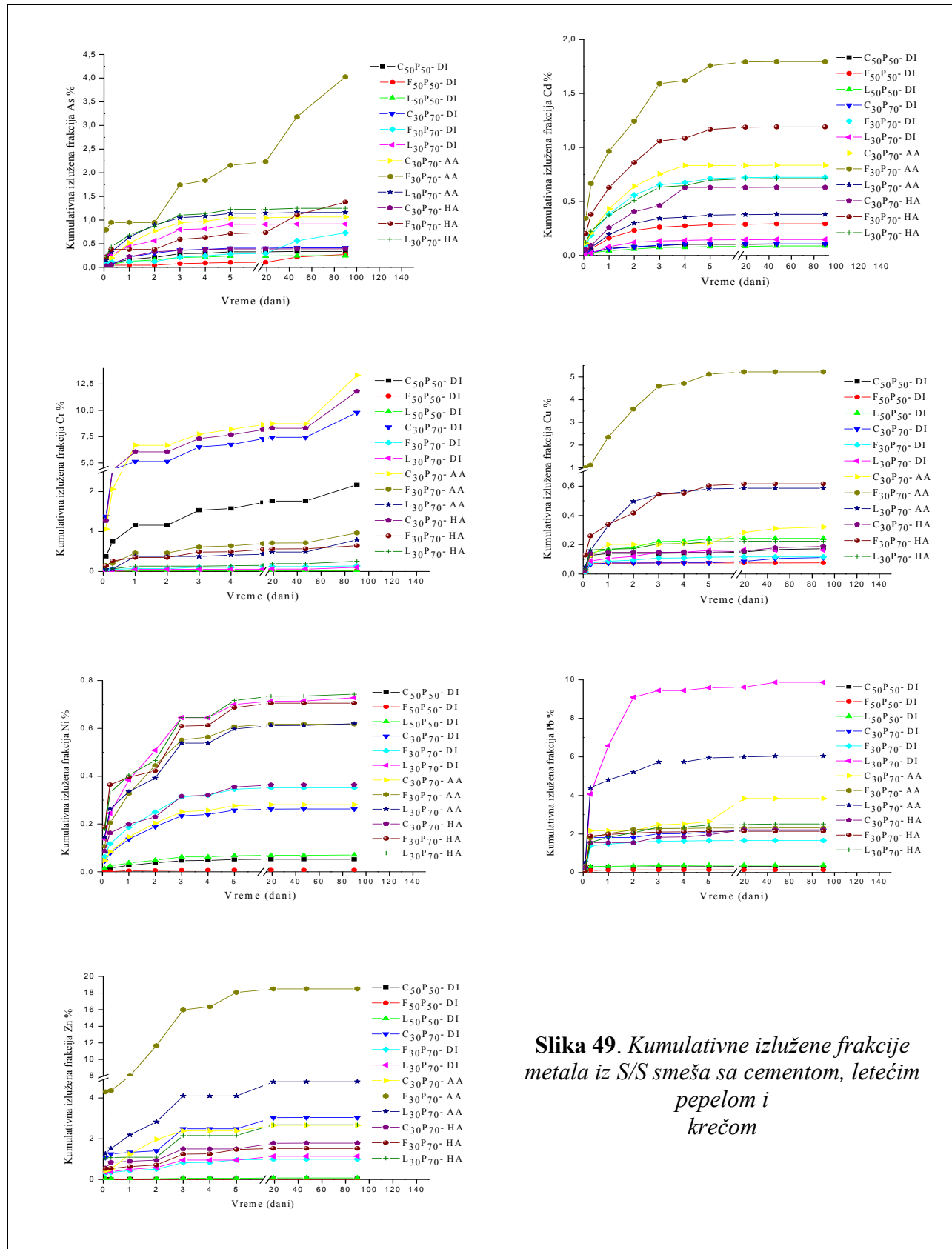
Kumulativna izlužena frakcija metala iz S/S smeša sa cementom, letećim pepelom i krečom nakon 90 dana, kada je kao rastvor za izluživanje korišćena dejonizovana voda rastvor sirćetne i huminske kiseline, prikazana je na slici 49.

Ukoliko kao kriterijum efikasnosti posmatramo procenat izluženih metala onda je tretman sa cementom veoma efikasan, naročito u rastvorima dejonizovane vode i huminske kiseline kada procenat izluženih metala nije prelazio 3 %. Slični rezultati postignuti su i pri upotrebi sirćetne kiseline osim u slučaju Cr. Prilikom S/S tretmana sa cementom sa porastom udela cementa došlo je do smanjivanja procenta metala izluženih iz S/S smeša što je u skladu sa literaturnim podacima (*Viguri et al., 2001; Jing et al., 2004; 2006; Malliou et al., 2007*).

Portland cement je korišćen samostalno za S/S tretman mnogih vrsta otpada (*Conner, 1990*). C-S-H gelovi su glavna vezivna komponenta odgovorna za mehaničku čvrstoću i imobilizaciju polutanata u solidifikatima. Formirani C-S-H ima sposobnost izmene katjona i adsorpcije. Efikasan S/S tretman otpada koji sadrže metale uključuje kontrolu povišene kiselosti neutralizacijom, stvaranje nerastvornih hemijskih vrsta i formiranje čvrstog materijala. Jedan od problema upotrebe cementa je finalna pH vrednost sistema, koja može uticati na izluživanje amfoternih metala. Naime, optimalan pH opseg za precipitaciju ovih metala je oko 10, stoga pH portland cementa (12,5-13,5) nije idealna i može doći do izluživanja metala među kojima i Cr, Pb i Zn (*Spence and Shi, 2005*).

Pri niskim pH vrednostima $PbOH^+$ je dominantan oblik Pb (II) vrsta, ali sa povećanjem pH vrednosti, Pb gradi nerastvorne hidroksidne precipitate. S obzirom na alkalnu prirodu matriksa cementa olakšana je njegova imobilizacija u vidu ovih precipitata. *Gougar et al. (1996)* su ukazali da Pb^{2+} zamenjuje kalcijum u etringitu, ali ne u C-S-H strukturi gde se olovo imobilizuje precipitacijom kao hidroksid ili karbonat. Imobilizacija olova je usled brze precipitacije jedinjenja olova na površini koloidnih materijala tokom hidratacije cementa (*Cocke, 1990; Jing et al., 2004*). Ovo direktno može objasniti visoku efikasnost S/S smeša sa cementom u imobilizaciji olova. Ovaj omotač precipitiranog olova se ponaša kao barijera prodoru vodi (*Cartledge et al., 1990*). Kada je koncentracija manja od rastvorljivosti oksida olova, olovo je direktno povezano sa C-S-H (*Rose et al., 2000*). U prisustvu vode, C_3S i C_2S u hidratima cementa formiraju kalcijum – silikat – hidratizane gelove (C-S-H gelove). Ovaj gel je glavna vezivna komponenta cementa i odgovorna je za njegovu mehaničku snagu, a takođe igra i veliku ulogu u S/S tretmanima (*Spence i Shi, 2005*).

Dutré et al. (1998) pokazali su da arsen sa kalcijumom gradi teško rastvorne komponente, i u zavisnosti od oksidacionog stanja arsena i pH vrednosti ($pH > 10$) može doći do precipitiranja $CaHAsO_3$ ili $Ca_3(AsO_4)_2$, te da se ravnoteža lakše uspostavlja u slučaju $Ca_3(AsO_4)_2$. Još jedan razlog dobre imobilizacije arsena sa cementom jeste bazne prirode i puferskog kapaciteta koji obezbeđuje kalcijum hidroksid iz C-S-H gela (*Li et al., 2001*). Ovi literaturni podaci su u slaganju sa dobijenim rezultatima, jer procenat izluživanja za As ne prelazi 1%.



Slika 49. Kumulativne izlužene frakcije metala iz S/S smeša sa cementom, letećim pepelom i krečom

S/S tretman prilikom upotrebe letećeg pepela takođe pokazao kao vrlo efikasan, sa procentom izluživanja metala koji nije prelazio 4%. Jedino je u slučaju korišćenja sirćetne kiseline kao sredstva za izluživanje došlo do značajnijeg izluživanja cinka zbog njegove velike mobilnosti u kiselim uslovima (Blais et al., 2008; Quina et al., 2009). Sa porastom udela letećeg pepela u smeši, smanjuje se i procenat izluženih metala, a najmanji procenat izluženih metala bio je u slučaju dejonizovane vode kao rastvora za izluživanje.

Leteći pepeo se proučava kao potencijalni materijal za adsorpciju metala iz raznih vrsta otpadnih materijala, bilo putem S/S tretmana ili nekih drugih procesa (Vandecasteele et al, 2002; Dermatas i Meng, 2003; Yu et al, 2005; Singh i Pant, 2006; Moon i Dermatas, 2007; Suzuki i Ono, 2007).

Utvrđeno je da na se na površini letećeg pepela nalaze funkcionalne grupe SiO_2 i Al_2O_3 . Površina SiO_2 ima jak afinitet vezivanja metalnih jona, centralni jon silikata Si^{4+} ima veliki afinitet prema elektronima, pa su zbog toga joni kiseonika slabo vezani u ovom jedinjenju, što čini silicijum pogonim za vezivanje jona metala (Mohan i Gandhimathi, 2009). Ipak, pokazano je da u baznoj sredini silicijum i aluminijum iz letećeg pepela imaju negativno naelektrisanje iznad pH 6,9. Ovo negativno naelektrisanje je aktivno na površini letećeg pepela i dozvoljava metalima (M^{2+}) i metalnim hidroksidima ($\text{M}(\text{OH})_2$) da se kompleksiraju (Mohan i Gandhimathi, 2009). Yu et al. (2005) su ispitivali efekte izluživanja teških metala iz solidifikovanih smeša letećeg pepela i cementa, i pokazali da je tačan način izluživanja teških metala iz letećeg pepela komplikovano objasniti jer zavisi od mnogih faktora, kao što su izvor uglja, uslovi njegovog sagorevanja i metod zahvatanja letećeg pepela. Sagorevanje uglja proizvodi leteći pepeo bogat kalcijumom što čini leteći pepeo još pogodnijim za adsorpciju metala jer kao takav ima cementne karakteristike (Dermatas i Meng, 2003). Dermatas i Meng (2003) su takođe pokazali da je leteći pepeo superiorni imobilizacioni agens za hrom (u poređenju sa krečom, cementom i kaolinom), i takođe, da se dodatkom letećeg pepela povećava pH opseg imobilizacije hroma i olova što je i dokazano u ovom radu budući da je izluživanje ovih metala najmanje u slučaju primene letećeg pepela.

Ukoliko kao kriterijum efikasnosti posmatramo procenat izluženog As, Cd, Cr, Cu i Ni onda je tretman sa krečom veoma efikasan jer procenat izluženih metala nije prelazio 1,5 %. Zn se izlužio u nešto većoj meri u rastvoru sirćetne kiseline ali ni ova količina nije prelazila 4,8%. Pb se značajno izlužilo samo u rastvoru dejonizovane vode, u odnosu na upotrebu cementa a naročito letećeg pepela, a uzrok tome može biti visok alkalitet izluževine pri tretmanu ovih smeša, pri čemu Pb formira rastvorne hidroksi-anjon komplekse i podleže izluživanju (Brewster and Passmore, 1994; Jing et al., 2004; Quina et al., 2009).

Sa porastom udela kreča smanjivao se i procenat izluženih metala. Prethodna ispitivanja su ukazala da je kalcijum najznačajniji u redukciji koncentracije izluženih metala otpada tretiranog cementom i pozolanskim materijalima upravo zbog nastanka CaHMO_3 (Dutré i Vandecasteele, 1995), odnosno u verovatnom građenju Ca-metal precipitata. Ovi pozolanski proizvodi verovatno doprinose imobilizaciji metala usled sorpcije i/ili hemijske inkluzije (Moon i Dermatas, 2006). Smatra se da je oslobađanje metala iz ovog matriksa pH zavisani proces koji je kontrolisan rastvorljivošću metalnih hidroksida (Malvyia i Chauhandry, 2006). Efikasnost imobilizacije metala u smešama mulja i kreča može se tumačiti alkalnom prirodom S/S agensa i stvaranjem precipitata metala (Jing et al., 2004). S obzirom na alkalnu prirodu S/S matriksa, bakar se nalazi kao hidratizani metal, metal hidroksid i kalcijum-metal jedinjenje. $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ i $\text{Cu}(\text{OH})_2$, mogu reagovati sa kalcijumom pri čemu nastaju kompleksna jedinjenja u S/S matriksu.

Dermatas i Meng (2003) su pokazali dobar stepen imobilizacije olova i hroma u smeši prilikom tretmana sa kalcijum-oksidiom. *Spence i Shi* (2005) pokazali su da kreč stvara alkalnu sredinu u S/S tretmanu zemljišta, pa tako omogućuje nastanak precipitata. Takođe, dolazi i do fizičke adsorpcije, te se jonska izmena dešava vrlo brzo što izaziva gotovo trenutnu izmenu plastičnosti i obradivosti tako tretiranog zemljišta. *Debroy i Dara* (1994) su ispitali imobilizaciju cinka i olova u otpadnim muljevima uz pomoć kreča i fiksacija sa natrijum silikatom je pokazala dobre rezultate u imobilizaciji jona ovih metala.

Srednje vrednosti koeficijena difuzije (\overline{De}) i \overline{LX} vrednosti (definisane jednačinama 21 i 22) izračunate su i prikazane u tabeli 24. i na slici 50. Srednje vrednosti koeficijena difuzije (\overline{De}) su se kretale od:

- $2,87E-8 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $5,44E-13 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ pri tretmanu cementom, $1,83E-9 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $1,40E-13 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ pri tretmanu letećim pepelom, $3,75E-8 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $1,13E-13 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ pri tretmanu krečom - u rastvoru dejonizovane vode,
- $3,97E-8 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $3,03E-11 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ pri tretmanu cementom, $1,30E-8 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $1,63E-9 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ pri tretmanu letećim pepelom, $2,16E-8 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $6,35E-10 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ pri tretmanu krečom - u rastvoru sirćetne kiseline,
- $3,19E-8 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $1,65E-11 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ pri tretmanu cementom, $3,43E-8 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $1,61E-10 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ pri tretmanu letećim pepelom, $3,13E-9 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $1,16E-11 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ pri tretmanu krečom - u rastvoru huminske kiseline.

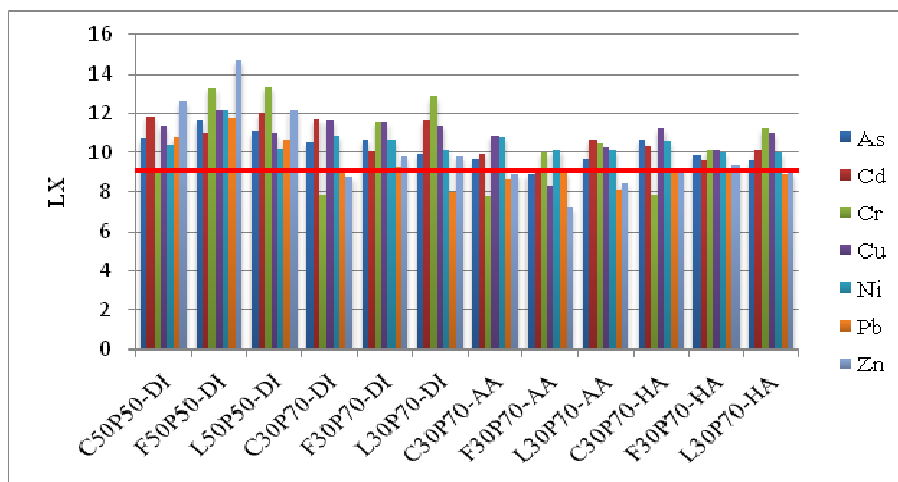
Prema *Nathwaniju i Phillipsu* (1980) kada se uporede primenjeni imobilizacioni agensi u rastvoru dejonizovane vode, pri čemu nema dodatnih uticaja koji potiču od rastvora za izluživanje, leteći pepeo se pokazao kao najefikasniji pri čemu su svi metali skoro potpuno imobilisani u S/S smešama. Ovo je u skladu sa ispitanim strukturnim karakteristikama imobilizacionih agenasa pri čemu leteći pepeo ima veću specifičnu površinu i veći sadržaj mezopora u poređenju sa cementom i krečom, a takođe je jedino kod njega utvrđeno prisustvo mikropora. Svi ovi faktori mogu dovesti do efikasnije inkapsulacije metala i efikasnijeg stvaranja hidracionih produkata.

U rastvoru huminske kiseline metali i arsen su takođe potpuno imobilisani, osim u slučaju hroma u smeši sa cementom. U rastvoru sirćetne kiseline mobilnost metala i arsena raste ali metali i dalje ostaju umereno mobilni. Jedino Zn u smeši sa letećim pepelom pokazuje povećanu mobilnost, najverovatnije jer je u izluževinama nakon tretiranja S/S smeša sa letećim pepelom pH vrednost najniža, što doprinosi mobilnosti ovog metala.

Tabela 24. Srednji difuzijski koeficijenti \overline{De} (cm^2s^{-1}) u S/S smešama sa cementom, letećim pepelom i krečom

		\overline{De} cm^2s^{-1}					
		C50P50	F50P50	L50P50	C30P70	F30P70	L30P70
DI	As	4,29E-11	3,89E-12	2,07E-11	8,54E-11	3,78E-11	2,92E-10
	Cd	4,17E-12	2,87E-11	2,34E-12	5,83E-12	2,34E-10	7,41E-12
	Cr	1,25E-09	1,40E-13	1,13E-13	2,87E-08	6,79E-12	1,24E-12
	Cu	1,26E-11	3,24E-12	2,37E-11	4,73E-12	7,54E-12	1,03E-11
	Ni	1,05E-10	1,91E-12	1,65E-10	3,43E-11	5,55E-11	1,77E-10
	Pb	5,80E-11	8,94E-12	6,85E-11	3,25E-09	1,83E-09	3,75E-08
	Zn	5,44E-13	5,45E-15	1,66E-12	4,06E-09	4,22E-10	3,80E-10
AA pH=3,25	As	-	-	-	5,66E-10	2,50E-09	6,36E-10
	Cd	-	-	-	3,65E-10	1,63E-09	6,35E-11
	Cr	-	-	-	3,97E-08	2,53E-10	9,09E-11
	Cu	-	-	-	3,03E-11	1,30E-08	1,61E-10
	Ni	-	-	-	3,93E-11	1,93E-10	1,72E-10
	Pb	-	-	-	4,99E-09	3,89E-09	2,16E-08
	Zn	-	-	-	3,16E-09	1,61E-07	8,92E-09
HA 20 mg TOC l ⁻¹	As	-	-	-	7,28E-11	2,81E-10	6,67E-10
	Cd	-	-	-	1,62E-10	6,84E-10	2,05E-10
	Cr	-	-	-	3,19E-08	1,61E-10	1,16E-11
	Cu	-	-	-	1,65E-11	1,89E-10	2,61E-11
	Ni	-	-	-	6,08E-11	2,55E-10	2,27E-10
	Pb	-	-	-	2,35E-09	3,43E-09	3,13E-09
	Zn	-	-	-	1,32E-09	1,07E-09	2,54E-09

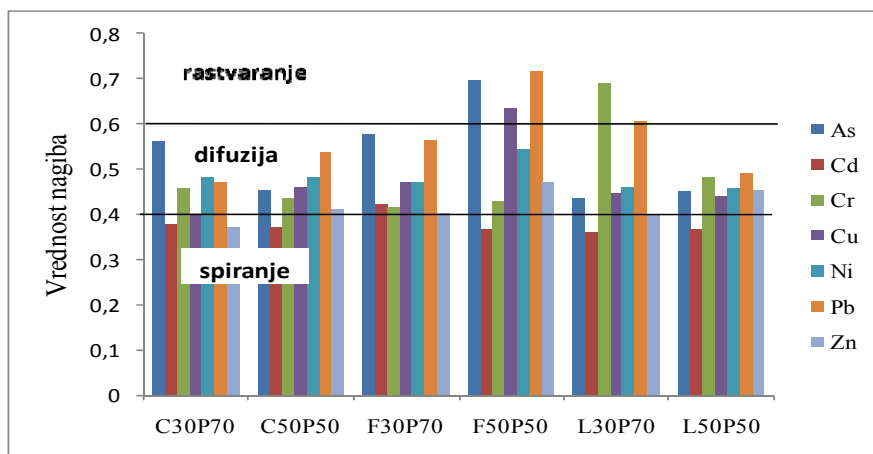
Ukoliko se LX vrednost (*Environment Canada, 1991*) koristi kao kriterijum za upotrebu i odlaganje tretiranog otpada, tretman mulja sa cementom se smatra efikasnim sa aspekta As, Cd, Cu i Ni sa LX vrednostima iznad 9 bez obzira na primenjeni rastvor za izluživanje, Pb i Zn u rastvorima sirćetne i huminske kiseline imaju vrednosti iznad 8 te se smeše pri ovim uslovima mogu bezbedno odlagati. Najmanja efikasnost je postignuta pri imobilizaciji Cr sa LX vrednostima manjim od 8. Pri tretmanu sa letećim pepelom u rastvoru dejonizovane vode i huminske kiseline svi metali imaju vrednosti LX iznad 9, pa se sa ovog aspekta takve smeše mogu „kontrolisano“ upotrebljavati. U rastvoru sirćetne kiseline As i Cr imaju LX vrednosti iznad 8, dok se jedino sa aspekta Zn smeša smatra neadekvatnom. Tretman sa krečom je u rastvoru sa dejonizovanom vodom i huminskom kiselinom veoma efikasan osim u slučaju Pb koji ima LX vrednosti ispod 9. U rastvoru sirćetne kiseline Lx vrednost za Zn je ispod 9, dok je ova vrednost za Pb ispod 8 te se sa ovog aspekta smeša sa krečom smatra neadekvatnom. Povećanje udela odgovarajućeg imobilizacionog agensa za posledicu ima povećanje LX vrednosti.



