



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



Ljiljana M. Rajić

Unapređivanje elektrokinetičke remedijacije sedimenta zagađenog teškim metalima

-Doktorska disertacija-

Novi Sad, 2010. godina

ZAHVALNICA

Ova doktorska disertacija je rađena na Departmanu za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu, na Katedri za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine.

Zahvaljujem se mom mentoru prof. dr Božo Dalmaciji koji mi je pružio priliku da se upoznam sa problematikom sedimenta i dao potpunu slobodu u osmišljavanju i izvođenju eksperimenata. Takođe, zahvaljujem se na savetima i pomoći koju mi je ukazao u toku pisanja ove disertacije. Dr. Srđanu Rončeviću, takođe, hvala na pomoći i savetima u toku izrade ove disertacije.

Na praktičnim savetima i pomoći u toku izvođenja eksperimenata najviše se zahvaljujem Ljubomiru Murgulu koji je u svakom momentu bio spreman da mi pomogne. Svim kolegama hvala.

Najviše se zahvaljujem mojoj porodici koja mi je omogućila školovanje i podržavala me u svakom momentu, bodrila u neuspesima i radovala se mojim uspesima. Mom ocu se dodatno, posebno, zahvaljujem što mi je pomagao prilikom izrade uređaja u kom sam vršila eksperimente.

Mom Stevi... Nema reči kojim bih opisala šta je značilo imati toliko ljubavi, strpljenja i razumevanja.

Mojim najdražim prijateljima hvala što su uvek tu.

SADRŽAJ

1. Uvod	1
2. Teorijski deo	4
2.1. Sediment i metali.....	4
Načini dospevanja metala u akvatične sisteme.....	4
Ponašanje metala u sistemu voda-sediment.....	20
Ponašanje nikla, kadmijuma i olova u sistemu voda-sediment i ispoljavanje toksičnog dejstva.....	26
2.2. Kriterijumi za procenu kvaliteta sedimenta.....	28
2.3. Tehnike remedijacije sedimenta.....	33
Pristup odabiru tehnike remedijacije sedimenta.....	33
Tipovi tehnika remedijacije sedimenta zagađenog teškim metalima.....	36
2.4. Elektrokinetička (EK) remedijacija.....	37
Opšte karakteristike EK procesa.....	37
Transport kontaminanata.....	39
Uticaj različitih faktora na elektrokinetičku remedijaciju.....	46
Unapređene EK metode remedijacije.....	53
3. Eksperimentalni deo	61
3.1. Cilj istraživanja.....	61
3.2. Materijali.....	62
3.3. Metode.....	63
Hemijske i analitičke metode.....	63
Kontrola kvaliteta.....	64

Maseni balans.....	65
Elektrokinetički eksperimenti.....	65
Procena efikasnosti.....	70
4. Rezultati i diskusija.....	72
4.1. Eksperimenti vršeni na kaolinu.....	72
Karakterizacija uzorka kaolina.....	72
Konvencionalni eksperiment.....	72
Elektrodijalitički eksperiment.....	74
Eksperimenti sa izmenom polariteta elektroda.....	76
Eksperimenti sa pomeranjem anode ka katodi.....	86
Eksperimenti sa primenom bipolarnih elektroda.....	89
4.2. Eksperimenti vršeni na sedimentu.....	92
4.2.1. <i>Konvencionalni i unapređeni EK tretman sedimenta iz Velikog Bačkog kanala (VBS).....</i>	<i>92</i>
Karakterizacija uzorka VBS.....	92
Eksperimenti vršeni na uzorku VBS zagađenog Ni.....	94
Eksperimenti vršeni na uzorku VBS zagađenog Ni, Cd i Pb.....	100
Procena rizika.....	108
4.2.2. <i>Konvencionalni i unapređeni EK tretman sedimenta reke Tamiš (ST).....</i>	<i>112</i>
Karakterizacija uzorka ST.....	112
Eksperimenti vršeni na uzorku ST zagađenog Ni.....	113
Eksperimenti vršeni na uzorku ST zagađenog Ni, Cd i Pb.....	117
Procena rizika.....	124
4.3. Elektroosmotski protok.....	126
4.4. Maseni balans.....	127

5. Prilog	128
6. Zaključak	133
7. Summary	137
8. Literatura	140
Biografija.....	152
Ključna dokumentacija.....	153

1. UVOD

Metali se mogu naći u akvatičnim sistemima usled niza procesa i to kako prirodnih (spiranje sa stena, vulkanske erupcije i dr.) tako i antropogenih (rudarstvo, industrijski procesi, transport i dr.). Dok se zemljište može definisati kao glavni rezervoar metala, koji potiču kako iz prirodnih tako i antropogenih izvora, akvatični sistemi su priznati kao najvažniji posrednici u njihovom transportu i disperziji. Koncentracije u kojima se metali javljaju zavise od izvora zagađenja i osobina sistema u kom se nalaze pri čemu se vrednosti mogu kretati od nivoa tragova do izuzetno visokih koncentracija. Sa biološke perspektive metali se mogu podeliti na one koji su esencijalni za organizme i one koji su za njih štetni. Prvoj grupi pripadaju elementi kao što su bakar, cink, gvožđe i hrom, a koji imaju značajnu ulogu u odvijanju osnovnih bioloških funkcija organizama. Međutim, u visokim koncentracijama ovi elementi mogu biti ekstremno toksični za biljni i životinjski svet. Druga grupa se sastoji od elemenata kao što su kadmijum, olovo, živa, koji ne učestvuju u biološkim funkcijama, pa su ovi elementi otrovni, čak i pri niskim koncentracijama. Oni predstavljaju opasnost za biljni i životinjski svet u kojem se javljaju. Ti elementi često su opisani kao “teški” metali.

Kada dospeju u akvatičnu sredinu metali se mogu nalaziti u različitim oblicima: kao rastvoreni, vezani za sediment, suspendovane i koloidne materije, gde udeo pojavljivanja u pojedinim fazama zavisi od tipa metala kao i uslova sredine. U akvatičnim sistemima sediment je od izuzetne važnosti za transport i kruženje svih elemenata i materija. Koncentracije metala u sedimentu su uglavnom veće nego one u rastvorenoj fazi i stoga je transport metala u najvećoj meri u korelaciji sa kretanjem sedimenta u vodenim sistemima. Utvrđeno je da se od 30 do 98% od ukupnog opterećenja vodenih sistema metalima nalazi asocirano u sedimentu. Međutim, na ovaj način metali nisu permanentno vezani i imobilisani nego podležu nizu fizičko-hemijskih procesa koji kontrolišu njihovo kretanje, dostupnost i na kraju koncentraciju u kojima su prisutni. Za razliku od organskih zagađujućih materija, prirodni procesi u akvatičnom sistemu ne utiču na razgradnju metala pošto se oni ne mogu uništiti fizičkim, hemijskim i biološkim procesima, nego se ovim procesima transformišu u različite oblike, manje ili više dostupne. Na ovaj način sediment predstavlja veliku pretnju po akvatične sisteme budući da se u nizu promena uslova metali mogu desorbovati sa površina čestica i biti ponovo dostupni organizmima odnosno ispoljiti ekotoksično dejstvo. Tako se na sediment može gledati kao na skladište i potencijalni

izvor teških metala. Dodatno, metali se mogu transportovati u vodenim sistemima kao deo suspendovanih supstanci, pri čemu mogu biti podvrgnuti nizu hemijskih i fizičkih procesa. Ovi procesi mogu takođe doprineti povećanju mobilnosti i dostupnosti metala bioti akvatičnih sistema. Iz navedenih razloga prevencija zagađenja teškim metalima, monitoring i remedijacija zagađenog sedimenta su neophodne u cilju očuvanja integriteta akvatičnih sistema. Dodatno, zagađeni akvatični sistemi mogu posredstvom lanca ishrane imati negativan uticaj na čoveka, a usled mogućeg spiranja zagađenja sedimenta do podzemnih voda.

Za svrhu remedijacije sedimenta zagađenog teškim metalima mogu se koristiti različite tehnike, od kojih se u sve većoj meri koristi elektrokinetička (EK) remedijacija zbog brojnih prednosti. Ona podrazumeva primenu slabe jednosmerne struje (mA) ili gradijenta napona reda veličine nekoliko V/cm. Kao posledica propuštene struje kroz sediment dolazi do procesa migracije jona (elektromigracija), elektroosmotskog kretanja vode kao i elektroforeze tj. kretanja koloidnih čestica. Takođe, na površinama elektroda odvija se proces elektrolize vode: na katodi nastaju hidroksilnih joni (OH^-) dok na anodi dolazi do formiranja vodonikovih jona (H^+). H^+ joni su odgovorni za poboljšanje desorpcije metala sa sedimenta. Kretanjem OH^- jona ka anodi dolazi do njihovog kontakta sa rastvorenim metalima pri čemu se oni talože u obliku hidroksida u sedimentu, što je proces koji se teži sprečiti unapređivanjem konvencionalne (EK) tehnike. Do sada je većina eksperimenata EK uklanjanja teških metala vršena na primeru različitih tipova zemljišta pogotovo glina kao model matriksa (kaolin, montmorilonit) zbog poznatih osobina i mogućeg pretpostavljanja ponašanja u toku procesa. Unapređene tehnike EK remedijacije podrazumevaju primenu različitih agenasa (HNO_3 , HCl , sirćetna, limunska kiselina, etilendiamintetrasirćetna kiselina) u cilju poboljšanja desorpcije jona metala sa čestica kao i sprečavanju povećanja pH vrednosti katolita. Dodatno, nekoliko tehnika koje isključuju primenu agenasa, primenjenih na zemljištu i kaolinu, je vršeno u cilju povećanja efikasnosti desorpcije metala odnosno sprečavanja taloženja hidroksida. Dosadašnja ispitivanja (konvencionalna i unapređena) su u manjoj meri vršena na sedimentu.

Cilj ove doktorske disertacije je bio utvrditi koja od unapređenih tehnika EK remedijacije, a koje izuzimaju primenu agenasa (elektrodijaliza, primena izmene polariteta elektroda, pomeranje anode ka katodi, primena bipolarnih elektroda i povećanje dužine katodnog

prostora) je najefikasnija za uklanjanje Ni kao i smeše Ni, Cd i Pb u iz sedimenta Velikog Bačkog kanala i Tamiša.

U radu su prvenstveno ispitivane efikasnosti EK tehnika uklanjanja Ni kao pojedinačnog zagađenja u kaolinu kao medijumu koji poseduje poželjne karakteristike za EK tretman. Tehnike koje su pokazale najveću efikasnost na primeru kaolina, primenjivane su na uzorcima sedimenata (Velikog Bačkog kanala i Tamiša) pri čemu je odabir tehnike sproveden tako da se njegovom primenom prevazilaze ograničenja usled kojih se prvobitno javlja niska efikasnost EK tretmana sedimenta (konvencionalna primena). Pored uklanjanja Ni kao pojedinačnog zagađenja vršeni su tretmani sedimenata dodatno zagađenih kadmijumom i olovom kako bi se utvrdio njihov uticaj na uklanjanje Ni odnosno efikasnost simultanog uklanjanja metala.

U radu je vršeno praćenje efikasnosti EK tretmana na različitim tipovima sedimenata kako bi se utvrdio uticaj fizičko-hemijskih karakteristika medijuma na ponašanje metala, a time i uticaj formi metala na efikasnost tretmana. Iz tog razloga je pored praćenja pseudo-ukupnog sadržaja metala u sedimentu praćena i specijacija metala u sedimentu nakon tretmana.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. SEDIMENT I METALI

Načini dospevanja metala u akvatične sisteme. Precizno definisanje pojma “teških metala” je prilično nejasno (Hodson 2004). Davies 1980 definiše teške metale kao metale i nemetale atomske gustine od 6 g/cm^3 . Drugi autori opisuju metale elemenata gustine veće od $3,5 \text{ g/cm}^3$ kao “teške”, odnosno 4,5, 5 ili čak 7 g/cm^3 (Passow et al. 1961, Jarvis 1983). Teški metali su, takođe, definisani na temelju njihove atomske težine, atomskog broja, hemijske reaktivnosti i toksičnosti (Nieboer i Richardson 1980). Za potrebe ove studije, pojam “teški metali” će se koristiti budući da će se odnositi na elemente kao što su nikl ($8,91 \text{ g/cm}^3$), kadmijum ($8,65 \text{ g/cm}^3$) i olovo ($11,4 \text{ g/cm}^3$), a čije ih vrednosti atomskih gustina svrstavaju u grupu teških metala prema svim podelama. U slučaju kada se ostali elementi budu spominjali biće korišćen pojam *metali*.

Postoje različiti načini zagađivanja voda i oni se najčešće ne pojavljuju pojedinačno. Izvori zagađenja voda teškim metalima mogu se podeliti na:

- prirodne i
- veštačke (antropogene).

Glavni prirodni zagađivači voda su vulkanske erupcije i zemljotresi, klimatske promene, prodor podzemnih dubinskih voda u površinske vode, šumski požari itd. Metali u prirodnim, nezagađenim sedimentima vode poreklo isključivo iz litosfere, odnosno iz mineralnog dela zemljišta koji čine stene i minerali koji sačinjavaju Zemljinu koru i spiranjem dospevaju u vodotoke (Bowen 1969). Deset elemenata (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, P) čine preko 99% ukupnog sadržaja zemljine kore, a ostali elementi koji ulaze u sastav zemljine kore se nazivaju “elementi u tragovima”, jer njihove koncentracije ne prelaze 1.000 mg kg^{-1} (0,1%) (Bear 1964).

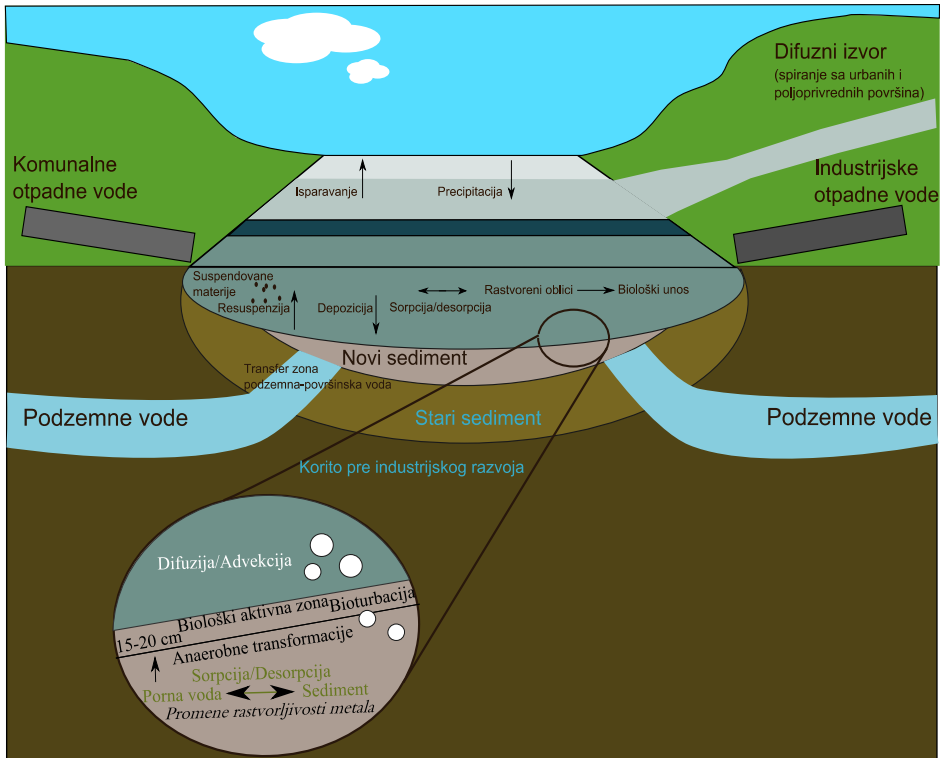
S obzirom na razlike u sastavu stena, odnosno matičnog supstrata, kao i različitih procesa nastajanja zemljišta, javljaju se i razlike u koncentracijama metala između zemljišta (sedimenata) istih i različitih tipova, koja se ne nalaze pod uticajem antropogenih izvora metala (Alloway 1995).

Od antropogenih izvora zagađivanja voda metalima najviše se ističu komunalne i industrijske otpadne vode, koje se ispuštaju u prirodne recipijente, kao i spiranje sa poljoprivrednih i urbanih površina koje otiče

u prirodne vodotoke izaziva niz ekoloških i sanitarnih problema (US EPA 2005). Zagađujuće materije se unose u vodene sisteme direktnim izlivanjem raznog otpada, atmosferskom precipitacijom i padavinama. Za većinu metala, količine koje potiču usled antropogenih aktivnosti daleko su prevazišle doprinos iz prirodnih izvora (Nriagu 1989).

Veštački izvori zagađivanja voda mogu biti (Slika 1):

- **tačkasti** (koncentrisani), koji su potpuno lokacijski definisani i koji se mogu mnogo lakše kontrolisati (npr. ispust komunalne ili industrijske otpadne vode u recipijent kroz cev ili kanal),
- **difuzni** (rasuti), koje je mnogo teže kontrolisati (npr. površinsko oticanje sa urbanih površina ili sa poljoprivrednog zemljišta, zagađenje putem atmosferilija) i
- drugi izvori kao što je infiltracija zagađene podzemne vode.



Slika 1. Različiti izvori zagađivanja vodotoka i procesi koji se odvijaju u sistemu voda-sediment (US EPA 2005)

Tačkasti izvori zagađenja voda metalima. Glavne koncentrisane zagađivače voda čine naselja (sa ili bez industrije), dislocirane industrije i industrijske zone i poljoprivredni objekti (stočne farme).

Metali su glavne zagađujuće materije akvatičnih sistema u oblastima gde je razvijeno rudarstvo i metalurgija, ali postoji i niz drugih industrija kao izvora što je prikazano u Tabeli 1.

Tabela 1. Pregled industrija kao izvora pojedinih metala

Izvor	Cd	Cr	Cu	Pb	Hg	Zn	Ni
Rudarstvo i metalurgija	x	x	x	x	x	x	x
Proizvodnja boja i lakova	x	x	x	x	x		
Hemijska industrija		x	x		x		
Proizvodnja eksploziva			x	x	x		
Proizvodnja gume i plastike					x		
Proizvodnja baterija	x			x	x		x
Tekstilna industrija		x	x				
Papirna industrija					x		
Galvanizacija						x	x
Proizvodnja kože		x					

Rudarstvo i metalurgija. Uopšte govoreći, metalurgija se može podeliti na primarnu i sekundarnu. U primarnu spada proizvodnja metala iz ruda i rudnih koncentrata, kao na primer proizvodnja aluminijuma iz rude boksita, proizvodnja gvožđa iz železnih oksidnih ruda. Sekundarni metalurški procesi se odnose na preradu metala, na primer u legure ili na preradu metalnog otpada u nove polazne sirovine za sekundarnu metalurgiju. Pri proizvodnji metala nastaje šljaka, koja u sebi sadrži sve primese rudnog koncentrata. Nastali otpad (šljaka) se odlaže na deponiju. Pod uticajem vode i vazduha (CO₂, O₂, SO₂) metalurški otpad se degradira, tj. korodira i transformiše. Tom prilikom se oslobađa niz opasnih i štetnih supstanci, kao što su metali i druge. U tehnološkom procesu dobijanja metala nastaju i otpadne vode, koje u sebi mogu da sadrže različite soli i jone metala (*Dalmacija et al. 2008*).

Vađenje i obrada mineralnih sirovina obuhvataju postupke i metode vađenja metalnih (bakar, cink, olovo, gvožđe itd.) ruda, nemetalnih (glina, kamen, magnezit, laporac itd.) ruda i kaustobiolota (ugalj, nafta i zemni gas). Procesii eksploatacije nafte i gasa se znatno razlikuju od eksploatacije uglja i ostalih mineralnih sirovina, a koji najčešće obuhvataju sledeće postupke:

- eksploatacija rude na površinskim kopovima ili u podzemnim rudnicima;
- prenos rude do postrojenja za drobljenje i mlevenje;
- drobljenje i mlevenje;
- odvajanje (separacija) rude od jalovine ili flotacija, pri čemu se dobija rudarski koncentrat (koncentrat rude).

Pri eksploataciji rude prisutni minerali se izlažu površinskom uticaju i vremenskim prilikama. Na primer, izlaganje pirita i drugih sulfidnih minerala kiseoniku i vlazi, rezultuje oksidacijom i nastaje kisela drenažna voda (rudnička voda). Ovo je kompleksan proces, često puta potpomognut bakterijama *Thio-bacillus* i *Ferrobacillus*. Nastaju uslovi niske pH vrednosti i razna metalna jedinjenja, uključujući feri-hidroksid koji daje žuto-narandžasti depozit u zahvaćenoj oblasti.

Shodno tome, nastale kisele drenažne vode iz rudnika su u tesnoj vezi sa problemima kvaliteta površinskih i podzemnih vode, uključujući pojavu relativno visokog nivoa metala kao što su Fe, Mn, Zn, Cu, Ni i Co u vodi.

Nakon vađenja ruda se transportuje putem transportnih vozila, transportnih traka ili teretnih žičara. Sledeći korak je mehanička obrada rude drobljenjem, koje je neophodno da bi se ruda svela na razumne dimenzije nakon kojeg se ruda može mleti u mlinovima sa kuglama ili štapovima (šipkama). Proces mlevenja zdrobljene rude u posebnim mlinovima obično se odvija u prisustvu vode, tako da je jedini zagađujući agens koji se oslobađa u ovom procesu zagađena voda, i to retko, jer se smeša vode i samlevene rude (pulpa) šalje u postrojenje za flotiranje rude.

Tokom flotacijskog postupka pulpi se dodaje niz hemikalija - flotacijskih reagenasa. To mogu biti: razni učvršćivači koji vezuju flotacijske reagense na mineralna zrna u flotacijskoj pulpi, kolektori koji pomažu vezivanje određene frakcije minerala iz flotacijske pulpe za mehuriće vazduha, koji se prodivava kroz flotacijsku pulpu i koja se meša tokom procesa flotacije (aerofloti, ksantati, merkaptani, više masne kiseline, ulja i drugo), modifikatori koji regulišu pH pulpe (kreč, natrijum-karbonat, natrijum-hidroksid, sumporna kiselina, rastvoreno staklo i sl.), a koji obuhvataju i depresore (smanjuju flotabilnost onih minerala koji se ne žele u rudnom koncentratu, npr. natrijum-cijanid, alkalni bihromati, alkalni hromati, kreč, organske koloidne supstance) ili aktivatore (povećavaju flotabilnost onih minerala koji su poželjni u rudnom koncentratu, npr. bakar(II)-sulfat, natrijum-sulfat, sumporna kiselina), penušavci različita heteropolarna organska jedinjenja koja povećavaju kvalitet vazdušnih mehurića u pulpi (fenoli, krezolna ulja, alkoholi, borovo ulje i drugo), koji odnose korisne minerale iz primarne flotacijske pulpe. Većina flotacijskih reagenasa spadaju u grupu štetnih materija i njihovo prisustvo u prirodnim vodama je nepoželjno.

Rudni koncentrat se prema potrebi dalje prerađuje. Pre svega se suši, pa se stoga iz njega oslobađaju određene količine otpadnih voda. Na

primer, rudni koncentrat bakarne rude u Boru i Majdanpeku sadrži oko 25% sumpora, oko 25% gvožđa i preko 20% bakra. Od ostalih elemenata koji su prisutni u koncentratu Au, Ag, Pb i Pt su korisni, dok su As, Se, Sb, Te, Pb, Zn, Ga, Ge, W i neki drugi elementi u niskim koncentracijama i odbacuju se zajedno sa jalovinom i šljakom. Ova druga grupa elemenata predstavlja stalnu opasnost za vodeni ekosistem, jer se neprekidno oslobađa iz jalovišta i šljake i zagađuje površinske i podzemne vode. Nakon odvajanja rudnog koncentrata jalovina se odlaže, a iz nje se vremenom cede zagađene vode.

Komunalne otpadne vode. Veći deo komunalnih otpadnih voda čine upotrebljene vode iz domaćinstava. Za njih je karakterističan konstantan sastav u jednom regionu u dužem periodu, kao rezultat životnog standarda i načina življenja stanovništva. Iz tih razloga njihova količina i opterećenje zagađujućim materijama može se izraziti putem normativa, tj. standardnim vrednostima po stanovniku. Količina i sastav komunalnih otpadnih voda pokazuje tokom dana karakteristične varijacije, što je posledica ritma življenja stanovništva. Izvesne varijacije protoka i sastava mogu se pojaviti tokom godine. Glavna karakteristika kvaliteta komunalnih otpadnih voda je izvestan sadržaj neorganskih i organskih materija. Deo organskih materija nalazi se u suspendovanom stanju. Približno jedna trećina ovih materija odvaja se od vode taloženjem. Komunalne otpadne vode sadrže mikroorganizme, od kojih su neki patogeni. Specifične zagađujuće materije čine: azot, fosfor, masnoće i deterdženti (*Dalmacija et al. 2008*).

Značajne količine metala dolaze iz komunalnih efluenta preko metaboličkog otpada, korozije cevi (Cu, Pb, Zn i Cd), kao i nastalih proizvoda iz raznih delatnosti (npr. deterdženti koji sadrže Fe, Mn, Cr, Ni, Co, Zn, B, i As). Koncentracije su često reda veličine mg/l, ali često variraju prema uslovima korišćenja vode, dobu godine, i ekonomskom statusu potrošača. Tretman vode aktivnim muljem, uglavnom uklanja manje od 50% metala iz efluenta. Odlaganje viška aktivnog mulja može doprineti unošenju metala (Cu, Pb, Zn, Cd i Ag) u recipijent (*Dalmacija et al. 2008*). Na primer gradska otpadna voda i odlaganje komunalnog i industrijskog mulja su najveći antropogeni izvori Cd, Cr, Cu, Fe, Pb i Hg u Njujorškom zalivu (*Mueller et al. 1976*).

U Tabeli 2 prikazane su vrednosti za masene protoke zagađenja u otpadnim vodama grada Novog Sada. U gradskim otpadnim vodama zbog zajedničkog odvođenja komunalnih i industrijskih otpadnih voda pored organskih materija detektovani su metali (Cr, Fe, Cu, Ni i Zn) u

značajnim količinama (*Dalmacija et al. 1998, 1998a, 1999, 1999a, 2002a, 2007a*).

Tabela 2. Maseni protok zagađenja u otpadnoj vodi grada Novog Sada

Parametar	Jedinica mere	Maseni protok		
		1998	2002	2006/7
Količina otpadnih voda	m ³ /dan	85320	97449	110597
HPK	kg HPK/dan	28900	29880	37912
BPK ₅	kg BPK ₅ /dan	16230	18683	25100
Taložive materije nakon 2 sata	dm ³ /dan	199450	228030	796298
Suspendovane materije	kg/dan	14500	23332	15268
Ukupan azot	kg N/dan	3141	4426	4412
Ukupan fosfor	kg P/dan	417	389	423
Hrom	g Cr/dan	585	1063	
Gvožđe	kg Fe/dan	42	-	
Bakar	g Cu/dan	2078	1050	
Nikl	g Ni/dan	401	24	
Cink	g Zn/dan	9899	2803	
Masti i mineralna ulja	kg/dan	5579	7931	1625
Površinski aktivne materije	kg DBS/dan	286	377	306

Metaloprerađivačka industrija. Otpadne vode ove industrijske grane potiču iz galvanskih pogona gde se vrši hemijska ili galvanska obrada metalnih površina, kao i iz kalionica gde se kaljenje vrši u rastopima soli. Cilj površinske obrade elemenata od metala i od nekih sintetičkih materija je ili zaštita tih elemenata od korozije, ili izmena njihovog spoljnog izgleda radi ukrašavanja. Obrada površina metala kao i sam proces zahtevaju sukcesivno potapanje elemenata u više kupki, gde se obavljaju procesi hemijske prirode. Zbog svog geometrijskog oblika i zbog fenomena adhezije, pri izlasku iz svake kupke elementi povlače sobom količinu tečnosti koja se ne može zanemariti. Stoga je najvažnije da se element pre prelaska u sledeću fazu prerade dobro ispere. Iz toga sledi da se efluenti dobijeni prilikom površinske obrade mogu podeliti u dve kategorije:

1. upotrebljene kupke s velikom koncentracijom zagađujućih materija i
2. rastvori u vodi kojom je vršeno ispiranje.

Ove vode često sadrže kiseline, alkalije, cijanide kao i soli toksičnih metala. Osim toga, ove vode su često zagađene i organskim rastvaračima, deterdžentima, masnoćama i mehaničkim nečistoćama. Otrovne su za ljude i životinje, a pogotovo za mikroorganizme koji razgrađuju organske materije u vodama. Nastale otpadne vode se mogu podeliti na nekoliko gupa:

- otpadne vode sa pretežno čvrstim mehaničkim nečistoćama kao što je pesak, mulj itd.,
- otpadne vode sa tečnim mešljivim ili sa vodom nemešljivim zagađujućim materijama kao deterdženti, masti i ulja i razni rastvarači kao toluol, benzin, trihloretilen itd.,
- kisele i alkalne vode koje potiču od nagrivanja metala,
- otpadni rastvori iz kupatila za poliranje metala mineralnim ili organskim kiselinama,
- otpadni rastvori iz kupatila za fosfatiranje, i
- otpadni rastvori iz galvanskih kupatila raznih vrsta.

Kožarska i tekstilna industrija. Karakteristični parametri zagađenja ove grane su: temperatura, pH, taložive materije, suspendovane materije, boja, rastvorne neorganske materije, organske materije, hrom, sulfidi, fenoli, ulja, masnoća. Kožarska industrija troši velike količine vode koje dostižu 5 m³ na 100 kg suve kože koja se prerađuje. Otpadne vode su veoma zagađene. U njima ima proteina u koloidnom stanju, masti i tanina, otpadaka kože i dlaka, zatim koloranata i toksičnih elemenata, kao što su sulfidi iz pogona za skidanje dlaka, a naročito hrom, dobijen pri hemijskom štavljenju kože. Ako se sve vode pomešaju, dobija se otpadna voda u kojoj se hrom taloži u trovalentnom stanju, pa ga zato najviše ima u mulju. Prema nekim procenama u industriji i preradi kože otpaci čine 30-50% od prerađene sirovine. Skoro 75% čini opasan otpad zbog prisustva niza neorganskih jedinjenja Cr, Pb, Cu i Zn. Muljevi obično sadrže kreč, hidrokside hroma i različite belančevine.