Slika 50. Srednji indeksi izluživanja (\overline{LX}) u smešama cementa, letećeg pepela i kreča; (—) LX kriterijum za efikasnost tretmana

Vrednosti nagiba krive zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena prikazani su na slici 51.

Može se zaključiti da je dominantan mehanizam izluživanja za većinu metala, difuzija. Cd se pretežno iz ispitivanih smeša izlužio mehanizmom spiranja. As, Cu i Pb su se u smeši sa najvećim udelom letećeg pepela izlužili mehanizmom rastvaranja, dok je kod smeše sa 30% kreča isti mehanizam primećen kod izluživanja Cr.



Slika 51. Mehanizam izluživanja određen na osnovu vrednosti nagiba iz grafika zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena za smeše mulja sa cementom, letećeg pepela i kreča

4.2.4. Procena dostupnosti metala nakon tretmana mulja solidifikacijom i stabilizacijom primenom testova izluživanja sa jednom ekstrakcijom

4.2.4.1. TCLP test

Rezultati TCLP testa primenjenog na S/S smeše mulja i različitih imobilizacionih agenasa prikazani su u tabeli 25.

Tabela 25. Izluživanje metala iz S/S smeša mulja sa imobilizacionim agensima prema TCLP

Uzorak	TCLP						
	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	*10 ⁻² mg/l						
K20L10P70	11,0	2,90	1,50	1097	10,1	6,60	142
K30L10P60	8,40	1,70	1,00	815	4,10	2,30	124
B20L10P70	10,4	1,90	0,600	671	3,60	4,40	225
B30L10P60	5,60	1,40	0,500	616	2,90	3,70	135
G20L10P70	11,5	2,20	1,20	561	4,50	2,80	312
G30L10P60	10,2	1,80	1,00	357	3,90	2,50	139
Z20L10P70	41,0	1,10	0,900	366	1,30	7,30	85,9
Z30L10P60	40,9	1,00	0,600	218	0,800	1,10	69,2
K5F20P75	15,6	3,30	6,80	1672	14,5	3,50	163
K5F30P65	11,8	1,20	5,50	991	9,20	0,200	145
B5F20P75	12,3	1,70	6,90	928	10,1	3,20	127
B5F30P65	1,02	1,60	2,90	798	4,60	0,20	104
G5F20P75	10,4	2,90	6,30	685	11,3	2,80	114
G5F30P65	8,60	2,20	3,60	684	6,20	2,30	112
Z5F20P75	45,1	1,40	3,90	734	8,30	2,50	272
Z5F30P65	40,5	1,30	2,60	595	4,20	1,60	157
F10L10P80	36,5	2,10	2,20	526	11,7	7,80	91,4
F20L10P70	15,8	1,10	1,80	454	7,30	6,20	79,2
C5L10P85	17,1	1,20	6,70	280	11,1	5,40	104
C10L10P80	12,2	1,00	4,30	275	6,80	4,50	75,5
C30P70	46,6	1,86	23,0	21,9	34,9	4,66	104
C50P50	15,3	0,0360	22,1	7,51	9,54	1,99	0,800
F30P70	21,2	2,39	11,6	795	59,2	58,4	163
F50P50	9,62	1,37	4,65	2,47	40,3	37,4	42,6
L30P70	15,0	1,35	0,917	53,4	0,625	1,17	45,1
L50P50	6,35	0,0120	0,755	0,146	32,1	6,82	1,10
Granična vrednost	500	100	500	2500	2000	500	25000

* Granične vrednosti za metale regulisane TCLP procedurom ("Sl. glasnik RS", br. 56/2010)

Ovaj test je posebno dizajniran da oponaša kisele uslove na sanitarnim deponijama, kao i da identifikuje otpade koji imaju potencijal da zagade podzemnu vodu. Izlužene koncentracije metala i arsena iz svih smeša su znatno ispod graničnih vrednosti prema Pravilniku o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada („Sl. glasnik RS“, br. 56/2010). Stoga, može se zaključiti da ovaj materijal ne poseduje toksične karakteristike i smatra se neopasnim i bezbednim za odlaganje.

4.2.4.2. DIN 3841-4 S⁴ test

Rezultati DIN 3841-4 S⁴ testa primenjenog na S/S smeše mulja i različitih imobilizacionih agenasa prikazani su u tabeli 26.

Većina izluženih koncentracija DIN 3841-4 S⁴ testom je niža od onih dobijenih TCLP testom, pošto ovaj test koristi destilovanu vodu kao sredstvo za izluživanje. Ovi rezultati interpretirani su korišćenjem nacionalne regulative za testiranje i klasifikaciju otpada na inertan, neopasan i opasan („Sl. glasnik RS“, br. 56/2010), kao i na osnovu vrednosti koje za otpad propisuje Evropska Unija (2003/33/EC).

As je pokazao veće potencijal ka izluživanju u poređenju sa ostalim metalima. Većina S/S smeša se može klasifikovati kao neopasan otpad. Smeše mulja sa 30% kaolina i 10% kreča (K30L10P60), 30% autohtone gline i 10% kreča (G30L10P60), 5% kaolina i 30% letećeg pepela (K5F30P65), 10% cementa i 10% kreča (C10L10P80) i 50% kreča (L50P50) smatraju inertnim otpadom, takođe ove smeše se na osnovu LAGA kriterijuma koje propisuje nemačka Državna radna grupa za otpad (LAGA, 1986) zadovoljavaju propisanu vrednost i mogu se koristiti.

Cd je pokazao sličan trend i većina smeša se i sa aspekta ovog metala smatra neopasnim otpadom. Smeše mulja sa 30% autohtone gline i 10% kreča (G30L10P60), 10% cementa i 10% kreča (C10L10P80), 30 i 50% cementa (C30P70, C50P50) i smeše sa po 50% letećeg pepela i kreča (F50P50, L50P50) spadaju u inertan otpad, takođe ove smeše kao i smeše sa 30% zeolita i 10% kreča (Z30L10P60), 5% autohtone gline i 30% letećeg pepela (G5F30P65) i 5% zeolita i 30% letećeg pepela (Z5F30P65) zadovoljavaju LAGA kriterijume.

Većina S/S smeša sa aspekta hroma spada u inertan otpad, samo smeše sa 20 i 30% kaolina i 10% kreča (K20L10P70 i K30L10P60) i smeše sa po 30 i 50% cementa (C30P70, C50P50) mogu biti klasifikovane kao neopasan otpad. Takođe LAGA kriterijume nisu zadovoljile smeše sa sa po 30 i 50% cementa (C30P70, C50P50) i smeše sa 20% kaolina i 10% kreča (K20L10P70)

Cu, Ni i Zn su ispoljili veoma malu tendenciju ka izluživanju i sve smeše sa aspekta ova tri metala se mogu smatrati inertnim otpadom. Takođe, sve smeše zadovoljavaju LAGA kriterijume i mogu se dalje upotrebljavati.

Pb se takođe nije izlužilo u značajnijoj meri, gotovo sve smeše spadaju u inertan otpad, samo smeše 5% cementa i 10% kreča (C5L10P85) smeša sa 50% cementa (C50P50) i smeše sa sa po 30 i 50% kreča (L30P70, L50P50) spadaju u neopasan otpad. LAGA kriterijume nisu zadovoljile smeše sa po 50% cementa i 50% kreča (C50P50 i L50P50).

Tabela 26. Izluživanje metala iz S/S smeša mulja sa imobilizacionim agensima prema DIN 3841-4 S⁴ testu

Uzorak	DIN 3841-4 S ⁴						
	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	*10 ⁻² mg/kg						
K20L10P70	71,5	14,5	102	32,2	6,90	7,60	148
K30L10P60	49,1	11,3	90,1	32,1	2,80	5,60	92,8
B20L10P70	110	14,1	28,8	190	6,10	26,6	78,9
B30L10P60	109	10,5	18,7	8,60	1,50	11,2	59,9
G20L10P70	111	6,20	11,7	65,2	17,3	1,00	97,0
G30L10P60	40,8	2,30	8,50	44,0	2,70	6,60	75,5
Z20L10P70	2070	14,4	19,9	31,3	18,9	37,2	68,4
Z30L10P60	1250	4,90	15,4	20,9	15,9	10,5	43,9
K5F20P75	75,1	17,7	5,40	26,3	7,7	73,7	71,8
K5F30P65	40,3	10,9	1,90	8,60	1,60	8,80	70,9
B5F20P75	96,2	5,50	1,50	7,40	3,40	12,2	66,1
B5F30P65	60,3	5,30	0,300	7,10	0,500	5,80	59,0
G5F20P75	124	9,00	1,40	7,80	12,2	27,7	81,1
G5F30P65	123	4,50	1,10	4,10	1,30	20,6	77,8
Z5F20P75	183	8,60	1,50	4,90	12,5	37,7	62,6
Z5F30P65	55,2	4,60	1,30	4,30	9,70	34,9	37,0
F10L10P80	134	9,60	1,60	5,50	13,8	13,7	57,5
F20L10P70	66,6	9,40	1,50	4,80	10,1	8,60	51,0
C5L10P85	87,5	5,40	1,50	14,2	6,10	52,3	62,6
C10L10P80	29,8	3,40	1,30	12,9	2,6	4,90	38,6
C30P70	76,1	2,46	589	46,7	12,6	9,84	28,4
C50P50	12,3	0,12	164	9,91	3,52	249	8,20
F30P70	385	9,15	2,82	2,10	6,21	52,5	74,8
F50P50	91,4	0,11	2,53	1,23	3,02	1,25	8,50
L30P70	85,7	16,4	7,58	51,6	4,62	75,4	516
L50P50	27,5	0,140	1,86	41,3	1,08	556	9,18
A*	50	4	50	200	40	50	400
B*	200-2500	100-500	1000-7000	5000-10000	1000-4000	1000-5000	5000-20000
LAGA Z2*	50	5	100	200	100	100	400

A*- maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao inertnog L/S=10 (L/kg);

B*- maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao neopasnog L/S=10(L/kg), ("Sl. glasnik RS", br. 56/2010) ; *Z2 gornja preporučljiva vrednost korišćenja (LAGA, 1996; 2003/33/EC)

4.2.4.3. WET test

Rezultati WET testa primenjenog na S/S smeše mulja i različitih imobilizacionih agenasa prikazani su u tabeli 27.

Tabela 27. Izluživanje metala iz S/S smeša mulja sa imobilizacionim agensima prema WET testu

Uzorak	WET						
	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	*10 ⁻² mg/l						
K20L10P70	705	5,70	40,2	5685	25,3	46,4	264
K30L10P60	417	5,50	25,3	5617	23,9	40,3	221
B20L10P70	500	6,60	20,7	4601	25,4	7,50	198
B30L10P60	459	2,80	16,3	4297	23,2	1,00	181
G20L10P70	581	6,80	23,3	4148	23,3	14,5	243
G30L10P60	418	5,90	18,1	3707	17,8	7,70	193
Z20L10P70	460	3,70	10,5	3085	15,4	8,20	148
Z30L10P60	356	3,40	9,30	2431	10,9	6,10	86,4
K5F20P75	1027	9,30	74,5	5677	68,7	8,90	452
K5F30P65	900	8,70	58,7	4073	66,9	3,50	379
B5F20P75	882	8,20	72,1	4210	62,3	5,80	382
B5F30P65	637	8,10	45,1	2897	53,8	4,80	238
G5F20P75	977	9,00	65,1	3408	61,7	12,5	449
G5F30P65	721	8,60	49,7	3211	53,1	11,2	376
Z5F20P75	621	6,90	52,9	2744	46,7	5,50	303
Z5F30P65	467	6,40	41,1	2384	41,3	0,300	289
F10L10P80	937	7,40	36,4	3637	45,0	40,9	275
F20L10P70	868	7,10	31,8	1206	37,1	17,4	1545
C5L10P85	909	5,90	78,9	3412	50,2	23,7	176
C10L10P80	475	5,40	29,9	1666	32,1	15,6	98,5
C30P70	310	1,71	166	1597	85,8	528	73,2
C50P50	73,0	0,113	103	765	72,8	5,83	8,20
F30P70	1066	7,92	78,1	2739	120	31,5	322
F50P50	58,7	1,69	68,4	902	63,9	9,11	284
L30P70	809	6,31	22,1	1982	52,4	10,5	109
L50P50	2,62	0,015	11,3	754	10,9	2553	25,8
Granična vrednost*	500	100	500	2500	2000	500	25000

* Granične vrednosti za metale regulisane CCR regulativom (1998)

Izlužene koncentracije metala prema WET testu su generalno pokazale da postoji problem sa izluživanjem arsena i bakra u gotovo svim S/S smešama, naročito ukoliko je prisutan manji udeo odgovarajućeg imobilizacionog agensa. Izlužene koncentracije metala su više od onih dobijenih TCLP testom (Townsend et al., 2005, 2004).

Naime, WET se sprovodi pri L/S odnosu od 1:10 dok je kod TCLP testa taj odnos duplo veći. Takođe, citratni jon, kao multidentatni ligand, korišćen kod WET testa ima svojstvo da gradi stabilne helate sa metalima što za posledicu ima povećano izluživanje metala (Stumm i Morgan, 1996).

Cd, Cr, Ni, Pb i Zn nisu pokazali veću tendenciju ka izluživanju te se sa aspekta ovih metala smeše smatraju adekvatnim. Jedino se olovo u smeši sa 50% kreča (L50P50) izlužilo iznad dozvoljene granice.

As se uglavnom izlužio iz S/S smeša koje sadrže cement i kreč u manjem procentu, kao i smešu letećeg pepela sa glinama i zeolitom kao imobilizacionim agensima što je u skladu sa sličnim istraživanjima *Dalmacija et al.*, (2011).

Cu se takođe u većini smeša izlužio iznad dozvoljene granice, ali sa povećanjem sadržaja letećeg pepela, cementa i kreča došlo je do redukcije izluživanja.

4.2.4.4. SPLP test

Rezultati SPLP testa primenjenog na S/S smeše mulja i različitih imobilizacionih agenasa prikazani su u tabeli 28.

SPLP test, koji reprodukuje uslove kiselih kiša i služi za procenu mobilnosti metala kada je otpad odložen na neadekvatan način, pokazale su kod većine S/S smeša povećano izluživanje kadmijama, hroma, olova i arsena. Sa povećanjem masenog udela imobilizacionih agenasa u smešama smanjuje se izluživanje toksičnih metala i arsena. Generalno izlužene koncentracije svih metala prema SPLP testu bile su niže od onih dobijenih TCLP testom. Ova razlika u izluživanju može biti posledica različite moći kompleksacije korišćenih kiselina. TCLP test koristi sirćetnu kiselinu koja jače vezuje metale uzrokujući njihovo pojačano izluživanje (*Townsend et al.*, 2004).

SPLP je takođe često korišćen test za procenu rizika zagađenog zemljišta i otpada na površinske i podzemne vode, kao i za procese procene rizika pri korisnoj upotrebi čvrstih otpada. U ovom radu izlužene koncentracije metala poređene su sa graničnim vrednostima emisije otpadnih voda od odlaganja otpada na površini propisanih Uredbom o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje (*“Sl. Glasnik RS”, br. 67/2011 i 48/2012*). Prikazane granične vrednosti odnose se na otpadne vode čije zagađenje prvenstveno potiče od odlaganja otpada na površini.

Tabela 28. Izluživanje metala iz S/S smeša mulja sa imobilizacionim agensima prema SPLP testu

Uzorak	SPLP						
	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	*10 ⁻² mg/l						
K20L10P70	9,10	1,80	2,60	3,50	1,50	3,50	99,7
K30L10P60	3,30	1,00	1,00	3,20	1,30	0,600	66,9
B20L10P70	5,60	1,20	1,90	1,90	1,40	1,30	255
B30L10P60	5,30	1,10	1,40	1,70	1,30	0,500	121
G20L10P70	7,70	1,20	2,50	8,50	1,00	1,20	190
G30L10P60	6,30	1,00	1,30	4,90	0,80	1,00	72,0
Z20L10P70	143	7,40	1,90	3,40	1,70	2,90	201
Z30L10P60	103	5,10	1,60	2,80	1,40	1,90	40,6
K5F20P75	9,10	2,10	0,500	3,20	1,10	2,70	42,2
K5F30P65	5,50	0,500	0,100	1,80	0,400	2,00	25,7
B5F20P75	3,70	2,00	0,400	15,5	1,10	2,50	75,5
B5F30P65	1,80	0,900	0,100	2,50	0,900	1,30	56,1
G5F20P75	11,9	1,50	2,50	2,80	1,90	6,80	314
G5F30P65	7,80	1,40	0,100	2,70	0,200	1,20	116
Z5F20P75	17,5	2,30	0,400	4,40	0,800	1,40	239
Z5F30P65	5,70	1,60	0,100	3,70	0,500	1,20	123
F10L10P80	7,70	2,70	1,10	1,10	0,600	17,1	28,1
F20L10P70	6,90	1,10	1,00	0,800	0,200	1,90	11,8
C5L10P85	5,60	0,700	8,80	2,70	0,500	4,10	49,5
C10L10P80	4,20	0,300	7,90	1,70	0,100	1,30	13,4
C30P70	5,92	1,29	26,2	2,95	2,48	3,27	175
C50P50	0,25	0,014	8,13	2,82	0,319	15,7	0,98
F30P70	7,24	1,39	0,113	2,30	1,19	0,761	129
F50P50	32,6	0,111	0,042	0,338	0,533	0,285	1,10
L30P70	6,14	0,542	0,547	6,56	0,339	5,97	2,99
L50P50	5,15	0,014	0,512	1,55	0,0494	69,3	1,00
Granična vrednost*	10	10	50	50	100	50	200

* Granične vrednosti emisije otpadnih voda od odlaganja otpada na površini ("Sl. Glasnik RS", br. 67/2011 i 48/2012)

Sa aspekta Cd, Cr, Cu i Ni sve smeše su zadovoljile propisanu graničnu vrednost emisije od odlaganja otpada na površini. Sa aspekta cinka koncentracije nakon tretmana smeše sa 20% bentonita i 10% kreča B20L10P70, i smeša sa 5% autohtone gline i 20% letećeg pepela (G5F20P75) nisu zadovoljile ovu vrednost. Olovo se izlužilo u značajnijoj meri samo u smeši sa 50% kreča (L50P50).

Arsen je primenom SPLP testa pokazao najveće izluživanje u odnosu na propisanu graničnu vrednost od 0,1 mg/l. Obe smeše sa zeolitom i krečom (Z20L10P70 i Z30L10P60) kao imobilizacionim agensima pokazale su izluživanje iznad propisanih vrednosti. Isti efekat uočen je i kod smeša sa: 5% autohtone gline i 20% letećeg pepela (G5F20P75), smeše sa 5% zeolita i 20% letećeg pepela (Z5F20P75) kao i smeše sa 50% letećeg pepela (F50P50).

Generalno primenom ANS 16.1 testa dolazi se do zaključka da su sve smeše uspešno solidifikovan i stabilizovan otpad, gde izluživanje gotovo svih metala nije prelazilo okvirnu vrednost od 10 %. Jedino se cink izluživao u značajnijoj meri, nezavisno od primenjenog imobilizacionog agensa, i to samo onda kada je kao sredstvo za izluživanje primenjen rastvor sirćetne kiseline. Ovo se može objasniti velikom mobilnošću ovog metala u kiseloj sredini. Izluživanje cinka u slučaju korišćenja ostalih sredstava za izluživanje je neznatno. Takođe, ovaj test je pokazao da je za gotovo sve metale dominantan mehanizam izluživanja difuzija, dok se kadmijum i arsen prevashodno izlužuju mehanizmom spiranja.

U pogledu testova sa jednom ekstrakcijom arsen, kadmijum i bakar su ispoljili nešto veće izluživanje u pojedinim testovima, dok su se ostali metali mahom izlužili ispod propisanih granica.

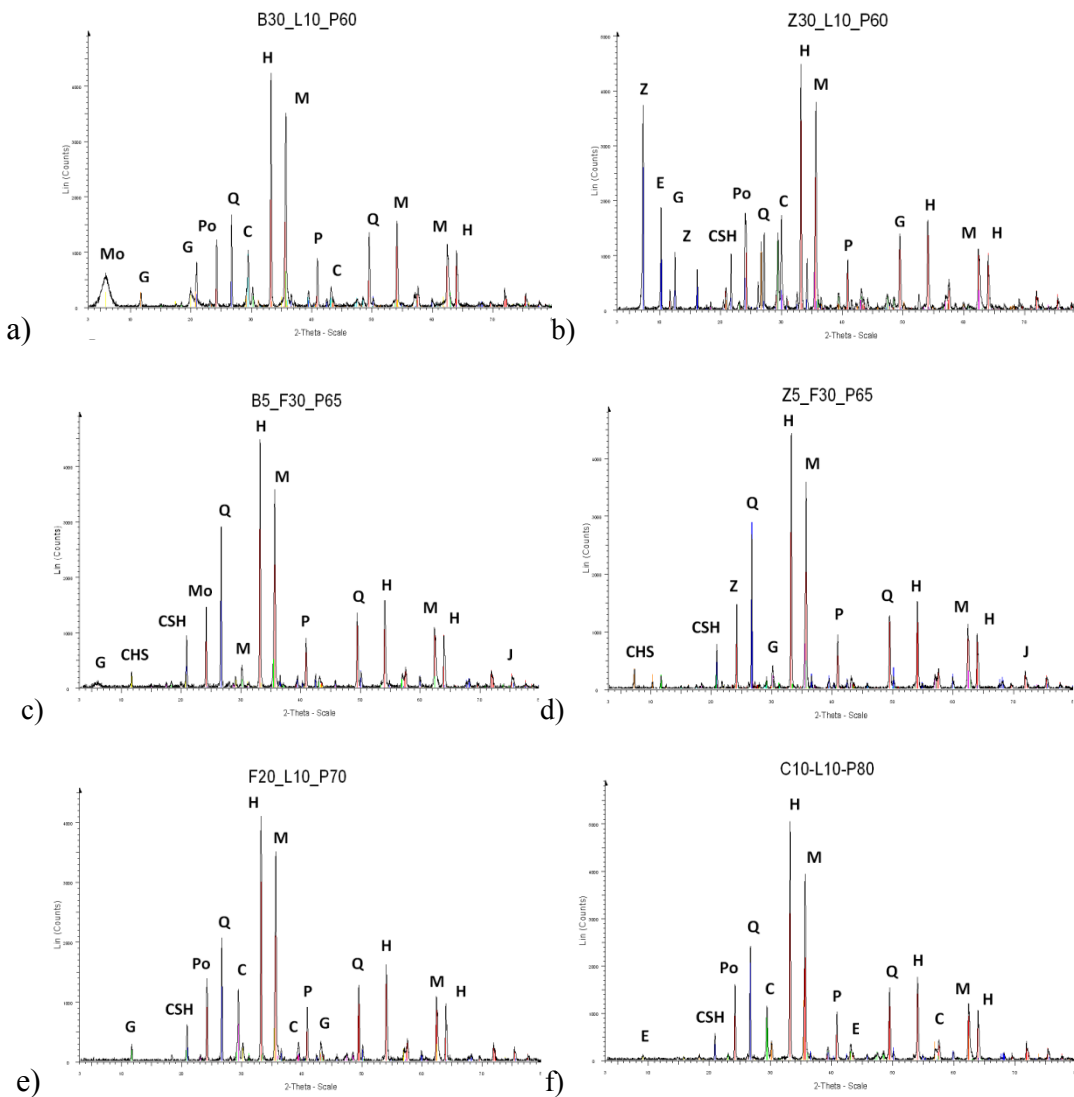
Sa aspekta korišćenih materijala, prevashodno kreča, cementa i letećeg pepela, dolazi se do zaključka da je kombinacija dva materijala efikasnija pri imobilizaciji metala u odnosu na pojedinačno korišćenje istih. Povećanje udela imobilizacionih agenasa, takođe ima pozitivan efekat na efikasnost imobilizacije metala. Poređenje primenjenih glina ukazalo je da je bentonit najefikasniji, što se objašnjava njegovim strukturnim i fizičkim karakteristikama. Autohtona glina se takođe pokazala kao veoma efikasno vezivo, sa efikasnošću imobilizacije metala tek nešto nižom od bentonita. Ovo je bitna činjenica ukoliko se tretman posmatra sa ekonomskog aspekta tj. ukazuje na to da se on može efikasno izvršiti uz upotrebu nekomercijalne gline.

Sumom rezultata svih testova, može se zaključiti da su optimalne one smeše koje kao jedan od imobilizacionih agenasa sadrže leteći pepeo, naročito su to smeše letećeg pepela i kreča kao i letećeg pepela i cementa. Ovo je od posebne važnosti jer leteći pepeo takođe predstavlja industrijski otpad i neophodno je upravljanje i njegovim odlaganjem.

4.2.5. Mikro-strukturalna analiza odabranih S/S smeša

XRD analiza

Za X-ray difrakcionu analizu odabrane su S/S smeše sa najvišim sadržajem odgovarajućih primenjenih imobilizacionih agenasa u smeši (prisutne su sve vrste korišćenih agenasa). Različiti imobilizacioni agensi pokazuju formacije različitih hemijskih vrsta nakon 28-dnevnog perioda u S/S smešama (slika 52).



Slika 52. Difrakcija X zracima (XRD) primenjena na semšama mulja i a) 30% bentonita i 10% kreča, b) 30% zeolita i 10% kreča, c) 5% bentonita i 30% letećeg pepela d) 5% zeolita i 30% letećeg pepela e) 20% letećeg pepela i 10% kreča i f) 10% cementa i 10% kreča; gde su identifikovani sledeći proizvodi: H-Hematit, M-Magnetit, P-pirit, Q-kvarc, C-kalcit, Po-Portlandit, G-gips, E-tringit, CSH-kalcijum silikat hidrat, CHS-kalcijum hidroksid silikat, J-jarosit, Mo-montmorilonit i Z-zeolit

Ova analiza je ukazala na formiranje pozolanskih produkata nakon perioda od 28 dana (slika 36). Kalcijum silikat hidrat (CSH) i kalcijum hidroksid silikat (CHS) su identifikovani u uzorcima koji sadrže leteći pepeo i cement. Portlandit je identifikovana u uzorcima koji sadrže kreč, što ukazuje da se pozolanske reakcije još uvek odvijaju i nakon perioda od 28 dana u pravcu stvaranja pozolanskih proizvoda, što će za rezultat imati još bolju imobilizaciji metala i strukturalni integritet solidifikata. U uzorcima koji sadrže smešu zeolita i cementa sa krečom identifikovan je kalcijum aluminijum sulfat hidroksid hidrat (CAH) odnosno etringit. Hematit, magnetit, pirit i kvarc, koji su identifikovani u svim S/S smešama, potiču iz mulja odnosno iz iskorišćene piritne izgoretine.

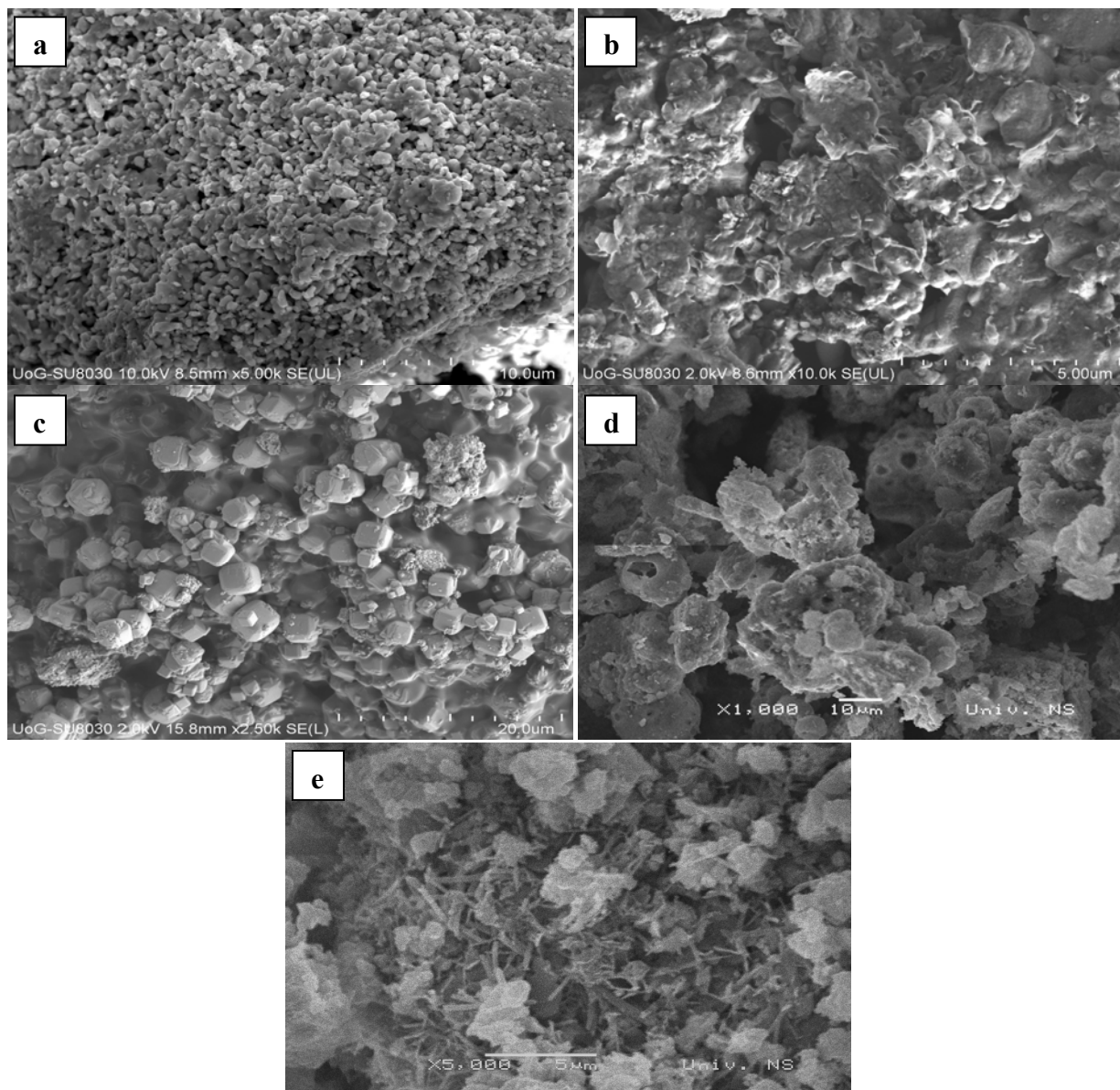
Uopšteno, formiranje pozolaničkih komponenti, kao i prisustvo kalcita, gipsa i portlandita, dalje potvrđuju da ovi matriksi imaju dobar potencijal u upotrebi kao konstrukcioni materijali (*Erdem and Özverdi, 2011 and Patel and Pandey, 2012*).

SEM analiza

Morfologija sirovog uzorka mulja i odabranih S/S smeša mulja sa različitim imobilizacionim agensima nakon 28 dana starenja, ispitana je sa skenirajućim elektronskim mikroskopom. Rezultati su prikazani na slici 53. Svi S/S matriksi predstavljaju sisteme pogodne za “zarobljavanje” metala. SEM rezultati prikazanih S/S smeša ukazuju na gustu mikrostrukturu sa hidratacionim produktima, kalcijum silikat hidratom (C-S-H), kalcijum aluminat hidratom (C-A-H), flokule nalik gelu, i kalcijum hidroksidom (kristali vlaknastog oblika) u odnosu na sirov uzorak mulja. C-S-H poseduje sorpcioni potencijal prema metalima zbog svoje veoma velike specifične površine koja sa svojim nepravilnim vodoničnim vezama može olakšati i sorpciju vode i drugin “stranih” jona, kao što su metalni joni (*Xiaolu et al., 2010*). Igličasti etringit je uglavnom prisutan u S/S uzorcima sa krečom (slika 53-e) (*Dermatas i Meng, 2003; Leist et al., 2003*). Formiranje kristala etringita može doprineti oticanju i destrukciji S/S matriksa i povećanju poroznosti sistema, što vremenom može dovesti do izluživanja metala (*Kundu and Gupta, 2008*).

Takođe, bentonit je mineralna glina sa značajnim izomornim supstitucijama. Kao i kod kaolinita, i sa bentonitom dolazi do stvaranja pločastih struktura (slika 53-b). U strukturi bentonita, Al i Si su izloženi kristalnim ivicama i delimično hidrolizovani do silanol (SiOH) i aluminol (AlOH) grupa. Ovako nezasićene ivice su mnogo osetljivije od zasićenih baznih lokacija (*Hennig et al., 2002*). Adsorpcija se može javiti na ivicama. To dovodi do unutrašnje-sfere metalnih kompleksa i na planarnim (unutrašnjim) lokacijama na mineralima gline, što uzrokuje stvaranje spoljašnje sfere metalnih kompleksa (*Elzinga i Sparks, 1999*).

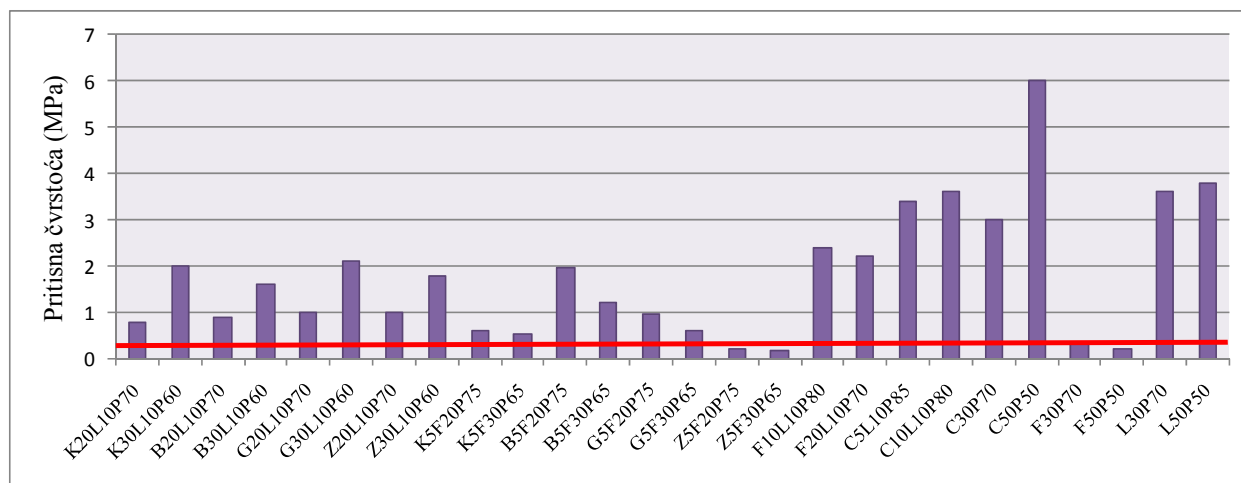
Dodatak zeolita uzrokuje povećanu hidrataciju i favorizuje odigravanje pozolanskih reakcija i samim tim smanjuje veličinu pora, uzrokujući stvaranje “gustih” struktura (*Napia et al., 2012*).



Slika 53. Morfologija sirovog uzorka mulja i odabranih S/S smeša dobijena SEM analizom: a) sirov uzorak mulja, b) 30% bentonita i 10% kreča, c) 30% zeolita i 10% kreča, d) 30% letećeg pepela i d) 30% kreča

4.2.6 Analiza pritisne čvrstoće S/S smeša mulja sa imobilizacionim agensima

Rezultati merenja pritisne čvrstoće ispitivanih S/S smeša prikazani su na slici 54. Prema EPA (EPA SW872, 1982), S/S materijali sa čvrstoćom većom od 0,35 MPa smatraju se da imaju zadovoljavajuću pritisnu čvrstoću. Ova minimalna vrednost je predložena kako bi se stvorila stabilna osnova za odlaganje ovakvih materijala na deponije. U Velikoj Britaniji prihvatljiva čvrstoća nakon 28 dana je 0,7 MPa, ali je i vrednost od 0,35 prihvatljiva zavisno od ispitivanog uzorka (Hills et al., 1997).



Slika 54. Pritisna čvrstoća (MPa) ispitivanih S/S smeša nakon 28 dana

Studije su pokazale da su se vrednosti pritisne čvrstoće za 69 uzoraka stabilizovanog i solidifikovanog otpada kretale u opsegu od 0,06 do 19,9 Mpa (Malviya i Chaudhary, 2006). Pritisna čvrstoća zavisi od kvaliteta porne strukture i cementnih materijala. Ovo prvenstveno zavisi od vrste i kvantiteta konstituenata koji čine poru strukturu (hidratacioni proizvodi) i pozolaničkih reakcija koje se odvijaju u S/S smešama (Zivica, 1997). Ukoliko je prisutan veći sadržaja otpada, C-S-H produkti su mahom denaturisani. U ovim situacijama etringit je od velike važnosti, jer on daje čvrstinu u početnoj fazi S/S tretmana. Ovome u prilog ide i formiranje gipsa, koje je dokazano u ispitivanim S/S smešama, jer on predstavlja jedan od glavnih vezivnih agenasa (Taylor, 1990).

Dodatak imobilizacionih agenasa (glina, zeolita, kreča i cementa) doprinosi povećanju pritisne čvrstoće S/S smeša (Katsioti et al., 2008). Najveću čvrstinu pokazuju smeše koje sadrže cement kao imobilizacioni agens, što je u skladu sa literaturnim podacima (Erdem i Ozverdi, 2011; Malviya i Chaudhary, 2006; Zain et al., 2004). Generalno, povećanje udela letećeg pepela u S/S smešama se pokazalo kao negativno sa aspekta pristine čvrstoće, tako da smeše letećeg pepela i kombinacije letećeg pepela i zeolita ne zadovoljavaju propisani standard od 0,35 MPa. Smeše glina i letećeg pepela se ipak mogu koristiti kao osnove za puteve i nasipni materijali.

5. ZAKLJUČAK

U radu je ispitana mogućnosti korišćenja piritne izgoretine u tretmanu otpadnih voda tekstilne industrije kao i dalji tretman mulja nastalog nakon ovog procesa. U radu je korišćena piritna izgoretina zaostala nakon proizvodnje sumporne kiseline u "Industriji hemijskih proizvoda IHP-Prahovo" iz Prahova. Preliminarnom analizom utvrđeno je da ona sadrži 74,6% hematita i 4,69 % magnetita što je bila osnova za njenu upotrebu kao izvora gvožđa u Fenton procesu.

Istraživanja su urađena u dve faze. Prva faza uključila je optimizaciju operativnih uslova Fenton tretmana uz primenu piritne izgoretine pri kojima se postiže najviši stepen obezbojavanja i mineralizacije ispitivanih efluenata. Takođe urađena je karakterizacija nastalih efluenata u pogledu stepena mineralizacije, uzluživanja metala, identifikacije nastalih produkata kao i respirometrijska merenja. Upotreba piritne izgoretine u ovom procesu ispitana je na tri različita efluenta: sintetičkom rastvoru reaktivne boje Reactive Blue 4, koja spada u grupu antrahinonskih boja; sintetičkom rastvoru reaktivne boje Reactive Red 120, koja spada u grupu azo boja, kao i na realnom efluentu koji potiče iz bojarnice fabrike tepiha "Sintelon" koji sadrži smešu šest komercijalnih boja iz klase antrahinonskih, azo i azometinskih boja.

Ispitivanjem je utvrđeno da su optimalne koncentracije piritne izgoretine i vodonik- peroksida: 2 g/l i 5 mM za rastvor boje Reactive Blue 4; 4 g/l i 10 mM za rastvor boje Reactive Red 120; za realan efluent 40 g/l i 50 mM pri čemu je postignuta efikasnost obezbojavanja od 97,9; 92,3 i 74,5 %. U sva tri ispitivana efluenta maksimalno obezbojavanje postignuto je pri vrednosti pH 3, slično kao pri konvencionalnim Fenton procesima. Kiselost same izgoretine doprinela je smanjenju pH vrednosti rastvora boja, što je smanjilo potrošnju kiseline koju treba upotrebiti u tu svrhu, što predstavlja dodatnu prednost pri korišćenju piritne izgoretine u ovom tipu procesa. Ispitivanje kinetike reakcije pokazalo je da Fenton proces uz upotrebu piritne izgoretine, zahteva duže reakciono vreme, u odnosu na klasične Fenton procese, kako bi se postiglo efikasno obezbojavanje ispitivanih efluenata. Istovremeno tokom procesa dokazano je odsustvo potrebe za konstantnim mešanjem reakcionih smeša, što ekonomski dodatno opravdava upotrebljeni proces.