Fabrike za bojenje i tkanje obično daju relativno malo zagađene otpadne vode. Međutim, one imaju veoma izraženu boju i često sadrže materije koje ometaju biološku preradu: sumporna jedinjenja, soli raznih metala, anilin itd.

Analize pokazuju da od 700.000 tona boje koja se godišnje proizvede u svetu, 10-15% zaostaje u otpadnim vodama bojačnice. Mada

boje nisu uvek toksične, one vodi daju obojenje, koje pored estetskih smetnji negativno utiče na propustljivost svetlosti nepohodne za živi svet u vodi. Osim toga, boje predstavljaju potencijalni izvor jona metala koji ulaze u hemijski sastav boje (Cu, Cr, Zn, Co, Ni) ili se javljaju u vidu nečistoća zaostalih iz proizvodnje boje (*Radetić et al. 2004*).

Petrohemijska industrija. Proizvodnja petrohemijske industrije rasla je poslednjih godina znatno brže nego proizvodnja drugih proizvoda hemijske industrije, a brže i od ukupne proizvodnje i prerade nafte. Sadržaj nastalih otpadnih voda je veoma različit i zavisi od primenjene organske sinteze u procesu. Sastav otpadnih voda zavisi od vrste sirovina, proizvoda i od tehnološkog postupka. Specifični parametri zagađenja ove grane su: temperatura, pH, suspendovane materije, organske materije, azot, fosfor, nitrati, sulfati, kalijum, kalcijum, fluoridi, arsen, nikl, hrom, hloridi, olovo, cink, bakar, fenoli, ugljovodonici, cijanidi, titan, silikati, merkaptani, sulfidi, ulja, masti itd. Neke otpadne vode su vrlo koncentrovane i mogu se direktno izložiti spaljivanju ili pirolizi. Izvesne materije se mogu eliminisati ekstrakcijom, korišćenjem selektivnih rastvarača, ako je od interesa da se oni rekuperišu, ili stripingom, ako su u pitanju isparljive materije pri određenim uslovima u pogledu temperature i u pogledu pH. Materije koje se izdvajaju gasovima mogu se rekuperisati ili spaljivati. Proizvodi petrohemijske industrije se mogu razvrstati prema biodegradibilnosti; među veoma otporne materije spadaju: etar izopropil, dietanolamin, polietileni - glikoli, morfolin itd., mada je i na njih moguće adaptirati neke kulture bakterija. Isto tako se može i aktivni mulj, kao jedini izvor ugljenika, prilagoditi preradi anilina, a zatim oksidaciji svih jedinjenja bliske strukture, kao što su aminofenoli, nitroanilini i deterdženti tipa alkilbenzola. Treba se naročito paziti prisustva soli metala (Zn, Co, Th, Cr itd.), koji se u proizvodnji upotrebljavaju kao katalizatori, a mogu se, kao i sulfidi i merkaptani, naći u otpadnim vodama.

Termoelektrane. Velika zastupljenost fosilnih goriva u svakodnevnom životu za stvaranje toplotne i električne energije (termoelektrane, kotlarnice, toplane itd.), kao i u mehaničkom radu (motori sa unutrašnjim sagorevanjem, mlazni motori, raketni motori itd.), ukazuje na neophodnost njihovog korišćenja, a sa druge strane su glavni uzročnik zagađenja životne sredine. Eksploatacija i upotreba uglja ima za posledicu tri vrste zagađivanja okoline. Prvo se odnosi na zagađivanje voda tokom rudničke eksploatacije, dok su druga i treća vrsta zagađenja posledica sagorevanja uglja, a to su zagađivanje atmosfere dimnim gasovima i zagađivanje površinskih i podzemnih voda filtratom iz

pepelišta. Jedna termoelektrana snage 1000 megavata za godinu dana potroši oko 2,5 miliona tona uglja i proizvede osam miliona tona ugljen-dioksida, 40 miliona tona sumpor-dioksida, šest miliona tona prašine i pola miliona tona letećeg pepela. Ugalj se melje u specijalnim mlinovima u sitnu prašinu koja se uduvava s vrućim vazduhom u ložište kotla. Najveći deo centrala kao gorivo koriste kameni ugalj, mrki ugalj, lignit, naftne derivate, zemni i koksni gas, pa i drvo. Samo pri sagorevanju 1 t kamenog uglja izdvaja se 34 kg SO₂ i 10 kg prašine koja se sastoji iz SiO₂, CaO, oksida Fe, Mg, Na, K, V i Ti kao i urana. Po obavljenom sagorevanju u kotlovima termoelektrana, dimni gasovi se prečišćavaju od čestica letećeg pepela na elektrofilterima. Dobri elektrofilteri mogu da zadrže oko 99% čestica, ali najsitnije prolaze, stvarajući oblake u atmosferi i talog u okolini. Leteći pepeo sa česticama od samo nekoliko mikrona taloži se u užem i širem regionu termoelektrane. Izdvojeni pepeo iz elektrofiltera se hidraulički transportuje na otvorena odlagališta deponije pepela. Zbog velikih količina pepela javljaju se problemi njegovog sakupljanja, evakuacije, kao i čuvanje na deponijama. Deponije pepela mogu da utiču na zagađivanje voda, vazduha i zemljišta. Način i intezitet uticaja zavise od tehnologije i odlaganja pepela, karakteristika tla gde se vrši odlaganje, kao i od fizičkih i hemijskih osobina odloženog pepela.

Nakon sagorevanja mekih mrkih ugljeva zaostaje od 12 do 24% od primarne mase uglja kao pepeo. Ako se pođe od pretpostavke da termoelektrane sagore godišnje stotine hiljada tona uglja, pa i preko milion tona, onda je sasvim jasno da se godišnje po pepelištima koncentruje značajna količina štetnih i toksičnih supstanci. Faktor koncentrovanja štetnih supstanci tokom sagorevanja iznosi oko 4 do 5, jer se od 1 tone uglja dobija od 0,12 - 0,25 tona pepela. Većina elemenata koji su prisutni u uglju ostaje u čvrstoj fazi, tj. u pepelu i dimnom talogu. U Tabeli 3 prikazan je srednji sadržaj nekih štetnih i toksičnih elemenata u uglju, pepelu i dimnom talogu termoelektrane Morava kod Svilajнца (*Marković et al. 1996*).

Procenjene količine toksičnih i štetnih elemenata koje se stvaraju sagorevanjem 100000 tona uglja date su u poslednjoj koloni Tabeli 3. Rezultati ispitivanja sadržaja teških metala u taložnim materijama u okolini termoelektrane "Kolubara" su prikazani u Tabeli 4.

Tabela 3. Srednji sadržaj nekih štetnih i toksičnih elemenata u uglju, pepelu i dimnom talogu termoelektrane Morava kod Svilajнца

Element	Uglj (mg/kg)	Pepeo i šljaka (mg/kg)	Dimni talog (mg/kg)	Sadržaj elemenata u uglju (kg na 100 000 tona uglja)
Cr	16,8	13,0	48,7	1 680
Mn	56,0	264	497	5 600
Fe	6 000	15 000	69 700	6 000 000
Co	2,4	3,9	7,5	240
Ni	10,0	14,4	43,6	1 000
Cu	5,1	29,7	65,2	510
As	5,5	5,0	39,0	550*
Mo	0,5	<0,1	0,85	50
Cd	<0,2	<0,2	2,0	20*
Sn	<1,25	< 1,25	< 1,25	125*
Sb	<25	<25	100	2500
Pb	8,8	< 1,0	59,0	880

(*) Ovi elementi delom prelaze i u gasnu fazu - nalaze se u dimnim gasovima tokom sagorevanja uglja

Tabela 4. Rezultati ispitivanja sadržaja teških metala u taložnim materijama u okolini dimnjaka termoelektrane "Kolubara" u 1996. godini (Aksentijević et al. 2006)

Merna tačka	Udaljenost u km	Pravac	Pb (mg/kg)	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	S (mg/kg)	U (mg/kg)
1	2	Jug	51	16	0,1	380	0,03
2	6	Jug	32	12	0,1	783	0,02
3	10	Jug	14	8	0,1	43	0,03
4	2	Zapad	21	12	0,05	96	0,05
5	6	Zapad	22	20	0,07	545	0,01
6	10	Zapad	59	8	0,2	494	0,01
7	2	Sever	47	8	0,09	805	0,02
8	6	Sever	100	15	0,7	150	0,01
9	10	Sever	59	24	0,5	863	0,01
10	2	Istok	8	7	0,1	795	0,01
11	6	Istok	18	20	0,02	146	0,03
12	10	Istok	38	43	0,04	98	0,2
13	6	Jugo-istok	6	7	0,02	201	0,01
14	10	Jugo-istok	27	12	0,2	819	0,03
15	6	Severo-zapad	75	30	0,9	204	0,02

Primer termoelektrane "Gacko". Elektrana ima instalisanu snagu od 300 MW. Kao gorivo koristi lignit, čija je godišnja potrošnja 1800000 t. Sagorevanjem uglja se izdvaja prosečno oko 79 t/h pepela i šljake što ukupno iznosi 420000 godišnje. Od 1992. godine odlaganje pepela se vrši u eksploatisani deo rudnika. Deponovani pepeo sadrži toksične i štetne materije sa visokim sadržajem CaO (oko 70%), zbog čega kontaminira vodu sa kojom je u kontaktu i čini baznu sredinu, pH 13. To je evidentan ekološki problem, obzirom da se viškovi voda izbacuju u reku Gračanicu i Mušnicu, pa dalje u slivno područje akumulacije Bileća reke Trebišnjice. Kvalitet nastalog pepela je prikazan u Tabeli 5.

Po svom sastavu pepeo je oko 70% CaO, a sadrži i čitav niz metala (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Zr). Pepeo se odlaže u kasete zaštićene folijom.

Na osnovu podataka Studije "Rešavanje ekoloških problema nastalih radom Termoelektrana Nikola Tesla A i B" utvrđeno je da je na mernom mestu Grabovac za 2001. godinu (od aprila do oktobra) sadržaj teških metala prelazi granične vrednosti imisije (GVI) i to:

- Nikl, maksimalna vrednost $49,0 \text{ ng/m}^3$, (GVI $2,5 \text{ ng/m}^3$), 19,6 puta više;
- Arsen, maksimalna vrednost $4,4 \text{ ng/m}^3$, (GVI $2,5 \text{ ng/m}^3$), 1,76 puta više;
- Hrom, maksimalna vrednost $8,0 \text{ ng/m}^3$, (GVI $0,2 \text{ ng/m}^3$), 40 puta više;
- Suspendovane materije, maksimalna vrednost $228,9 \text{ } \mu\text{g/m}^3$, (GVI $70 \text{ } \mu\text{g/m}^3$), 3,27 puta više.

Tabela 5. Hemijski sastav pepela termoelektrane Gacko

Parametar	PK Gračanica %
SiO ₂	8,08
Fe ₂ O ₃	2,00
Al ₂ O ₃	6,69
CaO	66,25
MgO	3,50
SO ₃	7,91
P ₂ O ₅	0,37
TiO ₂	0,49
Na ₂ O	0,32
K ₂ O	0,95

U studiji je pored ostalog, zaključeno da se radi o jakoj izloženosti, koja sigurno može da nosi rizik po zdravlje. Naročito značajno je skoro 20 puta prekoračenje GVI za Ni, 40 puta za Cr i skoro 2 puta za As. Na osnovu ovih vrednosti možemo zaključiti da je povećan rizik po zdravlje stanovnika. Svake godine na svaki hektar u krugu poluprečnika od 100 kilometara oko Termoelektrane "Nikola Tesla" pada po 326 kilograma sumporne kiseline.

Difuzni izvori zagađenja voda metalima su bitni faktori degradacije kvaliteta vode u mnogim rečnim sistemima. Rasute zagađivače čine: hemizacija zemljišta pesticidima i mineralnim đubrivima, smetlišta (divlje deponije industrijskog i komunalnog otpada), atmosferske padavine (kisele kiše), saobraćaj (US EPA 2005). Ovi izvori zagađenja sadrže razgradljive organske materije; makronutrijente,

makropolitante i različite grupe agenasa koji deluju direktno ili kao modifikirajući faktori. Difuzni izvori teških metala predstavljeni su u Tabeli 6.

Tabela 6. Pregled difuznih izvora metala

Izvor	Cd	Cr	Cu	Pb	Hg	Zn	Ni
Spiranje sa poljoprivrednih površina - pesticidi	x			x	x	x	
Spiranje sa poljoprivrednih površina - đubriva	x	x		x	x		x
Spiranje sa urbanih površina:	x			x		x	x
<i>Beton</i>						x	x
<i>Gorivo</i>				x		x	x
<i>Motorno ulje</i>						x	
Brodski saobraćaj			x	x		x	

Poljoprivredna aktivnost. Proizvodnja hrane danas dovodi do značajnih izmena u biosferi Zemlje. World Wide Fund for Nature (WWF) i European Commission (EC), promovišući EU Water Framework Directive (WFD) i njenu implementaciju u praksi, posebnu pažnju obraćaju na odnose između poljoprivrede i raspoloživih količina vode u Evropi. Poznato je da je poljoprivreda u Svetu, ali i u Evropi, jedan od najvećih potrošača vode. Tako se npr. u nekim zemljama EU za potrebe poljoprivrede izdvaja čak preko 80% od ukupne potrošnje vode (Grčka, Španija), dok je u proseku taj udeo za EU negde oko 30%. Sa druge strane, poljoprivreda se istovremeno ubraja i među najznačajnije zagađivače površinskih i podzemnih voda. Bez obzira na savremene agronomske tehnologije, mora biti jasno da nije moguće u potpunosti eliminisati sve izvore zagađenja iz poljoprivrede. U industrijski razvijenim zemljama akcenat se obično stavlja na koncentrisane-tačkaste zagađivače, kao glavne uzročnike narušavanja kvaliteta voda. Međutim, prema, čak i u takvim uslovima poljoprivreda često predstavlja preovlađujući faktor degradacije akvatorija (Tabela 7) (*Savić et al. 2002*).

Tabela 7. Uticaj poljoprivrede na kvalitet vode

Aktivnosti	Uticaj na površinske vode
Obrada zemljišta	Sedimenti (erozioni nanos) vezuju fosfor i pesticide, dovode do zamuljenja dna akvatorija
Đubrenje	Kretanje hraniva, pre svega azota i fosfora, izaziva eutrofizaciju (enormni razvoj algi, smanjenje količine kiseonika i pomor riba)
Korišćenje stajnjaka	Visoko zagađenje voda patogenim organizmima, metalima, fosforom i nitratima uslovljavaju eutrofizaciju i potencijalnu kontaminaciju
Pesticidi	Oticanje pesticida je vodeće zagađenje površinskih voda, izaziva disfunkciju ekoloških sistema i gubitak riba predatora, nepovoljno utiču na zdravlje ljudi koji se hrane kontaminiranim ribama. Pesticidi se vetrom mogu transportovati na vrlo velika rastojanja zagađujući na taj način ekosisteme udaljene i hiljadama kilometara.
Otvorena ispaša	Zagađenje površinskih voda mnogim patogenim organizmima, što uslovljava pojavu hroničnih zdravstvenih problema kod ljudi. Takođe je moguća kontaminacija metalima koji se nalaze u izlučevinama životinja.
Navodnjavanje	Oticanje soli izaziva salinizaciju površinskih voda, oticanje pesticida i nutrijenata do površinskih voda. Nagomilavanje ovih materija u ribama. Visoki nivoi mikroelemenata mogu usloviti ekološke katastrofe i nepovoljno uticati na zdravlje ljudi.

Različita priroda poljoprivrednih aktivnosti i prakse u svetu stvara teškoće u identifikaciji značajnih izvora zagađenja toksičnim metalima i pesticidama, štetnim supstancama koji izazivaju eutrofikaciju vodotoka. Osnovni načini zagađivanja su primena mineralnih đubriva i pesticida, iscrpljivanje prirodnih hranljivih komponenti i đubriva u zemljištu,

nakupljanje soli i minerala zbog navodnjavanja, odlaganje stajskog đubriva, odlaganje otpadaka iz poljoprivrede, odlaganje otpadaka iz proizvodnje hrane i pored mnogobrojnih načina zagađivanja posebno treba navesti doprinos poljoprivredne proizvodnje, tačnije povećanja površina za poljoprivrednu proizvodnju na eroziju zemljišta.

Saobraćaj. Drumski saobraćaj je uzročnik zagađivanja u urbanim regionima (Tabela 6). Oko 60% od ukupne količine svih zagađujućih supstanci vazduha u urbanim sredinama potiče od motora sa unutrašnjim sagorevanjem. Mada je zbog uvođenja novih standarda i ograničenja emisija iz automobilskih motora uveliko smanjena, to je još uvek daleko najveći antropogeni izvor ugljen-monoksida i nemetanskih ugljovodonika, a zajedno sa energetske izvorima najveći izvor azotovih oksida, gde učestvuje sa oko 35-40% od ukupne emisije. Osnovni uzrok za ovako veliku emisiju zagađujućih supstanci su uslovi sagorevanja goriva koji se javljaju pri radu automobilskih motora, bez obzira da li su sa pogonom na benzin ili na dizel gorivo. U benzinskim motorima nekompletno sagorevanje goriva pored ugljen-monoksida daje i značajnu emisiju sagorelih i nesagorelih ugljovodonika, posebno prilikom rada motora u mestu i pri usporavanju. Zbog znatno lošijeg mešanja goriva i vazduha, nego u slučaju benzinskog motora, dizel motori emituju mnogo čestica dima, naročito pri ubrzavanju i većim opterećenjima. Pošto u smeši nema dovoljno kiseonika za kompletno sagorevanje proizvodi se dosta čađi. Adsorbovani na ove ugljenične čestice emituju se različiti aromatični ugljovodonici, kojima se pripisuju mutagene aktivnosti. Delimičnim sagorevanjem dizel goriva nastaju povećane koncentracije aldehida u izduvnim gasovima. Alhidi su najprisutnije oksidovane supstance u izduvnim gasovima i poseduju visoki stepen fotohemijske reaktivnosti. Emisija iz motora sa unutrašnjim sagorevanjem je zavisna od mnogih činilaca: kvaliteta i vrste goriva, odnosno tipa motora, uslova vožnje, opterećenja vozila, nadmorske visine.

Pored pomenutih zagađujućih supstanci, za rad benzinskih motora vezan je problem zagađivanja olovom. Zabrana upotrebe ili smanjivanje dozvoljenog sadržaja olova znatno su smanjili emisiju ovog metala. Kod bezolovnih benzina se, radi povećavanja oktanskog broja, dodaju određene količine aromatičnih jedinjenja, pre svega toluena. Pošto gorivo već sadrži određeni procenat aromata, to je i emisija ove vrsta jedinjenja pri radu motora značajna (*Marković et al. 1996*).

Zagađivanje voda pri saobraćaju na vodi vezano je za sledeće načine nastanka zagađenja: zagađenja vode pri radu transportnih sredstava (brodova, čamaca, šleпова i dr.), zagađivanje vode pri utovaru

ili istovaru iz plovnih objekata, zagađivanje vode izbacivanjem otpadaka iz plovnih objekata, zagađivanje vode pri oštećenju i potapanju plovnih objekata.

Ponašanje metala u sistemu voda-sediment. Kada dospeju u akvatične sisteme, metali predstavljaju veliki problem budući da se ne mogu razgraditi odnosno da se talože i akumuliraju u sedimentu.

Sediment je čvrsta faza akvatičnog sistema (Slika 1), koju čine biološki, biohemijski i hemijski depoziti, a koji fizičko-hemijskim procesima vezuje kontaminante (organske i neorganske) koji dospevaju u akvatične sisteme. Sediment se sastoji od karbonata, organskih materija, oksida gvožđa i mangana, sulfida i porne vode i predstavlja mešavinu zemlje i vode koja se transportuje i taloži u akvatičnoj sredini. Sadržaj ovih konstituenata sedimenta (fizičke karakteristike) kao i pH, oksido-redukциони uslovi sredine, gustina, salinitet vodnog tela (hemijske karakteristike) utiču na interakciju između čestica sedimenta i teških metala, a time i na njihovu dostupnost organizmima odnosno toksičnost (Reis et al. 2007). Proporcija komponenata vezanih za sediment zavisi od osobina same supstance, kao i karakteristika sedimenta i uslova akvatične sredine (Dennis 2005).

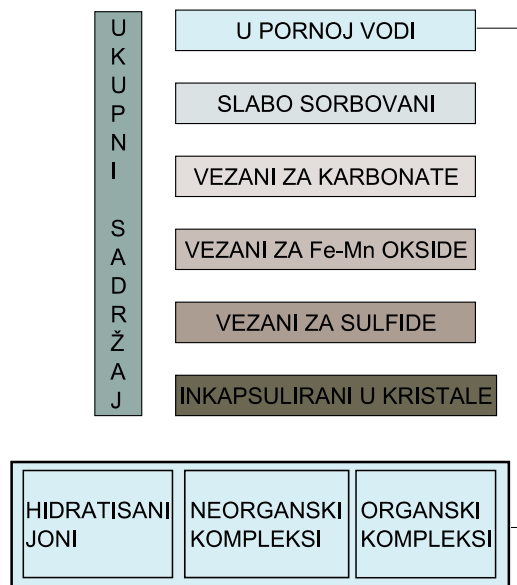
Na ponašanje metala u sedimentu utiče niz fizičkih karakteristika sedimenta kao što su površina, specifična težina, naelektrisanje i veličina čestica koje ga čine (Horowitz 1991). Od navedenog, najvažnije karakteristike su veličina i površina čestica. Odavno je poznato da su metali u većoj meri vezani za fine čestice sedimenta nego grublje materijale (Wang, Zhang i Shan 2003). Postoji pozitivna korelacija između smanjenja veličine čestica i povećanja koncentracije metala, što je u vezi sa većom površinom ovih čestica u odnosu na grublje materijale iste mase (Horowitz 1991). Kao rezultat toga fine čestice kao što su minerali gline, organska materija i hidroksidi gvožđa su u mogućnosti da vezuju velike količine metala. Takođe je poznato da čestice gline vezuju visoke koncentracije metala posredstvom mehaničkih procesa bez uticaja hemijskih reakcija (Hesterberg 2002). Ovo znači da se metali uglavnom nalaze vezani za frakciju gline u sedimentu dok su najniže koncentracije metala uglavnom u prašini i peskovitoj frakciji sedimenta (Horowitz 1991). Mineralna frakcija je u osnovi predstavljena slojevitim silikatima i hidroksidima metala. Struktura slojevitih silikata sastoji se iz dva osnovna elementa: tetraedara sastavljenih od četiri atoma kiseonika koji okružuju centralni katjon, koji je obično Si^{4+} ili Al^{3+} , i oktaedara iz šest atoma kiseonika (ili hidroksida) raspoređenih oko većeg katjona, većinom Al^{3+} . Ovi četvorograni i osmograni elementi interreaguju međusobno u

različitim kombinacijama uz obrazovanje karakterističnih slojevitih struktura glinovitih minerala. Joni Al^{3+} i Si^{4+} mogu biti zamenjeni jonima sa analognim prečnicima. Joni manje valentnosti uslovljavaju pojavu preostalog negativnog naelektrisanja, koje se neutrališe katjonom iz slojevite strukture. Na taj način slojeviti silikati imaju ravnu geometriju i veoma veliku površinu i mogu da stiču veoma visoko zaostalo negativno naelektrisanje, koje se neutrališe spoljnim katjonima. Površina glina može da stekne negativno naelektrisanje, čija veličina zavisi od pH, koje se javlja kao rezultat odvajanja hidroksilnog vodonika. Zbog toga katjonski jonoizmenjivački kapacitet (eng. Cation exchange capacity, CEC) glina može biti uslovljen kako njihovom jonizacijom tako i viškom naelektrisanja nastalog usled izmene silicijuma ili aluminijuma katjonima (Veselinović et al. 1995).

Na akumulaciju i zadržavanje metala u sedimentu utiče niz hemijskih procesa. Pet primarnih hemijskih procesa se odvija u sedimentu: adsorpcija na fine čestice sedimenta, precipitacija, koprécipitacija sa Fe-Mn oksidima i karbonatima, vezivanje sa organskim materijama procesima adsorpcije ili formiranjem organo-metalnih jedinjenja i inkorporiranje u kristalne minerale (Hlavay 2004). Adsorpcija je definisana kao vezivanje metala iz rastvora na čestice sedimenta i zemljišta. Elementi kao što su Pb i Cu su čvrsto vezani za čestice sedimenta dok su Ni, Cd i Zn vezani u manjoj meri (Basta i Tabatabai 1992). Adsorpcija u velikoj meri zavisi od CEC: veći CEC sedimenta znači veću količinu vezanih jona metala. CEC je određen na sledeći način: što je veća površina čestica to je veći kapacitet za transfer jona u i iz rastvora procesom jonske izmene. Dakle, CEC zavisi od veličine čestica i sadržaja minerala gline, organske materije i Fe-Mn oksida u sedimentu (Tan 2005). Adsorpcija u velikoj meri zavisi od pH vrednosti; količina adsorbovanih metala na čestice može se povećati za 100% pri porastu pH vrednosti za 1-2 pH jedinice (Benjamin et al. 1982). Oksidaciono-redukcioni potencijal (ORP) sedimenta, takođe utiče na količinu sorbovanih metala. U redukcionim uslovima metali formiraju nerastvorne sulfide dok u oksidacionim metali grade mobilnije forme. Promena uslova iz redukcionih u oksidacione mogu dovesti do oslobađanja metala iz sedimenta u vodu (John i Leventhal 1995). Dodatno, porast pH vrednosti ili pomeranje ORP ka negativnijim vrednostima vodi ka precipitaciji metala iz vodene faze. Fe-Mn oksidi imaju značajnu ulogu u vezivanju metala u akvatičnim sedimentima (Hlavay 2004). Ovi materijali su izuzetni sorbenti metala iz vodene faze i često formiraju sloj na mineralnim granulama i drugim finim

česticama. Rastvoreni metali ko-precipitiraju sa Fe-Mn oksidima čime se koncentrišu na površinskom sedimentu (*Horowitz 1991*). Metali se vezuju za organske molekule nizom procesa kao što su: adsorpcija, hemijsko vezivanje i fizičko zarobljavanje gde jačina veze zavisi od tipa organske materije. Između 1 i 10% od ukupnog sadržaja metala kao što su Cu, Pb i Zn vezani su za organske materije kada se nalaze u sedimentu. Konačno, metali se mogu naći kao inkorporirani u kristalne forme minerala u procesu supstitucije gde se element kristalne strukture zamenjuje jonom metala iz vodene faze. Ipak, ova reakcija je češća u čvrstim rastvorima nego u interakcijama sedimenta i vode, i ne utiču u velikoj meri na ponašanje metala u sedimentima pod većinom prirodnih uslova (*Horowitz 1991*). Prirodno prisutni metali (Fe, Mn itd.) se primarno nalaze u rezidualnoj frakciji sedimenta (*Ianni 2000*).

Pored navedenog, izuzetnu ulogu u distribuciji metala u sistemu voda-sediment ima *porna (intersticijalna) voda* koja čini onu količinu vode koja se nalazi između čestica sedimenta. Kao što se može uočiti na Slici 2 porna voda je posrednik rastvorenih, a time i biodostupnih oblika metala između sedimenta i vodnog tela (*John i Leventhal 1995*). Kako bi se bolje shvatila i predvidela efikasnost procesa remedijacije neophodno je poznavati na koji način navedeni faktori utiču na ponašanje metala u sedimentu (*Peng et al. 2009*).



Slika 2. Hemijske forme metala u sedimentu

Uticaj pojedinačnih parametara na ponašanje metala u sedimentu opširnije su opisani u narednom tekstu.

Uticaj pH vrednosti. pH vrednost je ključni parametar u kontrolisanju ponašanja teških metala u sedimentu. Normalno, sa porastom pH vrednosti u sedimentu kompeticija između H^+ jona i rastvorenih metala za ligande (npr. OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , S^{2-} i PO_4^{3-}) postaje sve značajnija. Smanjenje pH utiče na porast mobilnosti teških metala. Ono može biti posledica degradacije organskih materija i oksidacije sulfida i može dostizati vrednosti i do 1,2. U sedimentu postoji granična pH vrednost koja kontroliše mobilnost teških metala, a koja se razlikuje za pojedine teške metale (Tabela 8) (Peng et al. 2009).

Tabela 8. Granične pH vrednosti mobilnosti različitih metala u sedimentu

Metal	Granična pH vrednost
Zn	6,0-6,5
Cd	6,0
Ni	5,0-6,0
As	5,5-6,0
Cu	4,5
Pb	4,0
Al	2,5
Fe	2,5

Uticaj organskih materija. Organske materije u sedimentu potiču od biljnih i životinjskih ostataka. One uglavnom postoje u čestičnoj formi i igraju veliku ulogu u transformacijama teških metala. U nekim jezerima/rekama metali koji su vezani za organsku materiju predstavljaju najveću frakciju u sedimentu. Kompleksiranje jona metala sa nerastvornim organskim materijama u značajnoj meri smanjuju mobilnost metala, dok kompleksiranje metala sa rastvornim organskim materijama (eng. Dissolved organic matter, DOM) povećava njihovu mobilnost (Amina et al. 1999).

U akvatičnim sistemima organska materija se sastoji u najvećoj meri od huminskih i fulvinskih kiselina. Kompleksacija metala sa organskim materijama je jedna od najvažnijih reakcija prema kojoj se određuje biodostupnost metala.