Pri optimalnim uslovima tretmana došlo je do značajnog stepena mineralizacije ispitivanih efluenata, koja je praćena određivanjem ukupnog organskog ugljenika (TOC) i hemijske potrošnje kiseonika (HPK). Stepem smanjenja TOC i HPK kretao se u nizu RB₄> RR120> REALAN EFLUENT kao posledica razlike u molekulskim težinama, složenosti struktura molekula i primenjenim koncentracijama. Procenat uklanjanja TOC za efluente Reactive Blue 4, Reactive Red 120 i realan efluent iznosio je 64,5; 62,1; 29,6 respektivno, dok je procenat uklanjanja HPK iznosio, takođe respektivno, 86,3; 84,7 i 47,9.

Kvalitativna gasno-hromatografska/maseno spektrometrijska analiza korišćena za identifikaciju prirode produkata degradacije tretiranih efluenata, ukazala je da se dekompozicija molekula boja odvijala u pravcu stvaranja prostijih aromatičnih i alifatičnih intermedijera, kao i produkata nastalih "otvaranjem" aromatičnih prstenova vodeći ka oksidaciji do krajnjih produkata CO₂, H₂O i neorganskih soli.

Kako je u radu korišćena netretirana piritna izgoretina sa visokim sadržajem metala izvršeno ispitivanje njihovog izluživanja u rastvor nakon primenjenog procesa. Zaključeno je, nakon merenja sadržaja metala u reakcionim rastvorima, da je neophodan dodatni korak u tretmanu ispitivanih efluenata kako bi se uklonili rezidualno izluženi metali. Ovo je izvršeno uz

upotrebu kreča pri čemu je došlo do taloženja metala, a efluent je sa ovog aspekta zadovoljio propisane standarde.

Respirometrijska merenja izvršena su radi ispitivanja i poređenja biodegradabilnosti i toksičnosti ispitivanih efluenata pre i nakon primenjenog Fenton procesa. Kod sva tri ispitivana efluenta doslo do povećanja potrošnje kiseonika nakon primenjenog Fenton procesa, što je ukazalo na veću biodegradabilnost komponenti u tretiranim efluenatima kao i na odsustvo toksičnog efekta nastalih oksidacionih intermedijera na mikroorganizme koji vrše biodegradaciju. Stoga, tretman obojenih efluenata Fenton procesom se može smatrati efektivnom metodom predtretmana za nebiodegradabilne otpadne vode, čineći ih pogodnijim za konvencionalni biološki tretman.

Nakon upotrebe piritne izgoretine u Fenton tretmanima, iskorišćena piritna izgoretina je u najvećem procentu činila mulj koji zaostaje nakon tretmana. Kako se piritna ruda još u procesu proizvodnje sumporne kiseline koristi neprečišćena, zaostaje mulj koji je potencijalno toksičan i ne može se direktno odlagati bez prethodnog tretmana. Stoga, druga faza uključivala je karakterizaciju nastalog mulja nakon tretmana obojenih efluenata i njegov tretman solidifikacijom i stabilizacijom.

Rezultati karakterizacije sirovog uzorka (pseudo-ukupan sadržaj i testovi izluživanja) mulja sakupljenog nakon Fenton procesa ukazali su da mulj ima karakter opasnog otpada. Pseudo-ukupna koncentracija metala i arsena u početnom uzorku mulja smanjivala se sledećim redom $Fe > Zn > Cu > Pb > As > Ni > Cr > Cd$, što nije nužno značilo da je takav redosled i sa aspekta njihove mobilnosti.

Sekvencionalnom ekstrakcionom procedurom sirovog uzorka mulja uočeno je sledeće smanjenje mobilnosti metala: $Cr > Pb > Ni > Cu > Zn > As > Cd > Fe$, gde svi metali osim gvožđa i kadmijuma pokazuju visok rizik po životnu sredinu, dok gvožđe i kadmijum zajedno sa arsenom pokazuju umeren rizik po životnu sredinu sa aspekta njihovog sadržaja u rastvornoj i izmenjivoj frakciji. U svim ispitivanim S/S smešama došlo je do smanjenja sadržaja metala u rastvornoj i izmenjivoj fazi u poređenju sa sirovim uzorkom mulja, čineći da metali i arsen pokazuju umeren ili nizak rizik po životnu sredinu. Poređenjem pojedinačne mobilnosti metala i arsena u tretiranom mulju ne zapaža se karakteristično ili uniformno ponašanje.

Rezultati S/S tretmana mulja sa **glinama i krečom** ukazuju da sa porastom udela glina u smeši mobilnost metala opada. Najmanje izluživanje je postignuto u rastvoru dejonizovane vode, a slični rezultati postignuti su i pri rastvoru huminske kiseline. Nešto veće izluživanje primećeno je pri korišćenju rastvora sirćetne kiseline. Metali i arsen su u ovim smešama ili praktično imobilisani ili umereno mobilni. Posmatrajući LX vrednosti većina smeša se može smatrati pogodnom za "kontrolisanu upotrebu", naročito ukoliko je kao sredstvo za izluživanje korišćena dejonizovana voda ili huminska kiselina. Utvrđeno je da je dominantan mehanizam izluživanja metala i arsena iz S/S smeša sa glinama i krečom, difuzija. Ukoliko se uporede izlužene frakcije metala iz S/S smeša sa aspekta različitih vrsta glina koje su upotrebljene, dolazi se do zaključka da efikasnost glina opada u sledećem nizu bentonit > autohtona glina > kaolinit. Ovi rezultati su u skladu sa predhodno utvrđenim strukturnim karakteristikama primenjenih glina, gde bentonit ima trostruko veću BET specifičnu površinu i jedini pokazuje sadržaj mikropora. BET specifične površine kaolinita i autohtone gline su gotovo identične ali autohtona glina pokazuje veći sadržaj mezopora što može biti faktor bolje imobilizacije metala. Takođe kapacitet izmene katjona je pokazao opadanje u istom nizu bentonit > autohtona glina > kaolinit.

U S/S tretiranim smešama sa **krečom i zeolitom** povećanje udela zeolita značajno je doprinelo smanjenju izluživanja metala. Povećano izluživanje je zapaženo pri korišćenju rastvora

sirćetne kiseline. Većina metala se može smatrati potpuno imobilisanim, dok su olovo i cink, zajedno sa arsenom umereno mobilni, u smeši sa većim sadržajem zeolita. Takođe sa aspekta većine metala, ove smeše su pogodne za kontrolisanu upotrebu, dok se sa aspekta Zn i As otpad može bezbedno odlagati. Pokazano je da je mehanizam koji kontroliše izluživanje pretežno difuzija, dok je u slučaju kadmijuma ovaj mehanizam spiranje sa površine.

U S/S smešama sa glinama i letećim pepelom izluživanje metala je bilo veoma ograničeno. Procenat izluživanja metala i arsena nije prelazio 2,5. U preostala dva sredstva za izluživanje procenat izluživanja se blago povećao, a samo kod Zn u slučaju primene sirćetne kiseline došlo je do značajnog izluživanja, zbog mobilnosti ovog metala u kiselim uslovima. Takođe, može se zaključiti da se sa porastom udela letećeg pepela smanjuje i procenat izluženih metala. S obzirom na rezultate, može se primetiti da ne postoji neka značajnija razlika između dejonizovane vode i huminske kiseline kao rastvora za izluživanje. Kada su korišćeni ovi rastvori As, Cd, Cr, Cu i Ni se mogu smatrati praktično imobilisanim dok Pb i Zn pokazuju umerenu mobilnost. Pri korišćenju rastvora sirćetne kiseline Cd, Cr i Ni i dalje pokazuju veliki stepen imobilizacije, As, Cu i Pb su umereno mobilni, dok se jedino Zn može smatrati mobilnim. Sa aspekta LX vrednosti kao kriterijuma za korišćenje i odlaganje tretiranog otpada, može se primetiti da sa povećanjem udela letećeg pepela raste i negova vrednost, nezavisno od primenjenog rastvora za izluživanje. Smeše sa većim sadržajem letećeg pepela (30%) a nezavisno od primenjene gline, pokazuju LX vrednosti veće od 9 u sličaju primene rastvora dejonizovane vode i huminske kiseline, i mogu se smatrati prihvatljivim za „kontrolisanu upotrebu“ sa aspekta svih metala. Pri korišćenju rastvora sirćetne kiseline As i svi metali osim Cu i Zn imaju LX vrednosti iznad 9, Cu pokazuje vrednosti iznad 8 tako da se ove smeše mogu bezbedno odlagati na sanitarne deponije. Jedino se sa aspekta Zn smeše mogu smatrati neadekvatnim, pošto su dobijene LX vrednosti manje od 8. Dominantan mehanizam izluživanja za većinu metala je difuzija. Sa aspekta As i Cd dominantan mehanizam je spiranje sa površine. U smeši sa 5% bentonita i 30% letećeg pepela As se takođe izlužuje mehanizmom difuzije, dok je za Cd taj mehanizam rastvaranje.

Sličan zaključak u pogledu izluženih kumulativnih koncentracija metala donet je i pri S/S tretmanu sa **letećim pepelom i zeolitom**. U smeši sa zeolitom i većim sadržajem letećeg pepela (30%) u rastvoru dejonizovane vode svi metali i arsen se smatraju potpuno imobilisanim, u slučaju korišćenja huminske kiseline samo Zn pokazuje umerenu mobilnost, a u rastvoru sirćetne kiseline samo Cu i Zn pokazuju umerenu mobilnost. Ukoliko koristimo LX vrednosti kao kriterijum za korišćenje i odlaganje tretiranog otpada, tretman mulja sa zeolitom i letećim pepelom sa ovog aspekta smatra se efikasnim naročito u slučaju prisustva veće količine letećeg pepela. Smeša sa 5% zeolita i 30% kreča ima LX vrednost za arsen i sve metale osim Zn iznad 9, nezavisno od primenjenog rastvora za izluživanje, te se smatra pogodnom za kontrolisanu upotrebu. Zn ima nešto nižu LX vrednost samo u rastvoru sirćetne kiseline, ali je ona i dalje iznad 8 te se i sa ovog aspekta smeša može odlagati na sanitarnu deponiju. Dokazano je da je difuzija dominantan mehanizam izluživanja, osim sa aspekta Cd kada je dominantan mehanizam je spiranje sa površine.

Tretman mulja sa **letećim pepelom i krečom**, pokazao se takođe kao vrlo efikasan pri čemu procenat kumulativno izluženih metala, nezavisno od primenjenog rastvora za izluživanje, nije prelazio 4%. Zn se pri upotrebi sirćetne kiseline izlužio u nešto većem procentu (9,2) zbog svoje velike mobilnosti u kiselim uslovima. U smeši sa krečom i većim sadržajem letećeg pepela (20%) u rastvoru huminske kiseline svi metali i arsen se smatraju potpuno imobilisanim. Pri korišćenju dejonizovane vode, kao sredstva za izluživanje dobijeni su rezultati gotovo isti rezultati sa izuzetkom Pb koje je umereno mobilno. Pb i Zn se u rastvoru sirćetne kiseline

ponašaju umereno mobilno, dok su ostali metali praktično imobilisani. Ukoliko se LX vrednost koristi kao kriterijum za upotrebu i odlaganje tretiranog otpada, tretman mulja sa krečom i letećim pepelom sa ovog aspekta smatra se efikasnim naročito u slučaju prisustva veće količine letećeg pepela. Obe smeše (10 i 20% letećeg pepela), sa aspekta svih metala i arsena, kada je kao sredstvo za izluživanje korišćena dejonizovana voda i huminska kiselina, pokazuju LX vrednost veću od 9, te se smatraju pogodnim za kontrolisanu upotrebu. Pb, Zn i As u smeši sa 10% letećeg pepela imaju nešto niže LX vrednosti samo u rastvoru sirćetne kiseline, ali su one i dalje iznad 8 te se i sa ovog aspekta smeše mogu odlagati na sanitarnu deponiju. Dominantan mehanizam izluživanja je difuzija. U slučaju cinka u smeši sa 10% letećeg pepela i 10% kreča, dominantan mehanizam je spiranje sa površine.

S/S tretman mulja sa **cementom i krečom** pokazao se dosta uspešnim. Ukoliko kao kriterijum efikasnosti posmatramo procenat izluženih metala onda je tretman sa cementom i krečom veoma efikasan, nezavisno od primenjenog rastvora za izluživanje i nije prelazio 4%. Zn se pri upotrebi sirćetne izlužio u nešto većem procentu (8,7) zbog svoje velike mobilnosti u kiselim uslovima. Dodatak cementa imao je pozitivan uticaj na povećanje efikasnosti u imobilizaciji metala i arsena. U smeši sa krečom i većim sadržajem cementa (10%) nezavisno od primenjenog sredstva za izluživanje As, Cd, Cr, Cu i Ni su praktično imobilisani, dok su Pb i Zn umereno mobilni. Pri korišćenju dejonizovane vode, kao sredstva za izluživanje dobijeni su rezultati gotovo isti rezultati sa izuzetkom Pb koje je umereno mobilno. Pb i Zn se u rastvoru sirćetne kiseline ponašaju umereno mobilno, dok su ostali metali praktično imobilisani. Ukoliko se LX vrednost koristi kao kriterijum za upotrebu i odlaganje tretiranog otpada, tretman mulja sa cementom i krečom u rastvoru dejonizovane vode i huminske kiseline, smatra se izuzetno efikasnim sa LX vrednostima većim od 9. Stoga, ove smeše mogu biti razmotrene za „kontrolisanu upotrebu“. U rastvoru sirćetne kiseline samo LX vrednosti za Pb i Zn su niže od 9, ali se i sa ovog aspekta one mogu bezbedno odlagati na sanitarnu deponiju. Dominantan mehanizam izluživanja je difuzija. U slučaju Cd u smeši sa 10% cementa i 10% kreča, sa dominantan mehanizam je spiranje sa površine.

Tretman sa **cementom, letećim pepelom i krečom** pojedinačno pokazao je dobre rezultate.

Tretman sa cementom veoma efikasan, naročito u rastvorima dejonizovane vode i huminske kiseline kada procenat izluženih metala nije prelazio 3 %. Slični rezultati postignuti su i pri upotrebi sirćetne kiseline osim u slučaju Cr. Prilikom S/S tretmana sa cementom sa porastom udela cementa došlo je do smanjivanja procenta metala izluženih iz S/S smeša. S/S tretman prilikom upotrebe letećeg pepela takođe pokazao kao vrlo efikasan, sa procentom izluživanja metala koji nije prelazio 4%. Jedino je u slučaju korišćenja sirćetne kiseline kao sredstva za izluživanje došlo do značajnijeg izluživanja cinka zbog njegove velike mobilnosti u kiselim uslovima. Sa porastom udela letećeg pepela u smeši, smanjuje se i procenat izluženih metala, a najmanji procenat izluženih metala bio je u slučaju dejonizovane vode kao rastvora za izluživanje. Ukoliko kao kriterijum efikasnosti posmatramo procenat izluženog As, Cd, Cr, Cu i Ni onda je tretman sa krečom veoma efikasan jer procenat izluženih metala nije prelazio 1,5 %. Zn se izlužio u nešto većoj meri u rastvoru sirćetne kiseline ali ni ova količina nije prelazila 4,8%. Pb se značajno izlužilo samo u rastvoru dejonizovane vode, u odnosu na upotrebu cementa a naročito letećeg pepela, a uzrok tome može biti visok alkalitet izluževine pri tretmanu ovih smeša, pri čemu Pb formira rastvorne hidroksi-anjon komplekse i podleže izluživanju. Kada se uporede primenjeni imobilizacioni agensi u rastvoru dejonizovane vode, pri čemu nema dodatnih uticaja koji potiču od rastvora za izluživanje, leteći pepeo se pokazao kao najefikasniji pri čemu su svi metali skoro potpuno imobilisani u S/S smešama. Ovo je u skladu sa ispitanim strukturnim

karakteristikama imobilizacionih agenasa pri čemu leteći pepeo ima veću specifičnu površinu i veći sadržaj mezopora u poređenju sa cementom i krečom, a takođe je jedino kod njega utvrđeno prisustvo mikropora. Svi ovi faktori mogu dovesti do efikasnije inkapsulacije metala i efikasnijeg stvaranja hidratacionih produkata. Ukoliko se LX vrednost koristi kao kriterijum za upotrebu i odlaganje tretiranog otpada, tretman mulja sa cementom se smatra efikasnim sa aspekta As, Cd, Cu i Ni sa LX vrednostima iznad 9 bez obzira na primenjeni rastvor za izluživanje, Pb i Zn u rastvorima sirćetne i huminske kiseline imaju vrednosti iznad 8 te se smeše pri ovim uslovima mogu bezbedno odlagati. Najmanja efikasnost je postignuta pri imobilizaciji Cr sa LX vrednostima manjim od 8. Pri tretmanu sa letećim pepelom u rastvoru dejonizovane vode i huminske kiseline svi metali imaju vrednosti LX iznad 9, pa se sa ovog aspekta takve smeše mogu „kontrolisano“ upotrebljavati. U rastvoru sirćetne kiseline As i Cr imaju LX vrednosti iznad 8, dok se jedino sa aspekta Zn smeša smatra neadekvatnom. Tretman sa krečom je u rastvoru sa dejonizovanom vodom i huminskom kiselinom veoma efikasan osim u slučaju Pb koji ima LX vrednosti ispod 9. U rastvoru sirćetne kiseline Lx vrednost za Zn je ispod 9, dok je ova vrednost za Pb ispod 8 te se sa ovog aspekta smeša sa krečom smatra neadekvatnom. Povećanje udela odgovarajućeg imobilizacionog agensa za posledicu ima povećanje LX vrednosti. Može se zaključiti da je dominantan mehanizam izluživanja za većinu metala, difuzija. Cd se pretežno iz ispitivanih smeša izlužio mehanizmom spiranja. As, Cu i Pb su se u smeši sa najvećim udelom letećeg pepela izlužili mehanizmom rastvaranja, dok je kod smeše sa 30% kreča isti mehanizam primećen kod izluživanja Cr.

Generalno primenom ANS 16.1 testa dolazi se do zaključka da su sve smeše uspešno solidifikovan i stabilizovan otpad, gde izluživanje gotovo svih metala nije prelazilo okvirnu vrednost od 10 %. Jedino se cink izluživao u značajnijoj meri, nezavisno od primenjenog imobilizacionog agensa, i to samo onda kada je kao sredstvo za izluživanje primenjen rastvor sirćetne kiseline. Ovo se može objasniti velikom mobilnošću ovog metala u kiseloj sredini. Izluživanje cinka u slučaju korišćenja ostalih sredstava za izluživanje je neznatno. Takođe, ovaj test je pokazao da je za gotovo sve metale dominantan mehanizam izluživanja difuzija, dok se kadmijum i arsen prevashodno izlužuju mehanizmom spiranja.

S/S smeše su takođe okarakterisane korišćenjem testova izluživanja sa jednom ekstrakcijom (TCLP, DIN 3841-4 S⁴, WET i SPLP).

Prema **TCLP** testu izlužene koncentracije metala i arsena iz svih S/S smeša su znatno ispod graničnih vrednosti prema Pravilniku o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada („Sl. glasnik RS“, br. 56/2010). Stoga, može se zaključiti da ovaj materijal ne poseduje toksične karakteristike i smatra se neopasnim i bezbednim za odlaganje.

Prema **DIN 3841-4 S⁴ testu**, As je pokazao veće potencijal ka izluživanju u poređenju sa ostalim metalima. Većina S/S smeša se može klasifikovati kao neopasan otpad prema nacionalnoj regulativi za testiranje i klasifikaciju otpada na inertan, neopasan i opasan („Sl. glasnik RS“, br. 56/2010), kao i na osnovu kriterijuma za deponovanje koje propisuje Evropska Unija (2003/33/EC). Smeše mulja sa 30% kaolina i 10% kreča (K30L10P60), 30% autohtone gline i 10% kreča (G30L10P60), 5% kaolina i 30% letećeg pepela (K5F30P65), 10% cementa i 10% kreča (C10L10P80) i 50% kreča (L50P50) smatraju se inertnim otpadom. Takođe ove smeše se na osnovu LAGA kriterijuma koje propisuje nemačka Državna radna grupa za otpad (LAGA, 1986) zadovoljavaju propisanu vrednost i mogu se koristiti.

Cd je pokazao sličan trend i većina smeša se i sa aspekta ovog metala smatra neopasnim otpadom. Smeše mulja sa 30% autohtone gline i 10% kreča (G30L10P60), 10% cementa i 10% kreča (C10L10P80), 30 i 50% cementa (C30P70, C50P50) i smeše sa po 50% letećeg pepela i kreča

(F50P50, L50P50) spadaju u inertan otpad, takođe ove smeše kao i smeše sa 30% zeolita i 10% kreča (Z30L10P60), 5% autohtone gline i 30% letećeg pepela (G5F30P65) i 5% zeolita i 30% letećeg pepela (Z5F30P65) zadovoljavaju LAGA kriterijume.

Većina S/S smeša sa aspekta hroma spada u inertan otpad, samo smeše sa 20 i 30% kaolina i 10% kreča (K20L10P70 i K30L10P60) i smeše sa po 30 i 50% cementa (C30P70, C50P50) mogu biti klasifikovane kao neopasan otpad. Takođe LAGA kriterijume nisu zadovoljile smeše sa po 30 i 50% cementa (C30P70, C50P50) i smeše sa 20% kaolina i 10% kreča (K20L10P70)

Cu, Ni i Zn su ispoljili veoma malu tendenciju ka izluživanju i sve smeše sa aspekta ova tri metala se mogu smatrati inertnim otpadom. Takođe, sve smeše zadovoljavaju LAGA kriterijume i mogu se dalje upotrebljavati.

Pb se takođe nije izlužilo u značajnijoj meri, gotovo sve smeše spadaju u inertan otpad, samo smeše 5% cementa i 10% kreča (C5L10P85) smeša sa 50% cementa (C50P50) i smeše sa po 30 i 50% kreča (L30P70, L50P50) spadaju u neopasan otpad. LAGA kriterijume nisu zadovoljile smeše sa po 50% cementa i 50% kreča (C50P50 i L50P50).

Kada se posmatraju rezultati dobijeni **WET** testom Cd, Cr, Ni, Pb i Zn nisu pokazali veću tendenciju ka izluživanju te se sa aspekta ovih metala smeše smatraju adekvatnim. Jedino se olovo u smeši sa 50% kreča (L50P50) izlužilo iznad dozvoljene granice.

As se uglavnom izlužio iz S/S smeša koje sadrže cement i kreč u manjem procentu, kao i smešu letećeg pepela sa glinama i zeolitom kao imobilizacionim agensima. Cu se takođe u većini smeša izlužio iznad dozvoljene granice, ali sa povećanjem sadržaja letećeg pepela, cementa i kreča došlo je do redukcije izluživanja.

Pri korišćenju **SPLP** testa sa aspekta Cd, Cr, Cu i Ni sve smeše su zadovoljile propisanu graničnu vrednost emisije od odlaganja otpada na površini. Sa aspekta cinka koncentracije nakon tretmana smeše sa 20% bentonita i 10% kreča B20L10P70, i smeša sa 5% autohtone gline i 20% letećeg pepela (G5F20P75) nisu zadovoljile ovu vrednost. Olovo se izlužilo u značajnijoj meri samo u smeši sa 50% kreča (L50P50).

Arsen je primenom SPLP testa pokazao najveće izluživanje u odnosu na propisanu graničnu vrednost od 0,1 mg/l. Obe smeše sa zeolitom i krečom (Z20L10P70 i Z30L10P60) kao imobilizacionim agensima pokazale su izluživanje iznad propisanih vrednosti. Isti efekat uočen je i kod smeša sa: 5% autohtone gline i 20% letećeg pepela (G5F20P75), smeše sa 5% zeolita i 20% letećeg pepela (Z5F20P75) kao i smeše sa 50% letećeg pepela (F50P50).

Sumom rezultata testova sa jednom ekstrakcijom može se zaključiti da su arsen, kadmijum i bakar ispoljili nešto veće izluživanje u pojedinim testovima, dok su se ostali metali mahom izlužili ispod propisanih granica.

Generalni zaključci koji se mogu izvesti sa aspekta primenjenih imobilizacionih agenasa ukazuju da je kombinacija dva materijala efikasnija pri imobilizaciji metala u odnosu na pojedinačno korišćenje istih. Povećanje udela imobilizacionih agenasa, takođe ima pozitivan efekat na efikasnost imobilizacije metala. Poređenje primenjenih glina ukazalo je da je bentonit najefikasniji, što se objašnjava njegovim strukturnim i fizičkim karakteristikama. Autohtona glina se takođe pokazala kao veoma efikasno vezivo, sa efikasnošću imobilizacije metala tek nešto nižom od bentonita. Ovo je bitna činjenica ukoliko se tretman posmatra sa ekonomskog aspekta tj. ukazuje na to da se on može efikasno izvršiti uz upotrebu nekomercijalne gline.

Sumom rezultata svih testova, može se zaključiti da su optimalne one smeše koje kao jedan od imobilizacionih agenasa sadrže leteći pepeo, naročito su to smeše letećeg pepela i kreča kao i letećeg pepela i cementa. Ovo je od posebne važnosti jer leteći pepeo takođe predstavlja industrijski otpad i neophodno je upravljanje i njegovim odlaganjem.

Analize skenirajućom elektronskom mikroskopijom (**SEM**) i rendgenskom difrakcijom (**X-ray**) ukazale su da S/S smeše predstavljaju sisteme pogodne za “zarobljavanje” metala. Nakon 28 dana u tretiranim smešama došlo je do stvaranja guste mikrostrukture sa hidratacionim (pozolaničkim) produktima u odnosu na sirov uzorak mulja.

Takođe, utvrđivanjem **pritisne čvrstoće**, zapaža se da je dodatak glina i zeolita doprineo povećanju pritisne čvrstoće S/S smeša, kao i da gotovo sve smeše zadovoljavaju propisani standard od 0,35 MPa. Najveću čvrstinu pokazale su smeše koje sadrže cement kao imobilizacioni agens. Povećanje udela letećeg pepela u S/S smešama imalo je negativan efekat na pritisnu čvrstoću materijala.

U sprovedenom istraživanju prvi put je korišćena piritna izgoretina u tretmanu otpadnih voda tekstilne industrije, kao izvor gvožđa u Fenton procesu. Dokazano je da je primenjeni tretman efikasan u pogledu obezbojavanja i mineralizacije sintetičkih efluenata a postiže i visok stepen obezbojavanja realnih efluenata. Stoga, predstavlja pogodnu opciju za jedan od koraka u tretmanu ovakvih otpadnih voda. Takođe zaostali mulj nakon ovog procesa je prvi put stabilisan korišćenjem imobilizacionih agenasa kao što su , glina, leteći pepeo, kreč, cement i zeolit. Nastale S/S smeše su okarakterisane primenom semi-dinamičkog testa izluživanja kako u osnovnom tako i u modifikovanom obliku (kada je kao rastvor za izluživanje korišćen rastvor huminskih kiselina i rastvor pH 3,25). Korišćenjem ovog testa omogućeno je dobijanje podataka o dugoročnom izluživanju, tj. ponašanju metala u prirodnim uslovima ali i u uslovima koji oponašaju različite pojave u životnoj sredini (kisele kiše, visoko organsko opterećenje, itd.). Takođe primenjena su i četiri testa izluživanja sa jednom ekstrakcijom kako bi se dodatno osiguralo slaganje sa aktuelnim pravilnicima.

Dobijeni podaci su neprocenjivi sa aspekta ekonomski i ekološki prihvatljivog upravljanja opasnim industrijskim otpadom.

Obzirom da su ispitivani metali različito distribuirani u ovom otpadu, primenjeni su isti tretmani remedijacije, iako se dosada smatralo da određene remedijacione tretmane treba primenjivati prema osobinama distribucije metala. Nema dovoljno podataka o ponašanju smeše metala različito distribuiranih u industrijskom otpadu tokom remedijacionih tretmana, kao i o efikasnosti tretmana u celini. Primenom istog remedijacionog, tj. imobilizacionog tretmana na opasan otpad koji sadrži metale sa istim remedijacionim agensima postignut je visok ekološki i ekonomski benefit što i jeste osnovni cilj svakog remedijacionog tretmana.

6. LITERATURA

1. Abollino, O., Giacomino, A., Malandrino, M. i Mentasti, E. (2008). Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. *Applied Clay Science* **38**, 277-236.
2. Adenot, F., Maxoin, C., Tognazzi, C. (2001). Barrier performance of cements and concretes in nuclear waste repositories. EUR, 19780.
3. Al-Hayek, N., Dore, M. (1985). Oxidation of organic compounds by Fenton's reagent: possibilities and limits. *Environmental Technology Letters* **6**, 37-50.
4. Alp, I., Deveci, H., Yazıcı, E.Y., Türk, T., Süngün, Y.H. (2009). Potential use of pyrite cinders as raw material in cement production: Results of industrial scale trial operations. *Journal of Hazardous Materials* **166**, 144-149.
5. Alunno Rossetti V., Medici, F. (1995). Inertization of toxic metals in cement matrices: Effects on hydration, setting and hardening. *Cement and Concrete Research, Volume 25, Issue 6*, 1147-1152
6. Alvarez-Ayuso, E., Garcia-Sanchez, A. (2003). Removal of heavy metals from wastewaters by Na-exchanged bentonites. *Clays and Clay Minerals* **51**, 475-480.
7. Alvarez-Gallegos, A., Pletcher, D., (1999). The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell. Part 2: The removal of phenols and related compounds from aqueous effluents. *Electrochimica Acta* **44**, 2483-2492
8. Andrés, A., Ortiz, I., Viguri, J. and Irabien, A. (1995). Long-term behaviour of toxic metals in stabilized steel foundry dust. *Journal of Hazardous Materials* **40**, 31-42.
9. Anipstakis, G.P., Dionysiou, D.D. (2004). Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants. *Environmental Science and Technology* **38**, 3705-3712.
10. Anouzla, A., Abrouki, Y., Souabi, S., Safi, M., Rhal, H. (2009). Colour and COD removal of disperse dye solution by a novel coagulant: application of statistical design for the optimization and regression analysis. *Journal of Hazardous Materials* **166** (2-3), 1302-1306.
11. ANS (American National Standard) ANSI/ANS-16.1. (1986). American National Standard for the Measurement of the Leachability of Solidified Low-Level Radioactive Wastes by a Short-Term Tests Procedure. ANSI/ANS-16.1. American National Standards Institute, New York, NY.
12. Aranda, C.B.A. (2008). *Leaching tests comparison for solidified and stabilized contaminated sediments*, Master thesis, Faculty of Mathematics and natural Sciences, University of Oslo.
13. Arslan-Alaton I., Teksoy, S. (2007). Acid dyebath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity. *Dyes and Pigments* **73**, 31-39.
14. Arslan-Alaton, I. (2003). The effect of pre-ozonation on the biocompatibility of reactive dye hydrolysates. *Chemosphere* **51**, 825-833.
15. Arslan-Alaton, I., Gursoy, B.H., Schmidt, J.E. (2008). Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. *Dyes and Pigments* **78**, 117-130.

16. Asavapisit, S., Fowler, G., Cheeseman, C.R. (1997). Solution chemistry during cement hydration in the presence of metal hydroxide wastes. *Cement and Concrete Research* **27**, 1249–1260.
17. Aspland, JR. (1997). Textile dyeing and coloration. Research Triangle Park, NC, USA: American Association of Textile Chemists and Colorists.
18. ASTM D1557-00, 2000. Standard test method for laboratory compaction characteristics of soil using modified effort American Society for Testing Materials. Annual Book of ASTM standards: ASTM D1557-91, vol. 4.08. Philadelphia, P: ASTM.
19. Atkins, M., Bennett, D.G. (1992). A thermodynamic model for blended cements. *Cement and Concrete Research* **22**, 497–502.
20. Bachir, S., Barbati, S., Ambrosio, M., Torto, P. (2001). Kinetics and mechanism of wet-air oxidation of nuclear-fuel chelating compounds. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **40**, 1798-1804.
21. Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D., Marchant, R. (1996). Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: a review. *Bioresource Technology* **58**, 217-227.
22. Bautista, P., Mohedano, A.F., Casas, J.A., Zazo, J.A., Rodriguez, J.J. (2008). An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **83**, 1323-1338.
23. Beccari, M., Carucci, G., Lanz, A.M., Majone, M., Petrangeli Papini, M. (2002). Removal of molecular weight fractions of COD and phenolic compounds in an integrated treatment of olive oil mill effluents. *Biodegradation* **13**, 401-410
24. Bečelić-Tomin, M., Dalmacija, M., Dalmacija, B., Rajić, Lj., Tomašević, D. (2012). Degradacija industrijske azo boje u vodenom rastvoru primenom, heterogenog Fenton procesa (leteći pepeo/H₂O₂). *Hemijska Industrija* **66(4)**, 487–496.
25. Behnajady, M.A., Modirshahla, N., Ghanbary, F. (2007). A kinetic model for the decolorization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton process. *Journal of Hazardous Materials* **148**, 98–102.
26. Belvier, C., Banarez-Munoz, M.A., Vicente, M.A. (2004). Fe-saponite pillared and impregnated catalysts: 1. Preparation and characterization. *Applied Catalysis* **B50**, 101-112.
27. Benvenuti, M., Mascaro, I., Corsini, F., Lattanzi, P., Parrini, P., Tanelli, G. (1997). Mine waste dumps and heavy metal pollution in abandoned mining district of Boccheggiano (Southern Tuscany, Italy). *Environmental Geology* **30**, 238–243.
28. Beydilli, I.M., Pavlostathis, S.G., Tincher, W.C. (2000). Biological decolorization of the azo dye Reactive Red 2 under various oxidation-reduction conditions. *Water Environment Research* **72**, 698–705.
29. Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S. (2008). Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review, *Advances in Colloid and Interface Science* **140**, 114-131.
30. Bigda, R.J. (1995). Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. *Chemical Engineering Progress* **91**, 62-66.
31. Blais, J. F., Djedidi, Z., Ben Cheikh, R., Tyagi, R.D., Mercier, G. (2008). Metals Precipitation from Effluents: Review, Practice periodical of hazardous, toxic, and radioactive waste management © ASCE
32. Bone, B.D., Barnard, L.H., Boardman, D.I., Carey, P.J., Hills, C.D., Jones, H.M., MacLeod, C.L. i Tryer, M. (2004). Review of scientific literature on the use of

- stabilisation/solidification for treatment of contaminated soil, solid waste and sludges, *Science Report, Environment Agency, Bristol*.
33. Bonen, D., Sarkar, S.L. (1995). The effects of simulated environmental attack on immobilisation of heavy metals doped in cement-based materials. *Journal of Hazardous Materials* **40**, 321–335.
 34. Bordas, F., Bourg, A. (2001). Effect of solid/liquid ratio on the remobilization of Cu, Pb, Cd and Zn from polluted river sediment. *Water Air and Soil Pollution* **128**, 391-400.
 35. Bose, S., Jain, A., Rai, V., Ramanathan, A.L. (2008). Chemical fractionation and translocation of heavy metals in *Canna indica* L. grown on industrial waste amended soil. *Journal of Hazardous Materials* **160**, 187–193.
 36. Bossmann, S.H., Oliveros, E., Goeb S., Siegwart, S., Dahlen, E.P., Payawan, L. Jr., et al. (1998). New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *Journal of Physical Chemistry* **A102**, 5542-5550.
 37. Brewster, M.D., Passmore, R.J. (1994). Use of Electrochemical Iron Generation for Removing Heavy Metals from Contaminated Groundwater. Andco Environmental Processes, Inc., Buffalo, NY 14228-2380, *Environmental Progress*. Vol. 13, No. 2.
 38. Brooks, C. S. (1986). Metal recovery from industrial wastes. *Journal of Metals*, **38**(7), 50–57.
 39. Bureau of Indian Standard (BIS) IS 4031: Part 6: 1988, Methods of physical test for hydraulic cement—determination of compressive strength of hydraulic cement, 1988.
 40. Buxton, G.V., Greenstock, C.L. (1988). Critical review of rate constant of the reactions of hydrated electrons. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **17**, 513-886.
 41. Cannell, B.S., Eghmy, T.T., Krzow, J.E. (2000). Heavy metal stabilisation in municipal solid waste combustion bottom ash using soluble phosphate. *Waste Management* **20**, 135–148.
 42. Cartledge, F.K., Butler, L.D., Chaslani, D. (1990). Immobilisation mechanisms in stabilisation/solidification of Cd and Pb salts using Portland cement fixing agents. *Environmental Science and Technology* **24**, 867–873.
 43. CCR. 1998. California code of regulations. Title 22, chapter 11, article 5, appendix II.
 44. Chaliha, S., Bhattacharyya, K.G. (2008). Using Mn(II)–MCM41 as an Environment-Friendly Catalyst to Oxidize Phenol, 2-Chlorophenol, and 2-Nitrophenol in Aqueous Solution. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **47**, 1370-1379.
 45. Charerntanyarak, L. (1999). Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation. *Water Science and Technology*, **39**(10-11), 135–138.
 46. Cheeseman, C.R., Butcher, E.J., Sollars, C.J., Perry, R. (1993). Heavy metal leaching from hydroxide, sulphide and silicate stabilised/solidified wastes. *Waste Management, Volume 13, Issue 8*, 545-552
 47. Chen, A., Ma, X., Sun, H. (2008). Decolorization of KN-R catalyzed by Fe-containing Y and ZSM-5 zeolites. *Journal of Hazardous Materials* **156**, 568–575.
 48. Chen, Q.Y., Hills, C.D., Tyrer, M. (2007). Characterisation of products of tricalcium silicate hydration in the presence of heavy metals. *Journal of Hazardous Materials* **147**, 817–825.
 49. Chen, Q.Y., Tyrer, M., Hills, C.D., Yang, X.M., Carey, P. (2008). Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review. *Waste Management* **29**, 390-403.

50. Cheng, K.Y., Bishop, P.L. (1992). Sorption, important in stabilised/solidified waste forms. *Hazardous Waste and Hazardous Materials* **9**, 289–296.
51. Chlopecka, A., Adriano, D.C. (1996). Mimicked in-situ stabilization of metals cropped soil: bioavailability and chemical form of zinc. *Environmental Science Tehnology* **30**, 229-234
52. Chopin, E.I.B., Alloway, B.J. (2007). Trace element partitioning and soil particle characterization around mining and smelting areas at Tharsis, Riotinto and Huelva, SWSpain. *Science of the Total Environment* **373**, 488–500.
53. Christie, R.M. (2007). Environmental Aspects of Textile Dyeing.
54. Chrysochoou, M., Dermatas, D. (2006). Evaluation of ettringite and hydrocalumite formation for heavy metal immobilization: Literature review and experimental study. *Journal of Hazardous Materials* **136**, 20–33.
55. Chung, K.T., Stevens, S.E.J. (1993). Degradation azo dyes by environmental microorganisms and helminths. *Environmental Toxicology and Chemistry* **12**, 2121-2132.
56. Cocke, D.L., Ortego, J.D., McWhinney, H. (1989). A model for lead retardation of cement setting. *Cement and Concrete Research* **19**, 156–159.
57. Combes, R.D., Haveland-Smith, R.B. (1982). A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes. *Mutation Research* **98**, 101-248.
58. Conner, J., (1990). *Chemical Fixation And Solidification Of Hazardous Wastes*, van Nostrand Reinhold, New York.
59. Conner, J.R., Hoeffner, S.L. (1998). The history of stabilisation/solidification technology. *Critical reviews in Environmental Science and Technology* **28**, 325–396.
60. Costa, R.C.C., Moura, F.C.C., Ardisson, J.D., Fabris, J.D., Lago, R.M. (2008). Higly active heterogenous Fenton-like systems based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites prepare by controlled reduction of iron oxides. *Applied Catalysis* **B83**, 131-139.
61. Côté, P.L., Constable, T.W., Moreira, A. (1987). An evaluation of cement based waste forms using the results of approximately two years of dynamic leaching. *Nuclear Chemistry and Waste Management* **17**, 129–168.
62. Dalmacija, M. (2010). *Procena potencijala remedijacije sedimenta kontaminiranog metalima primenom imobilizacionih agenasa*, doktorska disertacija, PMF, Novi Sad
63. Dalmacija, M., Prica, M., Dalmacija, B., Roncevic, S., Klasnja, M. (2011). Quantifying the environmental impact of As and Cr in stabilized/solidified materials. *Science of the Total Environment* **412-413**, 366-374.
64. Dalzell, D.J.B., Alte, S., Aspichueta, E., de la Sota, A., Etxebarria, J., Gutierrez, M., Hoffmann, C.C., Sales, D., Obst, U., Christofi, N. (2002). A comparison of five rapid direct toxicity assessment methods to determine toxicity of pollutants to activated sludge. *Chemosphere* **47**, 535–545.
65. Daud, N.K., Hameed, B.H. (2010). Decolorization of Acid Red 1 by Fenton-like process using rice husk ash-based catalyst. *Journal of Hazardous Materials* **176** (1-3), 938-44.
66. Davis, R., Cocke, D., Batchelor, B., Ortego, D., Baroetta, Y. (1990). Lead and chromium leaching from Portland cement. Physical and chemical aspects. *Journal of Hazardous Materials* **24** (2-3), 292.
67. de Groot, G.J., van der Sloot, H.A. (1992). Determination of leaching characteristics of waste materials leading to environmental product certification, in: Gilliam, T.M., Wiles C.C. (Eds.), *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed*