Uticaj sadržaja karbonata. Metali u prisustvu karbonata u sedimentu grade frakciju (na primer $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$, malahit) iz koje se mogu lako mobilisati. Dodatno, sediment sa visokim sadržajem karbonata pokazuje visok puferski kapacitet, pa je sniženje pH vrednosti ovakvih sedimenata sporije (*Ottosen i Jensen 2005*). Važni procesi koji imaju uticaj na promenu pH vrednosti su, pored sadržaja karbonata i bikarbonata, su reakcije huminskih materija i aluminijum hidroksidnih polimera kao i procesi raspadanja minerala (*Yeung 2009*). Kapacitet kisele neutralizacije (eng. Acid neutralizing capacity, ANC) je parametar koji opisuje sposobnost sedimenta da neutrališe jaku kiselinu.

Uticaj ORP sredine. ORP je parametar koji definiše potencijal sistema za odvijanje redoks reakcija. On meri tendenciju sistema da gubi ili prima elektrone kada je u sistemu prisutna neka nova supstanca. Sistem koji ima pozitivniji redoks potencijal će se u prisustvu neke supstance u sistemu redukovati na osnovu oksidacije date supstance. Pri negativnijim vrednostima redoks potencijala vršiće se oksidacija u sistemu na osnovu redukcije date supstance.

Iz navedenih razloga ORP je izuzetno važan faktor u kontrolisanju ponašanja metala u sedimentu. Oblik u kom se javljaju metali u sedimentu u velikoj meri je uslovljen karakteristikama samog sedimenta, i uslova koji u njemu vladaju. Prema vrednosti ORP sediment se može podeliti u tri sloja: oksični, anoksični i oksično-anoksični. *Oksični sloj* je površinski sloj sedimenta (do 30 cm) (*US EPA 2003*) koji je u kontaktu sa prekrivnom vodom i kog odlikuje pozitivna vrednost redoks potencijala (visok sadržaj kiseonika). On kontroliše izmenu metala između sedimenta i sloja vode u akvatičnim sistemima. Remobilizacija iz oksičnog sedimenta je moguća usled promena uslova vode (na primer pH i kompleksirajući agensi), a koje mogu doprineti i ponovnom vezivanju rastvorenih metala za prisutne suspendovane čestice, pa i sedimentaciji. *Anoksični sloj* se nalazi na većim dubinama sedimenta i odlikuje se negativnim redoks potencijalom. Budući da se u takvim uslovima javlja visok sadržaj sulfidnih jona usled aktivnosti anaerobnih mikroorganizama, metali se mogu javiti u obliku teško rastvornih sulfida, što čini efikasnu prirodnu imobilizaciju metala (*John i Leventhal 1995*). Remobilizacija je moguća usled izmuljivanja i odlaganja sedimenta, pošto se time menja oksičnost sedimenta. Rastvaranjem sulfida prema reakciji dolazi do oslobađanja metala, a i H^+ pri čemu dolazi do sniženja pH vrednosti i sekundarnog oslobađanja metala. Oni metali koji su rastvoreni mogu biti resorbovani u labilnije vezane forme. Na primer, sa porastom ORP u sedimentu, Cd vezan za

organsku materiju i sulfide, može se u ovoj frakciji smanjiti sa 65% do 30% pri čemu formira labilnije forme (Zoumis et al. 2001).

Oksično-anoksični sloj, koji se nalazi između gore navedenih slojeva sedimenta, a koji još nije značajno ispitan, ima veliku ulogu u kretanju metala kroz sediment.

Uticaj ostalih faktora. Pored gore navedenih parametara na mobilnost metala u sedimentu utiču i *temperatura, salinitet i retenciono vreme* metala u sedimentu i to (Peng et al. 2009):

- sa porastom temperature smanjuje se sorptivnost metala u/za sediment;
- sa porastom saliniteta u pornoj vodi dolazi do smanjenja sorpcije metala u/za sediment usled kompeticije između teških metala i drugih katjona i
- sa porastom vremena metali se jače sorbuju u/za sediment, pa su vremenom i manje mobilni i dostupni za organizme.

Različiti oblici metala u sedimentu su u manjoj ili većoj meri biodostupni tj. mogu biti u potpunosti ili potencijalno biodostupni prilikom promena gore navedenih uslova, dok stabilne forme metala u sedimentu (sulfidi, inkorporirani u mineralne kristale) ne predstavljaju pretnju po žive organizme. Kako bi se utvrdile pojedinačne frakcije metala u sedimentu postoji niz metoda koje se primenjuju: BCR sekvencijalna ekstrakcija, ekstrakcija po Tessier-u (Tessier, Campbell i Bisson 1979) i brojne modifikacije (Hlavay et al. 2004), odnosno za utvrđivanje biodostupnih formi metala koriste se: ekstrakcije sa EDTA (etilendiamintetrasirćetna kiselina), HCl, sirćetnom kiselinom itd. (Quevauviller 1996).

Pošto najveći deo kontaminanata nije permanentno fiksiran u sedimentu, velika se pažnja usmerava na proučavanje i praćenje procesa oslobađanja kontaminanata iz sedimenta koji se dešavaju usled promene geohemijskih parametara, difuzije usled koncentracionog gradijenta, upotrebe brana i ustava, sezonskih promena vremenskih uslova itd. (Zoumis et al. 2001). Remobilizacija metala iz sedimenata predstavlja veliki problem po životnu sredinu. Oslobođeni metali utiču na akvatični ekosistem kao i na poljoprivredne aktivnosti u okolini (Middelkoop 2000, Dennis et al. 2003). Zagađeni sediment utiče na zdravlje ljudi i životnu sredinu i uzrokuje gubitak izvora vode za piće usled spiranja zagađenja iz sedimenta u podzemne vode.

Ponašanje nikla, kadmijuma i olova u sistemu voda-sediment i ispoljavanje toksičnog dejstva. Dosadašnjim ispitivanjima sedimenta vodnih tela u Vojvodini utvrđeno je da na pojedinim lokalitetima sadržaj Ni, Cd i/ili Pb prevazilazi granične vrednosti iznad kojih je potrebna remedijacija sedimenta (*Dalmacija et al, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008a, 2008b*).

Zbog navedenog u okviru ove doktorske disertacije prati se efikasnost tretmana medijuma koji su zagađeni Ni, Cd i Pb. U daljem tekstu je detaljnije predstavljeno ponašanje ovih metala u sistemu voda/sediment kao i njihovo toksično dejstvo.

Nikl. Proučavanja oblika nalaženja Ni u sedimentima pokazala su da se 12 do 23% metala nalazi u biološki dostupnom obliku. U akvatičnim sistemima formira stabilne helatne strukture kako katjonske tako i anjonske. Kombinuje se sa neorganskim ligandima gradeći halide, sulfate, fosfate, karbonate, a za organske materije se vezuje preko kiseonika, azota i sumpora. Može biti vezan za okside Fe, Al i Mn, organsku materiju i glinu kada se nalazi u sistemu voda/sediment (<http://www.inchem.org/documents/hsg/hsg/hsg062.htm>). Ni može biti vezan za suspendovane čestice i količina ovako vezanog varira i uglavnom je oko 80% (<http://www.inchem.org/documents/hsg/hsg/hsg062.htm>). Organski kompleksi čine oko 15% prisutnog Ni, a ostatak je rastvoren odnosno sorbovan. Sadržaj Ni u biljkama je dosta nizak bez obzira na njegovu široku rasprostranjenost, a za beskičmenjake se ubraja u grupu manje toksičnih metala.

Kod ljudi, glavni put prodiranja Ni je respiratorni. On deluje na disajne organe i uglavnom su mu jedinjenja malo toksična, izuzev karbonila koji je veoma toksičan i koji nadražujući pluća može izazvati smrt. Hronično izlaganje Ni je kancerogeno, može izazvati rak respiratornih organa i pluća.

Kadmijum. Veći deo Cd koji dospe u vodeni sistem iz industrijskih izvora se brzo vezuje za čestičnu materiju, pri čemu se ona ili taloži ili ostaje suspendovana što zavisi od uslova. Ovo rezultuje u niskim koncentracijama rastvorenih oblika kadmijuma čak i u rekama koje su recipijenti industrijskih otpadnih voda. Do pH 8 uvek je prisutan u dvovalentnom obliku, ali samo u slučaju ako se u sredini ne nalaze neki anjoni (fosfati ili sulfidi), koji bi doveli do taloženja. U odsustvu ovih anjona Cd može da se veže za suspendovane čestice ili da gradi komplekse sa organskim supstancama. Vezivanje slobodnog Cd u komplekse nije dovoljno za snižavanje koncentracije Cd u vodi do nivoa

bezopasnog za žive organizme (<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc134.htm>). Toksičnost kadmijuma može se objasniti njegovom sposobnošću da zamenjuje cink vezan za proteine. Metalni kadmijum i njegove soli su veoma toksične supstance koje ugrožavaju život ljudi i životinja. Ekstremno je toksičan za ribe i utiče na brzinu rasta (*Veselinović et al. 1995*).

Postoji nekoliko evidentiranih slučajeva trovanja ljudi Cd usled konzumiranja kadmijumom kontaminirane ribe ili vode. Već 15 mg/kg kadmijuma po namirnici ispoljava toksično dejstvo pri čemu je posebno značajan njegov antagonistički odnos prema cinku i drugim esencijalnim katjonima. Smrtni ishod može imati unošenje 90mg kadmijuma u organizam. Period inkubacije hroničnog trovanja Cd je 5-10 godina, ali su zabeleženi i periodi od preko 30 godina, a akutno trovanje može da izazove ozbiljne upale pluća. Nizom epidemioloških istraživanja dokazana je veza Cd sa obolevanjem od raka.

Olovo. Koncentracija Pb u sedimentu može da varira, od veoma niskih do veoma visokih vrednosti, u zavisnosti od granulometrijskog sastava sedimenta i od količine organskih, huminskih supstanci i gline. U vodi Pb može da gradi stabilne komplekse sa organskim i neorganskim supstancama, s tim što su kompleksi sa organskim supstancama stabilniji. Kao rezultat hidrolize soli olova (fosfata i sulfida) pri $\text{pH} > 6$ stvara se $\text{Pb}(\text{OH})^+$, a na $\text{pH} > 10$ stvara se nerastvoran $\text{Pb}(\text{OH})_2$ pri čemu se na ovaj način smanjuje toksičnost olova (<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc165.htm>). U odsustvu rastvornih kompleksih oblika, Pb se gotovo u potpunosti sorbuje i taloži pri $\text{pH} > 6,0$. Olovo se izuzetno jako vezuje u redukcionim uslovima precipitacijom sa sulfidnim mineralima, kompleksira se sa nerastvornim organskim materijama i veoma je efikasno imobilisan precipitacijom sa Fe-oksidsnim mineralima pri oksidacionim uslovima (*John i Leventhal 1995*). U kiseloj sredini huminske kiseline sorbuju olovo intenzivnije nego glinovite čestice. Obrnuti proces zapaža se pri $\text{pH} \geq 6,5$, kada se obrazuju rastvorni huminski kompleksi Pb. U ovom slučaju glinovite čestice mogu da konkurišu sa rastvornim olovo-huminskim kompleksima i vezuju Pb sa čvrstom fazom. Biljke koje žive u slatkim vodama sadrže veće koncentracije Pb nego one koje žive u morima, a toksično dejstvo Pb na beskičmenjake u prirodnim uslovima javlja se veoma retko. Kod riba (morskih i rečnih) akumulacija Pb je takođe neznatna tako da ono nije opasno ni za čoveka kada je u pitanju konzumacija riba. Izuzetak može da se javi u vodama koje su veoma zagađene Pb.

U organizam čoveka Pb dospeva respiratornim i digestivnim traktom i veoma je toksično. Svakodnevno unošenje ovog metala u količini od 2mg može za samo nekoliko meseci dovesti do trovanja, a unošenje od 10mg za samo nekoliko nedelja. Plumbizam, akutno trovanje olovom uočeno je još pre više stotina godina. Povećane količine Pb mogu doprineti smanjenoj inteligenciji, smanjivanju pažnje i sposobnosti učenja ili prouzrokovati hiperaktivnost. Unošenjem preko 25g rastvorljivih soli Pb dolazi do akutnog trovanja pa čak i do smrti. Kod hroničnog trovanja dolazi do anemije zato što Pb utiče na biosintezu hemoglobina, nukleinskih kiselina, proteina i različitih hormona (<http://manbir-online.com/diseases/lead.htm>).

Toksičnost Pb u prvom redu objašnjava se činjenicom da joni olova(II) grade merkaptane sa sulfhidrilnim grupama enzima i na taj način blokiraju enzimske sisteme.

2.2. KRITERIJUMI ZA PROCENU KVALITETA SEDIMENTA

Rečni sedimenti se u mnogim zemljama ispituju već decenijama u okviru rutinskog monitoringa ili u okviru posebnog programa. Reke imaju različit prirodni sastav sedimenta, pa zato postoji težnja da se za svaki rečni sliv definiše prirodni sastav sedimenta iz perioda u kome nije bilo antropogenih uticaja. U ovom pogledu, metali su od posebnog interesa, jer su oni prisutni u sedimentu, za razliku od toksičnih organskih supstanci koje su se pojavile tek sa razvojem industrije. U našoj zemlji ne postoji regulativa o kvalitetu sedimenta, a koja će se morati formirati ako dođe do primene evropskih standarda. Holandija i Kanada imaju regulative u ovoj oblasti i prednjače u razvoju kriterijuma i regulative o kvalitetu sedimenta (Tabela 9).

U sklopu novog "ekosistemskog" načina koncipiranja propisa i regulativa o kvalitetu ambijentnih voda, zemlje EU su uvele novi parametar. Pored fizičko-hemijskog i mikrobiološkog parametra uveden je i biološki parametar čime je okvir monitoringa proširen na sediment i biotu. Posebna pažnja pridata je rezistentnim organskim supstancama (pesticidima, polihlorovanim bifnilima, policikličnim aromatičnim ugljovodonicima et al.) kao i teškim metalima koji se biokoncentrišu u tkivima i prenose kroz lance ishrane. Ekosistemski pristup klasifikaciji posebnu pažnju, takođe, obraća i na potrebu postavljanja kriterijuma za kvalitet sedimenta zbog svojih specifičnosti, snažne tendencije ka

sorpciji na česticama u vodi, taloženju i koncentrisanju u rečnom sedimentu.

Jedan od mogućih načina za ocenu potencijalnog rizika prisutnih toksičnih jedinjenja u sedimentu je razvijanje kriterijuma kvaliteta sedimenta za svako jedinjenje i kompariranje postojećih koncentracija sa propisima što je i u skladu sa „ekosistemskim“ pristupom.

U okviru Holandskih standarda (*Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment Directorate-General for Environmental Protection, 2000*), za klasifikaciju sedimenta i definisanje koncentracija pri kojima je neophodno prečišćavanje sedimenta u odnosu na pojedine zagađujuće materije, ne uzima se u obzir samo njihova koncentracija nego se vrše preračunavanja na osnovu sadržaja gline i organskih materija kao, u najvećoj meri odgovornih za vezivanje organskih i neorganskih zagađujućih materija (*Tričković 2003*).

Kanadske vrednosti MDK pojedinih supstanci u sedimentu su izvedene po oštrijim kriterijumima i to su:

- teorijska moguća vrednost parametara iznad koje je moguć uticaj na akvatične organizme,
- koncentracija iznad koje je empirijski verovatan uticaj na akvatične organizme.

Tabela 9. MDK opasnih supstanci u sedimentu po Holandskim i Kanadskim preporukama (Tričković 2003)

Parametar	Kanadska teorijski moguća vrednost uticaja (mg/kg)	Kanadska empirijski verovatna vrednost uticaja (mg/kg)	Holandska „ciljna“ vrednost (mg/kg)	Holandska interventna vrednost (mg/kg)
Kadmijum	0,6	3,5	0,8	12
Živa	0,17	0,486	0,3	10
Bakar	35,7	197	36	190
Nikl	-	-	35	210
Olovo	91,3	91,3	85	530
Cink	315	315	140	720
Hrom	37,3	90	100	380

Holandski sistem klasifikacije sedimenata podrazumeva četiri klase na osnovu rizika po okolinu (Tabela 10) i obuhvata teške metale i

organske mikropolutante. Baziran je na tri nivoa rizika na osnovu podataka za toksičnost i ekotoksičnost. Prvi nivo rizika je "zanemarljiv rizik" (sa ovog nivoa su izvedene ciljne vrednosti, a kada su prirodne koncentracije više, neophodno ih je uzeti u obzir). Sledeći nivo rizika je "maksimalno dozvoljeni rizik" koji je vezan za koncentracije pri kojima nema efekata (NOEC) i na osnovu tih vrednosti izvedene su tzv. "srednje vrednosti". Treći nivo rizika predstavlja "izuzetno visok rizik" izveden na osnovu NOEC za kratkotrajne efekte na organizme i maksimalno dozvoljenog rizika za ljude. Ovaj nivo rizika odgovara interventnoj vrednosti. U skladu sa Holandskim Aktom o zaštiti zemljišta koncentracije iznad ove vrednosti znače da postoji zakonska obaveza remedijacije zemljišta, podzemne vode ili sedimenta. Naša zemlja nema odgovarajuće propise za procenu kvaliteta sedimenta kao ni za niz akcija vezanih za problem kvaliteta sedimenta (monitoring, izmuljavanje, iskopavanje, tretman, remedijaciju).

Tabela 10. Holandski sistem klasifikacije sedimenta

Klasa	Nivo rizika	Napomena
0	< ciljna vrednost	Prirodni fon. Sedimenti mogu biti korišćeni bez posebnih mera zaštite
1 i 2	> ciljna vrednost i < srednja vrednost	Neznatno zagađeni sedimenti Raspodela bez mera zaštite u pojasu širine 20 m.
3	> verifikaciona vrednost i < vrednost koja zahteva intervenciju	Zagađeni sedimenti. Nije dozvoljena distribucija. Čišćenje ili čuvanje u depou će biti neophodno radi zaštite okoline od zagađenja.
4	> vrednost koja zahteva intervenciju	Izuzetno zagađeni sedimenti. Obavezna remedijacija. Čišćenje i čuvanje u deponiji bi bilo neophodno radi zaštite okoline od zagađenja.

Pored procene kvaliteta sedimenta na osnovu Holandskih i Kanadskih standarda procena rizika sedimenta može se vršiti na osnovu sadržaja metala u izmenjivoj i karbonatnoj frakciji (kiselo-rastvornoj frakciji) (*Perin et al. 1985*). Na osnovu ovog kriterijuma, *kôd procene rizika* (eng. Risk Assessment Code, RAC) koji je dat u Tabeli 11 sediment koji u kiselo-rastvornoj frakciji sadrži manje od 1% ukupnih metala može se smatrati sigurnim za okolinu (*Perin et al. 1985, Jain*

2004). Sediment koji sadrži metale u ovoj frakciji više od 50% smatra se izuzetno štetnim odnosno metali mogu ući u lanac ishrane.

Tabela 11. Kriterijum za analizu procene rizika sedimenta

Nivo rizika	Kriterijum (%)
Nema rizika	<1
Nizak rizik	1-10
Srednji rizik	11-30
Povišen rizik	31-50
Visok rizik	>50

U cilju utvrđivanja rizika, koji zagađeni sediment ima kako po akvatični svet tako i čoveka, US EPA (eng. Unated States Environmental Protection Agency) predložila je niz metoda pomoću kojih je moguća klasifikacija sedimenta u skladu sa potencijalnim rizikom (US EPA 2004). Klasifikacija sedimenta, definisana je na osnovu različitih kriterijuma u zavisnosti od primenjene metode procene rizika. Model logističke regresije kao jedna od metoda koje se primenjuju u tu svrhu bazirana je na podacima dobijenim praćenjem bioloških efekata odgovarajućih vrsta na sadržaj odgovarajućeg metala (Tabela 12).

Tabela 12. Klasifikacija sedimenta na osnovu modela logističke regresije

Klasa	Kriterijum
Klasa 1: Štetni efekti na akvatični svet ili čoveka je verovatan	$p > 0,5$
Klasa 2: Štetni efekti na akvatični svet ili čoveka je moguć	$p = 0,25 - 0,5$
Klasa 3: Nema utvrđenog štetnog efekta	$p < 0,25$

Vrednosti za teške metale od interesa pri kojima sa verovatnoćom od 25% odnosno 50% ispoljavaju toksična dejstva data su u Tabeli 13. Ovaj model je razvijen na osnovu podataka dobijenih za akutnu toksičnost organizama u slanoj vodi, ali je primena moguća i na slatkovodne sisteme budući da slatkovodni organizmi imaju sličnu toleranciju prema zagađujućim supstancama sa organizmima slanih voda kada se testiraju u vodi njihovog porekla (Ingersoll et al. 1996). Kako bi

se utvrdili uticaj sadržaja metala u sedimentu na akvatičnu sredinu procenu rizika je moguće izvršiti na osnovu US NOAA (eng. Unated States National Oceanic and Atmospheric Administration) vodiča za kvalitet sedimenta (Kwon i Lee 2001, Ramirez et al. 2005, Turki 2007). Procena se vrši na poređenju vrednosti sa ERL (eng. Effects range-low) i ERM (eng. Effects range-median). ERL predstavlja koncentraciju ispod koje se štetni biološki efekat retko može javiti (<10%) dok vrednost ERM predstavlja onu iznad koje se štetni efekat može javiti sa velikom verovatnoćom (>50%). Vrednosti koje su između mogu pokazati štetni efekat sa verovatnoćom od 10-50%. Vrednosti ERL i ERM za metale od interesa dati su u Tabeli 13.

Tabela 13. Koncentracije pri kojima Ni, Cd i Pb sa verovatnoćom od 25% odnosno 50% ispoljavaju toksična dejstva prema US EPA 2004 i ERL i ERM vrednosti prema US NOAA

Metal	Kriterijum		Kriterijum	
	c(25)* (mg/kg)	c(50)* (mg/kg)	ERL (mg/kg)	ERM (mg/kg)
Ni	23,77	80,07	20,9	51,6
Cd	0,65	2,49	1,2	9,6
Pb	47,82	161,06	46,7	218

*c(p) = koncentracija koja ima "p" procenat ispoljavanja toksičnog dejstva prema logističkom modelu

U slučaju prisustva pojedinačnog zagađenja model logističke regresije se može predstaviti sledećom formulom:

$$p = \frac{\exp(B_0 + B_1 \log c)}{1 + \exp(B_0 + B_1 \log c)} \quad (1)$$

gde je p verovatnoća ispoljavanja toksičnog dejstva, B_0 i B_1 koeficijenti dati u *US EPA 2004* i c koncentracija metala u mg/kg.

Kako bi se utvrdio uticaj sedimenta na zemljište u slučaju potrebnog odlaganja sedimenta u cilju održavanja vodnog sistema kvalitet sedimenta se može porediti sa graničnim vrednostima koje su date u *US EPA 1993*, a koje se odnose na zemljište koje se koristi za poljoprivrednu aktivnost. Iako su ove vrednosti predstavljene za sadržaj metala u mulju nakon tretmana industrijskih voda zbog sličnosti medijuma ove vrednosti se mogu primeniti na sediment. Dodatno,

granične vrednosti su preračunate na maskimalno dozvoljeni sadržaj metala u mulju kao i maskimalno dozvoljeni sadržaj po hektaru (ha) zemljišta (Tabela 14).

Tabela 14. Ograničene vrednosti opterećenja zemljišta metalima (US EPA 1993)

Metal	Maksimalno dozvoljena koncentracija metala u mulju (mg/kg)	Maksimalno dozvoljeno opterećenje (kg/ha)
As	75	41
Cd	85	39
Cr	3000	3000
Cu	4300	1500
Pb	420	420
Hg	840	300
Mo	57	17
Ni	75	18
Se	100	100
Zn	7500	2800

2.3. TEHNIKE REMEDIJACIJE SEDIMENTA

Pristup odabiru tehnike remedijacije sedimenta. Pre preuzimanja akcija na zagađenom sedimentu potrebno je izvršiti karakterizaciju sedimenta i konkretne lokacije, a kako bi se mogla izvršiti procena o daljem delovanju. Karakterizacija sedimenta podrazumeva utvrđivanje fizičko-hemijskih i bioloških parametara.

Pod **fizičkim osobinama** sedimenta i lokacije podrazumevaju se:

- Granulometrijski sastav sedimenta i mineralogija;
- Porozitet;
- Turbiditet;
- Temperatura;
- Resuspenzija sedimenta i brzina depozicije;
- Dubina sloja mešanja, nivo i dubina bioturbacije;
- Geometrija vodotoka;
- Frekvencija poplava, brzina strujanja i smer kretanja;
- Režim kretanja podzemne vode/interakcija površinske i podzemne vode i
- Prekrivenost ledom.

Hemijske osobine sedimenta i lokacije koje je neophodno utvrditi pre procesa remedijacije su:

- Koncentracija zagađujućih materija u površinskom sedimentu;
- Koncentracija zagađujućih materija u jezgru sedimenta;
- Simultano ekstrahovani metali i kiselo isparljivi sulfidi u sedimentu;
- Radioaktivnost u sedimentu;
- Materije koje nisu zagađujuće, ali imaju uticaj na mobilnost prisutnog zagađenja;
- Oksido-redukcioni profil u sedimentu;
- Profil pH vrednosti u sedimentu;
- Sadržaj organske materije;
- Koncentracija materija u tkivu biote, podzemnoj vodi i pornoj vodi i
- Sadržaj rastvorene, suspendovane i kolodne zagađujuće materije u vodi.

Biološki parametri sedimenta i lokacije koje je potrebno utvrditi su:

- Toksičnost sedimenta
- Prisustvo/diverzitet bentičkih organizama;
- Prisustvo/diverzitet emerznih i submerznih vrsta;
- Patološka stanja biote;
- Biodostupnost zagađujuće materije;
- Prisustvo indikatorskih vrsta;
- Utvrditi da li se vodotok koristi za rekreativni/komercijalni ribolov i
- Utvrditi predatore u vodotoku.

Dalje, u okviru ispitivanja sedimenta, jako je bitno da se utvrdi da li se javlja kretanje sedimenta ili samih zagađujućih materija ili se može javiti na nivoima koji mogu značajno promeniti njihov doprinos riziku po životnu sredinu. Ovaj pristup je jako bitan za remedijacione tehnike kojima se sediment ne izmešta (*in situ* tehnike) odnosno kontaminanti ostaju u sedimentu, a koje se inače najčešće i koriste. Važno je utvrditi izvor zagađenja i to da li je antropogenog ili prirodnog porekla. Dakle, potrebno je da se izvrši niz laboratorijskih ispitivanja u cilju opisivanja i razumevanja lokaliteta na kom će se vršiti remedijacija (*US EPA 2005*).

Pored navedenog neophodno je da poznaju uslovi koji se mogu javiti u vodnom sistemu uključujući i eventualnu promenu primene vodnog sistema kao i da se razviju ciljevi prečišćavanja sedimenta. Kako bi se obezbedila adekvatna remedijacija od važnosti je prvenstveno

identifikacija zagađenja kao i kontrolisanje izvora zagađenja, koji predstavlja doprinos datog zagađenja riziku po datu lokaciju i potencijal prečišćavanja tog zagađenja. U toku procesa važno je da se zajednica uključi u problematiku i to što češće kako bi se podigla savest javnosti na poželjan nivo. Konačno, od izuzetne je važnosti da se ciljevi i nivoi do kojih je potrebno vršiti remedijaciju dobro definišu i budu u skladu sa podacima vezanim za konkretnu lokaciju. Posebno se mora obratiti pažnja na razvoj odgovarajućeg konceptualnog modela koji se odnosi na datu lokaciju, a koji definiše izvor zagađenja, mehanizme transporta, puteva izlaganja i receptora na različitim nivoima lanca ishrane (*US EPA 2005*). U većini akvatičnih sredina površinski sediment i zagađujuće materije vezane za njega se vremenom transportuju. Ono što je najvažnije je da se utvrdi da li transport zagađenog sedimenta ili samih zagađujućih materija utiče i u kojoj meri na čovekovo zdravlje odnosno predstavlja ekološki rizik. Ovo zahteva poznavanje prirodnih procesa koji utiču na transport i sudbinu sedimenta i zagađujuće materije, kao što su taloženje, transformacija materija u manje toksične tj. manje biodostupne oblike.

Prilikom odabira odgovarajuće remedijacione tehnike donose se odluke o upravljanju rizikom, uključujući utvrđivanje odnosa čišćenja sedimenta i smanjenja ukupnog rizika kao i uzimanje u obzir i preuzimanje akcija u cilju čišćenja ukoliko je moguće. Tehnika remedijacije mora biti pažljivo izabrana uzimajući u obzir ograničenja i prednost svih dostupnih tehnika kao i balans među tehnikama. Prilikom donošenja odluka bitno je da postoje dokumentovani razlozi kako i zašto su one donešene (*US EPA 2005*).

Ukoliko su lokacije velike sediment se može prečišćavati kombinovanjem različitih tehnika što i jeste najefikasniji način.

Nakon postupka remedijacije sedimenta značajno je da se razvije odgovarajući monitoring plan za praćenje efikasnosti remedijacionog procesa u smislu njegovog izvođenja i smanjenja rizika, odnosno na početku, u toku i po završetku procesa. Da je remedijacija izvršena uspešno može se reći samo ukoliko se nakon remedijacije ostvare i održavaju u toku vremena, željene koncentracije zagađujućih materija kao i da se rizik smanji do nivoa koji su u skladu sa predviđenim budućom primenom vode datom vodnog sistema. Uopšteno, ciljevi remedijacije jesu zaštita javnog zdravlja i životne sredine. Zaštita ljudskog zdravlja odnosi se na smanjenje zagađenja do prihvatljivih nivoa rizika po decu i odrasle prilikom ingestije sedimenta ili dermalne izloženosti prilikom boravka u vodi kao i smanjenje do prihvatljivih

nivoa rizika pri konzumiranju ribe sa date lokacije. Smanjenje ekološkog rizika odnosi se na smanjenje zagađenja do prihvatljivog nivoa toksičnosti za organizme bentosa kao i do prihvatljivog rizika po ptice i sisare koji se hrane ribom koja je izložena kontaminaciji.