- Wastes, ASTMSTP 1123, vol. 2, American Society for Testing Materials, Philadelphia, PA, 149–170.
68. Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J. (1985). *An introduction to the rock-forming minerals*, England: ELBS Longman, Essex
 69. del Valle-Zermeño, R., Formosa, J., Chimenos, J.M., Martínez, M., Fernández, A.I. (2013). Aggregate material formulated with MSWI bottom ash and APC fly ash for use as secondary building material, *Waste Management* **33**, 621–627.
 70. Dermatas, D. i Meng, X. (2003). Utilisation of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils., *Engineering Geology* **70**, 377-394.
 71. Dermatas, D. Meng, X. in: Gilliam, T.M., Wiles, C.C. (Eds.) (1996). *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes*, vol. 3, ASTM STP 1240, ASTM, PA, 501.
 72. Dermatas, D., Moon, D.H., Menounou, N., Meng, X. i Hires, R. (2004). An evaluation of arsenic release from monolithic solids using a modified semi-dynamic leaching test. *Journal of Hazardous Materials* **B116**, 25-38.
 73. Dhas, A., Paul, J. (2008). *Removal of Cod and Colour from Textile Wastewater Using Limestone and Activated Carbon*. Masters thesis, Universiti Sains Malaysia.
 74. Dias, W.P.S., (2000). Reduction of concrete sorptivity with age through carbonation. *Cement and Concrete Research* **30**, 1255–1261.
 75. Dimitrijević, M.D., Antonijević, M.M., Dimitrijević, V.Lj. (2002). Oksidacija pirita - posledice i značaj. *Hemijska industrija*, vol. 56, br. 7-8, str. 299-316
 76. DIN 38414-4, (1984) *Teil 4: Schlamm und Sedimente, Gruppe S, Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser S4*, Beuth Verlag, Berlin.
 77. Dold, B., (2003). Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulphide mine waste. *Journal of Geochemical Exploration* **80**, 55–68.
 78. Du, Y., Zhou, M., Lei, L. (2007). The role of oxygen in the degradation of p-chlorophenol by Fenton system. *Journal of Hazardous Materials* **139**, 108-115.
 79. Dutré, V., Kestens, C., Schaep, J., i Vandecasteele, C., (1998). Study of the remediation of a site contaminated with arsenic. *Science of the Total Environment* **220**, 185–194.
 80. Dweck, J., da Silva, P.E.F., Aderne, R.S. (2003). Evaluating cement hydration by non-conventional DTA – an application to waste solidification. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **71** (3), 821–827.
 81. Dweck, O., Buchler, P.M. (2000). Hydration of Portland cement blended with calcium carbonate. *Thermochimica Acta* **346**, 105–113.
 82. Dyer, J. A., Scrivner, N. C., Dentel, S. K. (1998). A practical guide for determining the solubility of metal hydroxides and oxides in water. *Environmental Progress*, **17**(1), 1–8.
 83. El-Dien, A.M., Libra, J.A., Wiesmann, U. (2003). Mechanism and kinetic model for the decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by hydrogen peroxide and UV radiation. *Chemosphere* **52**, 1069-1077.
 84. Elzinga, E. J., Sparks, D. L., (1999). Nickel Sorption Mechanisms in a Pyrophyllite–Montmorillonite Mixture. *Journal of Colloid and Interface Science* **213**, 506-512.
 85. EN 12457/3 (2002). Characterisation of waste. Leaching. Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges.
 86. Environment Canada (1991). Proposed Evaluation Protocol for Cement-Based Solidified Wastes, Environmental Protection Series, Report No. EPS 3/HA/9.

87. EPA 658/09, (2009). *Supporting documentation for draft Guideline for solid waste: criteria for assessment, classification and disposal of waste*, Environment Protection Authority GPO Box 2607 Adelaide SA 5001
88. Erdem, M., Özverdi, A., (2011). Environmental risk assessment and stabilization/solidification of zinc extraction residue: II. Stabilization/solidification. *Hydrometallurgy* **105**, 270-276.
89. Falcon, M., Fayerweg, K., Fourssad, J.N., Peuch-Costes, E., Maurette, M.T., Debellefontaine, H. (1995). Wet Oxidation of Carboxylic Acids with Hydrogen Peroxide. Wet Peroxide Oxidation (WPO®) Process. Optimal Ratios and Role of Fe:Cu:Mn Metals. *Environmental Technology* **16**, 501-513.
90. Farré, M.J., Franch, M.I., Ayllón, J.A., Peral, P., Domènech, X. (2007). Biodegradability of treated aqueous solutions of biorecalcitrant pesticides by means of photocatalytic ozonation. *Desalination* **211**, 22–33.
91. Foo, K.Y., Hameed, B.H. (2010). Decontamination of textile wastewater via TiO₂/activated carbon composite materials. *Advances in Colloid and Interface Science* **159**, 130-143.
92. Forss, J., Welander, U. (2011). Biodegradation of azo and anthraquinone dyes in continuous systems. *International Biodeterioration & Biodegradation* **65**, 227-237.
93. Galeano, A.L., Vicente, M.A., Gil, A. (2011). Treatment of municipal leachate of landfill by Fenton-like heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation using an Al/Fe-pillared montmorillonite as active catalyst. *Chemical Engineering Journal* **178**, 146– 153.
94. Garcia, J.C., Oliveira, J.L., Silva, A.E.C., Oliveira, C.C., Nozaki, J., de Souza, N.E. (2007). Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reactions involving UV/TiO₂/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ systems. *Journal of Hazardous Materials* **147**, 105–110.
95. Garcia, M.A., Chimenos, J.M., Fernandez, A.I., Miralles, L., Segarra, M., Espiell, F. (2004). Low-grade MgO used to stabilize heavy metals in highly contaminated soils. *Chemosphere* **56**, 481–491.
96. Garrel, L., Bonetti, M., Tonucci, L., d'Alessandro, N., Bressan, M. (2006). Photosensitized degradation of cyclohexanol by Fe(III) species in alkaline aqueous media. *Journal of Photochemistry and Photobiology* **A179**, 193-199.
97. Genc-Fuhrman, H., Mikkelsen, P.S., Ledin, A. (2007). Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from stormwater: Experimental comparison of 11 different sorbents. *Water Research* **41**, 591 – 602.
98. Georgiou, D., Aivazidis, A., Hatiras, J., Gimouhopoulos, K. (2003). Treatment of cotton textile wastewater using lime and ferrous sulfate. *Water Research* **37**, 2248-2250.
99. Georgiou, D., Melidis, P., Aivasidis, A., Gimouhopoulos, K. (2002). Degradation of azoreactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. *Dyes and Pigments* **52**, 69-78.
100. Glasser, F.P., Kindness, A., Stronach, S.A. (1999). Stability and solubility relationships in AFm phases. *Cement and Concrete Research* **29**, 861–866.
101. Gore, J.P., Milestone, N.B. (2007). Probing the microstructure and water phase in composite cement blend. *Cement and Concrete Research* **37**, 310–318.
102. Gougar, M.L.D., Scheetz, B.E., Roy, D.M. (1996). Ettringite and C–S–H Portland cement phases for waste ion immobilization: a review. *Waste Management* **16** (4), 295–303.

103. Grim, R.E. (1962). Applied clay mineralogy. *McGraw Hill Book Co.* Hong, Z. (1998). Effect of initial water content on compressibility of remoulded Ariake clays. *Proc. Int. Symposium on Lowland Technology, Saga University*.69-74.
104. Guide to disposal of chemically stabilized and solidified wastes, U.S. EPA SW872, 1982.
105. Gupta, V.K., Suhas, S. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management* **90**, 2313-2342.
106. Hage, J.P., Llobet, A.L., Sawyer, D.T. (1995). Aromatic hydroxylation by Fenton reagents (reactive intermediate [L(X)(+)FE(II)OOH(BH+)], not free hydroxyl radical (ho-center-dot)). *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters* **3**, 1383-1388.
107. Hale, B., Evans, L., Lambert, R. (2012). Effects of cement or lime on Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Sb and Zn mobility in field-contaminated and aged soils. *Journal of Hazardous Materials* 199– 200, 119– 127.
108. Hao, O.J., Kim, H., Chiang, P.C. (2000). Decolorization of wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **30**, 449–505.
109. Hassan, H., Hameed, B. H. (2011). Fe–clay as effective heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of Reactive Blue 4. *Chemical Engineering Journal* **171**(3), 912-918.
110. Hedblom, E., Costello, M., Huls, H. (2003). *Integrated field sampling for design of a remedial cap*. In-Situ Contaminated Sediment Capping Workshop, May 12–14, Cincinnati, Ohio. Available at <http://www.serviceenv.com>.
111. Hennig, C., Reich, T., Dahn, R., Scheidegger, A.M., (2002). Structure of uranium sorption complexes at montmorillonite edge sites. *Radiochimica Acta* **90**, 653-657.
112. Herney-Ramirez, J., Lampinen, M., Vicente, M.A., Costa, C.A., Madeira, L.M. (2008). Experimental Design to Optimize the Oxidation of Orange II Dye Solution Using a Clay-based Fenton-like Catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **47**, 284-294.
113. Hill, J., Sharp, J.H. (2002). The mineralogy and microstructure of three composite cements with high replacement levels. *Cement and Concrete Composite* **24** (2), 191–199.
114. Hills, C.D., Pollard, S.J.T. (1997). Influence of interferences effect on the mechanical, microstructural and fixation characteristics of cementsolidified hazardous waste forms. *Journal of Hazardous Materials* **52**, 171–191.
115. Hills, C.D., Sollars, C.J., Perry, R. (1994). A calorimetric and microstructural study of solidified toxic wastes – part 2: a model for poisoning of OPC hydration. *Waste Management* **14** (7), 601–612.
116. Hizal, J., Apak, R. (2006). Modeling of cadmium (II) adsorption on kaolinite – based clays in the presence and absence of humic acid. *Applied Clay Science* **32**, 232-244.
117. Hizal, J., Apak, R., (2006). Modeling of copper(II) and lead(II) adsorption on kaolinite-based clay minerals individually and in the presence of humic acid. *Journal of Colloid and Interface Science* **295**(1), 1–13.
118. Hu, G., Dam Johansen, K., Wedel, S., Hansen, J.P. (2006). Decomposition and oxidation of pyrite. *Progress in Energy and Combustion Science* **32**, 295–314.
119. Hunger, K. (1994). On the toxicology and metabolism of azo dyes. *Chimia*, (48), 520-522.
120. Introduction to Hazardous Waste Identification (40 CFR Parts 261) (2005), EPA United States Environmental Protection Agency
121. IS : 4031 (Part 6) – 1988 (Reaffirmed 2000) Edition 2.3 (2003-02) *Indian Standard*

122. Ivey, D.B., Heinmann, R.B., Neuwirth, M. (1990). Electron microscopy of heavy metal waste in cement matrices. *Journal of Materials Science Letters* **25**, 5055–5062.
123. Jacobs, P., Förstner, U. (1999). Concept of subaqueous capping of contaminated sediments with active barrier systems (ABS) using natural and modified zeolites. *Water Research* **33**, 2083–2087.
124. Jadhav, J.P., Parshetti, G.K., Kalme, S.D., Govindwar, S.P. (2007). Decolourization of azo dye methyl red by *Saccharomyces cerevisiae* MTCC 463. *Chemosphere* **68**, 394–400.
125. Jain, C. K. (2004). Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna, India. *Water Research* **38**, 569–578.
126. Jamali, M.K., Kazi, T.G., Arain, M.B., Afridi, H.I., Jalbani, N., Kandhro, G.A., Shah, A.Q., Baig, J.A. (2009). Speciation of heavy metals in untreated sewage sludge by using microwave assisted sequential extraction procedure, *Journal of Hazardous Materials* **163(2-3)**, 1157–1164.
127. James, B.R. (1996). The challenge of remediating chromium-contaminated soil. *Environmental Science and Technology* **30**, 248A–251A.
128. Jing, C., Meng, X., Korfiatis, G.P. (2004). Lead leachability in stabilized/solidified soil samples evaluated with different leaching tests. *Journal of Hazardous Materials* **114**, 101–110.
129. Johannesson, B., Utgenannt, P. (2001). Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar. *Cement and Concrete Research* **31**, 925–931.
130. Jones, C.W. (1999). Applications of Hydrogen Peroxide and Derivates. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 204–238.
131. Józwiak, W.K., Mitros, M., Kałużna-Czaplińska, J., Tosik, R. (2007). Oxidative decomposition of Acid Brown 159 dye in aqueous solution by H_2O_2/Fe^{2+} and ozone with GC/MS analysis. *Dyes and Pigments* **74**, 9–16.
132. Kampf, N., Scheinost, A.L., Schulze, D.G. (2000). Oxide Minerals. In: Sumner ME (ed.) Handbook of Soil Science. CRC Press, Boca Raton, FL. pp. 125–168.
133. Kasiri, M.B., Aleboye, H., Aleboye, A. (2008). Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Applied Catalysis* **B84**, 9–15.
134. Katsioti, M., Katsiotis, N., Rouni, G., Bakirtzis, D., Loizidou, M. (2008). The effect of bentonite/cement mortar for the stabilization/solidification of sewage sludge containing heavy metals. *Cement and Concrete Composites* **30**, 1013–1019.
135. Khaled, A., El-Nemr, A., El-Sikaily, A., Abdelwahab, O. (2009). Treatment of artificial textile dye effluent containing direct yellow 12 by orange peel carbon. *Desalination* **238**, 210–232.
136. Kim, T.H., Park, C., Yang, J., Kim, S. (2004). Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and fenton oxidation. *Journal of Hazardous Materials* **112** (1-2), 95–103.
137. Kitamura, M., Konno, H., Yasui, A., Masuoka, H. (2002). Controlling factors and mechanism of reactive crystallisation of calcium carbonate polymorphs from calcium hydroxide suspensions. *Journal of Crystal Growth* **236**, 323–332.
138. Klich, I., Batchelor, B., Wilding, L.P., Drees, L.R. (1990). Mineralogical alterations that affect the durability and metals containment of aged solidified and stabilized wastes. *Cement and Concrete Research* **29**, 1433–1440.
139. Kocaoba, S., Orhan, Y., Akyüz, T. (2007). Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite. *Desalination* **214**, 1–10.

140. Komarneni, S., Breval, E., Roy, R. (1988). Reactions of some calcium silicates with metal cations. *Cement and Concrete Research* **18**, 204–220.
141. Kosson, D., van der Sloot, H., Sanchez, F., Garrabrants, A. (2002). An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials. *Environmental Engineering Science* **19** (3), 159–204.
142. Križanec, B., Marechal, A.M.L. (2006). Dioxins and dioxin-like persistent organic pollutants in textiles and chemicals in the textile sector. *Croatica Chemica Acta*, **79**, 177–186.
143. Kulik, D.A., Kersten, M. (2001). Aqueous solubility diagrams for cementitious waste stabilization systems: II, end-member stoichiometries of ideal calcium silicate hydrate solid solutions. *Journal of the American Ceramic Society* **84** (12), 3017–3026.
144. Kumpiene, J., Lagerkvist, A., Maurice, C. (2008). Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – a review. *Waste Management* **28** (1), 215–225.
145. Kundu, S., Gupta, A.K. (2008). Immobilization and leaching characteristics of arsenic from cement and/or lime solidified/stabilized spent adsorbent containing arsenic. *Journal of Hazardous Materials* **153**, 434–443.
146. Kusvuran, E., Gulnaz, O., Irmak, S., Osman M. Atanur, H., Yavuz, I., Erbatur, O. (2004). Comparison of several advanced oxidation processes for the decolorization of Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* **109**, 85–93.
147. LAGA. (1996). Cooperation of the German federal authorities on waste, Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen; 5th September 1995, Berlin, Erich Schmidt Verlag.
148. Lange, L.C., Hills, C.D., Poole, A.B. (1996). The effect of accelerated carbonation on the properties of cement solidified waste forms. *Waste Management* **16**, 757–763.
149. Langton, C.A., (2001), *Chemical Fixation and Stabilization*, in: Oh, Chang H., *Hazardous and Radioactive Waste Treatment Technologies Handbook*, CRC Press.
150. Laugesen, J. (2007). *Behaviour of solidified/stabilized contaminated sediments in confined disposal facilities (CDFs)*, Doctoral thesis, Faculty of Engineering and Technology – Department of Civil and Transport Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim.
151. Lee, Y.H., Matthews, R.D., Pavlostathis, S.G. (2006). Biological decolorization of reactive anthraquinone and phthalocyanine dyes under various oxidation-reduction conditions. *Water Environment Research* **78**, 156–169.
152. Leist, M., Casey, R.J., Caridi, D. (2003). The fixation and leaching of cement stabilized arsenic. *Waste Management* **23**, 353–359.
153. Leppert, D. (1990). Heavy metal sorption with clinoptilolite zeolite: Alternatives for treating contaminated soil and water. *Mining Engineering* **42**, 604–609.
154. Levasseur, B., Blais, J. F., Mercier, G. (2005). Study of the metal precipitation from decontamination leachates of municipal wastes fly ash incinerators. *Environmental Technology*, **26**(4), 421–431.
155. Li, X.D., Poon, C.S., Sun, H., Lo, I.M.C., Kirk, D.W. (2001). Heavy metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste materials. *Journal of Hazardous Materials* **A82**, 215–230.
156. Lide, D.R. (1998); *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1278–1317.

157. Lin, C.K., Chen, J.N., Li, C.C. (1997). NMR, XRD and EDS study of solidification/stabilisation of chromium with Portland cement and C3S. *Journal of Hazardous Materials* **56**, 21–34.
158. Lin, Z., Qvarfort, U. (1996). Predicting the mobility of Zn, Fe, Cu, Pb, Cd from roasted sulfide (pyrite) residues—a case study of wastes from the sulfuric acid industry in Sweden. *Waste Management* **16**, 671–681.
159. Liotta, L.F., Gruttadauria, M., Di Carlo, G., Perrini, G., Librando, V. (2009). Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity. *Journal of Hazardous Materials* **162**, 558-606.
160. Liu., Y.M., Xu , J., He, L., Cao, Y., He, H.Y., Zjao, D.Y., Zhuang, J.H., Fan, K.N. (2008). Facile Synthesis of Fe-Loaded Mesoporous Silica by a Combined Detemplation–Incorporation Process through Fenton’s Chemistry. *Journal of Physical Chemistry* **C112**, 16575-16583.
161. Lo, I.M.C., Tang, S.I., Li, K.D., Poon, C.S. (2000). Leaching and microstructural analysis of cement-based solid waste. *Environmental Science and Technology* **34**, 5038–5042.
162. Lu, K., Zhang, X.L., Zhao, Y.L., Wu, Z.L. (2010). Removal of color from textile dyeing wastewater by foam separation. *Journal of Hazardous Materials* **182**, 928-932.
163. Macias, A. (1997). Impact of carbon dioxide on the immobilisation of cement waste chromium. *Cement and Concrete Research* **27**, 215–225.
164. Macphee, D.E., Luke, K., Glasser, F.P., Lachowski, E.E. (1989). Solubility and ageing of calcium silicate hydrates in alkaline solution at 25⁰C. *Journal of the American Ceramic Society* **72** (4), 646–654.
165. Maio, V.C. (2001). *Overview of Mixed Waste Solidification and Stabilization Methods*, in: Oh, Chang H., *Hazardous and Radioactive Waste Treatment Technologies Handbook*, CRC Press.
166. Makhotkina, O.A., Kuznetsova, E.V. Pries, S.V. (2006). Catalytic detoxification of 1,1-dimethylhydrazine aqueous solutions in heterogeneous Fenton system. *Applied Catalysis* **B68**, 85-91.
167. Malato, S., Fernandez-Ibanez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today* **147**, 1-59.
168. Malliou, O, Katsioti, M, Georgiadis, G., Katsiri, A. (2007). Properties of stabilized/solidified admixtures of cement and sewage sludge. *Cement and Concrete Composites* **29**, 55-61.
169. Malmstrom, M.E., Destouni, G., Banwart, S.A., Stromberg, B.H.E. (2000). Resolving the scale-dependence of mineral weathering rates. *Environmental Science and Technology* **34**(7), 1375–1378.
170. Malviya, R., Chaudhary, R. (2006). Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: a review. *Journal of Hazardous Materials* **137**, 267–276.
171. Malviya, R., Chaudhary, R. (2006). Leaching behavior and immobilization of heavy metals in solidified/stabilized products. *Journal of Hazardous Materials* **137**, 207–217.
172. Malviya, R., Chaudhary,R. (2006). Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: A review. *Journal of Hazardous Materials* **137**, 267–276.
173. Mandal, T., Maity, S., Dasgupta, D., Datta, S. (2010). Advanced oxidation process and biotreatment: Their roles in combined industrial wastewater treatment. *Journal of Water Reuse and Desalination* **250**, 87-94.

174. Matsuyama, H., Young, J.F. (2000). Effects of pH on precipitation of quasi-crystalline calcium silicate hydrate in aqueous solution. *Advances in Cement Research* **12** (1), 29–33.
175. McKinley, J.D., Thomas, H.R., Williams, K.P., Reid, J.M. (2001). Chemical analysis of contaminated soil strengthened by the addition of lime. *Engineering Geology* **60**, 181–192.
176. McWhinney, H.G., Cocke, D.L. (1993). A surface study of the chemistry of zinc, cadmium and mercury in Portland cement. *Waste Management* **13**, 117–123.
177. McWhinney, H.G., Cocke, D.L., Balke, K., Ortego, J.D. (1990). An investigation of mercury solidification and stabilisation in Portland cement using X-ray photoelectron spectroscopy and energy dispersive spectroscopy. *Cement and Concrete Research* **20**, 79–91.
178. Meric, S., Kaptan, D., Olmez, T., (2004). Color and COD removal from wastewater containing reactive black 5 using Fenton's oxidation process. *Chemosphere* **54**, 435–441.
179. Merzouk, B., Madani, K., Sekki, A. (2010). Using electrocoagulation/electroflotation technology to treat synthetic solution and textile wastewater, two case studies. *Desalination* **250**, 573–577.
180. METHODS OF PHYSICAL TESTS FOR HYDRAULIC CEMENT
181. Miarnda-Trivino, J.C., Coles, C.A. (2003). Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH. *Applied Clay Science* **23**, 133–139.
182. Mijin, D., Radojković-Veličković, M. (2001). Organske boje i pigmenti, TMF, Beograd, pp. 23–50.
183. Mirbagheri, S. A., and Hosseini, S. N. (2004). Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse. *Desalination*, **171**(1), 85–93.
184. Misaelides P., Godelitsas A. (1995). Removal of heavy metals from aqueous solutions using pretreated natural zeolite material: The case of mercury(II). *Toxicology and Environmental Chemistry* **51**, 21–30.
185. Misaelides, P., Godelitsas, A. (1995). Removal of heavy metals from aqueous solutions using pretreated natural zeolite material: The case of mercury(II). *Toxicology and Environmental Chemistry* **51**, 21–30.
186. Mishra, G., Tripathy, M., (1993). A critical review of the treatments for decolourization of textile effluent. *Colourage* (40), 35–38.
187. Mitchell, J.K. (1993). *Fundamentals of Soil Behavior*, John Wiley and Sons Inc., New York, NY, 172.
188. Modi, H.A., Garima Rajput, G., Ambasana, C. (2010). Decolorization of water soluble azo dyes by bacterial cultures, isolated from dye house effluent. *Bioresource Technology* **101**, 6580–6583.
189. Mohan, S., Ganhimathi, R. (2009). Removal of heavy metal ions from municipal solid waste leachate using coal fly ash as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials* **169**, 351–359.
190. Moon, D.H., Dermatas, D. (2006). An evaluation of lead leachability from stabilized/solidified soils under modified semi-dynamic leaching conditions. *Engineering Geology* **85**, 67–74.

191. Moon, D.H., Dermatas, D. (2007). Arsenic and lead release from fly ash stabilized/solidified soils under modified semi-dynamic leaching conditions. *Journal of Hazardous Materials* **141**, 388–394.
192. Moon, D.H., Dermatas, D., Menounou, N. (2004). Arsenic immobilization by calcium–arsenic precipitates in lime treated soils. *Science of the Total Environment* **330**, 171–185.
193. Moran C., Hall M.E., Howell R.C. (1997). Effects of sewage treatment on textile effluent. *Journal of Society of Dyers and Colourists* **113**, 272-274.
194. Mulligan, C.N., Yong, R.N., Gibbs, B.F. (2001). An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments. *Journal of Hazardous Materials* **85**, 145–163.
195. Munter, R. (2001). Advanced oxidation processes-current status and prospects. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences* **50**, 59-80.
196. Nadtochenko, V.A., Kiwi, J. (1998). PHOTOLYSIS OF FEOH₂-SOLUTION - PHOTODISSOCIATION KINETICS AND QUANTUMYIELDS(AND FECL₂⁺ IN AQUEOUS). *Journal of Inorganic Chemistry* **37**, 5233-5238.
197. Namasivayam, C., Sumithra, S. (2005). Removal of directred 12B and methylene blue from water by adsorption onto Fe(III)/Cr(III) hydroxide, an industrial solid waste. *Journal of Environmental Management* **74**, 207-215.
198. Napia, C., Sinsiri, T., Jaturapitakkul, C., Chindaprasirt, P. (2012). Leaching of heavy metals from solidified waste using Portland cement and zeolite as a binder. *Waste Management* **32**, 1459–1467.
199. Nardin, G., Randaccio, L., Zangrando, E. (1995). Lead clustering in a zeolite – x, *Zeolites* **15**, 684-688.
200. Nathwani, J.S., Phillips, C.R. (1980). Leachability of Ra-226 from uranium mill tailings consolidated with naturally occurring materials and/or cement: II. Analysis based on mass transport equation. *Water, Air and Soil Pollution* **14**, 389–402.
201. Navalon, S., Alvaro, M., Garcia, H. (2010). Heterogenous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. *Applied Catalysis* **B99**, 1-26.
202. Neamtu, M., Sminiceanu, I., Yeadiler, A., Kettrup, A. (2002). Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation. *Dyes and Pigments* **53**, 93-99.
203. NEN 7341:1992 - Leaching characteristics of building and solid waste materials - Leaching tests - Determination of inorganic components for leaching (Availability test).
204. NEN 7341:1995 – determination of the availability for leaching of inorganic components from granular materials, Leaching characteristic of Earthy and Stony Building and waste materials, Leaching Tests, Netherlands Normalisation Institute, Delf, The Netherlands
205. NEN 7345:1994 Leaching characteristics of soil, construction materials and wastes - Leaching tests - Determination of the release of inorganic constituents from construction materials, monolithic wastes and stabilized wastes.
206. Neyens, E., Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton’s peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials* **B98**, 33-58.
207. Određivanje hemijske potrošnje kiseonika, (1994). SRPS ISO 6060:1994
208. Official Journal of the European Communities, L11, (2003), *Council Decision 2003/33/EC of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC.*

209. Omotoso, O.E., Ivey, D.G., Mikula, R. (1998). Hexavalent chromium in tricalcium silicate – part II – effects of Cr-VI on the hydration of tricalcium silicate. *Journal of Material Science* **33** (2), 515–522.
210. Ortego, J.D., Barroeta, Y. (1991). Leaching effects on silicate polymerisation. *Environmental Science and Technology* **25**, 1171–1174.
211. Pachhade, K., Sandhya, S., Swaminathan, K. (2009). Ozonation of reactive dye, Procion red MX-5B catalyzed by metal ions. *Journal of Hazardous Materials* **167**, 313-318.
212. Palermo, M., Francingues, N., Averett, D. (1998). Environmental Dredging and Disposal – Overview and Case Studies. Proceedings, National Conference on Management and Treatment of Contaminated Sediments. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Washington DC. EPA 625/R-98/001.
213. Pandey, A., Singh, P., Iyengar, L. (2007). Review: Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. *International Biodeterioration & Biodegradation* **59**, 73-84.
214. Parapar, V., Ruiz de Elvira, J.F., Francoy, C., Rodríguez-Piñero, M., Salvador Martínez, L., Fernández Pereira C. (1998). Stabilization/solidification of hazardous metallic wastes: prediction of leach test performance to optimize S/S mixtures. *Waste Management Research* **16**, 175.
215. Park, J.Y., Batchelor, B. (1999). Prediction of chemical speciation in stabilised/solidified wastes using a general chemical equilibrium model: part 1 chemical representation of cementitious binders. *Cement and Concrete Research* **29**, 361–368.
216. PART 6 DETERMINATION OF COMPRESSIVE STRENGTH OF HYDRAULIC CEMENT OTHER THAN MASONRY CEMENT, (*First Revision*)
217. Patel, H., Pandey, S. (2012). Evaluation of physical stability and leachability of Portland Pozzolona Cement (PPC) solidified chemical sludge generated from textile wastewater treatment plants. *Journal of Hazardous Materials* **207–208**, 56–64.
218. Paul, J., Rawat, K.P., Sarma, K.S., Sabharwal, S. (2011). Decoloration and degradation of Reactive Red-120 dye by electron beam irradiation in aqueous solution. *Applied Radiation and Isotopes* **69**, 982–987.
219. Pauling, L. (1930). *The structure of the chlorites*, Chemistry, Proc. N.A.S. 16, 578-582.
220. Pearce, C.I., Lloyd, J.R., Guthrie, J.T. (2003). The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. *Dyes and Pigments* **58**, 179–96.
221. Pera-Titus, M., Garcia-Molina, V., Banos, M.A., Gimenez, J., Esplugas, S. (2004). Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis* **47**, 219-256.
222. Pierce J. (1994). Color in textile effluents e the origins of the problem. *Journal of the Society of Dyers and Colourists* **110**, 131–3.
223. Pignatello, J.J., Oliveros, E., Mackay, A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **36**, 1-84.
224. Pinnavaia, T. J. (1983) Intercalated clay catalysts, *Science* **220**, 365-371.
225. Poon, C.S., Clark, A.I., Perry, R., (1986). Permeability study of the cement based solidification process for the disposal of hazardous wastes. *Cement and Concrete Research* **16**, 161–172.
226. Poon, C.S., Peters, D.J., Perry, R. (1985). Mechanisms of metal stabilisation in cement based fixation processes. *Science of the Total Environment* **41**, 55–63.

227. prEN14429 (2002) Influence of pH on leaching with initial acid/base addition, Characterisation of Waste, Leaching Behaviour Tests, CEN/TC292, NNI, Delft, The Netherlands.
228. Prica, M. (2008). *Efekti primene različitih postupaka remedijacije na imobilizaciju teških metala u sedimentu*, doktorska disertacija, PMF, Novi Sad
229. Purnell, P., Page, C.L., Francis, O. (2003). Formation of thaumasite in synthetic cement mineral slurries. *Cement and Concrete Composites* **25**, 857–860.
230. Purushothaman, P., Chakrapani, G.J. (2007). Heavy metals fractionation in Ganga river sediments. *Environmental Monitoring and Assessment* **132**, 475–489.
231. Querol, X., Alastuey, A., Moreno, N., Alvarez-Ayuso, E., García-Sánchez, A., Cama, J., Ayora, C., Simón, M., (2006). Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash. *Chemosphere* **62**, 171–180.
232. Quina, M.J., Bordado, J.C., Quinta-Ferreira, R.M. (2009). The influence of pH on the leaching behaviour of inorganic components from municipal solid waste APC residues. *Waste Management* **29**, 2483–2493.
233. Radojković-Veličković, Mirjana: Organske boje i pigmenti/Mirjana Radojković-Veličković, Dušan Mijin.–Beograd: Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta (2001), Beograd: Zavod za GT TMF. 131 str.,
234. Rai, H., Bhattacharya, M., Singh, J., Bansal, T.K., Vats, P., Banerjee, U.C. (2005).
235. Rawat, M., Ramanathan, A., Subramanian, V. (2009). Quantification and distribution of heavy metals from small-scale industrial areas of Kanpur city, India. *Journal of Hazardous Materials* **172**, 1145–1149.
236. Reyes, O., Sanchez, E., Pellon, A., Borja, R., Colmenarejo, M.F., Milan, Z., Cruz, M. (1997). A comparative study of sand and natural zeolite as filtering media in tertiary treatment of waste water from tourist areas. *Journal of Environmental Science and Health A* **32** (9-10), 2483-2496.
237. Richardson, I.G. (2000). The nature of the hydration products in hardened cement pastes. *Cement Concrete Composite* **22** (2), 97–113.
238. Richardson, I.G., Groves, G.W. (1993). The incorporation of minor trace elements into calcium silicate hydrate gel in hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research* **23**, 131–138.
239. Richardson, I.G., Groves, G.W. (1997). The structure of the calcium silicate hydrate phases present in hardened pastes of white Portland cement blast-furnace slag blends. *Journal of Material Science* **32** (18), 4793–4802.
240. Richardson, J.M., Biernacki, J.J., Stutzman, P.E. (2002). Stoichiometry of slag hydration with calcium hydroxide. *Journal of the American Ceramic Society* **85** (4), 947–953.
241. Ricou – Hoeffler, P., Lecuyer, I., LeCloirec, P. (2001). Experimental design methodology applied to adsorption of metallic ions on to fly ash. *Water Research* **35**(4), 965-976.
242. Sabnis, R.W. (2008). Handbook of Acid-Base Indicators.
243. Sakadevan, K., Bavor, H.J. (1998). Phosphate adsorption characteristics of soils, slags and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems. *Water Research* **32** (2), 393-399.
244. Salhan, A., Billingham, J., King, A.C. (2003). The effect of a retarder on the early stages of the hydration of tricalcium silicate. *Journal of Engineering Mathematics* **45** (3–4), 367–377.

245. Santanu P., Pak, K., Yuet, N. (2006). Solidification/Stabilization of Organic and Inorganic Contaminants using Portland Cement: A Literature Review. *Environmental Reviews* **14**, 217-255.
246. Santanu, P., Pak, K., Yuet, N. (2006). Solidification/Stabilization of Organic and Inorganic Contaminants using Portland Cement: A Literature Review. *Environmental Reviews* **14**, 217-255.
247. Saratale, R.G., Saratale, G.D. Chang, J.S., Govindwar, S.P. (2011). Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **42** (1), 138–157.
248. Savin, I.I., Butnaru, R. (2008). Wastewater characteristics in textile finishing mills, *Environmental Engineering and Management Journal* **7(6)**, 859-864
249. Schuwirth, N, i Hofmann, T. (2006). *Comparability of and alternatives to leaching tests for the assessment of the emission of inorganic soil contamination*, *Jornal of Soils and Sediments* **6**, 102-112.
250. Scrivener, K.L., Damidot, D., Famy, C. (1999). Possible mechanisms of expansion of concrete exposed to elevated temperatures during curing (also known as DEF) and implications for avoidance of field problems. *Cement and Concrete Aggregate* **21** (1), 93–101.
251. Shanableh, A., Kharabsheh, A. (1996). Stabilization of Cd, Ni and Pb in soil using natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials* **45**, 207-217.
252. Shanableh, A., Kharabsheh, A. (1996). Stabilization of Cd, Ni and Pb in soil using natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials* **45**, 207-217.
253. Sharmin, S., Zakir H. M., Shikazono, N. (2010). Fractionation profile and mobility pattern of trace metals in sediments of Nomi River, Tokyo, Japan. *Journal of Soil Science and Environmental Management* **1(1)**, 001-014.
254. Shi, B.Y., Li, G.H., Wang, D.S., Feng, C.H., Tang, H.X. (2007). Removal of direct dyes by coagulation: the performance of preformed polymeric aluminum species. *Journal of Hazardous Materials* **143**, 567-574.
255. Shi, W.Y., Shao, H.B., Li, H., Shao, M.A., Du, S. (2009). Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials* **170**, 1–6.
256. Shih, C.J., Lin, C.F. (2003). Arsenic contaminated site at an abandoned copper smelter plant: waste characterization and solidification/stabilization treatment. *Chemosphere* **53(7)**, 691-703.
257. Silva, M., Mater, L., Souza-Sierra, M., Correa, A., Sperb, R., Radetski, C. (2007). Small hazardous waste generators in developing countries: use of stabilization/solidification process as an economic tool for metal wastewater treatment and appropriate sludge disposal. *Journal of Hazardous Materials* **147**, 986–990.
258. Sima, M., Dold, B., Frei, L., Senila, M., Balteanu, D., Zobrist, J. (2011). Sulfide oxidation and acid mine drainage formation within two active tailings impoundments in the Golden Quadrangle of the Apuseni Mountains, Romania. *Journal of Hazardous Materials* **189**, 624–639.

259. Singh, K.V., Singh, P.K., Mohan, D. (2005). Status of heavy metals in water and bed sediments of river Gomti- a tributary of the Ganga river, India. *Environmental Monitoring and Assessment* **105**, 43-67.
260. Singh, T.S., Pant, K.K. (2006). Solidification/stabilization of arsenic containing solid wastes using portland cement, fly ash and polymeric materials. *Journal of Hazardous Materials* **131**, 29-36.
261. Skalny, J., Young, J.F. (1980). Mechanisms of Portland cement hydration. In: Proceedings of 7th International Congress of Cement Chemistry, Paris, 2, 113–119.
262. Skitt, J. (1979). Waste Disposal Management and Practice, Charles Knight & Co. Ltd., London, 87-105.
263. Slokar, Y.M., Le Marechal, AM. (1998). Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dyes and Pigments* **37**, 335–56.
264. Službeni glasnik RS, 56, (2010), *Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada*
265. Službeni glasnik RS, 67, 13-41. (2011) i 48 (2012). Uredba o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje. Ministarstvo energije, razvoja i zaštite životne sredine republike Srbije
266. Smith, R.W., Gutierrez, N., Tarquin, A. (1997). Role of carbonation in the transient leaching of cementitious waste forms. *Environmental Science and Technology* **31**, 2345–2349.
267. Soundararajan, R., (1989). *Development of Organophilic Binders With Incinerator Ash for Stabilising Industry Organic Wastes*, Proceedings of the Municipal Solid Waste Technology, San Diego, California, Published for US EPA by Technical Resources, Inc.
268. Spadaro, J.T., Gold, M.H., Renganathan, V., 1(992). Degradation of azo dyes by the lignin degrading fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Applied and Environmental Microbiology* **58**, 2397–2401.
269. Spears, D.A., Martinez Tarazona, M.R., Lee, S. (1994). Pyrite in UK coals: its environmental significance. *Fuel* **73**, 1051–1055.
270. Spence, R.D. i Shi, C. (2005). *Stabilization and solidification of hazardous, radioactive and mixed wastes*, Boca-Raton, FL: CRC Press.
271. Sprynskyy, M., Buszewski, B., Terzyk, A.P., Namiesnik, J. (2006). Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science* **304**, 21–28.
272. Srinivasachar, S., Helble, J.J., Bonim, A.A. (1990). Mineral behavior during coal combustion 1. pyrite transformations. *Progress in Energy and Combustion Science* **16**, 281–292.
273. Stegemann, J.A., Cote, P.L. (1990). Summary of on investigation of test methods for solidified waste evaluation. *Waste Management* **10**, 41–52.
274. Stumm, W., Morgan, J., (1996). Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters, third ed. New York: Wiley; 1996. Chapter 6.
275. Su, D.C., Wong, J.W. (2003). Chemical speciation and phytoavailability of Zn, CuNi and Cd in soil amended with fly-ash stabilized sewage sludge. *Environment International* **29**, 895–900.
276. Suraj, G., Iyer, C.S.P., Lalithambika, M. (1998). Adsorption of cadmium and copper by modified kaolinites. *Applied Clay Science* **13**, 293-306.

277. Suzuki, K., Ono, Y. (2008). Leaching characteristics of stabilized/solidified fly ash generated from ash-melting plant. *Chemosphere* **71**, 922–932.
278. SW-846 (1984) Test Methods for Evaluation Solid Wastes—Physical/Chemical Methods, SW-846, USEPA, Cincinnati, OH.
279. Sweeney, R.E.H., Hills, C.D., Buenfeld, N.R. (1998). Investigation into the carbonation of stabilised/solidified synthetic waste. *Environmental Technology* **19**, 893–905.
280. Szpyrkowicz, L., Juzzolino, C., Kaul, S.N. (2001). A comparative study oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent. *Water Resources Research* **35**, 2129–2136.
281. Tamas, F.D., Csetenyi, L., Tritthart, E. (1992). Effect of adsorbent on the leachability of cement bonded electroplating wastes. *Cement and Concrete Research* **22**, 399–404.
282. Tarr M.A., Fenton and modified Fenton methods for pollution degradation, in: M.A. Tarr (Ed.), *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants – Environmental and Industrial Application*, Marcel Dekker Inc., New York, 2003, pp. 165–200.
283. Tashiro, C., Oba, J. (1979). The effect of Cr₂O₃, Cu(OH)₂, ZnO and PbO on the compressive strength and hydrates of hardened C₃A paste. *Cement and Concrete Research* **9**, 253–258.
284. Taylor H.F.W. (1990). *Cement Chemistry*, 5th ed., Academic Press, London
285. Tekin, H., Bilkay, O., Ataberk, S.S., Balta, T.H., Ceribasi, I.H., Sanin, F.D., Dilek, F.B., Yetis, U. (2006). Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater. *Journal of Hazardous Materials* **136**, 258–265.
286. Thiry, M., Huet Taillanter, S., Schmitt, J.M. (2002). The industrial waste land of Mortagne-du-Nord (59)-I-Assessment, composition of the slags, hydrochemistry, hydrology and estimate of the outfluxes. *Bulletin De La Societe Geologique De France* **173**, 369–381.
287. Thomas, J.J., Jennings, H.M. (1998). Free-energy-based model of chemical equilibria in the CaO–SiO₂–H₂O system. *Journal of American Ceramic Society* **81** (3), 606–612.
288. Townsend, T., Dubey, B., Tolaymat, T., Solo-Gabriele, H. (2005). Preservative leaching from weathered CCA-treated wood. *Journal of Environmental Management* **75**, 105–13.
289. Townsend, T., Tolaymat, T., Solo-Gabriele, H., Dubey, B., Stook, K., Wadanambi, L. (2004). Leaching of CCA-treated wood: implications for waste disposal. *Journal of Hazardous Materials* **114**, 75–91.
290. Trgo, M., Peric, J., Medvidovic, N.V. (2006). A comparative study of ion exchange kinetics in zinc/lead – modified zeolite – clinoptilolite systems. *Journal of Hazardous Materials* **136**, 938–945.
291. Trussel, S.S., Spence, R.D. (1994). A review of stabilisation/solidification interferes. *Waste Management* **14**, 507–519.
292. Twardowska I., Allen, H.E., Kettrup, A.F., Lacy W.J. (2004). *Solid Waste: Assessment, Monitoring and Remediation*, Elsevier.
293. UPUTSTVO ZA ODREĐIVANJE BIOLOŠKE POTROŠNJE KISEONIKA (BPK₅) U VODI MANOMETARSKOM METODOM; 2010, H1.002
294. Uputstvo za određivanje biološke potrošnje kiseonika (BPK₅) u vodi manometarskom metodom (2010). Laboratorija za hemijsko ispitivanje životne sredine, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad
295. USEPA (1996), Test Methods for Evaluating Solid Wastes, Physical/Chemical Methods, SW-846. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C.