Tipovi tehnika remedijacije sedimenta zagađenog teškim metalima. Remedijacione tehnike podrazumevaju izdvajanje, degradaciju ili transformaciju kontaminanata do manje toksišnih formi ili stabilizaciju zagađujućih materija pri čemu ne predstavljaju pretnju po životnu sredinu (Reis et al. 2007). Pregled najčešće korišćenih tehnika za remedijaciju, pre svega zemljišta, a zbog sličnosti strukture i sedimenta zagađenog metalima dat je u Tabeli 15 (US EPA 1997, 1997a).

Tabela 15. Pregled tehnika koje se najčešće primenjuju za remedijaciju zemljišta/sedimenta

Tehnika	Status	Evaluacioni faktor	
		Faktori ograničenja	Potrebne karakteristike lokacije
Elektrokinetička remedijacija	Full scale primena	Trenutno na maksimalnom nivou razvoja	Nivo sadržaja vode Homogenost
Fitoremedijacija	Na nivou pilot postrojenja	Dug period potreban za tretman	Dubina kontaminacije Koncentracija kontaminanata
Pranje	Komercijalna	Mogućnost kontaminacije akvifera	Permeabilnost
Solidifikacija/stabilizacija	Komercijalna	Dugogodišnja stabilnost	Prisustvo krupnih delova Dubina kontaminacije

Remedijacione tehnike se na osnovu procesa na kojima se zasniva prečišćavanje medijuma dele na: biološke, fizičko-hemijske i termičke tehnike. Prema mestu gde se vrši remedijacija tehnike se dele na *ex situ* i *in situ*.

Ex situ tehnike se primenjuju pri velikim koncentracijama teških metala i podrazumevaju procese pranja, flotacije, ultrazvučne ekstrakcije,

imobilizacije i termičke obrade (vitifikacija) (Mulligan et al. 2001). Koraci koje je neophodno izvršiti ukoliko je tretman sedimenta *ex situ* su (Rončević 2008):

- izmuljivanje,
- obezvodnjavanje,
- tretman,
- transport materijala i
- odlaganje na deponiju.

Ex situ tehnike imaju ograničenu primenu kada zagađenje dospe u dublje slojeve sedimenta, narušavaju pejzaž, zagađenje se mora izmestiti, dolazi do resuspenzije i neophodna su značajna materijalna sredstva (troškovi izmuljivanja i deponovanja).

In situ tehnike podrazumevaju da se sediment zagađen metalima tretira na lokalitetu gde se originalno nalazi. Kao takve su primena minerala (apatita, zeolita itd.) u cilju solidifikacije/stabilizacije, prekrivanje (eng. capping), kao i fitoremedijacija i **elektrokinetička (EK) remedijacija**. Primena tehnike solidifikacije/stabilizacije i prekrivanja fokusirane su na stabilizaciju metala tj. njihovu precipitaciju i sorpciju u sedimentu pri čemu su mobilnost ili biodostupnost metala u granicama pri kojima ne utiču štetno na organizme. Međutim, kako su metali primenom tehnika stabilizacije samo prevedeni u oblike u kojima su manje mobilni, promenom uslova sredine neka količina ovih metala se može osloboditi u vodu. Tehnike kao što su fitoremedijacija i elektrokinetička remedijacija podrazumevaju ekstrakciju zagađenja iz sedimenta što je poželjnije s obzirom da ne postoji mogućnost ponovnog oslobađanja zagađenja u vodno telo. *In situ* metode su minimalno razorne za lokalitet i manji su troškovi. Njima se sprečava resuspenzija zagađenja, smanjuje se trajanje procesa čišćenja, ne unosi se dodatna kontaminacija i smanjuje se izloženost sedimentu i kompleksno rukovanje kao u slučaju *ex situ* tehnika. Primena *in situ* tehnika zavisi od tipa zagađenja, uslova koji vladaju u zagađenom medijumu kao i uslova koji vladaju na lokalitetu (Rončević 2008).

2.4. ELEKTROKINETIČKA REMEDIJACIJA

Opšte karakteristike elektrokinetičkog procesa. Interesovanje za elektokinetičku remedijaciju (*elektroremedijacija, elektrohemijska dekontaminacija, elektrokinetička ekstrakcija*) je u protekloj deceniji značajno poraslo budući da su prilikom brojnih laboratorijskih ispitivanja, pilot testova i *full scale* primene dobijeni obećavajući

rezultati. Ideja o primeni jednosmerne struje u cilju prečišćavanja javila se još 1809. godine, kada je *Reuss* primenio električno polje kroz vlažnu glinu i primetio da se voda u sitemu pomera (elektroosmoza). Takođe, primetio je da se čestice gline pomeraju, ali u suprotnom smeru. *Helmholtz* je matematički opisao elektroosmotski proces, a 1980. godine *Segall* je prilikom primene električnog polja na zemljište u cilju obezvodnjavanja izmuljenog materijala primetio da se u analiziranim uzorcima vodene faze nalaze različiti metali. Iako je ovo bila samo napomena u okviru primene procesa, dalo je ideju brojnim istraživačima da primenjuju električno polje u cilju remedijacije zemljišta, a zbog sličnosti strukture i sedimenta i industrijskog mulja (*Ottosen i Jensen 2005*). Ova tehnika podrazumeva primenu jednosmerne struje posredstvom elektroda koje su postavljene u medijum pri čemu pod dejstvom električnog polja dolazi do mobilizacije i ekstrakcije kontaminanata iz medijuma. Primenom ove tehnike mogu se uklanjati radioaktivne (*Kornilovich et al. 2005, Gavrilesco, Pavel i Cretescu 2009*), neorganske i organske supstance bilo da su naelektrisane (u jonskom obliku) ili bez naelektrisanja (polarne ili nepolarne) (*Gardner 2005, Reddy i Ala 2006, Reddy et al. 2002, US EPA 1997, 1997a*). Elektrohemijska remedijacija uglavnom je proučavana i vršena na zemljištu, a samo mali broj studija je do sada urađen na primeru sedimenta. Velika količina sedimenta je zagađena širom sveta i postoji potreba da se izvrši tretman pre ponovnog korišćenja ili konačnog odlaganja. Posmatrano sa ekonomskog i praktičnog aspekta (mogućnost primene *in situ*) elektrokinetička remedijacija predstavlja veoma pogodnu tehniku tretmana sedimenta.

Prednosti primene EK su (*Gardner 2005, US EPA 1997, 1997a*):

- mogućnost simultanog *in situ* uklanjanja organskih i neorganskih jedinjenja kao i soli;
- mogućnost prečišćavanja medijuma sa visokim sadržajem gline, koja ograničava hidraulički protok. EK proces dodatno poboljšava kretanje vode kroz medijum;
- desorpcija jona koji su inače nedostupni rastvorima za ispiranje i vodi usled sniženja odnosno povećanja pH vrednosti kao posledice elektrolize vode i
- odnos utroška materijalnih sredstava i efikasnosti procesa je zadovoljavajuć u odnosu na druge metode.

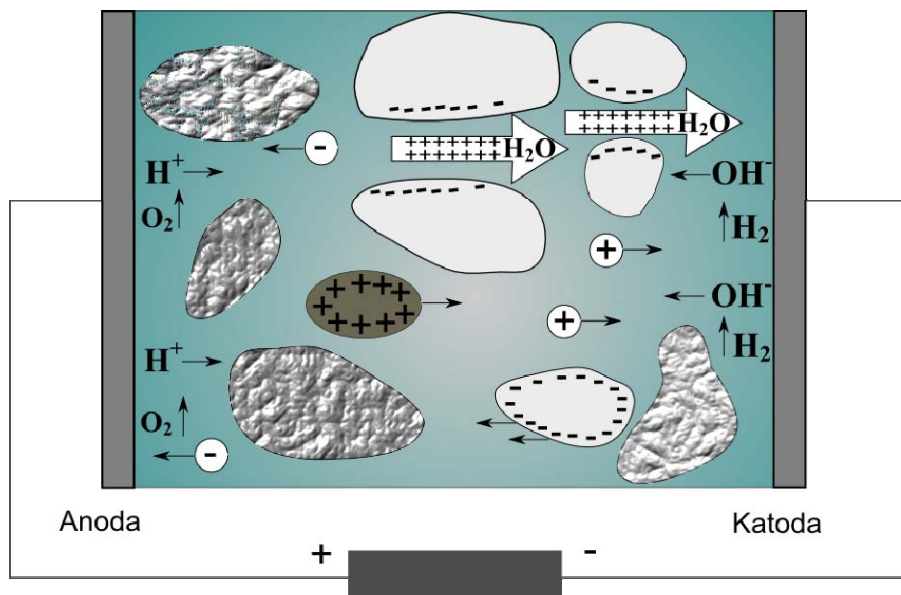
Ograničenja za primenu EK procesa su:

- slaba desorpcija teških metala iz medijuma kada je koncentracija ciljnih jona niža u odnosu na sadržaj ostalih jona u sistemu;

- korozija anode i
- taloženje metala u obliku hidroksida i karbonata u blizini katode.

Dakle, konvencionalna EK remedijacija ima gore navedena ograničenja koja se teže prevazići, pa se dalja istraživanja u oblasti EK kreću u tom pravcu.

Transport kontaminanata. Elektrokinetički proces podrazumeva primenu jednosmerne struje kroz heterogeni medijum koji sadrži dovoljnu količinu vode (sediment, zemljište, industrijski mulj), kao i kroz tečnosti koje sadrže čestice. Elektrokinetički proces čini skup nekoliko pojedinačnih procesa: *elektroliza*, *elektromigracija*, *elektroosmoza* (i *hemijska osmoza*), *elektroforeza*, *proces difuzije* kao i *niz geohemijskih reakcija* (Slika 3).



Slika 3. Transportni procesi u toku EK remedijacije

Elektroliza se javlja kao posledica saopštavanja jednosmerne struje elektrodama koje su u kontaktu sa vodom. Elektroadni procesi koji se odvijaju na površini elektroda u prisustvu vode su (Ottosen i Jensen 2005, Rutigliano et al. 2008):



Dakle kao posledica elektrolize vode u anodnom delu, generišu se H^+ joni čime se snižava pH vrednost, dok se u katodnom delu formiraju OH^- joni tj. povećava se pH vrednost.

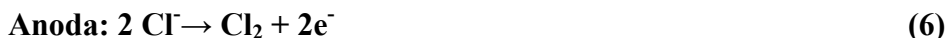
Prilikom konvenconalnog EK procesa na račun reakcija (2) i (3) dolazi do formiranja kisele sredine u okolini anode odnosno bazne u okolini katode pri čemu se postiže pH vrednost od 2 odnosno 12, redom. Snižavanje pH vrednosti medijuma je važno za desorpciju metala koji su čvrsto vezani na/u česticama (Acar i Alshawabkeh 1996). Kiseli front se kreće ka katodi usled elektromigracije i elektroosmoze, dok se hidroksilni joni kreću ka anodi procesima difuzije i elektromigracije (Acar i Alshawabkeh 1993). Kretanje kiselog fronta kroz medijum je brže zbog procesa elektroosmoze i veće mobilnosti H^+ jona od mobilnosti OH^- jona i to 1,76 puta. Kao posledica toga u sistemu dominira kiseli front osim ukoliko nije sprečen visokim CEC medijuma koji se javlja usled visokog sadržaja gline i organskih materija odnosno visokim ANC što je uglavnom posledica visokog sadržaja karbonata, hidrogenkarbonata i hidroksida (Acar i Alshawabkeh 1993, Rutigliano et al. 2008). U katodnom delu se metali (M), usled povećanja pH vrednosti, talože u obliku hidroksida i karbonata prema reakcijama (Shrestha, Fischer i Rahner 2003):



Količina precipitata u katodnom delu će zavistiti od vrste jona (proizvoda rastvorljivosti hidroksida) odnosno pH vrednosti medijuma, koncentracije i tipa metala (Alshawabkeh 2001). Takođe, usled visoke koncentracije OH^- jona, a niskog sadržaja jona metala može se javiti formiranje negativno naelektrisanih kompleksa što će rezultovati kretanjem jona ka anodi.

Primenjeni napon utiče na kretanje jona ka odgovarajućim elektrodama pri čemu dolazi do njihovog transporta u elektrolit, a u zavisnosti od koncentracije prisutnih jona metala može doći do odvijanja reakcije redukcije metala na katodi odnosno rastvaranja istaloženih hidroksida metala. Koje će se reakcije na elektrodama odvijati zavisi od koncentracije prisutih vrsta kao i elektrohemijskog potencijala ovih reakcija (Tabela 16) (<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/HBASE/tables/electpot.html#c1>, Acar i Alshawabkeh 1993). Sekundarne elektrohemijske reakcije koje se mogu javiti, a zavise od

koncentracija prisutnih vrsta, pre svega metala su (Acar i Alshawabkeh 1993, Rutigliano et al. 2008):

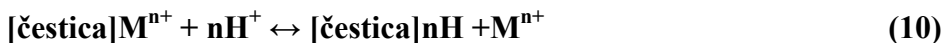


U početku procesa svakako se favorizuje proces elektrolize vode međutim nakon dospevanja metala u katodni prostor dolazi do favorizovanja reakcije taloženja metala (vidi Prilog, Slika I), prema redosledu polureakcija. Formiranje H^+ jona na anodi u kasnijem periodu procesa utiče negativno u smislu favorizovanja kretanja ovih jona ka katodi umesto katjona desorbovanih metala. Visok sadržaj H^+ jona u pornoj vodi dovodi do smanjenja transportnog broja pojedinih metalnih jona, i time smanjuje efikasnost njihovog uklanjanja (jednačina (15)).

Tabela 16. Prikaz polureakcija koje se odvijaju na anodi i katodi kao i vrednosti njihovih potencijala

Polureakcija	E^0 (V)
A: $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq})$	-1,23
K: $4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2(\text{g}) + 4\text{OH}^-(\text{aq})$	-0,83
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0,76
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0,74
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0,40
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0,23
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0,13
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	0,34

Elektromigracija predstavlja kretanje jona pod dejstvom jednosmerne struje. Ona podrazumeva kretanje jona koji su slobodni i vrši se ka odgovarajućoj elektrodi u zavisnosti od oblika u kome se joni nalaze. Joni metala se kao slobodni nalaze originalno u sedimentu (slabo sorbovani ili u pornoj vodi) ili su u rastvorni oblik dospeli rastvaranjem pomoću H^+ jona formiranih na anodi (Ottosen i Jensen 2005) kao što je predstavljeno jednačinom (10). Za odvijanje elektromigracije mora da postoji neprekidna veza tečnosti između elektroda kroz medijum. Ovaj proces je od najvećeg značaja prilikom uklanjanja metala iz medijuma (Acar i Alshawabkeh 1996).



Mobilnost jona je termin koji opisuje kretanje pojedinog jona u jedinici napona. Slično opisuje termin efektivne jonske pokretljivosti koji uzima u obzir poroznost i vijugavost u medijumu. Brzina ekstrakcije jona u električnom polju zavisi od vrednosti efektivne jonske pokretljivosti pojedinog metala. Kao što se vidi u Tabeli 17 vrednosti efektivne jonske pokretljivosti se kreću u opsegu od 10^{-8} to 10^{-9} m^2/Vs . Iz toga sledi da će se metali kretati u medijumu oko nekoliko centimetara po 1 danu u jedinici napona (1 V/cm). Kao rezultat kretanja jona katjoni će se sakupljati u blizini katode, a anjoni u blizini anode.

Tabela 17. Efektivna jonska pokretljivost u poroznom medijumu za neke jonske vrste (Kim, Lee i Kim 2009)

Vrsta	$u_j \times 10^9 \text{ m}^2/\text{Vs}^*$
H^+	76,00
Na^+	7,25
Ca^{2+}	8,64
Cd^{2+}	7,82
Pb^{2+}	10,09
Cr^{3+}	9,72
Cu^{2+}	7,77
Zn^{2+}	7,65
Ni^{2+}	7,40
Al^{3+}	9,73
OH^-	43,20

*Vrednosti su računane za zemljište poroznosti 0,4

Maseni fluks koji je posledica procesa elektromigracije može se predstaviti sledećom jednačinom:

$$\mathbf{J}_j^m = \mathbf{u}_j^* c_j \nabla(-E) \quad (11)$$

gde je \mathbf{J}_j^m fluks migracije, \mathbf{u}_j^* efektivna jonska snaga, E električni potencijal, a c_j molarna koncentracija jona j .

U cilju određivanja ovog fluksa potrebno je utvrditi, dakle, efektivnu jonsku pokretljivost koja se teoretski određuje prema Nernst-Townsen-Einstein-ovoj relaciji između molekularnog difuzionog koeficijenta \mathbf{D}_j^* i jonske pokretljivosti \mathbf{u}_j :

$$u_j^* = u_j n = \frac{D_j^* z_j F}{RT} \quad (12)$$

gde je z_j valenca j-tog jona, F Faraday-eva konstanta, R univerzalna gasna konstanta, a T apsolutna temperatura.

Iz toga sledi, da efikasna jonska pokretljivost odgovarajućeg jona u toku elektromigracije zavisi od niza faktora kao što su: molekulski difuzioni koeficijent, naelektrisanje jona, vijugavost i poroznost medijuma (*Acar i Alshawabkeh 1993*).

Ovaj proces praćen je *difuzijom* koja se javlja kao posledica hemijskog gradijenta koji nastaje, što je posebno značajno u okolini elektroda. Maseni fluks (J_j^d) koji se javlja usled difuzije opisuje se prvim *Fick-ovim zakonom* i to:

$$J_j^d = D_j^* \nabla (-c_j) \quad (13)$$

$$D_j^* = D_j n \tau \quad (14)$$

Dakle, efektivni difuzioni koeficijent (D_j^*) u poroznom medijumu je u vezi sa difuzionim koeficijentom u slobodnom rastvoru pri beskonačnom razblaženju, D_j , faktorom koji opisuje porozitet medijuma, n , i vijugavošću, τ .

Efektivna jonska pokretljivost se, kao što je prikazano u Tabeli 14, razlikuje od difuzionog koeficijenta za isti jon za red veličine, što ukazuje da proces elektromigracije ima najveći doprinos ukupnom masenom fluksu prilikom kretanja jona u električnom polju. Kao posledica toga javlja se pitanje kako će se struja distribuirati posredstvom različitih jona u pornoj vodi, a što direktno utiče na efikasnost procesa. Ukoliko pretpostavimo da je struja rezultat samo migracije jona u pornoj vodi tada se struja može povezati sa migracionim masenim fluksom svakog jona J_j , preko *Faraday-evog zakona* i to:

$$I = \sum_j t_j I \quad (15)$$

gde je t_j transportni broj pojedinačnog jona j , što opisuje njegov doprinos ukupnoj električnoj provodljivosti. Suma transportnih brojeva svih jona u pornoj vodi treba da bude jednaka 1 i ona raste sa porastom koncentracije jona u pornoj vodi. Dakle, kako opada koncentracija jona u odnosu na ukupnu elektroprovodljivost porne vode, transport i efikasnost uklanjanja pri električnom polju se smanjuju (*Acar i Alshawabkeh 1993*). Opadanje

koncentracije jona se javlja usled precipitacije metala u obliku hidroksida u blizini katode, dok u toku procesa EK može doći do značajnijeg povećanja provodljivosti usled rastvaranja sorbovanih metala u sedimentu (*Page i Page 2002*).

Primena jednosmerne struje na medijum rezultuje, pored navedenog, i *elektroosmotskim* (EO) kretanjem. Elektroosmotski protok podrazumeva kretanje vode pod dejstvom električnog polja i to usled naelektrisanja na površini čestica sa kojima je u kontaktu. Kao posledica interakcije vode sa površinskim naelektrisanjem čestica javlja se dvosloj u vodi što dalje rezultuje njenim kretanjem u odgovarajućem smeru. EO je efikasan metod za formiranje uniformnog masenog i transporta tečnosti u medijumima koji sadrže fine čestice. Usled gradijenta koncentracije dolazi takođe do kretanja vode, što se naziva *hemijskom osmozom* (*Page i Page 2002*).

Usled EO u istom smeru se kreću sve zagađujuće materije. Tako, EO i bilo koji drugi hidraulički protok, može unaprediti kretanje jednog jona, ali smanjiti efikasnost izdvajanja drugih jona (suprotnog naelektrisanja). Kretanje jona elektromigracijom i EO zavisi od niza faktora kao što su: tip medijuma, sadržaj vode, vrsta jona, hemija porne vode i dr.

Za razliku od protoka tečnosti usled hidrauličkog gradijenta, EO protok ne zavisi od teksture i makrostrukture medijuma nego od poroznosti i zeta potencijala medijuma. Da bi se ostvario EO proces neophodno je prisustvo minerala gline, dok na njega utiču i pH vrednost i jonska snaga porne vode. Zeta potencijal gline, koje u manjoj ili većoj meri ima u sedimentu, uglavnom je negativan pošto je površina čestica ovih medijuma uglavnom negativno naelektrisana (*Alshawabkeh 2001*). Na zeta potencijal, a time i smer kretanja EO protoka utiču pH vrednost i jonska snaga porne vode koje se kontinualno menjaju u toku EK procesa. To znači da ukoliko je pH vrednost visoka ili neutralna, zeta potencijal je negativan što rezultuje EO protokom u smeru katode. Pri nižim pH vrednostima zeta potencijal postaje pozitivniji, pa protok menja smer ka anodi (*Page i Page 2002*). Kiseli front koji se kreće od anode ka katodi menja vrednost zeta potencijala, pa time i smer kretanja porne vode čime se ukupni EO protok smanjuje. U predelu oko katode se usled visoke pH vrednosti povećava EO što može, takođe, biti posledica hemijske osmoze usled visoke koncentracije OH⁻ jona u okolini katode. Dakle, merenjem elektroosmoze se zapravo ne uvide razlika između elektro- i hemijske osmoze (*Page i Page 2002*).

Za opisivanje kretanja porne vode kroz medijum pri električnom polju najčešće se koristi *Helmholtz-Smoluchowski teorija*. Brzina elektroosmotskog protoka je kontrolisana koeficijentom elektroosmotske permeabilnosti (k_e), koji je mera fluksa tečnosti po jedinici površine u jedinici električnog gradijenta. Vrednost k_e je funkcija zeta potencijala sistema medijum-porna voda, viskoziteta porne vode, poroziteta i električne permitivnosti medijuma. Prema ovoj teoriji kada se medijum koji je zasićen elektrolitom izloži električnom polju, elektroosmotska brzina zapreminskog protoka q_{eo} se može predstaviti na sledeći način (Acar i Alshawabkeh 1993):

$$q_{eo} = \frac{\varepsilon \zeta \eta}{\mu \tau^2} EA \quad (16)$$

gde ε , ζ i μ predstavljaju fizičke osobine tečnosti i to permitivnost tečnosti, zeta potencijal i viskozitet, redom. Parametri A , τ i η opisuju fizičke osobine medijuma i to poprečni presek medijuma, vijugavost i poroznost, redom. Iz jednačine (14) se vidi da su jačina električnog polja i zeta potencijal pokretači elektroosmoze u medijumu (Acar i Alshawabkeh 1993). Brzina elektroosmotskog kretanja može se odrediti i na osnovu sledeće jednačine (Lynch 2009):

$$v_{eo} = k_{eo} \frac{\Delta V}{\Delta A} \quad (17)$$

gde je ΔV gradijent napona, a A poprečni presek medijuma koji se tretira i k_{eo} koeficijent koji iznosi ($10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$): 5,7 za kaolin, 5 za pesak i 5,8 za glinu.

Elektroforeza je sastavni deo EK procesa i predstavlja transport naelektrisanih koloidnih čestica usled dejstva jednosmerne struje (Ottosen i Jensen 2005). Mobilnost čestica je uslovljena ukupnim naelektrisanjem njihove površine. Ovaj proces je značajan u slučaju kada se koriste surfaktanti u EK procesu (kretanje micela) ili kada se vrši remedijacija nekih suspenzija (kretanje čestica gline) (Acar i Alshawabkeh 1993, Alshawabkeh 2001).

Geohemijske reakcije u porama sedimenta značajno utiču na EK proces i to u smislu poboljšanja ili smanjenja njegove efikasnosti. Kao što je prethodno napomenuto metali se u sedimentu mogu naći u različitim frakcijama, pri čemu su manje ili više mobilni. Mogu biti sorbovani na česticama gline koje su negativnog naelektrisanja. Sorpcioni mehanizmi metala zavise od tipa sorbenta, veličine i valence metalnog

jona (Acar i Alshawabkeh 1993, Alshawabkeh 2001). Kada su katjonske vrste sorbovane u medijumima koji se odlikuju visokim kapacitetom katjonske izmene, neophodno je da se izvrši njihova *desorpcija*. Generisani H^+ joni prilikom transporta ka katodi omogućavaju rastvaranje metala pri čemu ovaj proces zavisi od niza faktora kao što su: tip minerala gline, karakteristike i koncentracije katjonskih vrsta, sadržaj organskih materija i karbonata u medijumu, kao i pH vrednost porne vode (Acar i Alshawabkeh 1993, Alshawabkeh 2001). U toku procesa EK pored desorpcije metala dolazi i do *precipitacije* istih u okolini katode usled bazne sredine, o čemu je ranije već bilo reči. Precipitacija i ponovna sorpcija metala sprečavaju transport metala i ograničavaju ekstrakciju (Alshawabkeh 2001). Pored navedenog javljaju se: proces *kompleksiranja* koji utiče na naelektrisanje jona i menja smer kretanja i *redoks reakcije* koje mogu uticati na oblik pojavljivanja jona, pa time i smeru kretanja što je slučaj sa hromom (Cr) i arsenom (As) (Baek et al. 2008, Reddy i Al-Hamdan 2008).

Transport jona je u velikoj meri kontrolisan geohemijskim reakcijama (R_i), a koje podrazumevaju gore navedene procese. Ove reakcije mogu se predstaviti na sledeći način (Alshawabkeh 2001):

$$R_i = R_i^s + R_i^{aq} + R_i^p \quad (18)$$

gde se R_i^s odnosi na proces sorpcije, R_i^{aq} na reakcije u vodenoj fazi, a R_i^p predstavlja reakcije precipitacije i rastvaranja.

Uticaoj različitih faktora na elektrokinetičku remedijaciju. Gore navedeni procesi zavise, pored prethodno opisane hemije sedimenta, i od vrsta/vrste metala koji se nalaze i njihovih koncentracija, sadržaja vlage, jačine primenjenog polja/gustine struje, temperature, tipa i položaja elektroda.

Vrsta/vrste metala. Jedan aspekt problema je prisustvo različitih metala prisutnih u katjonskom obliku koji će se u zavisnosti od jonske mobilnosti i koncentracije ukloniti iz medijuma pri primenjenoj jačini polja. Na taj način metali se u znatno manjoj meri mogu prečistiti nego kada je jedan metal prisutan (Reddy, Chinthamreddy i Al-Hamdan 2001). Kada se razmatra ponašanje metala u smeši koje je potrebno ukloniti iz medijuma primenom EK tretmana nekoliko je bitnih parametara koji su ključni u određivanju efikasnosti procesa: jonska pokretljivost, adsorpcioni kapacitet (afinitet), hemijske forme u čvrstom matriksu i efekti inhibicije. Kada se posmatra samo jonska pokretljivost (Tabela 17)

vrlo je teško samo na osnovu datih vrednosti ovog parametra predvideti transport i efikasnost uklanjanja u toku EK procesa kada su metali prisutni u smeši, s obzirom na uticaj ostalih faktora koji vladaju u realnim sredinama. Dalje, joni metala (koji se pod dejstvom električnog polja mogu kretati) mogu u toku transporta biti readsorbovani na česticama sedimenta (jednačina (10)). Dakle, adsorpcioni kapacitet metala, ima veliki uticaj na efikasnost EK procesa. Neki metali se mogu jače vezati za čestice sedimenta, pa se oni teže desorbuju sa istih. Uopšteno, sa povećanjem naelektrisanja i smanjenjem radijusa hidratisanog jona, povećava se jačina vezivanja. Redosled jačine sorpcije katjona je sledeći:



Na primer, ukoliko je pored K^+ jona za česticu vezan jon koji poseduje manji afinitet tada će u prisustvu H^+ jona doći do desorpcije tog jona. Suprotno, ukoliko je komplementarni jon jače vezan za česticu, K^+ jon će se izmeniti sa H^+ jonom. U Tabeli 18 su prikazani adsorpcioni afiniteti prema pojedinim medijumima za neke metale utvrđene ranijim ispitivanjima (*Christophi i Axe 2000, Schwertman i Taylor 1989, Yong i Phadungchewit 1992*).

Tabela 18. Različiti redosledi vezivanja teških metala za neke tipove gline

Materijal	Redosled vezivanja
Kaolinit (pH 3,5-6)	Pb>Ca>Cu>Mg>Zn>Cd
Kaolinit (pH 5,5-7,5)	Cd>Zn>Ni
Montmorilonit (pH 3,5-6)	Ca>Pb>Cu>Mg>Cd>Zn
Montmorilonit (pH 5,5-7,5)	Cd=Zn>Ni
Geotit	Cu>Pb>Zn>Cd>Co>Ni>Mn
Geotit	Cu>Pb>Cd
Ilit	Cd>Zn>Ni

Kao što se u Tabeli 18 može uočiti, olovo ima visoku jonsku pokretljivost, pa je izbor za njegovo uklanjanje često EK remedijacija. Međutim, olovo ima visok afinitet za vezivanje na čestice, pa je često efikasnost njegovog uklanjanja, u odnosu na ostale metale, manja (*Pedersen, Vilumsen i Ottosen 2005*).

O hemijskim formama metala u sedimentu bilo je već reči. Treba samo napomenuti da se EK tretman može efikasnije primeniti na sediment u kom metali postoje u mobilnom i slabo vezanom obliku, a koji upravo i prouzrokuju značajne probleme u akvatičnim sistemima.