296. USEPA (2005). Contaminated Sediment Remediation Guidance for Hazardous Waste Sites, EPA-540-R-05-012 Office of Solid Waste and Emergency Response OSWER 9355.0-85 December 2005.
297. USEPA (United States Environmental Protection Agency) (1986). Cation-exchange capacity of soils (ammonium acetate) METHOD 9080
298. USEPA (United States Environmental Protection Agency) (1993a). Assessment and Remediation of Contaminated Sediments (ARCS) Risk Assessment and Modeling Overview Document. U.S. Environmental Protection Agency, Great Lakes National Program Office, Chicago, Illinois. EPA 905-R93-007.
299. USEPA Method 3051a, 2007. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and, Revision 1.
300. USEPA Method 7000B, 2007. Flame atomic absorption spectrophotometry. Revision 2.
301. USEPA Method 7010, February 2007. Graphite Furnace Absorption Spectrophotometry, Revision 0.
302. USEPA. Synthetic precipitation leaching procedure, method 1312, 2002a. available at: www.EPA.gov/SW-846/1312.pdf.
303. USEPA. Toxicity characteristic leaching procedure, method 1311, 2002b. available at: www.EPA.gov/SW-846/1311.pdf.
304. Ustun, G.E., Solmaz, S.K.A., Birgul, A. (2007). Regeneration of industrial district wastewater using a combination of Fenton process and ion exchange-A case study. *Resources Conservation and Recycling* **52**, 425-440.
305. Van der Sloot, H.A. i Dijkstra, J.J. (2004). *Development of Horizontally Standardized Leaching Tests for Construction Materials: A Material Based or Release Based Approach*, Energy research Centre of the Netherlands.
306. van der Sloot, H.A., Comans, R.N.J., Hjelmar, O. (1996). Similarities in the leaching behavior of trace contaminants from waste, stabilized waste, construction material and soils. *Science of the Total Environment* **178**, 111-126.
307. Van der Sloot, H.A., Heasman, L. i Quevauviller, P. (1997). *Harmonization of Leaching/Extraction tests*, Amsterdam, Elsevier.
308. van Eijk, R.J., Brouwers, H.J.H. (2001). Modelling the effects of waste components on cement hydration. *Waste Management* **21**, 279-284.
309. van Herck, P., Vandecasteele, C. (2001). Evaluation of the use of sequential extraction procedure for the characterisation and treatment of metal containing solid waste. *Waste Management* **21**, 685-694.
310. Vandecasteele, C., Dutré, V., Geysen, D., Wauters, G. (2002). Solidification/stabilization of arsenic bearing fly ash from the metallurgical industry: immobilization mechanism of arsenic. *Waste Management* **22**, 143-146.
311. Vandevivere, P.C., Bianchi, R., Verstraete, W. (1998). Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **72**, 289-302.
312. Viehland, D., Li J.F., Dai, X., Xu, Z. (1996). Structural and property studies of high Zr-content lead zirconate titanate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **57**, 1545-1554
313. Viguri, J., Andréas, A., Ruiz, C., Irabien, A., Castro, F. (2001). Cement-waste and clay-waste derived products from metal hydroxides wastes, environmental characterization. Institution of Chemical Engineers Trans IChemE, 79.

314. Walling, C., Kato, S. (1971). Oxidation of alcohols by Fenton's reagent. Effect of copper ion. *Journal of American Chemical Society* **93**, 4275-4281.
315. Walsh, G.E., Bahner, L.H., Horning, W.B. (1980). Toxicity of textile mill effluents to freshwater and estuarine algae, crustaceans and fishes. *Environmental Pollution* (Series A) **21**, 169-179.
316. Walton, J.C., Bin-Shafique, S., Smith, R.W. (1997). The role of carbonation in transient leaching of cementitious waste forms. *Environmental Science and Technology* **31**, 2345–2349.
317. Wang, S.D., Scrivener, K.L. (2003). ²⁹Si and ²⁷Al NMR study of alkaliactivated slag. *Cement and Concrete Research* **33** (5), 769–774.
318. Wang, S.Y., Vipulanandan, C.K. (2000). S/S of Cr with cement leachability and XRD analyses. *Cement and Concrete Research* **30**, 385–389.
319. Wang, X.Q., Thibodeaux, L.J., Valsaraj, K.T., Relble, D.D. (1991). Efficiency of capping contaminated bed sediments in situ. 1. Laboratory-scale experiments on diffusion-adsorption in the capping layer, *Environmental Science and Technology* **25** (9), 1578-1584.
320. *Waste Classification Guidelines Part 1: Classifying Waste*, (2009), Department of Environment, Climate Change and Water NSW 59 Goulburn Street, Sydney
321. Weber, E.J., Sturrock, P.E., Camp, S.R. (1990). Reactive dyes in the aquatic environment: a case study of Reactive Blue 19. Report No. EPA 600/M-90/009. Athens, GA, USA: US Environmental Protection Agency.
322. Widgren, J.A., Finke, R.G. (2003). A review of the problem of distinguishing true homogeneous catalysis from soluble or other metal-particle heterogeneous catalysis under reduction conditions. *Journal of Molecular Catalysis* **198**, 317-341.
323. Willmott, N., Guthrie, J., Nelson, G. (1998). The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. *Journal Society of Dyers and Colourists* **114**, 38-41.
324. Wu, Y., Zhou, S., Qin, F., Zheng, K., Ye, X. (2010). Modeling the oxidation kinetics of Fenton's process on the degradation of humic acid. *Journal of Hazardous Materials* **179**, 533-539.
325. Xiaolu, G., Huisheng, S., Warren, A.D. (2010). Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer. *Cement and Concrete Composites* **32**, 142-147.
326. Xu, L., Zhao, H., Shi, S., Zhang, G., Ni, J. (2008). Electrolytic treatment of C.I. Acid Orange 7 in aqueous solution using a three-dimensional electrode reactor. *Dyes and Pigments* **77**, 158-164.
327. Yang, C., Chen, Y., Peng, P., Li, C., Chang, X., Xie, C. (2005). Distribution of natural and anthropogenic thallium in the soils in an industrial pyrite slag disposing area. *Science of the Total Environment* **341**, 159–172.
328. Yavuz, O., Altunkaynak, Y., Guzel, F. (2003). Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite, *Water Research* **37**, 948-952.
329. Yu, Q., Nagataki, S., Lin, J., Saeki, T., Hisada, M. (2005). The leachability of heavy metals in hardened fly ash cement and cement – solidified fly ash, *Cement and Concrete research* **35**, 1056-1063.
330. Zain, F.M., Islam, M.N., Radins, S.S., Yap, S.G., (2004). Cement-based solidification for the safe disposal of blasted copper slag. *Cement and Concrete Composites* **26**, 845–851.

331. Zakir, H.M., Shikazono, N., Otomo, K. (2008). Geochemical distribution of trace metals and assessment of anthropogenic pollution in sediments of Old Nakagawa River, Tokyo, Japan. *American Journal of Environmental Sciences* **4**(6), 661- 672.
332. Zazo, J.A., Casas J.A., Mohedano, A.F., Rodriguez, J.J, (2009). Semicontinuous Fenton oxidation of phenol in aqueous solution. A kinetic study. *Water Reserch* **43**, 4063-4069.
333. Zeman, A.J. (1994). Subaqueous capping of very soft contaminated sediments. *Canadian Geotechnical Journal* **31** (4), 570-577
334. Zepp, R.G., Faust, B.C., Hoigne, J. (1992). Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron (II) with hydrogen peroxide: The photo-Fenton reaction. *Environmental Science and Technology* **26**, 313-319.
335. Zhao, Y., Hu J. (2008). Photo-Fenton degradation of 17b-estradiol in presence of a-FeOOHR and H₂O₂. *Applied Catalysis, B* **78**, 250–258.
336. Zhou, J.L., Hong, H., Zhang, Z., Maskaoui, K. and Chen, W. (2000). Multi-phase distribution of organic micropollutants in Xiamen Harbour, China. *Water Research* **34** (7), 2132-2150.
337. Zhou, Y., Ning, X.A., Liao, X., Lin, M., Liu, J., Wang, J. (2013). Characterization and environmental risk assessment of heavy metals found in fly ashes from waste filter bags obtained froma Chinese steel plant. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **95**, 130–136.
338. Zivica, V. (1997). Hardening and properties of cement-based materials incorporating heavy metals oxides. *Bulletin of Materials Science* **20**, 677–683.
339. Zollinger H., *Colour Chemistry*, VCH, Weinheim, 1987, pp.85-148.
340. Zollinger, H. (1991). *Color chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*. 3rd ed., Wiley – VCH, ISBN 978 3906 39023 9, New York, USA.

BIOGRAFIJA



Ms Đurđa Kerkez rođena je 1986. godine u Vršcu, gde je završila osnovno i srednje obrazovanje. Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu, Departman za hemiju, smer Diplomirani hemičar - inženjer za kontrolu kvaliteta i upravljanje životnom sredinom, upisala je 2005. godine. Aktivnosti i obaveze predviđene studijskim programom uspešno završava školske 2008/2009. godine. Tokom studija više puta je nagrađivana za postignut uspeh u toku studiranja od strane Univerziteta u Novom Sadu, takođe dobitnik je nagrade za najboljeg diplomiranog studenta Prirodno-matematičkog fakulteta za 2008/2009. godinu. Školske 2009/2010. godine upisuje Diplomске akademske studije – inženjer za kontrolu kvaliteta i upravljanje životnom sredinom na Prirodno–matematičkom fakultetu u Novom Sadu koje uspešno završava 2010. godine. Tokom studija dobija Specijalno priznanje za 2010. godinu Srpskog hemijskog društva za izuzetan uspeh u toku studija na Prirodno-matematičkom fakultetu, Univerziteta u Novom-Sadu, i postaje stipendista Republičke fondacije za razvoj naučnog i umetničkog podmlatka. Iste godine upisuje Doktorske akademske studije životne sredine na istom fakultetu, gde trenutno radi kao istraživač-saradnik. Učestvuje u realizaciji vežbi iz predmeta Industrijski procesi, Osnovi tehnologije zatiteštite životne sredine kao i Hemijske tehnologije. Pravač istraživanjaje solidifikacija/stabilizacija različitog otpada i sedimenta zagađenog toksičnim metalima, testovi izluživanja, tretman otpadne vode iz tekstilne industrije primenom različitih agenasa, procesi u vodama i procena rizika. Angažovana je na projektima koji su finansirani od strane Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije.

**UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJA**

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije: Monografska dokumentacija

TD

Tip zapisa: Tekstualni štampani materijal

TZ

Vrsta rada: Doktorska disertacija

VR

Autor: Đurđa Kerkez

AU

Mentor: Vanredni profesor. dr Milena Bečelić-Tomin

MN

Naslov rada: Potencijal upotrebe piritne izgoretine u tretmanu otpadnih voda i mogućnost njene dalje sanacije primenom imobilizacionih agenasa

NR

Jezik publikacije: Srpski (latinica)

JP

Jezik izvoda: Srpski (latinica)

JI

Zemlja publikovanja: R. Srbija

ZP

Uže geografsko područje: AP Vojvodina

UGP

Godina: 2014.

GO

Izdavač: Autorski reprint

IZ

Mesto i adresa: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3.

MA

Fizički opis rada:6/159/340/28/54/-/-
(broj poglavlja/strana/lit. citata/tabela/slika/grafika/priloga)
FO

Naučna oblast: Hemija
NO

Naučna disciplina: Zaštita životne sredine
ND

Predmetna odrednica/Ključne reči: opasan otpad, piritna izgoretina, Fenton proces, solidifikacija/stabilizacija, imobilizacioni agensi

UDK

Čuva se: Biblioteka Departmana za hemiju, PMF, Novi Sad, Trg Dositeja
Obradovića 3.

ČU

Važna napomena: -
VN

Izvod:

Predmet izučavanja ove disertacije bio je ispitivanje mogućnosti korišćenja piritne izgoretine u tretmanu otpadnih voda tekstilne industrije kao i dalji tretman mulja nastalog nakon ovog procesa. Naime, nakon iskorišćenja ovog otpada u Fenton procesima, iskorišćena piritna izgoretina u najvećem procentu čini mulj koji zaostaje nakon tretmana. Kako se piritna ruda još u procesu proizvodnje sumporne kiseline koristi neprečišćena, zaostali mulj koji je potencijalno toksičan i ne može se direktno odlagati bez prethodnog tretmana. Stoga, primenjena je tehnika stabilizacija i solidifikacija (S/S) uz korišćenje portland cementa, kalcijum-oksida, prirodnog zeolita, letećeg pepela, kaolinita, bentonita i autohtone gline za imobilizaciju metala. Istraživanja u ovoj disertaciji vršena su u dve faze. Prva faza imala je za cilj optimizaciju operativnih uslova Fenton tretmana pri kojima se postiže najviši stepen obezbojavanja i mineralizacije ispitivanih efluenata. Takođe ispitivanje je uključilo i karakterizaciju nastalih efluenata kako bi se procenila efikasnost primenjenog, i mogućnost daljeg tretmana. Druga faza uključivala je karakterizaciju nastalog mulja nakon tretmana obojenih efluenata i njegov tretman solidifikacijom i stabilizacijom. Vršeno je određivanje efikasnosti primenjenih imobilizacionih agenasa u S/S tretmanu i dominantnog mehanizma izluživanja metala koji opisuju njihov transport iz dobijenih solidifikata. Primenjeni su i modifikovani testovi izluživanja sa ciljem što bolje simulacije realnih uslova. Rezultati dobijeni simulacijom uslova će dalje omogućiti modelovanje ponašanja metala u smislu dugoročnog "izluživanja" iz tretiranog otpada kao i procenu najefikasnijih agenasa za imobilizaciju različitih metala u ovom tipu otpada. Takođe primenjeni su testovi izluživanja sa jednom ekstrakcijom kako bi se osiguralo slaganje rezultata sa maksimalno dozvoljenim koncentracijama aktuelnih pravilnika. Na osnovu dobijenih rezultata zaključeno je da se piritna izgoretina može uspešno koristiti kao izvor katalitičkog gvožđa u Fenton tretmanima obojenih efluenata i može se smatrati efektivnom metodom predtretmana za nebiodegradabilne otpadne vode, čineći ih pogodnijim za konvencionalni biološki tretman. Takođe u drugoj fazi istraživanja, na osnovu dobijenih rezultata, zaključeno je da je mulj

tertian sa navedenim imobilizacionim agensima uspešno solidifikovan i stabilizovan materijal. Optimalane su smeše koje kao jedan od imobilizacionih agenasa sadrže leteći pepeo, prevashodno u kombinaciji sa cementom i krečom. Dobijeni podaci su neprocenjivi sa aspekta ekonomski i ekološki prihvatljivog upravljanja opasnim industrijskim otpadom.

IZ

Datum prihvatanja teme od strane NN veća: 24.01.2013.

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:

(Naučni stepen/ime/prezime/zvanje/fakultet)

KO

Predsednik: dr Božo Dalmacija, redovni profesor PMF-a u Novom Sadu

Član: dr Milena Bečelić-Tomin, vanredni profesor PMF-a u Novom Sadu, mentor

Član: dr Srđan Rončević, vanredni profesor PMF-a u Novom Sadu

Član: dr Dejan Krčmar, docent PMF-a u Novom Sadu

Član: dr Mile Klašnja, redovni profesor Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu

**UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCE
KEY WORDS DOCUMENTATION**

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type: monographic publication

DT

Type of record: Printed text

TR

Contents code: PhD thesis

CC

Author: Djurdja Kerkez

AU

Mentor: Associate Professor dr Milena Becelic-Tomin

MN

Title: Potential use of pyrite cinders in wastewater treatment and the possibility of its further disposal by using imobilizacionih agents

TI

Language of text: Serbian (Latin alphabet)

LT

Language of abstract: Serbian (Latin alphabet)

LA

Country of publication: Serbia

CP

Localty of publication: AP Vojvodina

LP

Publication year: 2014.

PY

Publisher: Author's reprint

PU

Publ. place: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovica 3
PP

Physical description: : 6/159/340/28/54/-/-
(chapters/pages/literature/tables/pictures/graphs/additional lists)
PD

Scientific field: Chemistry
SF

Scientific discipline: Environmental protection
SD

Keywords: hazardous waste, pyrite cinders, Fenton process, solidification/stabilization, immobilization agents
UC

Holding data: Department of Chemistry (Library), Novi Sad, Trg Dositeja Obradovica 3
HD

Note: -

Abstract:

This work is concerned with exploring the possibility of using pyrite cinders in the treatment of textile industry effluents and further treatment of sludge generated after this process. Namely, after the utilization of this waste in Fenton processes slag that remains after treatment is mostly composed of used pyrite cinder. As the pyrite ore, in the production of sulfuric acid, is used untreated, sludge that remains is potentially toxic and cannot be disposed directly without treatment. Therefore, the stabilization and solidification (S/S) technique with the usage of portland cement, calcium oxide, zeolite, fly ash, kaolinite, bentonite and native clay was used for metal immobilization. The research in this dissertation was carried out in two phases. The first phase aimed to optimize the operational conditions of Fenton treatment in which the highest degree of decolourization and mineralization was achieved in tested effluents. Also the research has included the characterization of generated effluents in order to evaluate the effectiveness of the treatment applied, and the possibility of further treatment. The second phase involved the characterization of the generated sludge after the treatment of effluents that contained dyes and its treatment with solidification and stabilization technique. The determination of used immobilization agents effectiveness was conducted to determine the efficacy of immobilization agents in S / S treatment and the dominant mechanism of leaching of metals that describe their transport from the received solidificate . Were applied and modified leaching tests with the aim of better simulation of real conditions. The results obtained by condition simulation will enable the modeling of behavior of metals in terms of long-term leaching period from the treated sludge and assess the most effective agents for the immobilization of various metals in this type of waste. Also, single-extraction leaching tests were applied to ensure the accordance of obtained results with the maximum permissible concentrations of current regulations. Based on these results, it was concluded that the pyrite cinders can be successfully used as a source of catalytic iron in Fenton treatment of effluents containing dyes, and can be considered an effective

pretreatment method for non-biodegradable waste waters, making them amenable to conventional biological treatment. Also in the second phase, based on the results obtained, it was concluded that the sludge treated with aforementioned immobilization agents represents a successfully solidified and stabilized material. The optimal mixtures are those that contain fly ash as one of the used immobilization agents, primarily in combination with cement and lime. The obtained data are invaluable in terms of economic and environmentally sound management of hazardous industrial waste.

Accepted by the Scientific Board on: 24.01.2013.

ASB

Defended:

DE

Thesis defended board:

(Degree/Name/Surname/Title/Faculty)

DB

President: dr Bozo Dalmacija, Full Professor, Faculty of Science, Novi Sad

Member: dr Milena Becelic-Tomin, Associate Professor, Faculty of Science, Novi Sad,
mentor

Member: dr Srdjan Roncevic, Associate Professor, Faculty of Science, Novi Sad

Member: dr Dejan Krcmar, Assistant Professor, Faculty of Science, Novi Sad

Member: dr Mile Klasnja, Full Professor, Faculty of Technology, Novi Sad