Dodatno, na efikasnost uklanjanja metala primenom EK od velikog je značaja koncentracija i tip jona koji su prisutni u medijumu, ali nije cilj njihovo uklanjanje. U prisustvu katjona kao što su Ca, Mg, K, Na i Al što jeste slučaj u realnim sistemima, dolazi do smanjenja brzine uklanjanja ciljnog metala (*Wada i Umegaki 2001*). U tom slučaju je do postizanja željenih nivoa prečišćavanja potrebno duže trajanje EK procesa, a time i veća potrošnja finansijskih sredstava. Kada su koncentracije ciljnih metala u smeši visoke, dolazi do smanjenja efikasnosti uklanjanja poređenjem sa nivoima pojedinačnog uklanjanja (*Reddy, Chinthamreddy i Al-Hamdan 2001, Turer i Genc 2005*).

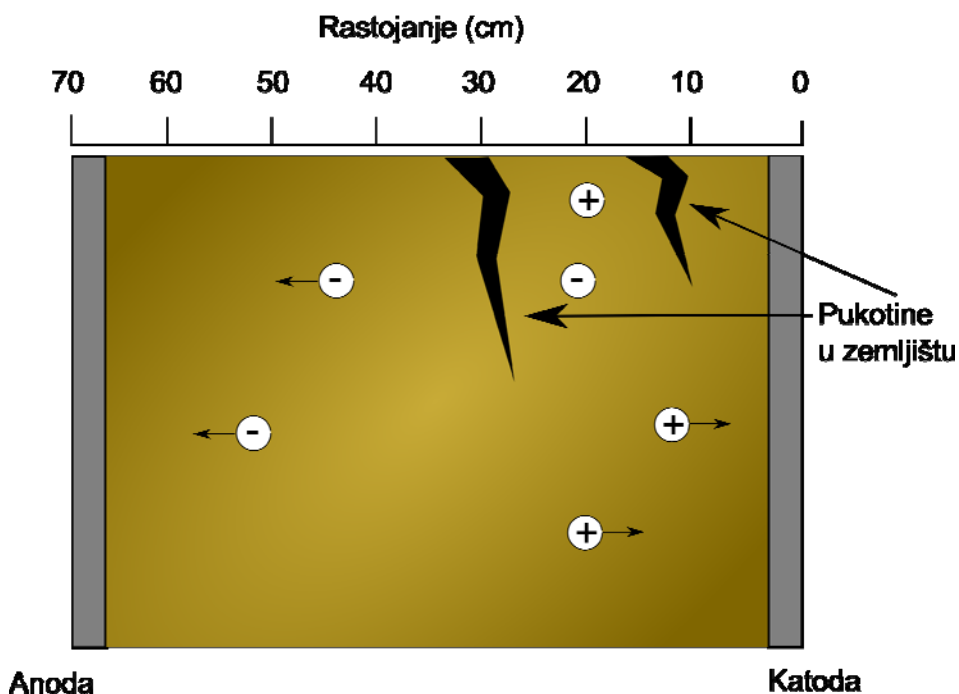
Problem se može javiti i u slučaju prisustva anjonskih i katjonskih oblika metala odnosno kada je smer kretanja jona obrnut. S obzirom da se metali u katjonskom obliku talože u obliku hidroksida, u cilju smanjenja pH vrednosti i rastvaranja precipitata dodaju se slabe kiseline. Obrnuto i slučaju anjonskih oblika metala pH u blizini anode se treba povećati dodatkom NaOH. Kada je ovakav slučaj vrši se sekvencijalna elektrohemijska remedijacija (*Kim, Lee i Kim, 2009*).

Početni sadržaj vlage utiče, ali ne značajno, na kretanje i uklanjanje teških metala iz zemljišta dok koncentracija metala značajnije utiče na efikasnost EK procesa, ali ovaj efekat zavisi i od tipa metala (*Reddy et al. 2002*).

Brzina izdvajanja metala pri EK procesu zavisi o jačine primenjenog električnog polja. *Viadero et al. 1998* je u eksperimentima pri vrednostima napona 30 i 60 V primenjenog na zemljište utvrdio je da su efikasnosti uklanjanja isti, ali da je brzina uklanjanja veća pri naponu od 60 V. Povećanje gustine struje sa 0,1 na 0,2 mA/cm² može dvostruko povećati efikasnost uklanjanja (*Ottosen et al. 1997*) što je moguće do granice koja je određena maksimalnom brzinom kojom joni teških metala mogu da se kreću. Ukoliko je gustina struje previsoka, energija se prevodi u toplotu, pa je iz tog razloga vrlo bitna optimizacija vrednosti struje/napona koji se primenjuje (*Genc et al. 2008, Ottosen i Jensen 2005*). Vrednosti gustine struje koje se uglavnom koriste pri EK procesima kreću se uglavnom oko 0,5 mA/cm² odnosno napona od 1-3 V/cm (*Gardner 2005*).

Prilikom primene EK procesa *in situ* od velike je važnosti utvrditi kakve efekte ima temperatura na efikasnost uklanjanja metala.

Utvrđeno je da se brzina uklanjanja Cu, Zn i Pb iz kaolina prilikom elektrodijalitičke remedijacije (EK uz primenu jonoizmenjivačkih membrana) znatno povećava pri povećanju radne temperature sa 4°C na 20°C i to još više kada je temperatura povećana na 40°C (Kristensen 1999). Povećanje brzine uklanjanja se objašnjava smanjenjem viskoznosti porne vode. Ipak, povećanje temperature nije poželjno budući da dolazi do isparavanja vlage i mogućeg formiranja pukotina i brazda u tretiranom medijumu (Slika 4). Ovo rezultuje prestankom procesa s obzirom da se prekida potreban kontinuitet u protoku vode kroz sistem (Acar i Alshawabkeh 1996a).



Slika 4. Pukotine koje se javljaju u tretiranom zemljištu usled isparavanja vode (Acar i Alshawabkeh 1996a)

Tip, geometrija i položaj elektroda. O tipu, geometriji i položaju elektroda je neophodno voditi računa kada se EK remedijacija vrši na konkretnom lokalitetu. Neophodno je voditi računa o tome da elektrode budu od inertnog materijala budući da u toku elektrodskih procesa može doći do uticaja materijala elektrode na proces (rastvaranje anode). Malo je studija vršeno upravo u pravcu izučavanja ovog uticaja na efikasnost procesa (Alshawabkeh 1999). Najčešće se koriste elektrode od plemenitih

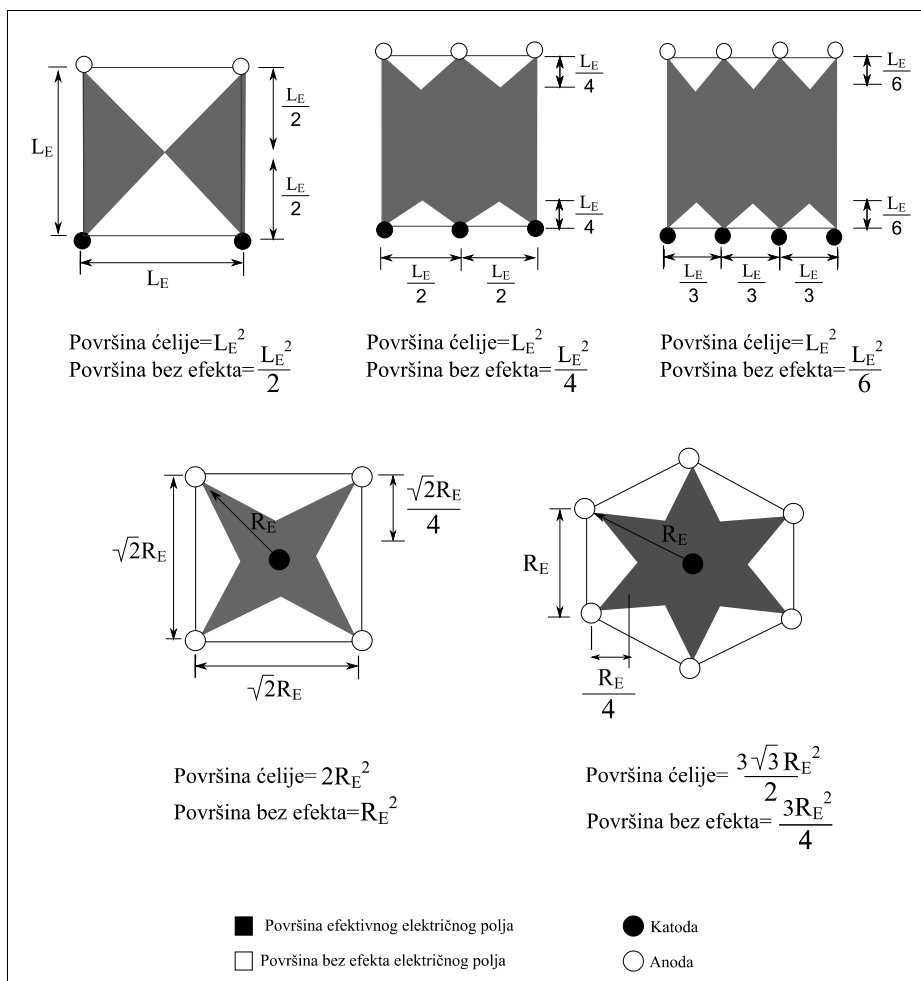
materijala kao što su platina, titanijum i titanijum prevučen platinom kada je stabilnost elektroda od interesa. Ipak, kako bi se smanjili troškovi procesa često se koriste grafitne, gvozdene ili čelične elektrode (Oonnittan *et al.* 2009). Elektrode mogu biti planarne ili u obliku šipke, ali je korišćenje elektroda u obliku šipke nepoželjno s obzirom da se više greju (veći je otpor), a time je veća mogućnost sušenja medijuma u njenoj okolini i stvaranja pukotina i brazda.

Takođe, od izuzetnog značaja za efikasnost EK procesa jeste pozicioniranje i broj elektroda (Alshawabkeh, Yueng i Bricka 1999). Broj elektroda koji je potreban za paralelni raspored elektroda odnosno tkz. 1-D konfiguraciju elektroda zavisi od rastojanja između elektroda istog polariteta (anoda-anoda i katoda-katoda) (Slika 5). Smanjenje rastojanja između elektroda istog polariteta rezultuje smanjenjem površina bez efekta električnog polja, ali povećava cenu procesa. Isto važi i kod primene 2-D konfiguracije elektroda (sferna i heksagonalna raspodela). Uopšteno, cilj primene 2-D konfiguracije je da se postigne radijalni protok ka centralnoj elektrodi. Anode (spoljne elektrode) postavljene su na odgovarajućim udaljenostima, tako da grade sferu ili heksagon. Rastojanja između elektroda istog polariteta definišu se kao u odnosu na rastojanje između anode i katode (polovina, trećina, četvrtina, šestina rastojanja), a površine bez efekta električnog polja se formiraju u zavisnosti od konfiguracije. Razmatranje broja i položaja elektroda od velike je važnosti za efikasnost i cenu procesa prilikom *full scale* primene elektrokinetičke remedijacije. Iz tih razloga neophodno je utvrditi konfiguraciju i optimalni broj elektroda po jedinici površine koji obezbeđuju minimalnu površinu bez efekta električnog polja (Slika 4). Pri odabiru broja i rasporeda elektroda materijalni troškovi su veoma bitni i često odlučujući faktori (Alshawabkeh 2001).

Za utvrđivanje broja elektroda potrebnih za 1-D i 2-D konfiguraciju po jedinici površine koristi se sledeća jednačina:

$$N = F / L_E^2 \text{ 1-D protok} = F / \pi R_E^2 \text{ 2-D protok} \quad (20)$$

gde je N (m^{-2}) broj elektroda po jedinici površine, L_E (m) i R_E (m) su 1-D i 2-D rastojanje između anode i katode, redom i F (bez jedinice) je faktor koji se odnosi na broj primenjenih elektroda.



Slika 5. Aproximativno utvrđivanje površina bez efekta električnog polja za 1-D i 2-D konfiguraciju (Alshawabkeh 2001)

Prema *Turer i Genc 2005* efikasnost uklanjanja Pb, Zn i Cu korišćenjem kružnog rasporeda elektroda je 29%, 18% i 18%, redom. Ove su vrednosti manje nego kada su elektrode postavljene paralelno (32%, 37% i 31% za Pb, Zn i Cu, redom). Manja efikasnost uklanjanja primenom kružnog postavljanja elektroda se objašnjava postojanjem površina bez električnog polja (*Kim, Kim i Kim 2005*).

Koja od navedenih konfiguracija će biti odabrana za EK tretman zavisi od niza faktora: lokacija i veličina površina bez efekata električnog polja, cena i broj elektroda po jedinici površine i vreme za koje se zahteva da remedijacija bude izvršena. Veća rastojanja između elektroda

redukuju broj bunara potrebnih za smeštanje elektroda i cenu tretmana, ali povećavaju vreme trajanja procesa.

Dakle, u cilju utvrđivanja poželjne konfiguracije neophodno je utvrditi vreme trajanja procesa, a koje zavisi od brzine transporta jona pored rastojanja elektroda suprotnog polariteta (*Alshawabkeh 2001*). Brzina kretanja pod električnim poljem prilikom 1-D konfiguracije može se izraziti kao:

$$v=(u^*+k_c)\Delta(-\phi) \quad (21)$$

gde je v brzina kretanja čestica pod električnim poljem pod pretpostavkom da je medijum homogen (m/s), u^* efektivna jonska mobilnost jona (m^2/Vs), k_c koeficijent elektroosmotske provodljivosti (m^2/Vs) i ϕ električni potencijal (V). Ako se rastojanje između elektroda suprotnog polariteta označi kao L (m), a T (s) kao vreme potrebno za remedijaciju ono se može predstaviti kao:

$$T=L/(u^*+k_c)\Delta(-\phi) \quad (22)$$

Jednačina (20) predstavlja pojednostavljeni slučaj kretanja čestica koji podrazumeva sa su sve čestice slobodne za kretanje posredstvom porne vode. Ovo, međutim, nije slučaj u realnim sistemima u kakvim se ova tehnologija i primenjuje. Metali u sedimentu i zemljištu podležu reakcijama sorpcije i/ili precipitacije tako da je njihov transport usporen od strane ovih procesa (*Fernandez et al. 2009*). Faktor odlaganja sličan onom u procesima advekcije-disperzije se može uvrstiti u proračun (22) čime se se vreme potrebno za desorpciju i rastvaranje uzimaju u obzir. Tako, ukupno vreme potrebno za tretman može se izraziti kao:

$$T=R_d L/(u^*+k_c)\Delta(-\phi) \quad (23)$$

gde je R_d faktor odlaganja (bez jedinice). Ovaj faktor zavisi od tipa zemljišta ili sedimenta, pH vrednosti i tipa zagađujuće materije i može se definisati i kao sorpcioni faktor odlaganja.

Kada se koristi 2-D konfiguracija elektroda dobija se slična jednačina u kojoj vreme zavisi od kvadrata rastojanja elektroda suprotnog polariteta. Ovaj vid konfiguracije u većini slučajeva je nepoželjniji i to sa aspekta vremena i cene remedijacije koje drastično rastu sa porastom rastojanja elektroda.

Pored navedenog važno je u da se prilikom planiranja EK remedijacije utvrde **troškovi električne energije** (Reddy i Chinthamreddy 2004). Ukupna potrošnja energije za neki proces može se izračunati na osnovu sledećeg:

$$E_u = \frac{1}{m_s} \int V I dt \quad (24)$$

gde je E_u potrošnja energije (KWh/t), m_s masa tretiranog medijuma, V napon između elektroda i I struja.

Unapređene EK tehnike remedijacije. Kao što je prethodno napomenuto konvencionalnim procesom elektrokinetičke remedijacije u sedimentu ili zemljištu se, pored kiselog fronta koji ima ulogu desorpcije metala, iz pravca katode javlja porast pH vrednosti usled kretanja OH^- jona ka anodi, koji rezultuje taloženjem teških metala u obliku hidroksida (i karbonata) u zemljištu/sedimentu (Alshawabkeh 2001). Dakle, primenom konvencionalne elektrokinetičke remedijacije metali se ne uklanjaju u potpunosti iz medijuma. Taloženje metala u okolini katode može se smatrati poželjnim načinom imobilizacije kontaminanta kao i smanjenjem količine zagađenog medijuma, ali promenom uslova sredine može doći do oslobađanja metala (Hopkinson et al. 2009).

Za efikasno uklanjanje metala primenom EK tehnike neophodno je da se metali nalaze u mobilnoj formi ili u originalnom medijumu koji se tretira ili da se procesima u toku procesa obezbedi njihova dostupnost za migraciju. U toku konvencionalnog načina EK remedijacije dostupnost metala za migraciju može biti sprečena usled dva faktora:

- **nemogućnosti formiranja kiselog fronta u medijumu usled visokog CEC i/ili ANC i**
- **taloženja metala u obliku hidroksida u okolini katode.**

Zbog navedenog, pravac u kom se kreće razvoj EK metoda jeste prevazilaženje ovih ograničenja. Takođe, unapređivanje procesa se vrši i u slučaju kada je kombinacija metala koji se nalaze u sedimentu takva da otežavaju proces remedijacije. Kao razlog unapređivanja procesa takođe je i smanjenje vremena i potrebnih finansijskih sredstava za svrhu remedijacije, pa je intenzivno istraživanje i u tom cilju.

Poboljšanje desorpcije metala. Poboljšanje desorpcije metala se vrši u slučaju kada je ona otežana zbog visokog ANC i/ili CEC, što se

javlja kada je sadržaj gline i/ili organskih materija velik. Poboljšanje se može vršiti povećanjem H^+ jona dostupnih za prodor kroz medijum i/ili dodatkom helatirajućih agenasa koji sa jonima metala grade rastvorne kompleksne jone, što doprinosi njihovom izdvajanju iz medijuma, i to njihovim dodatkom u anolit odnosno kontinualnim injektovanjem u medijum. Kao gore opisani agensi koriste se, sirćetna kiselina, limunska kiselina i njene soli, azotna (HNO_3) i hlorovodonična kiselina (HCl) (*Tampouris et al. 2001*) pri čemu primena EDTA nije zadovoljavajuća zbog otežane biorazgradivosti i cene (*Tandy et al. 2004*). Takođe, primena azotne kiseline nije poželjna usled dodatka nitrata u sediment/zemljište, a i primećeno je da se primenom azotne kiseline kao anolita ne javlja znatno povećanje efikasnosti prečišćavanja metala (*Lee et al. 2000*). Primena 0,1 M rastvora HCl kao anolita pokazala se kao efikasna mada je dodatak hlorida u zemljište nepoželjna posledica .

Altin i Degirmenci 2005 su prečišćavali kaolin i dva tipa zemljišta zagađenih olovom (1000 i 4000 mg/kg) primenom električnog napona od 10 i 20 V. Kao anodni rastvori korišćeni su 0,5 M i 3 M rastvori sirćetne kiseline pri čemu je utvrđeno da je korišćenje 3 M sirćetne kiseline kao anolita smanjilo vreme trajanja EK procesa za 40% odnosno smanjilo korišćenje energije za 50% za sva tri tipa medijuma.

Yang i Lin 1998 su vršili EK remedijaciju zemljišta zagađenog olovom (1000 mg/kg) primenom električnog gradijenta od 1 V/cm. Korišćeni su 0,1 M rastvori sirćetne i limunske kiseline kao i EDTA i to kao agensi za kondicioniranje anodnog rastvora dok je ujedno korišćena sirćetna kiselina za kondicioniranje katolita. Utvrđeno je da korišćenje sirćetne kiseline i EDTA vodi ka akumulaciji olova u središnjem delu tretiranog zemljišta. Korišćenje limunske kiseline je pokazalo prednosti u odnosu na primenu sirćetne kiseline i EDTA, ali efikasnost (53,26%) ukljanjanja nije zadovoljavajuća.

Srivastava et al. 2008 su unapređivanje EK remedijacije zemljišta zagađenog kadmijumom vršili primenom 1 M rastvora sirćetne kiseline i Na-citrata kao anolita odnosno kombinovanom primenom 1 M rastvora sirćetne kiseline kao anolita i njenim dodatkom u zemljište. Pod datim eksperimentalnim uslovima efikasnosti ukljanjanja su za eksperimente uz primenu dejonizovane vode, rastvora Na-citrata i sirćetne kiseline kao anolita 4,15%, 24,7%, 36,3%, redom, dok je primena sirćetne kiseline kao anolita i za zasićenje zemljišta pokazala efikasnost ukljanjanja od 48,9%.

Pored navedenog postoje i drugi agensi koji se koriste u cilju poboljšanja efikasnosti EK procesa za pojedine tipova metala u zemljištu

(testovi su za sada rađeni samo na zemljištu) koje ima visok puferski kapacitet. Na primer, u cilju uklanjanja Cu iz zemljišta sa visokim sadržajem karbonata vrši se kontinualno dodavanje amonijaka u toku remedijacije. Dodatak amonijaka utiče na povećanje rastvorljivosti Cu na taj način što dolazi do formiranja kompleksnih katjona $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Dodatak 2,5% amonijaka u zemljište u kome je koncentracija Cu 20000 mg/kg u toku 25 dana procesa EK remedijacije efikasnost uklanjanja je povećanja na 75% u odnosu na proces bez dodatka amonijaka gde je efikasnost 0% (*Ottosen i Jensen 2005*).

Takođe, ukoliko zagađenje potiče od Cr i/ili As pristup poboljšanju procesa se malo razlikuje u odnosu na ostale metale budući da se ovi metali u zavisnosti od redoks potencijala mogu naći ili u obliku katjona, koji su manje mobilni i toksični (As^{3+} , Cr^{3+}) ili obliku anjona (arsenat, arsenit, hromat) koji su u velikoj meri mobilni odnosno toksični. Dodatno u zavisnosti od pH vrednosti sredine ovi joni će biti u obliku teško rastvornih jedinjenja ili rastvorni (*Ottosen i Jensen 2005*). Princip poboljšanja njihovog uklanjanja se prvenstveno odnosi na održavanje uslova u kojima se ovi metali nalaze u mobilnijem obliku, koji se pri električnom polju kreću ka suprotno naelektrisnoj elektrodi. Pošto je As^{3+} u kiseloj sredini pretežno prisutan u molekulskom obliku, a u baznoj sredini kao naelektrisan As^{3+} jon, *Ottosen 1995* pokazala je da dodatak natrijum hidroksida (NaOH) u cilju održavanja alkalnih uslova favorizuje elektromigraciju As. Drugi pristup uklanjanju ovih metala je primenjen u tretmanu zemljišta zagađenog Cr^{6+} i to njegova stabilizacija u zemljištu redukcijom u manje rastvorni i manje toksični oblik Cr^{3+} (*Pamukcu et al. 1997*).

Poseban slučaj predstavljaju medijumi koji su istovremeno zagađeni sa više metala kao što je slučaj sa zemljištem na lokacijama gde je vršena prezervacija drveta. U tom konkretnom slučaju zemljište je zagađeno Cu, Cr i As. Prema *Ottosen et al. 2005* primena 1 M amonijum-citrata sa podešenom pH vrednošću na 8 dodatkom amonijaka se pokazala kao efikasna, gde je nakon 35 dana pri gustini struje od 0,8 mA/cm² iz zemljišta uklonjeno je 33% Cr, 65% Cu i 66% As.

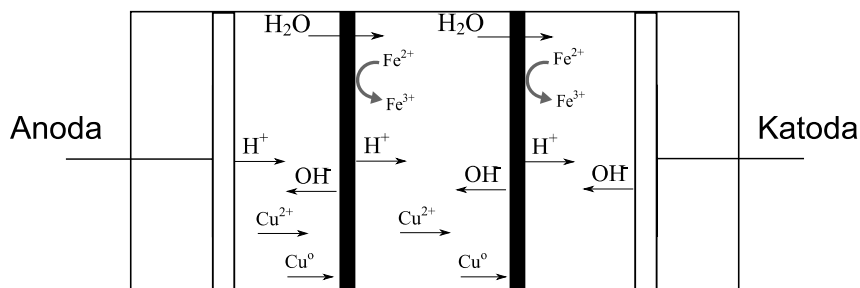
Svi gore navedeni primeri zasnivaju se na dodavanju agenasa kako u medijum, tako i u elektrolite u cilju poboljšavanja desorpcije metala. Kao negativna posledica korišćenja kiselina javlja se unos anjona koji, takođe, ispoljavaju negativno dejstvo. Nekoliko je tehnika kojima se desopcija metala pospešuje, ali koje izuzimaju primenu agenasa. *Chen et al. 2006* su primenili tehniku pomeranja anode ka katodi kako bi poboljšali efikasnost uklanjanja Cd iz zemljišta. Na ovaj način

intenzivnija je produkcija H^+ jona pri čemu se pospešuje desorbcija jona metala. Primenom 1 V/cm električnog napona u toku 60 h u eksperimentima sa primenom pomeranja anode efikasnost uklanjanja Cd je 80%, a korišćeno je i manje energije za ovaj proces u odnosu na testove sa primenom fiksne anode. Manje korišćenje energije potiče od činjenice da je za postizanje jednake brzine uklanjanja jona potreban manji napon.

U cilju unapređivanja EK procesa umetanje ploča od nerđajućeg čelika u medijum koji se tretira može biti alternativni pristup. Na ovaj način ploče se u električnom polju polarizuju tako da površine paralelne sa radnom elektrodom-anodom postaju katode, dok druga strana metalnih ploča postaje anoda. Na ovaj način postiže se (Rojo i Cubillos 2009):

- povećanje katodne površine (smanjenje otpora i potrošnje energije) i
- smanjenje migracionog puta (smanjenje vremena remedijacije).

Kao rezultat primene ovih elektroda joni metala dospevaju do katodnih površina gde se redukuju do metalnih formi ili se talože u obliku hidroksida. Dalje, povećana anodna površina, a dodatno i produkcija Fe^{3+} može dodatno doprineti desorpciji i reakcijama rastvaranja (Slika 6). Na ovaj način omogućava se prečišćavanje velikih količina zagađenih medijuma, primenom istog izvora struje. Efikasnost prečišćavanja primenom bipolarnih elektroda je na zemljištu zagađenom bakrom povećana sa 8% na 42% (Hansen et al. 2007).



Slika 6. Princip funkcionisanja bipolarnih elektroda

Sprečavanje taloženja metala u obliku hidroksida. Pored otežanog sniženja pH vrednosti medijuma u toku EK procesa, na smanjenje efikasnosti EK remedijacije utiče i taloženje metala u obliku hidroksida u medijumu u blizini katode. Na ovaj način metali se ne

uklanjaju u potpunosti odnosno njihova koncentracija u okolini katode nakon procesa je znatno veća u odnosu na početnu. Kako bi se sprečio prodor OH^- jona iz katodnog prostora u medijum postoji niz efikasnih metoda. Ovim metodama se mora pristupiti bilo da medijum koji se prečišćava pokazuje osobine kao što su visok CEC ili ANC ili ne.

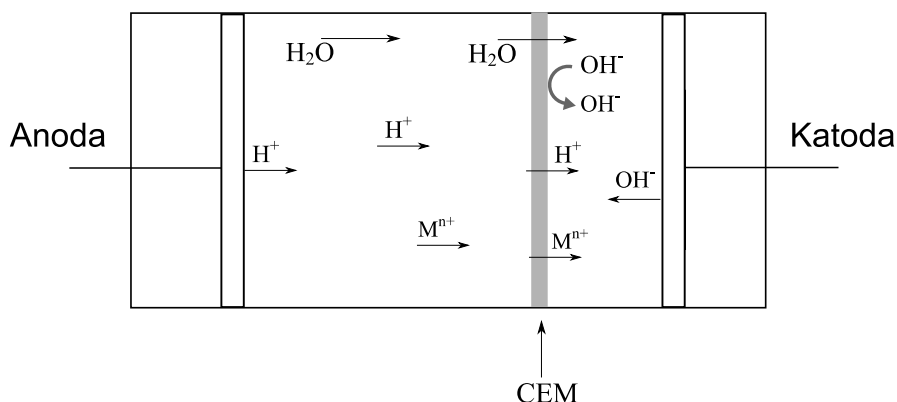
Kondicioniranje katolita. Kao jedan od načina regulisanja migracije OH^- jona jeste kondicioniranje katolita različitim kiselinama pri čemu se preporučuje korišćenje sirćetne, limunske, mlečne, oksalne (Zhou et al. 2004, Zhou et al. 2005) ili azotne kiseline (Suzuki et al. 2007). Ove kiseline vrše neutralisanje OH^- jona, a anjoni kiselina se kreću u pravcu anode. Budući da se anjoni navedenih organskih kiselina ponašaju kao helatirajući agensi (acetat, citrat, oksalat, laktat) i generišu negativno naelektrisane kompleksne jone, dolazi do kretanja metala u pravcu suprotnom od željenog. Najintenzivniji efekat pokazala je EDTA (Zhou et al. 2005). Međutim, primena ovih kiselina u odnosu na neorganske (azotna kiselina) je poželjnija, jer su njihovi anjoni biorazgradivi tj. ne predstavljaju dodatno zagađenje medijuma kao što je slučaj sa nitratima (Puppala et al. 1997).

Navedeni načini vrše neutralizaciju OH^- u katolitu, mada se katolit sa visokim pH vrednostima može koristiti u svrhu neutralizovanja medijuma nakon EK procesa koji se odlikuje niskim pH vrednostima (Matasumoto et al. 2007). Ovo je primenljivo pogotovo što rastvorenih metala u katolitu ima u jako malim koncentracijama budući da precipitiraju u obliku hidroksida.

Umesto primene kiselina, Lee et al. 2000, su kondicioniranje elektrolita vršili njihovom cirkulacijom pri protoku od 1,1 ml/min. Na taj način je pH vrednost anolita bila 4 umesto 2, odnosno katolita 8 umesto 12, a budući da je najveći deo metala precipitiran u katodnom prostoru ponovno zagađenje u okolini anode se nije javilo. Pošto sniženje pH vrednosti gline u zemljištu rezultuje promenom zeta potencijala, a time i smerom migracije porne vode (elektroosmoza) čime se proces EK završava, kondicioniranjem anolita i katolita produžava se vreme trajanja procesa, jer se smanjenjem prodora OH^- u zemljište, sprečava taloženje metala u njemu.

Primena katjonskih jonoizmenjivačkih membrana (elektrodijalitički tretman). Katjonske jonoizmenjivačke membrane se mogu primenjivati za razdvajanje katolita i medijuma, a u cilju sprečavanja prodora anjona i to prvenstveno OH^- jona. Primena jonoizmenjivačkih membrana (elektrodijalitička remedijacija) je vršena od strane Ottosen et al. 1997, 2005. U sistemima gde se koriste CEM i

anjonske jonoizmenjivačke membrane (eng. Anionic Exchange Membrane, AEM) za razdvajanje odgovarajućeg elektrolita od zemljišta struja se primarno prenosi jonima koji potiču iz medijuma. Na taj način joni iz elektrolita se neće kretati u pravcu suprotno naelektrisane elektrode, ali će se vršiti prodor H^+ jona u medijum (*water splitting*). Usled sprečenog prodora OH^- jona, a omogućenog kretanja kiselog fronta kroz medijum (Slika 7), pospešuje se desorpcija metala, a time i efikasnost elektroremedijacije.



Slika 7. Princip funkcionisanja katjonskih jonoizmenjivačkih membrana

Primena CEM se, takođe, kombinuje i sa drugim tehnikama što je ranije već pomenuto, a biće reči i u daljem tekstu.

Povećanje dužine katodnog prostora. Jonska pokretljivost OH^- jona je 1,76 puta manja od pokretljivosti H^+ jona. U skladu sa tom činjenicom razvijena je metoda kod kojih je dužina katodnog prostora u okviru elektrokinetičke ćelije znatno povećan (Suzuki *et al.* 2007, Li *et al.* 1998), što na fizički način sprečava prodor OH^- jona u medijum. Suzuki *et al.* 2007 su utvrdili da se primenom većeg prostora između katode i medijuma spečava prodor OH^- jona i taloženje metala u njemu usled čega se taloženje dešava u katodnom prostoru, što je poželjnije sa aspekta kasnijeg rukovanja produktima. Istim pristupom, ali i primenom CEM, Li *et al.* 1998 su vršili EK remedijaciju na uzorku bakrom (Cu) zagađenog peska. Sama primena povećanja dužine katodnog prostora zahteva da katodni prostor bude veličine zapremine medijuma koje se prečišćava dok se primenom membrana može smanjiti katodni prostor bez smanjenja efikasnosti procesa. Kao najefikasnija pokazala se primena

sistema u kom je dužina katodnog prostora povećana, ali podeljen tako da su odvojeni prostor za katodu i katodni prostor uz pesak. Ova dva odeljka su razdvojena CEM kako bi se dodatno sprečio prodor OH⁻ u pesak. Dodatno, pokazala se kao najefikasnija tehnika u okviru koje je u CEM formirana rupa prečnika ~1 mm što je omogućilo da se hidroksid taloži u anodnom delu membrane, a ne u okviru membrane, što bi povećalo otpor (R).

Primena izmene polariteta elektroda. *Pazos et al. 2006* su vršili remedijaciju kaolinita zagađenog manganom konvencionalnom i tehnikom promene polariteta elektroda. Princip ove tehnike se zasniva na kratkotrajnoj izmeni polariteta elektroda usled koje dolazi do generisanja H⁺ jona u alkalnoj zoni gde su metali precipitirani, a što dovodi do njihovog rastvaranja. Nakon toga se postavlja prvobitan polaritet elektroda nakon čega se rastvoreni metali kreću u željenom pravcu. Nakon eksperimenata (7,6 dana) gde je primenjen konstantni napon od 3 V/cm utvrđeno je da je efikasnost tehnike primene promene polariteta u odnosu na konvencionalnu tehniku 6 puta veća tj. 72% i 12%, redom. Takođe, vršena je promena polariteta 3 puta u toku procesa koji je trajao 18,7 dana, što je povećalo efikasnost na 84%. Dodatno, primena cikličnog i pulsirajućeg polja (*Hansen i Rojo 2007*) pokazala se kao uspešna u smanjenju ili eliminaciji koncentracionog gradijenta koji nastaje primenom jednosmerne struje na primeru uklanjanja bakra.

Ispitivanje uklanjanja Ni odnosno Ni, Cd i Pb u smeši iz sedimenata je do sada vršeno u maloj meri, dok primena unapređenih tehnika bez dodavanja agenasa nije vršena. Do sada su za metale od interesa dobijeni sledeći rezultati primenom konvencionalnih ili unapređenih tehnika i to sve primenjene na zemljištu kao medijumu:

- *Nikl:* Mali procenat prečišćavanja bez ikakvog poboljšanja čak i nakon 2 meseca tretmana. Jedino su *Clarke Lageman i Smedley 1997* dostigli visoku efikasnost uklanjanja, ali uslovi i vreme trajanja procesa nisu navedeni tako da se ne može utvrditi da li je remedijacija konvencionalna ili ne. Snižanjem pH vrednosti postignuto je uklanjanje Ni od oko 90%. Ostali načini poboljšanja tretmana do sada nisu sprovedena.
- *Kadmijum:* Do sada je utvrđeno da na uklanjanje Cd iz zemljišta u velikoj meri utiče specijacija i karakteristike konkretnog uzorka. Dodatak limunske kiseline pokazao se kao zadovoljavajuć način

poboljšanja uklanjanja (85%) u studiji koju su sproveli *Gent et al. 2004.*

- *Olovo*: Vrlo mali procenti uklanjanja (0%-10%) su postignuti u zemljištu sa visokim sadržajem karbonata (*Maini et al. 2000*) dok je oko 50% uklonjeno iz različitih muljeva (*Kim et al. 2005*). Oko 90% Pb uklonjeno je iz zemljišta sa niskim puferskim kapacitetom (*Ottosen et al. 2005*). U cilju poboljšanja uklanjanja iz zemljišta sa visokim puferskim kapacitetom uspešno je korišćena EDTA i sirćena kiselina kao što je prethodno napomenuto.

Kao što je već i napomenuto EK tehnika je do sada uglavnom ispitivana na primeru zemljišta. Iako je sediment većinom slične strukture zemljištu, često veći sadržaj gline, prašine i organske materije (i fosfata u rečnim sedimentima) u sedimentima kao i veća homogenost sedimenta predstavlja značajnu razliku koja doprinosi različitosti ova dva medijuma. To znači da tehnologije koje se primenjuju na zemljište ne moraju pokazati veliku efikasnost na primeru sedimenta. S obzirom da se EK remedijacija odlikuje nizom prednosti od značaja je izvršiti ispitivanja na sedimentu kako bi se omogućila primena ove tehnike. Na osnovu dosadašnjih studija utvrđeno je da je (*Nystrom, Ottosen i Villumsen 2003*):

- veći procenat uklanjanja javlja za sedimente sa niskim nego sa visokim puferskim kapacitetom i
- remedijacija sedimenta u suspenziji efikasnija nego u slučaju tretmana sedimenta u čvrstoj koloni.

Prilikom EK tretmana sedimenta važno je da se obrati pažnja na toksičnost sedimenta u smislu dostupnosti metala nakon tretmana s obzirom da je potvrđeno da ona može biti jednaka, a čak i veća od početne.

U skorije vreme dokumentovana su ispitivanja EK tretmana sedimenta u elektrohemijskim ćelijama od strane *Matsumoto, Uemoto i Saiki 2007*. Obezbeđeno je uklanjanje od 18%, 21%, 53%, 81%, 86% i 98% za Pb, Cu, Ni, Cr i Zn, redom, nakon 10 dana pri 2,9 mA/cm². U drugoj studiji Cu je uklonjen do 85% u toku 14 dana na 0,15 mA/cm², uz korišćenje CEM (*Virkutyte i Sillanpaa 2007*), dok je u toku 14 dana na 0,8 mA/cm² uklonjeno 95%, 85%, 75%, 65% i 55% Pb, Zn, Cu, Cr i Ni, redom (*Jensen, Ottosen i Villumsen 2007*).

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. CILJ ISTRAŽIVANJA

Ciljevi istraživanja su:

- ✓ Pronalaženje optimalne metode EK remedijacije sedimenta sa visokim ANC odnosno poboljšanje desorpcije metala uz sprečavanje taloženja hidroksida metala u blizini katode odnosno iznalaženje rešenja za efikasno simultano uklanjanje metala iz sedimenta.
- ✓ Pronalaženje optimalne metode EK remedijacije sedimenta sa niskim ANC.
- ✓ Utvrđivanje uticaja hemije sedimenta kao i karakteristika prisutnog zagađenja (tip metala, oblici pojavljivanja, koncentracije) na efikasnost EK procesa.

Na osnovu svega prethodno napomenutog plan istraživanja je tekao u tri pravca:

- a) *Karakterizacija medijuma* koji je korišćen za EK eksperimente u smislu utvrđivanja parametara koji su od značaja za efikasnost EK tretmana prvenstveno CEC i ANC odnosno sadržaj organske materije i pH.
- b) *Razvoj elektrokinetičkih remedijacionih tehnika*-ispitivanje i unapređivanje konvencionalne EK remedijacije je vršeno na model matriksu-kaolinu, čije je korišćenje opravdano činjenicom da pruža mogućnost kontrolisanja sistema u toku EK procesa odnosno pretpostavljana ponašanja u toku procesa. Takođe, uzorci sedimenta mogu biti sličnih osobina kaolinu, te se dobijeni podaci mogu iskoristiti i na ove sisteme. Na "veštački" zagađenom kaolinu Ni primenjene su različite tehnike EK tretmana čija se efikasnost poredila sa konvencionalnim tretmanom istog. Unapređene metode koje su ispitane su: primena CEM, izmena polariteta na elektrodama, pomeranje anode ka katodi, primena bipolarnih elektroda i povećanje dužine katodnog prostora. Efikasnost tretmana je utvrđena određivanjem pseudo-ukupnog sadržaja u kaolinu pre i nakon tretmana. Dodatno, praćena je promena gustine struje u toku procesa dok se pH i ORP vrednost pratila pre i nakon tretmana.
- c) *Primena unapređenih EK remedijacionih metoda na različitim uzorcima sedimenta* zagađenih metalima (Ni odnosno Ni, Cd i Pb

u smeši). Osnovne karakteristike koje utiču na efikasnost EK procesa, a u kojima se razlikuju uzorci sedimenta koji su korišćeni u ispitivanjima, su CEC i ANC. Na realne sedimente primenjene su tehnike koje su se pokazale kao najefikasnije na primeru kaolina, pri čemu su u obzir uzimane karakteristike datih medijuma. Pod time se podrazumeva da se u zavisnosti od karakteristika sedimenta (nizak ili visok ANC) koristila odgovarajuća tehnika kojim se prevazilazi ograničenje EK procesa. Pored praćenja pseudo-ukupnog sadržaja utvrđivane su i forme u kojima se metali javljaju (BCR sekvencijalna ekstrakcija) kao i pH i ORP vrednost i rastvorena organska materija (izražena kao DOC, eng. Dissolved organic mater). Praćena je efikasnost uklanjanja Ni kao pojedinačnog zagađenja sedimenta i efikasnost uklanjanja Ni, Cd i Pb u smeši primenom odgovarajućih EK metoda čime se utvrdio uticaj pojedinih metala na efikasnost EK uklanjanja Ni kao i mogućnost simulatnog uklanjanja navedenih metala. Praćenje efikasnosti procesa vršeno je na osnovu procene rizika tretiranog sedimenta po akvatični sistem prema Holandskim preporukama, na osnovu kôda procene rizika, prema modelu logističke regresije kao i na osnovu ERM i ERL vrednosti. Kanadske preporuke nisu korišćene s obzirom da ne postoje preporučene vrednosti za Ni. Dodatno, kvalitet sedimenta nakon tretmana biće poređen sa maksimalno dozvoljenim vrednostima metala kojim se posredstvom sedimenta zemljište može opteretiti, zbog moguće potrebe za odlaganjem sedimenta. Odabir navedenih metala zasnovan je na činjenici se oni u smeši mogu naći u realnim sistemima, a da do sada navedene tehnike EK tretmana nisu primenjivane za njihovo uklanjanje.

3.2. MATERIJALI

U okviru ovog rada kao uzorci su korišćeni kaolin, sediment iz Tamiša i Velikog Bačkog kanala. Kaolin je korišćen kao model matriks budući da ima nizak CEC i ANC (*Pazos et al. 2006*). Ove osobine ga čine pogodnim za kontrolisano praćenje procesa, što je od izuzetnog značaja prilikom optimizacije metoda. Uzorci sedimenta odabrani su na osnovu karakteristika tako da predstavljaju sediment sa niskim ANC (sediment iz Tamiša) i sa visokim ANC (sediment iz Velikog Bačkog kanala). Sediment iz Tamiša je označen kao *ST*, a iz Velikog Bačkog kanala kao *VBS*.

Uzorci kaolina veštački zagađeni $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tako da se postigne željena koncentracija od 300 mg/kg. Koncentracija Ni u uzorcima VBS i ST se kretala u opsegu 250-290 mg/kg. Koncentracije Ni, Cd i Pb u uzorcima VBS su se kretale u opsegu od (mg/kg): 250-290, 110-130 i 520-540, redom dok je konačna koncentracija Cd za testove sa ST bila u opsegu od 12-15 mg/kg. Ove vrednosti predstavljaju korigovane vrednosti na osnovu Holandskog standarda. Prema ovom standardu definisan je sadržaj pojedinačnih metala pri kom je neophodna remedijacija sedimenta, a koji predstavlja koncentraciju korigovanu na sadržaj gline i organske materije u sedimentu.

Sve korišćene hemikalije u toku eksperimenata su bile *pro analysi*.

Grafitne elektrode (0,5 x 10 x 4 cm) su korišćene kao anoda i katoda, a kao CEM su korišćene membrane dva proizvođača: Ralex CM-PAD (Mega, Češka Republika) i CMI-7000 (Membranes International Inc., USA).

3.3. METODE

Hemijske i analitičke metode.

- *Granulometrijski sastav* korišćenih sedimenata je utvrđen na osnovu ISO 13317-2:2001 metode.
- U toku eksperimenata kontinualno je praćena *promena struje* (na svakih 1 h) pomoću multimetra uz primenu softvera MasView.
- Vrednost *ORP i pH* sedimenata i kaolina mereni su pomoću pH-metra (340i, WTW).
 - ORP je meren pomoću SenTix[®]ORP elektrode njenim direktnim uranjanjem u medijum.
 - Merenje pH vrednosti vršeno je u supernatantu koji preostaje nakon mešanja medijuma i dejonizovane vode (medium:voda=1:5) u toku 1 h pomoću SenTix[®]21 elektrode.
- *DOC* je meren u pornoj vodi nakon filtracije preko 0,45 μm celulozno nitratnih filtera pomoću analizatora totalnog organskog ugljika (liquiTOCII, Elementar, Nemačka).
- Amonijum-acetatni metod je korišćen za utvrđivanje *CEC*.
- *ANC* je određen titracijom sa hlorovodoničnom kiselinom, a vrednost je izračunata primenom Gran metode.
- Sadržaj *organske materije* (OM) određen je spaljivanjem suvog uzorka u peći na 550°C u toku 4 h.

- Procedura za hemijsku ekstrakciju u cilju određivanja *pseudo-ukupnog sadržaja metala* u medijumima vršena je prema USEPA 3051a metodi.
- Kako bi se odredili oblici u kojima se metali nalaze u sedimentu vršena je *sekvencijalna ekstrakcija* prema BCR (eng. *The Community Bureau of Reference*, sada *Standards, Measurements and Testing Program*) metodi modifikovanoj prema *Arain et al. 2008* (Tabela 19). Milestone Star E mikrotalasna peć korišćena je za procese mikrotalasne digestije i ekstrakcije. Forme metala u sedimentu su, prema BCR metodi podeljene u tri grupe:
 - kiselo-rastvorna frakcija (slabo vezana i vezana za karbonate),
 - reducibilna frakcija (vezana za Fe-Mn okside) i
 - oksidabilna frakcija (vezana za organske materije i sulfide).

Tabela 19. Procedura sekvencijalne ekstrakcije za specijaciju metala

Frakcija metala	Procedura ekstrakcije
Kiselo-rastvorna	0,25 g suvog sedimenta + 10 ml 0,11 M Hac* (90 s mikrotalasne ekstrakcije); 120s, T=50°C
Reducibilna	0,25 g suvog sedimenta + 10 ml 0,5 M NH ₂ OH-HCl, pH=1.5 (120 s mikrotalasne ekstrakcije); 120s, T=50°C
Oksidabilna	Rezidual sedimenta + 5 ml H ₂ O ₂ (8,8 M) zagrevanje na 85°C u toku 1 h; + 5 ml H ₂ O ₂ (8,8 M) zagrevanje na 85°C u toku 1 h; 25 ml NH ₄ Ac** (1 M, pH=2) (90 s mikrotalasne ekstrakcije); 120s, T=50°C

* Sirćetna kiselina; ** Amonijum-acetat

- *Analiza metala* vršena je primenom Atomskog apsorpcionog spektrometra (plamena tehnika) (PerkinElmer, AAnalyst 700) u skladu sa USEPA 7000b metodom kao i primenom Idukovane spregnute plazme sa masenim spektrometrom (PE SCIEX ELAN 5000).

Kontrola kvaliteta. Kako bi se obezbedila ponovljivost i tačnost rezultata preduzete su sledeće mere: (1) pranje aparature između eksperimenata i to potapanje aparature i dodatnih delova u razblaženoj azotnoj kiselini (10%) u toku 24 h, a zatim ispiranje u česmenskoj, te

dejonizovanoj vodi i (2) pranje svog posuđa (staklenog i plastičnog) pre korišćenja u razblaženoj azotnoj kiselini, a zatim ispiranje česmenskom, pa dejonizovanom vodom.

Kako bi se obezbedila tačnost analiza prilikom određivanja sadržaja metala merenja su vršena u dva ponavljanja, a vršena je provera kalibracije na svakih pet uzoraka.

Maseni balans. U toku eksperimenata praćen je maseni balans u cilju provere tačnosti rezultata. Na osnovu eksperimentalnih rezultata maseni balans metala je izračunat na sledeći način:

$$M_b = [m_{kat} / (m_p - m_k)] \times 100 \quad (25)$$

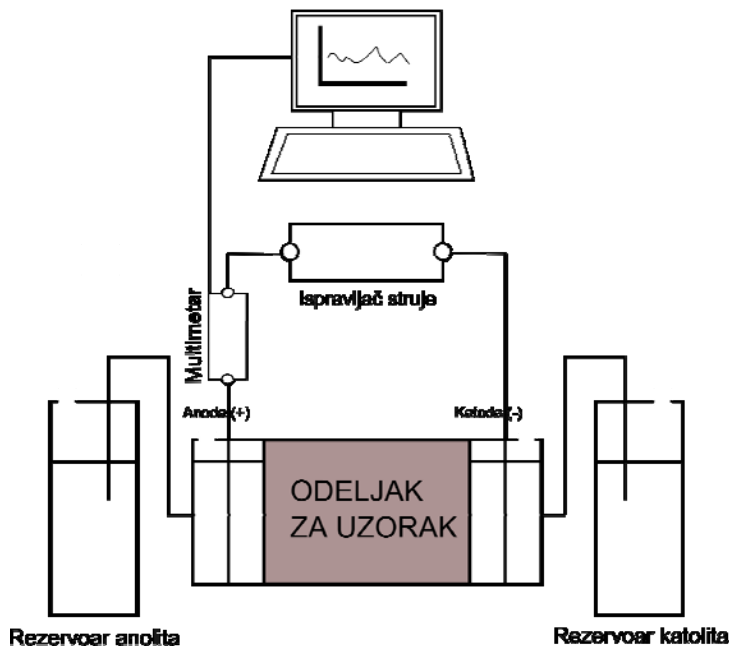
gde je M_b maseni balansas u %, m_{kat} količina u katolitu (mg) koja podrazumeva sadržaj metala u obliku taloga, rastvoren i inkorporiran u elektrodu, m_p početni sadržaj metala u kaolinu/sedimentu (mg) i m_k krajnji sadržaj metala u kaolinu/sedimentu (mg).

Elektrokinetički eksperimenti. U tekstu koji sledi dat je pregled uslova svih EK eksperimenata. U toku svih eksperimenata primenjivan je konstantan napon tako da je gradijent električnog napona bio 1 V/cm. Kao anolit odnosno katolit u svim eksperimentima je korišćena česmenska voda (pH=7,12; ORP=+181).

Eksperimenti vršeni na primeru **kaolina** su: konvencionalni, elektrodijalitički, izmena polariteta na elektrodama, pomeranje anode ka katodi i primena bipolarnih elektroda uz primenu povećane dužine katodnog prostora.

1. *Konvencionalni eksperiment (e1).* Šema elektrokinetičkog uređaja je prikazana na Slici 8. Elektrokinetički uređaj sastojao se od: elektrokinetičke ćelije, dva rezervoara za elektrolite povezanih sa ćelijom polipropilenskim cevima, ispravljača struje (0-30V, 0-3A) i multimetra povezanog sa računarom. U prilogu je prikazan uređaj (vidi Prilog, Slika II) koji je korišćen za eksperimente. Masa kaolina (~400g) je pomešana sa odgovarajućom količinom dejonizovane vode kako bi se obezbedio odnos voda:kaolin (suv)=1:1 i postavljena je u središnji deo EK ćelije od Plexiglass-a dimenzija 16 x 5 x 10 cm koji je definisan kao *odeljak za uzorak*. Na krajevima odeljka za uzorak nalaze se komore (495 ml radne zapremine), sa ventilima za gasove, označene kao *elektrodne komore* (katodna i anodna komora). Komore su odvojene od odeljka za uzorak perforiranim pločama od Plexiglass-a. Na obe strane odeljka za uzorak

postavljen je filter papir (veličina pora 2,5 μm) kako bi se sprečio prolaz čestica kaolina u elektrodne komore. Konvencionalni eksperiment je trajao 7 dana.



Slika 8. Šema elektrokinetičkog uređaja

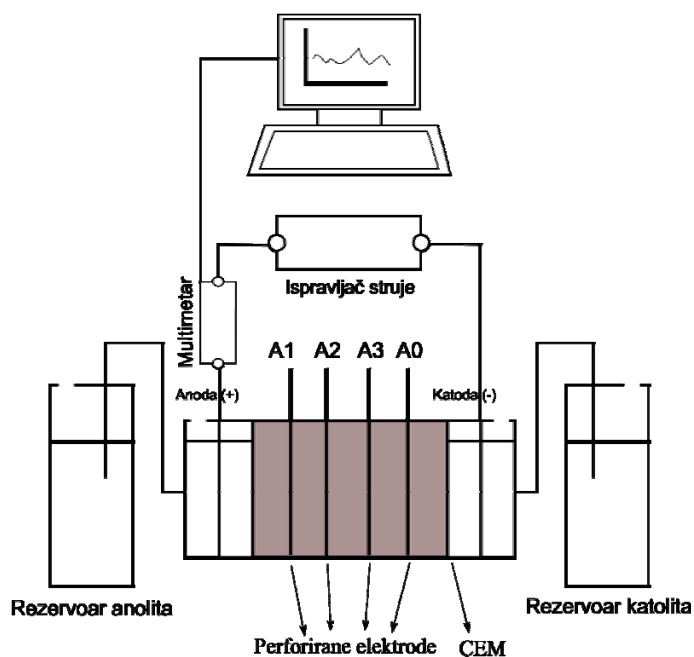
2. *Elektrodijalitički eksperiment (e2)*. Ekspreiment je postavljen na isti način kao i e1 s tim što je pored filter papira na kontaktu odeljka za uzorak i katodne komore postavljena je CEM (Ralex CM-PAD, Mega, Češka Republika). Ekspreiment je trajao 7 dana.

3. *Eksperimenti sa izmenom polariteta na elektrodama*. Ekspreiment je postavljen na isti način kao i e1. Program EK eksperimenata sa izmenom polariteta dat je u Tabeli 20.

Tabela 20. Program EK eksperimenata sa izmenom polariteta

Oznaka eksperimenta	Broj intervala sa izmenjenim polaritetom (IP)	Trajanje intervala sa IP (h)	Trajanje intervala sa originalnim polaritetom (dani)	Trajanje (dani)
e3	1	48	4/IP/2	7,6
e4	1	48	4/IP/4	9,6
e5	3	48	4/IP/4/IP/2/IP/1	16,7
e6	1	24	4/IP/2	7
e7	1	24	4/IP/4	9

4. Eksperimenti sa pomeranjem anode ka katodi. Eksperiment je postavljen na isti način kao i e1. Na 3 cm, 9 cm, 12 cm i 16 cm udaljenosti od anode u uzorak kaolina su uronjene perforirane grafitne (prečnik pora 0,5 cm) elektrode ozančene kao A1, A2, A3 i A0 dimenzija 0,5 x 10 x 4 cm (Slika 9).



Slika 9. Šema elektrokinetičkog uređaja za eksperimente sa pomeranjem anode ka katodi

Okvirni program EK eksperimenata sa pomeranjem anode dat je u Tabeli 21.

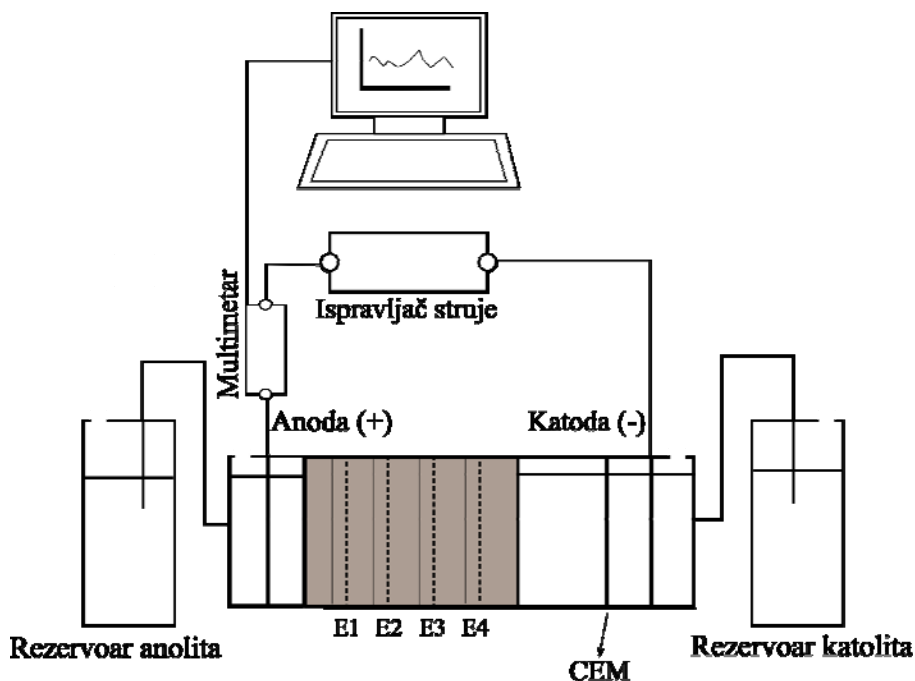
Tabela 21. Program EK eksperimenata sa primenom pomeranja anode ka katodi

Oznaka eksperimenata	Način kretanja anode	CEM	Trajanje (dani)
e8	Postepeno ka katodi	+	7
e9	Postepeno ka katodi	-	7
e10	Naizmjenično ka katodi	-	9

Uronjene elektrode su priključivane na izvor jednosmerne struje i to nakon 2 dana tretmana primenom originalnog položaja elektroda u vremenskim intervalima od 24 h redosledom A1, A2, A3 i A0 (Slika 9). Prilikom naizmjeničnog pomeranja priključivanje elektroda je vršeno po istom principu, ali sledećim redosledom A0, A1, A0, A2, A0, A3, A0. Prilikom ovih eksperimenata gradijent napona je održavan na 1 V/cm.

5. *Eksperimenti sa primenom bipolarnih elektroda.* Eksperiment je postavljen na isti način kao i e1, pri čemu su na 3 cm, 9 cm, 12 cm i 16 cm udaljenosti od anode u njega uronjene perforirane čelične mrežice označene kao E1, E2, E3 i E4 (Slika 10) i ovaj eksperiment je označen kao e11. Odeljci sa uzorkom su označeni kao na Slici 10, pri čemu su podeljeni na deo uz anodnu površinu (1, 2, 3, 4 i 5) i deo uz katodnu površinu (1a, 2a, 3a i 4a) koji je debljine 0,5 cm. U toku ovog eksperimenta nije sprečen prodor hidroksilnih jona ka kaolinu.

U testu e12 uzorak je pripremljen na već opisan način, a primenjena je i tehnika povećanja dužine katodnog prostora pri čemu je rastojanje katode od kaolina povećano za 6 cm. Dodatno postavljena je i katjonska jonoizmenjivačka membrana CMI-7000 (Membranes International Inc., USA) na mestu označenom na Slici 10. Kako bi se sprečilo začepljenje membrane omogućen je, ali ograničen, prolaz katolita u anodni deo membrane formiranjem rupe prečnika 1 mm na sredini membrane. U toku e12 korišćene su čelične pločice, a ne mrežice kao u e11.



Slika 10. Šema elektrokinetičkog uređaja sa primenom bipolarnih elektroda i povećanim katodnim prostorom

Na kraju svakog eksperimenta (osim e11 i e12) uzorak kaolina je podeljen na 5 jednakih delova. Svaki deo je označen kao normalizovano rastojanje od anode (z/L : z = rastojanje od anode, L = dužina odeljka za uzorak): 0,19, 0,34, 0,49, 0,64 i 0,79. pH, ORP i pseudo-ukupna koncentracija Ni su mereni u početnom uzorku kao i u kaolinu nakon tretmana na svakom rastojanju.

Na uzorcima **sedimenata** vršeni su konvencionalni i unapređeni eksperimenti. Kao unapređeni tretman VBS je u cilju poboljšanja efikasnosti remedijacije primenjena tehnika bipolarnih elektroda uz povećanje dužine katodnog prostora, a kao poboljšana tehnika za prečišćavanje ST primenjena je tehnika pomeranja anode ka katodi uz povećanje dužine katodnog prostora. Eksperimenti su vršeni na uzorcima sedimenta zagađenim Ni kao i Ni, Cd, i Pb u smeši.

1. *Uzorak VBS.* Tačno izmerena masa uzorka sedimenta iz Velikog Bačkog kanala (originalne vlažnosti) smeštena je u odeljak za uzorka EK ćelije koja je prikazana na Slici 8. Masa suvog sedimenta je 130 g. Konvencionalni eksperimenti su na isti način postavljeni za VBS

zagađen Ni (e13) i zagađen Ni, Cd i Pb (e15). Za prečišćavanje VBS, a u cilju poboljšanja EK procesa korišćene su bipolarne elektrode uz primenu povećane dužine katodnog prostora (i CEM) kao u toku e12. Eksperimenti su izvođeni u EK uređaju prikazanom na Slici 10 pri čemu su kao bipolarne elektrode korišćene čelične pločice. Unapređeni eksperiment vršen na VBS uzorku zagađenom Ni označen je kao e14 dok je zagađen Ni, Cd i Pb označen kao e16.

2. *Uzorak ST.* Tačno izmerena masa uzorka sedimenta iz Tamiša (originalne vlažnosti) smeštena je u odeljak za uzorka EK ćelije koja je prikazana na Slici 8. Masa suvog sedimenta bila 300 g. Konvencionalni eksperimenti vršeni na ST su označeni kao e17 za sediment zagađen Ni i e19 za sediment zagađen Ni, Cd i Pb. Tehnika pomeranja anode ka katodi uz primenu povećane dužine katodnog prostora (i CEM) korišćena je kao unapređena tehnika za prečišćavanje uzorka ST. Program EK eksperimenata je definisan u okviru e9. Eksperiment na uzorku ST zagađenom Ni označen je kao e18 odnosno zagađenim Ni, Cd i Pb označen je kao e20.

Na kraju svakog eksperimenta uzorak sedimenta je podeljen na 5 jednakih delova. Svaki deo je označen kao normalizovano rastojanje od anode (z/L: z = rastojanje od anode, L = dužina odeljka za uzorak): 0,19, 0,34, 0,49, 0,64 i 0,79. Za eksperimente sa primenom bipolarnih elektroda rastojanja su definisana kao u e12. pH, ORP i pseudo-ukupna koncentracija Ni (i Cd i Pb) mereni su u početnom uzorku i na svakom definisanom rastojanju odnosno određen je sadržaj metala u pojedinačnim frakcijama sedimenta primenom BCR sekvencijalne ekstrakcije. ORP vrednost je praćena samo nakon konvencionalnog i unapređenog tretmana sedimenta (VBS i ST) zagađenog Ni, s obzirom da su iste tehnike primenjivane i na uzorke zagađene Ni, Cd i Pb. DOC je praćen nakon konvencionalnog eksperimenta vršenog na VBS zagađenom Ni, dok nije praćen u uzorku ST zbog niskog početnog sadržaja rastvorene i ukupne organske materije.

Radi bolje preglednosti, lista svih eksperimenata sa kratkim opisom data je u Tabeli I (vidi Prilog).

Procena efikasnosti. Ukupna efikasnost procesa računata je na sledeći način:

$$\% \text{ uklonjenog Ni} = [(m_p - m_t) / m_p] \times 100. \quad (26)$$

gde je m_p sadržaj metala u kaolinu/sedimentu na početku (mg), a m_t sadržaj metala u kaolinu/sedimentu nakon tretmana (mg).

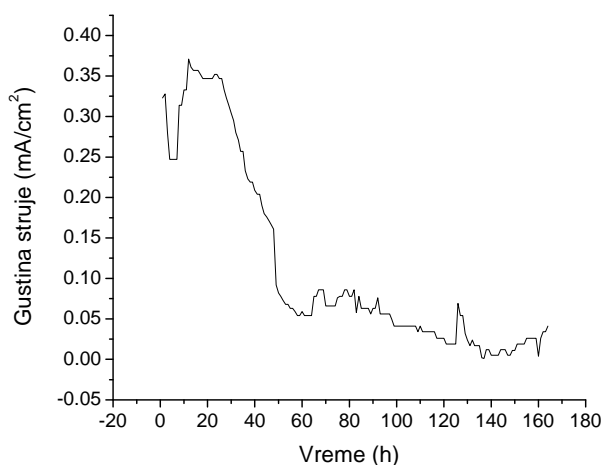
Pored procene efikasnosti na ovaj način, procena je vršena i na pojedinačnim rastojanjima od anode po istom principu. Konačna procena efikasnosti uklanjanja metala iz sedimenta vršena je na osnovu postignutih krajnjih koncentracija metala korigovanih na osnovu Holandskog standarda, te poređenjem sa graničnim vrednostima datim u Standardu. Poređenje sa Kanadskim preporukama nije vršeno s obzirom da vrednosti za Ni nisu definisane. Procena kvaliteta sedimenta vršena je na osnovu kôda procene rizika, poređenjem sadržaja metala sa ERL i ERM vrednostima kao i na osnovu *US EPA 1993*.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

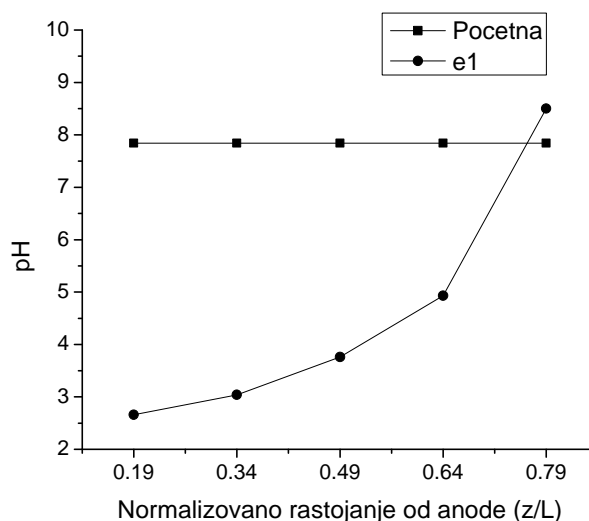
4.1. Eksperimenti vršeni na kaolinu

Karakterizacija uzorka kaolina. Početna pH vrednost kaolina je 7,8 dok je vrednost CEC 5,4 meq/100g. Niska vrednost CEC kao i ANC (<0,5 meq/100g) čine kaolin pogodnim za elektrokinetičke eksperimente budući da, usled niskih vrednosti ovih parametara, omogućava prostiranje kiselog fronta kroz sistem u toku elektroremedijacije, a time je moguća desorpcija metala sa čestica kaolina.

Konvencionalni eksperiment. Struja koja prolazi kroz sediment zavisi od provodljivosti sedimenta odnosno koncentracije jona prisutnih u pornoj vodi. Što je veća koncentracija jona u sistemu veća je struja koja se kreće kroz sistem. S obzirom da je u toku eksperimenata napon između elektroda održavan konstantnim gustina struje se vremenom menjala. U toku konvencionalnog eksperimenta (e1) vrednost gustine struje se vremenom znatno smanjivala (Slika 11) što je i očekivano u toku EK procesa. Smanjenje gustine struje je u vezi sa smanjenjem koncentracije slobodnih jona odnosno povećanjem otpora u predelu oko katode usled taloženja hidroksida metala (Slika 12). Smanjenje pH vrednosti u kaolinu je znatno na $z/L=0,19, 0,34, 0,49$ i $0,64$, dok je u okolini katode, kao što je i očekivano, pH vrednost znatno veća (pH=8,5).

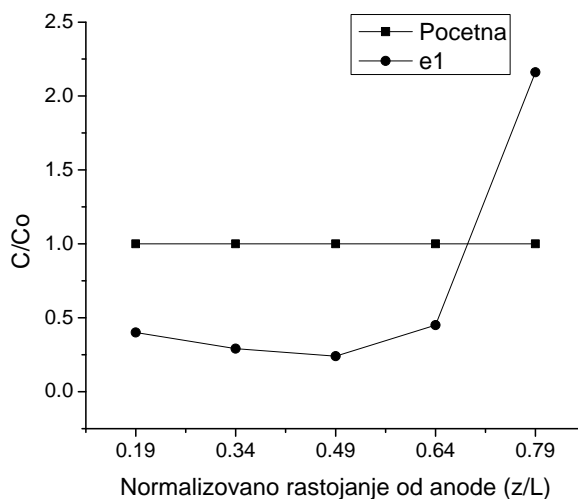


Slika 11. Promena gustine struje u toku konvencionalnog eksperimenta vršenog na kaolinu



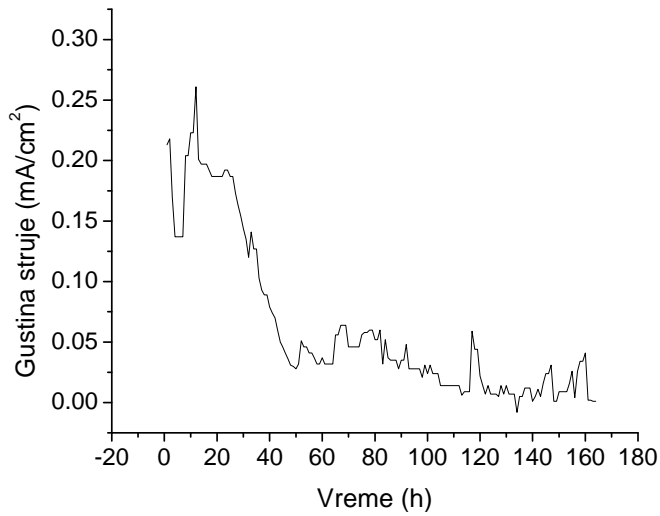
Slika 12. pH vrednost kaolina nakon konvencionalnog eksperimenta merena na različitim rastojanjima od anode

Distribucija Ni u kaolinu nakon konvencionalnog EK tretmana, data u formi normalizovane koncentracije (C/C_0), prikazana je na Slici 13. Smanjenje koncentracije Ni na $z/L=0,19$, $0,34$, $0,49$ i $0,64$ je 60%, 71%, 76% i 55%, redom što se može se pripisati smanjenju pH vrednosti na ovim rastojanjima s obzirom da se u prisustvu H^+ jona pospešuje desorpcija katjona Ni sorbovanih na/u česticama kaolina. Na $z/L=0,79$ koncentracija Ni je znatno povećana, a što je u vezi sa visokom pH vrednošću u ovom regionu (Slika 12). Ukupna efikasnost konvencionalnog procesa (uklanjanje Ni iz ukupne mase kaolina) je 29%, usled prisustva zone u kojoj je koncentracija Ni 2,2 puta veća od početne ($z/L=0,79$). Ukupna efikasnost procesa bez katodnog dela kaolina iznosi 72%. Na taloženje Ni u okolini katode može posmatrati kao na stabilizaciju zagađenja i može se posmatrati kao poželjan tretman s obzirom da se zagađenje nalazi u stabilnoj formi hidroksida i da je količina zagađenja značajno smanjena (Hopkinson et al. 2009). Nepoželjni aspekt ovakvog pristupa tretmanu je mogućnost promene uslova sredine koji bi rezultovali oslobađanjem zagađenja. Iz tog razloga neophodan je dodatni tretman katodne zone kaolina ili pronalaženje EK tretmana čiji bi rezultat bio potpuno uklanjanje zagađenja iz medijuma.

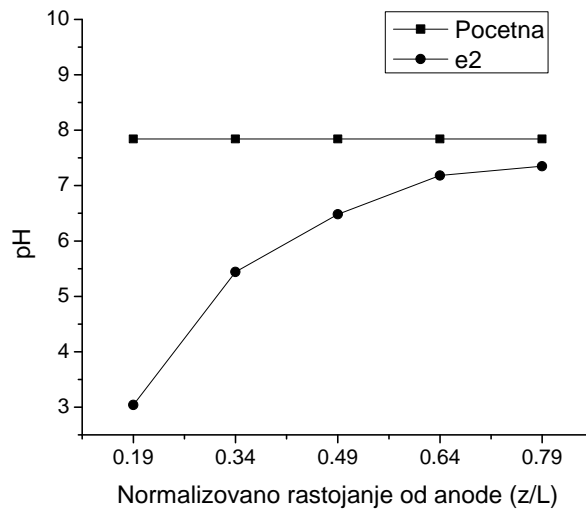


Slika 13. Distribucija Ni u kaolinu nakon konvencionalnog eksperimenta prikazana kao normalizovana koncentracija (C/Co)

Elektrodijalitički eksperiment. U toku elektrodijalitičkog eksperimenta (e2) vrednost gustine struje se vremenom znatno smanjivala (Slika 14), što se i očekuje u toku EK procesa, ali su vrednosti znatno manje u odnosu na e1. Smanjenje gustine struje u toku procesa se javlja iz već pomenutih razloga, dok se smanjenje vrednosti u odnosu na e1 najverovatnije javlja usled povećanja otpora u sistemu izazvanog zapušavanjem pora CEM (Li, Yu i Neretnieks 1998) (vidi Prilog, Slika III). pH vrednost u kaolinu znatno je snižena na $z/L=0,19$ i $0,34$ dok je na ostalim udaljenostima ne promenjena odnosno neznatno niža (Slika 15). Ovo se može objasniti time da je kiseli front, formiran na početku procesa, migrirao kroz kaolin do $z/L=0,34$ odnosno hidroksilni joni su sprečeni da migriraju u kaolin, ali je istovremeno zapušavanje pora membrane uslovalo smanjenje migracione brzine kiselog fronta. To je, takođe u vezi sa 10 puta bržom produkcijom H^+ u odnosu na OH^- jone pri procesu elektrolize (Pazos et al. 2006).



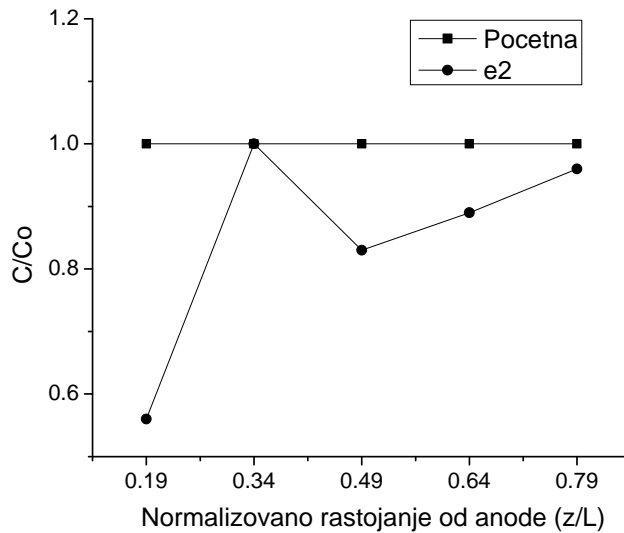
Slika 14. Promena gustina struje u toku eksperimenta sa primenom CEM vršenog na kaolinu



Slika 15. pH vrednost kaolina nakon eksperimenta sa primenom CEM merena na različitim rastojanjima od anode

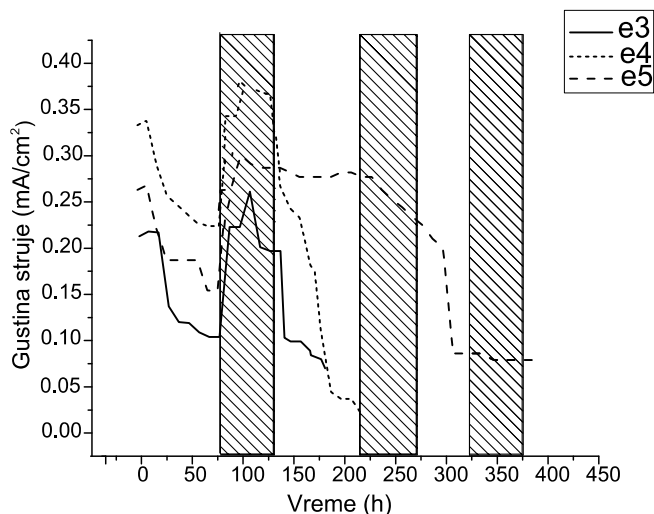
Na Slici 16 prikazana je distribucija Ni u kaolinu na različitim rastojanjima od anode. Ponašanje Ni je u skladu sa ostalim parametrima prethodno opisanim budući da je znatnija efikasnost uklanjanja postignuta jedino na $z/L=0,19$ (62%) što je u vezi sa sniženjem pH

vrednosti u anodnom regionu. Ukupna efikasnost EK procesa je 10% odnosno primena CEM nije zadovoljavajuća.



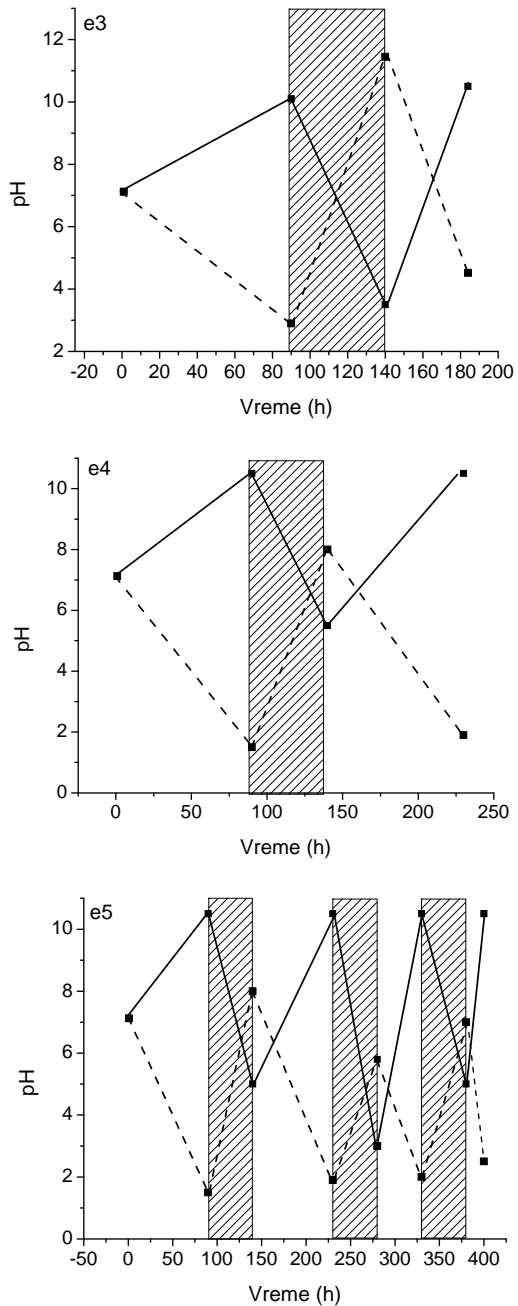
Slika 16. Distribucija Ni u kaolinu nakon eksperimenta sa primenom CEM

Eksperimenti sa izmenom polariteta elektroda. U toku eksperimenata sa izmenom polariteta u toku 48 h (e3, e4 i e5) gustina struje se smanjuje u toku vremena (Slika 17). Osenčeni delovi na grafiku predstavljaju intervale sa izmenom polariteta kako bi se jasnije uvideo uticaj izmene na ponašanje jona u sistemu. Prilikom sva tri eksperimenta, gustina struje se povećala prilikom prvog intervala sa izmenjenim polaritetom. Ovo je najverovatnije posledica rastvaranja formiranog nikel hidroksida u katodnom regionu čime se povećava provodljivost u sistemu, a koja se vremenom smanjuje (Pazos et al. 2006). Vraćanjem originalnog polariteta elektroda ne dolazi do povećanja gustine struje budući da se usled kratkog perioda izmene polariteta nikel hidroksid ne formira u okolini anode iako se pH vrednost znatno povećala (Slika 18).

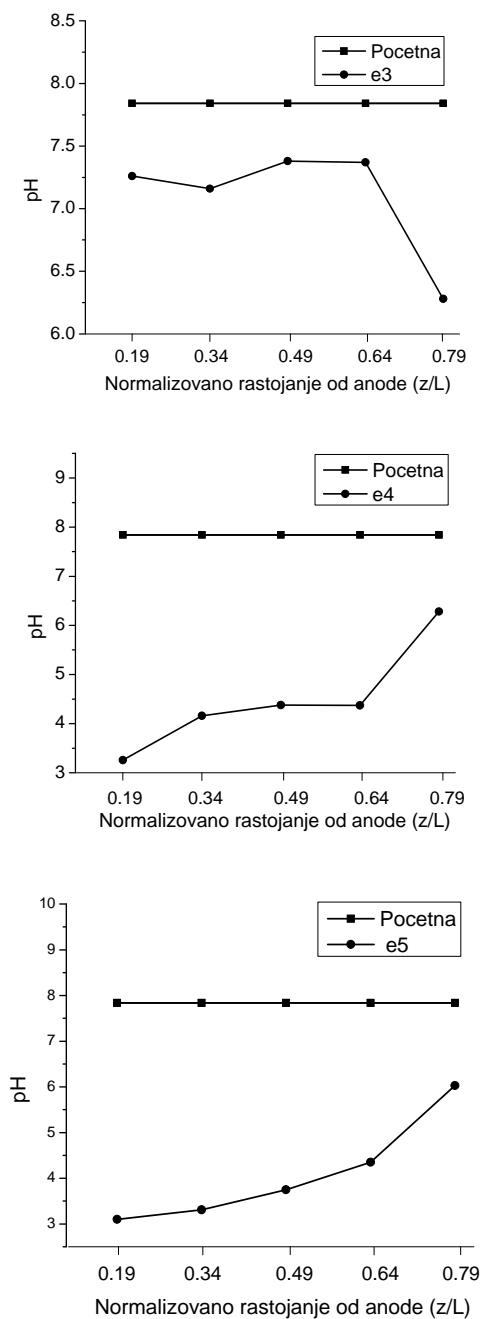


Slika 17. Promena gustine struje u toku eksperimenta sa izmenjenim polaritetom elektroda u toku 48 h vršenih na kaolinu

Na Slici 18 su prikazane pH vrednosti anolita i katolita u toku eksperimenata dok su pH vrednosti kaolina pre i nakon tretmana prikazane na Slici 19. Kao što je i očekivano u toku svih eksperimenata pH vrednost u anolitu opada (2,5) dok u katolitu značajno raste (10,5) u odnosu na početnu vrednost (7,12). Nakon primene izmenjenog polariteta elektroda u trajanju od 48 h u toku e3, e4 i e5, pH vrednost katolita je smanjena dok je pH vrednost anolita povećana. Povećanje pH vrednosti anolita nije uticalo na efikasnost tretmana što pokazuju smanjene koncentracije Ni na $z/L=0,19$ nakon e4 i e5 (Slika 20). Inače, povećanje pH vrednosti anolita nepoželjno utiče na proces budući da se rastvoreni oblici Ni mogu taložiti u obliku hidroksida u predelu anode pri izmenjenom polaritetu. Ovo se javlja kada je interval na izmenjenom polaritetu dug, a dodatno i kada vreme trajanja procesa na originalnom polaritetu nakon izmene nije dovoljno da se rastvore formirani hidroksidi u okolini anode. Povećanje pH anolita nakon 48 h izmenjenog polariteta nije imalo značajnijeg uticaja budući da se H^+ joni 10 puta brže generišu od OH^- jona odnosno da su H^+ joni 1,76 puta mobilniji od OH^- jona. Prema pH vrednostima kaolina nakon tretmana (Slika 19) može se uvideti da nakon izmenjenog polariteta pri e3 nije došlo do migracije kiselog fronta nakon izvršenog tretmana kao što je slučaj nakon e4 i e5. To je najverovatnije posledica kratkog vremena na originalanom nakon izmenjenog polariteta.

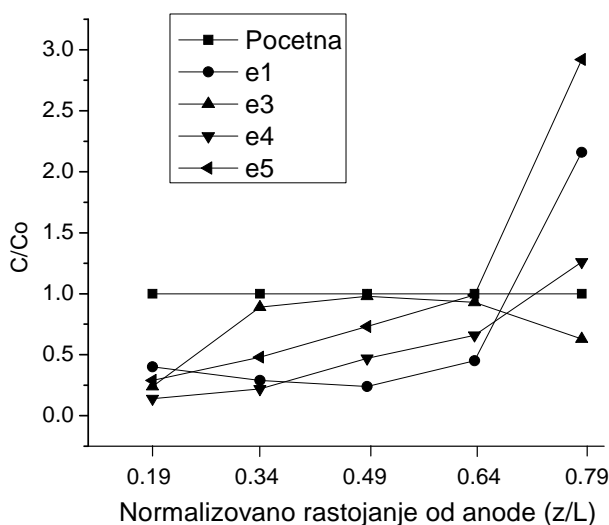


Slika 18. Promene pH vrednosti anolita (---) i katolita (-) u toku EK eksperimenata sa izmenom polariteta elektroda u trajanju od 48 h



Slika 19. pH vrednost u kaolinu pre i posle EK eksperimenata sa izmenom polariteta elektroda u trajanju od 48 h, mereno na različitim udaljenostima od anode

Distribucija Ni u kaolinu nakon eksperimenata sa izmenjenim polaritetom prikazana je na Slici 20.



Slika 20. Distribucija Ni u kaolinu nakon eksperimenata sa izmenom polariteta elektroda u trajanju od 48 h

Nakon e3 ukupna efikasnost uklanjanja Ni je 27%. Koncentracija Ni na $z/L=0,19$ i $0,79$ je smanjena za 76% i 37%, redom. Ovo se može objasniti sniženjem pH vrednosti na $z/L=0,79$ u toku izmene polariteta, desorpcijom metala, a zatim kretanjem jona ka katodi pri postavljenom originalnom polaritetu elektroda. Velika efikasnost uklanjanja sa $z/L=0,19$ objašnjava se kretanjem jona u pravcu katode pri originalnom polaritetu i najverovatnijem sniženju pH kaolina u okolini anode na početku tretmana. Sadržaj Ni je na ostalim rastojanjima nepromenjen u odnosu na početnu vrednost (oko 95% početne vrednosti). To je rezultat kretanja jona u toku intervala sa izmenom polariteta ka katodi i kratkog perioda (2 dana) na originalnom polaritetu koji nije dovoljno dug za migraciju jona Ni van kaolina. Ovo potvrđuju i vrednosti pH kaolina nakon tretmana (Slika 19) gde se uviđa sniženje pH vrednosti u okolini katode odnosno održavanje prvobitne pH vrednosti kaolina na ostalim rastojanjima.

Nakon e4 ukupna efikasnost uklanjanja Ni je 45%. Na pojedinačnim rastojanjima $z/L=0,19$, $0,34$, $0,49$ i $0,64$ uklonjeno je 86%, 78%, 53% i 34% početne koncentracije Ni, redom, dok je na $z/L=0,79$ koncentracija Ni 1,3 puta veća od početne. Kao što je prethodno

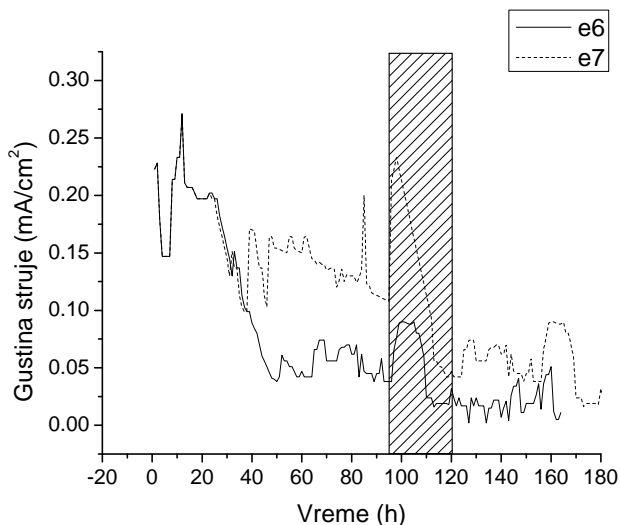
definisano, u toku e4 nakon intervala sa izmenjenim polaritetom, interval sa originalnim polaritetom elektroda trajao je 4 dana. U toku ovog intervala rastvoreni joni Ni u kaolinu imali su dovoljno vremena za migraciju ka katodi. Ova razlika u odnosu na prethodni eksperiment rezultovala je povećanom efikasnošću, ali i taloženjem u predelu katode (Slika 20) iako je pH vrednost na $z/L=0,79$ nakon e4 znatno snižena. To se može objasniti niskim proizvodom rastvorljivosti nikl hidroksida ($5,48 \times 10^{-16} \text{ M}^3$).

Efikasnost e4 je postignuta:

- optimizacijom dužine trajanja intervala sa izmenjenim polaritetom koji je omogućio sniženje pH vrednosti katolita i prodor formiranih H^+ jona u katodni deo kaolina, te rastvaranje formiranih hidroksida metala i
- optimizacijom dužine trajanja originalnog nakon izmenjenog polariteta pri čemu je ostvarena migracija kiselog fronta kroz kaolin i poboljšana desorpcija jona kao i dovoljno dug period za migraciju rastvorenih Ni jona iz kaolina.

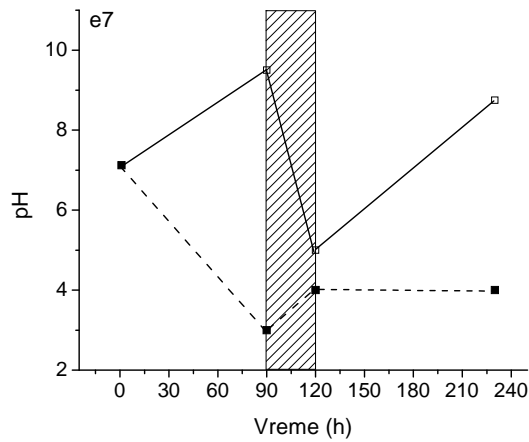
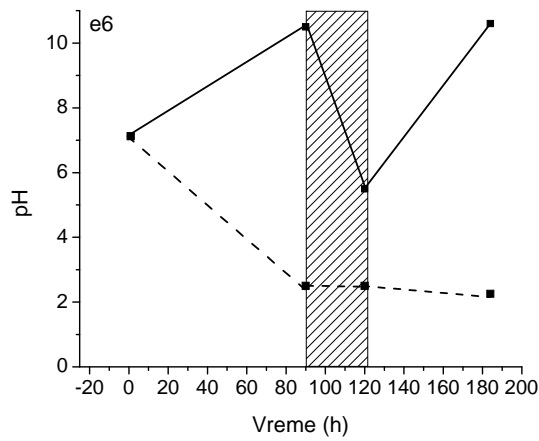
Primena sukcesivne izmene polariteta (e5) rezultovala je malom efikasnošću (0%). Ovo je rezultat nepoželjnih migracija jona u toku perioda sa izmenjenim polaritetom kao i nedovoljnog perioda sa originalnim polaritetom na elektrodama pri čemu je došlo do nagomilavanja Ni u katodnom regionu. Prema *Pazos et al. 2006* sukcesivna izmena rezultovala je povećanom efikasnošću, ali su eksperimenti vršeni pri naponu od 3 V/cm, na drugačijem tipu kaolina i to zagađenom manganom, što predstavlja značajnu razliku budući da mangan hidroksid ima znatno veći proizvod rastvorljivosti ($2 \times 10^{-13} \text{ M}^3$) od nikl hidroksida.

U toku eksperimenata sa 24 h intervalom izmenjenog polariteta elektroda (e6 i e7) gustina struje se smanjuje u toku vremena (Slika 21). U toku intervala sa izmenjenim polaritetom javlja se trend porasta gustine struje iz prethodno datog objašnjenja nakon kog sledi njeno smanjenje.

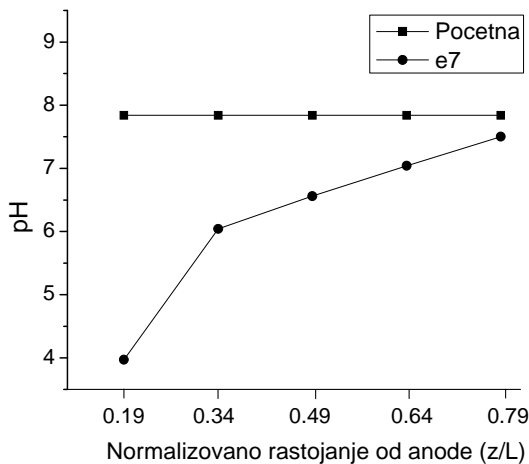
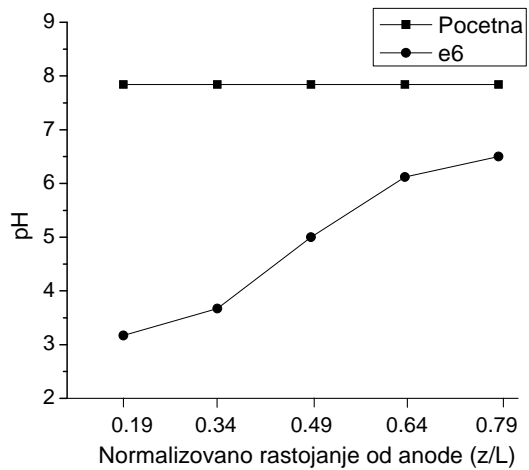


Slika 21. Promena gustine struje u toku eksperimenta sa izmenjenim polaritetom elektroda u trajanju od 24 h vršenih na kaolinu

Na Slici 22 prikazane su vrednosti pH anolita i katolita u toku eksperimenata dok su vrednosti pH u kaolinu pre i nakon tretmana prikazane na Slici 23. Kao što je očekivano u toku svih eksperimenata pH vrednost anolita opada (2,5) dok pH vrednost katolita značajno raste (10,5). Nakon intervala od 24 h izmenjenog polariteta elektroda, u toku e6 i e7 uviđa se smanjenje pH vrednosti u katolitu. pH vrednost anolita nepromenjena je (e6) odnosno neznatno veća (e7) nakon 24 h izmenjenog elektrodnog polariteta (Slika 22). Ovo dokazuje da je interval izmenjenog polariteta u trajanju od 24 h dovoljan za sniženje pH vrednosti katolita, održavanje pH vrednosti anolita, a izbegava se i kretanje jona u nepoželjnom smeru. Održavanje pH vrednosti anolita je poželjno, jer se time izbegava moguće taloženje hidroksida u okolini anode. Uviđa se da je pH vrednost kaolina nakon e6 i e7 znatno snižena pri čemu nema značajnijih razlika u vrednostima primenom 2 i 4 dana na originalnom nakon izmenjenog polariteta, a koje se javlja poređenjem e3 i e4. To se može objasniti činjenicom da u toku 24 časa na izmenjenom polaritetu nije došlo do sniženja pH vrednosti anolita, pa ni prodora OH^- jona u anodnu okolinu i taloženja.



Slika 22. Promene pH vrednosti anolita (---) i katolita (-) u toku EK eksperimenata sa izmenom polariteta elektroda u trajanju od 24 h

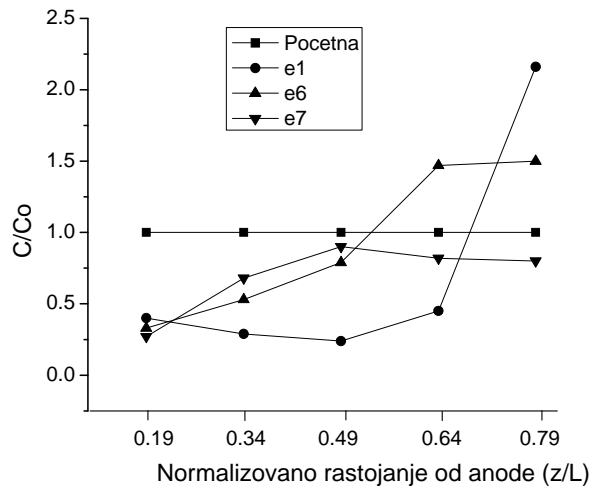


Slika 23. pH vrednost u kaolinu pre i posle EK eksperimenata sa izmenom polariteta elektroda u trajanju od 24 h

Distribucija Ni u kaolinu nakon eksperimenata sa izmenjenim polaritetom elektroda prikazana je na Slici 24. Ukupna efikasnost procesa je 7,3 %. Nakon e6 efikasnost uklanjanja Ni je 67%, 47%, 21% na $z/L=0,19$, $0,34$ i $0,49$, redom. Na rastojanjima $z/L=0,64$ i $0,79$ koncentracije su 1,5 puta veće od početnih.

Nakon e7 eksperimenata efikasnost uklanjanja Ni je 73%, 32%, 10%, 18% i 20% na $z/L=0,19$, $0,34$, $0,49$, $0,64$ i $0,79$, redom. Ukupna efikasnost tretmana e7 je 31%, odnosno efikasnost je znatno veća u

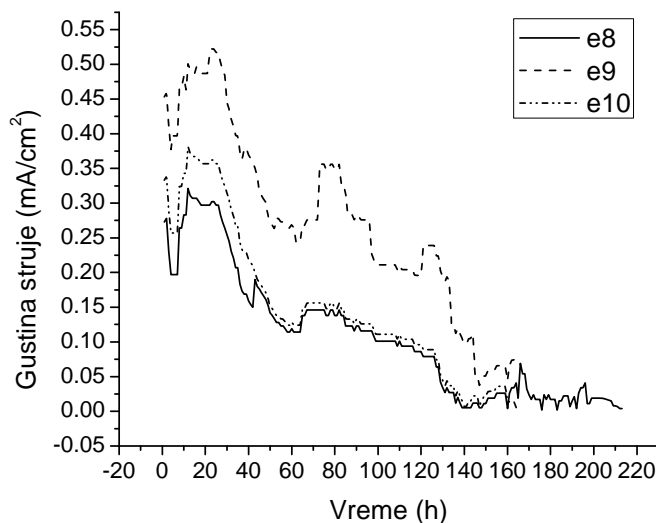
odnosu na e6. Objašnjenje je najverovatnije u različitom vremenu trajanja intervala na originalnom polaritetu u toku e6 (2 dana) i e7 (4 dana) nakon izmene. Od vremena trajanja ovog intervala zavisi dužina puta migracije jona. Sadržaj Ni na $z/L=0,64$ i $0,79$ nakon e6 se upravo može objasniti nedovoljnim vremenom za migraciju jona Ni van kaolina budući da je pH vrednost u okolini katode niska tj. ne dolazi do taloženja hidroksida. Iako se 7 dana procesa potvrdilo kao dovoljno za migraciju jona, teorijski čak 3,5 dana (*Fernandez et al. 2009*) primenom izmene polariteta remeti se poželjna putanja jona, pa se joni nakon 7 dana procesa akumuliraju u katodnom delu kaolina. Primenom originalnog polariteta u trajanju od 4 dana (e7) nakon njegove izmene obezbeđuje se dovoljno vreme za migraciju jona ka katodi, a time i povećanje efikasnosti. Ipak, ova efikasnost neznatno je veća od konvencionalne tehnike, pa se ne smatra pogodnim rešenjem. Čak se javlja manja efikasnost na svim udaljenostima osim $z/L=0,79$ što je najverovatnije posledica kretanja hidroksilnih jona ka anodi u toku izmene polariteta što se može potvrditi znatno povećanim pH vrednostima kaolina nakon e7 nego nakon e1 (Slike 22 i 12). Dodatno, u toku 24 h količina formiranih H^+ jona u katolitu dovoljna je za sniženje pH (Slika 23), ali ne i za prodor H^+ jona u kaolin što je neophodno za rastvaranje formiranih hidroksida u okolini katode pri tretmanu na originalnom polaritetu elektroda.



Slika 24. Distribucija Ni u kaolinu nakon eksperimenata sa izmenom polariteta u trajanju od 24 h

Na osnovu prethodno izloženog može se zaključiti da se kao najefikasnija pokazala tehnika izmene polariteta gde je interval sa izmenjenim polaritetom elektroda u trajanju od 48 h nakon čega je trajanje na originalnom polaritetu 4 dana (e4). To se objašnjava optimizovanim vremenom trajanja obrnutog polariteta, dovoljnim za sniženje pH vrednosti katolita, a ujedno i za prodor formiranih H^+ jona u kaolin kao i vremenom trajanja procesa na originalnom polaritetu elektroda koji je omogućio dovoljno vreme za migraciju jona Ni ka katodi.

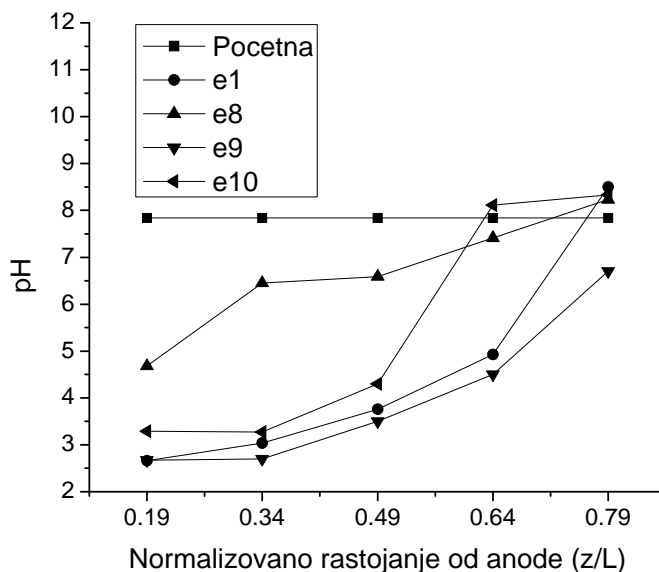
Ekperimenti sa pomeranjem anode ka katodi i povećanom dužinom katodnog prostora. Na Slici 25 prikazane su vrednosti gustine struje u toku eksperimenata sa pomeranjem anode ka katodi. U toku eksperimenata dolazi do smanjenja gustine struje što je u vezi sa smanjenjem provodljivosti kaolina. Najveće vrednosti gustine struje su u toku e9 dok je u toku e8 i e10 gustina struje znatno manja. Najniže vrednosti gustine struje javile su se za eksperiment sa primenom CEM (e8) što je u vezi sa prethodno spomenutim začepljenjem pora membrane česticama hidroksida.



Slika 25. Promena gustine struje u toku eksperimenata sa pomeranjem anode ka katodi

Pre i nakon eksperimenata pH vrednost kaolina je merena i vrednosti su prikazane na Slici 26. Na rastojanju $z/L=0,19$ pH vrednosti

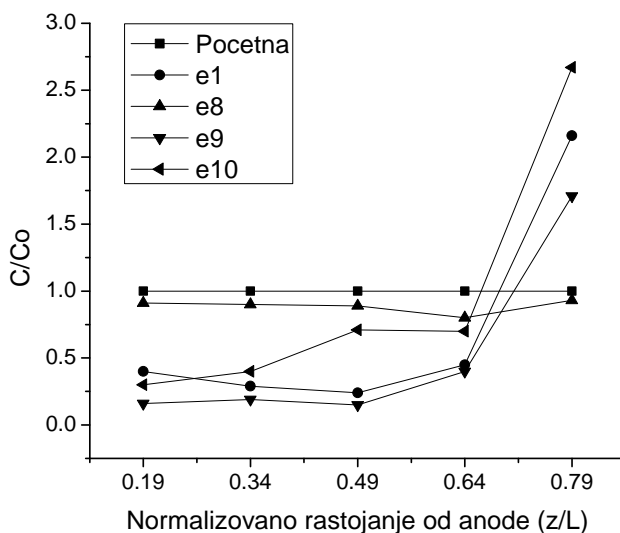
nakon svih eksperimenata je niska. Najniže vrednosti pH se javljaju nakon e9 osim na $z/L=0,79$. U toku e8 nije došlo do značajnije promene pH vrednosti u kaolinu, dok je na $z/L=0,19, 0,34$ i $0,49$ nakon e10 pH vrednost značajnije snižena, ali ne u odnosu na e1. Vrednosti pH nakon e9 ukazuju da je postupak postepenog pomeranja anode ka katodi imao za rezultat nešto intenzivniju produkciju H^+ jona u odnosu na ostale tretmane što je poželjno sa aspekta desorpcije Ni.



Slika 26. pH vrednost kaolina nakon eksperimenta sa pomeranjem anode ka katodi

Distribucija Ni nakon eksperimenata sa pomeranjem anode prikazana je na Slici 27. Ukupna efikasnost uklanjanja za e8, e9 i e10 iznosi 11%, 51% and 5%, redom odnosno 29,5%, 81,5% i 59%, redom ukoliko se ne uzima u obzir sadržaj Ni $z/L=0,79$. Iako je efikasnost procesa računata na ovaj način znatno veća, ona prevazilazi efikasnost e1 jedino nakon e9. Nakon e8 na svim udaljenostima od anode efikasnost uklanjanja Ni je oko 10% što je u skladu sa niskim vrednostima gustine struje i visokim vrednostima pH nakon eksperimenta (Slike 26 i 27). Efikasnost e8 se može objasniti već prethodno definisanim začepljenjem CEM česticama hidroksida. Nakon e9 efikasnost na $z/L=0,19, 0,34, 0,49$ i $0,64$ su 85%, 80%, 85% i 60%, redom, dok je koncentracija Ni na $z/L=0,79$ 1,7 puta veća od početne. Nakon e10 efikasnost na $z/L=0,19,$

0,34, 0,49 i 0,64 su 70%, 60%, 30% i 30%, redom, dok je koncentracija Ni na $z/L=0,79$ 2,7 puta veća od početne.



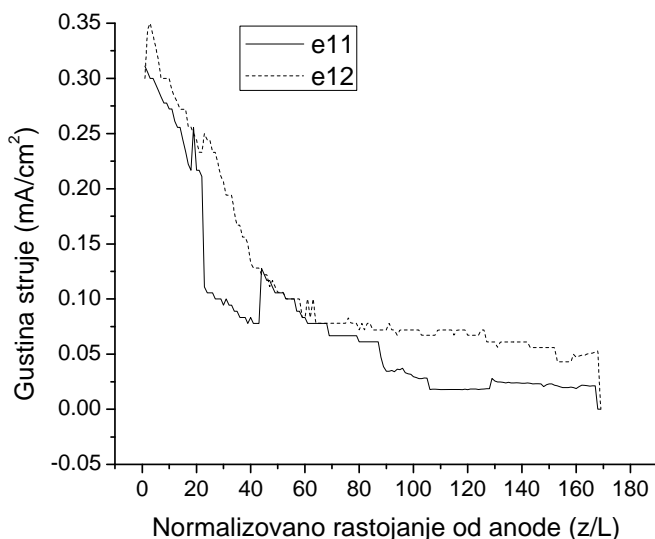
Slika 27. Distribucija Ni u kaolinu nakon eksperimenata sa pomeranjem anode ka katodi

Na osnovu navedenog može se zaključiti da je najefikasniji proces e9, budući da se pomeranjem anode formirao kiseli front u kaolinu u odnosu na ostale, do sada pomenute, eksperimente, kao i s obzirom da je pomeranjem anode smanjen put migracije jona. Ipak, sniženje pH u kaolinu nakon e9 u odnosu na e1 je neznatno (mala količina vode dostupna za elektrolizu), pa je i efikasnost uklanjanja Ni sa svih rastojanja osim $z/L=0,79$ neznatno veća u odnosu na e1. Povećanje efikasnosti uklanjanja se može u najvećoj meri pripisati intenzivnijoj produkciji H^+ jona na anodi u okolini katode što je rezultovalo smanjenjem sadržaja Ni u okolini katode.

Povećanje efikasnosti uklanjanja Ni iz kaolina nije nastalo kao posledica primene naizmeničnog kretanja anode ka katodi (e10). Ukupna efikasnost uklanjanja ovog procesa je 5%. Ovo je posledica procedure pomeranja anode koja je ranije opisana. U cilju održavanja što kraćeg vremena trajanja procesa intervali održavanja elektroda u ulozi anode su trajali 1 dan. Mala efikasnost uklanjanja Ni na $z/L=0,49$ i $0,69$ odnosno povećanje koncentracije na $z/L=0,79$ javlja se najverovatnije usled difuzije jona Ni prilikom pauza između primene odgovarajućih anoda iz

regiona u kojima se prvenstveno akumuliraju primenom električnog polja.

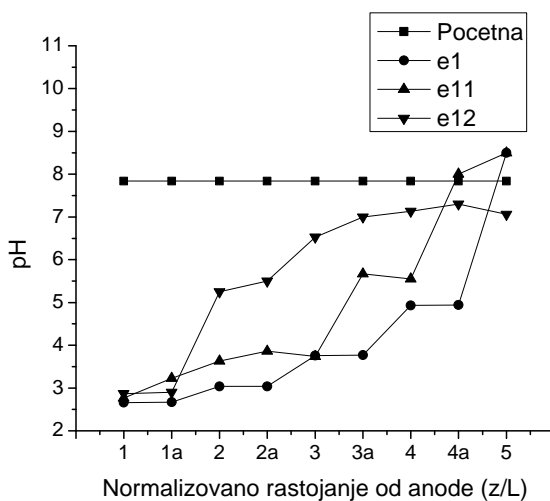
Eksperimenti sa primenom bipolarnih elektroda i povećanom dužinom katodnog prostora. Na Slici 28 prikazane su vrednosti gustine struje u toku eksperimenata e11 i e12. U toku oba eksperimenata dolazi do smanjenja gustine struje iz prethodno definisanih razloga. Niža vrednost gustine struje u toku e11 u odnosu na e12 javlja se usled taloženja hidroksida u okolini katode koje rezultuje povećanjem otpora sredine usled smanjenja međučestičnog prostora kaolina potrebnog za transport jona. Taloženje hidroksida se javlja kao posledica prodora OH^- jona iz katodnog prostora, budući da ovaj proces nije sprečen primenom bipolarnih elektroda (Hansen, Rojo i Ottosen 2007).



Slika 28. Promena gustina struje u toku eksperimenata sa primenom bipolarnih elektroda

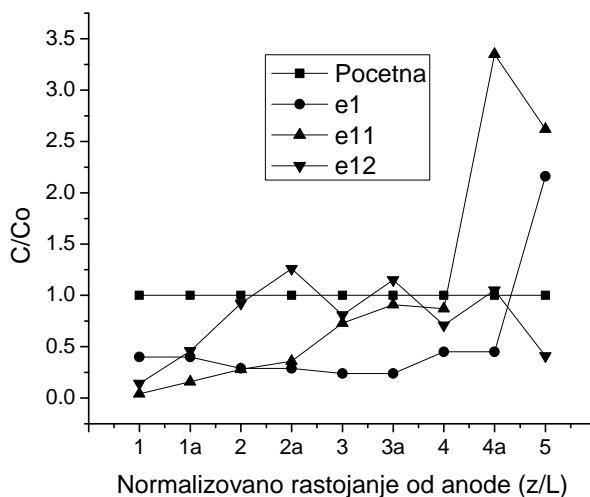
Promena pH vrednosti kaolina nakon e11 i e12 prikazane su na Slici 29. pH vrednost je značajno snižena na rastojanjima 1, 1a, 2, 2a, 3 i 3a nakon e11, dok su vrednosti pH na istim rastojanjima za e12 veće. Ovakvo ponašanje pH se može objasniti time da je primenom čeličnih mrežica umesto pločica obezbeđena veća površina koja je dostupna za polarizaciju, a time i veća količina H^+ jona formirana na anodnoj površini u procesu elektrolize vode. Međutim, s obzirom da u toku e11 nije primenjena tehnika sprečavanja prodora OH^- jona, pH vrednost u okolini katode je povećana. Dodatno, javlja se veća pH vrednost na svim

rastojanjima prilikom e11 nego nakon konvencionalnog eksperimenta što se može objasniti dodatnim formiranjem hidroksilnih jona na katodnim površinama bipolarnih elektroda. Nakon e12 takođe se javlja povećanje pH vrednosti na svim rastojanjima poređenjem sa e1 osim u okolini katode što potvrđuje da primena povećane dužine katodnog prostora efikasno sprečava prodor hidroksilnih jona u kaolin.



Slika 29. pH vrednost kaolina nakon eksperimenta sa primenom bipolarnih elektroda

U skladu sa ponašanjem pH vrednosti je i distribucija Ni u kaolinu nakon tretmana (Slika 30). Može se uvideti da je efikasnost uklanjanja Ni okvirno 3 puta veća nakon e11 nego nakon e12 na rastojanjima 1, 1a, 2 i 2a što je u skladu sa ponašanjem pH vrednosti. Takođe, rastvaranjem čeličnih mrežica i pločica (vidi Prilog, Slika IV), koje je intenzivnije pri korišćenju mrežica usled njihove veće dodirne površine, formiraju se joni gvožđa koji najverovatnije doprinose desorpciji jona Ni sa površine čestica kaolina s obzirom da poseduju manji poluprečnik jona (Hansen et al. 2007, Kim et al. 2009).



Slika 30. Distribucija Ni u kaolinu nakon eksperimenata sa primenom bipolarnih elektroda

Ipak, ukupna efikasnost procesa e12 (16,7%) je znatno veća nego nakon e11 (6,5%) što se objašnjava nižom pH vrednošću u blizini katode (rastojanje 5), a time i izbegavanjem taloženja Ni na rastojanjima 4, 4a i 5. Međutim, realnu efikasnost procesa predstavlja ona procenjena na osnovu efikasnosti uklanjanja iz anodnih delova uzorka, jer se vađenjem bipolarnih elektroda iz uzorka uklanja katodni sloj (debljine 0,5 cm) sa visokim sadržajem metala. Efikasnost uklanjanja e11 i e12 iz ovih delova su 18,5% i 45%, redom, što čini e12 znatno efikasnijim procesom u odnosu na e11 odnosno e1.

Može se zaključiti da je primena bipolarnih elektroda uz povećanje dužine katodnog prostora efikasna tehnika kojom se mogu prečistiti značajne količine Ni zagađenog medijuma, pri čemu se koristi isti izvor struje. Dodatno, iako se primena čeličnih mrežica pokazala efikasnom, osim u katodnom delu što bi se moglo prevazići primenom povećane dužine katodnog prostora kao što je dokazano, njihova primena nije poželjna sa aspekta praktičnosti s obzirom da brzo korodiraju.

4.2. Eksperimenti vršeni na sedimentu

4.2.1. Konvencionalni i unapređeni EK tretman sedimenta iz Velikog Bačkog kanala (VBS).

Karakterizacija uzorka VBS. U Tabeli 22 prikazane su karakteristike sedimenta iz Velikog Bačkog kanala. Prema vrednostima se može zaključiti da sediment ima visok sadržaj organske materije (20,3%) što je u najvećoj meri uslovalo visok CEC (17 meq/100g) sedimenta budući da je sadržaj gline mali (3,8%). S obzirom da je sadržaj DOC visok (1,2%) metali mogu postojati u obliku metalo-organskih kompleksa. Visoka vrednost ANC ukazuje da sediment sadrži veliku količinu karbonata, hidrogenkarbonata i hidroksida, pa je za sniženje pH vrednosti sedimenta potrebna značajna količina H^+ . Elektrokinetički tretmani medijuma visoke vrednosti ANC i CEC nisu pokazali značajne efikasnosti prečišćavanja (Reddy i Chinthamreddy 2004). Korigovane vrednosti koncentracija metala prema Holandskom standardu kao i sadržaj metala u frakcijama sedimenta dati su u Tabeli 23. Koncentracija Cd u uzorku je povećana značajno u odnosu na interventnu vrednost propisanu prema holandskom standardu kako bi se smanjio uticaj drugih metala u smeši koji se nalaze u znatno većoj koncentraciji na efikasnost njegovog uklanjanja (odnosno transportni broj). Visok sadržaj metala u oksidabilnoj fazi objašnjava se visokim sadržajem organske materije kao i negativnoj vrednosti ORP (-361 mV). Negativna vrednost ORP ukazuje na visok sadržaj sulfida što rezultuje pojavom teško rastvornih sulfida metala odnosno visokog sadržaja metala u oksidabilnoj frakciji.

Tabela 22. Karakteristike uzorka VBS

Parametri	Vrednost
Granulometrijski sastav (%)	80,7
<i>Pesak</i>	15,5
<i>Prašina</i>	3,8
<i>Glina</i>	
Sadržaj vlage (%)	77
pH	7,4
CEC (meq/100g)	17
ANC (meq/100g)	144
Organska materija (%)	20,3
DOC (%)	1,2

Tabela 23. Korigovane vrednosti koncentracije metala i sadržaj u frakcijama sedimenta VBS

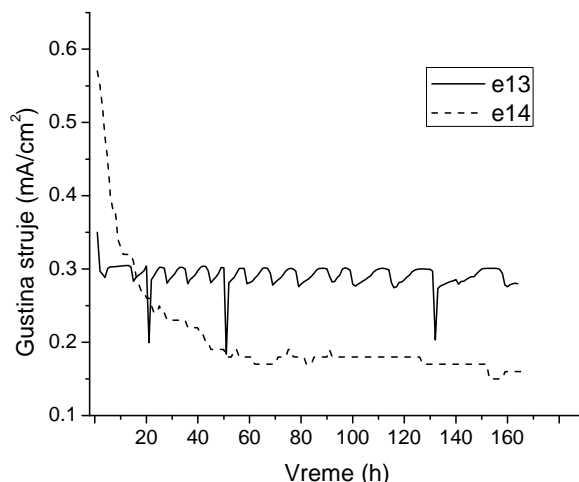
Metal	Korigovana vrednost koncentracije (mg/kg)	Sadržaj u frakcijama (%)		
		Kiselo-rastvorna	Reducibilna	Oksidabilna
Ni*	250-290	30	25	39
Ni	250-290	42	7,6	41
Cd	110-130	23	27	44
Pb	520-540	35	1	59

*odnosi se na e13 i e14, dok su ostale vrednosti odnose na e15 i e16

Usled velike efikasnosti tehnike primene bipolarnih elektroda, a u vezi sa formiranjem Fe^{3+} i H^+ jona na anodnoj površini elektroda, te poboljšanjem desorpcije metala kao i smanjenjem migracionog puta kretanja jona, ova tehnika je izabrana kao unapređeni EK tretman gore opisanog sedimenta. Neophodno povećanje desorpcije metala za primenu EK tretmana VBS proizilazi iz činjenice da poseduje visoke vrednosti ANC i CEC. Dodatno, s obzirom da se povećanje dužine katodnog prostora pokazalo kao pogodna tehnika sprečavanja prodora OH^- jona simultano je korišćena u unapređenom tretmanu.

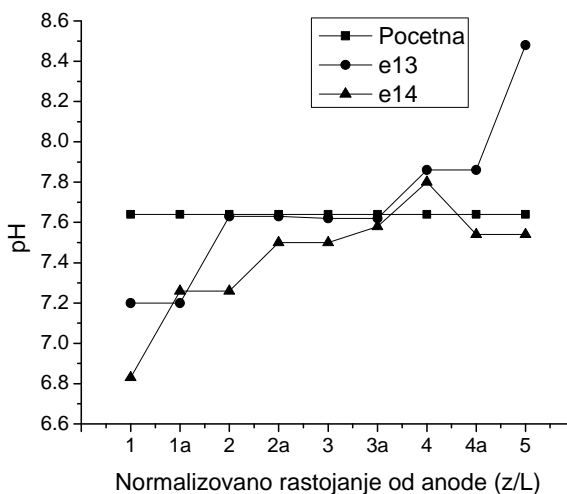
Eksperimenti vršeni na uzorku VBS zagađenog Ni. Na Slici 31 prikazana je promena gustine struje koja je merena na svakih 1 h u toku eksperimenata. U toku e13 nije bilo značajne promene gustine struje usled prisustva katjona: Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , itd. i odgovarajućih anjona u sistemu kao i prisustva značajnih količina Ni u kiselo-rastvornoj (mobilnoj) frakciji nakon 7 dana eksperimenta (mg/kg): 57, 83, 74, 80 i 60 na rastojanjima od 0,19, 0,34, 0,49, 0,64 i 0,79.

Tokom e14 gustina struje se značajnije smanjuje, ali ne opada do vrednosti bliskih nuli.



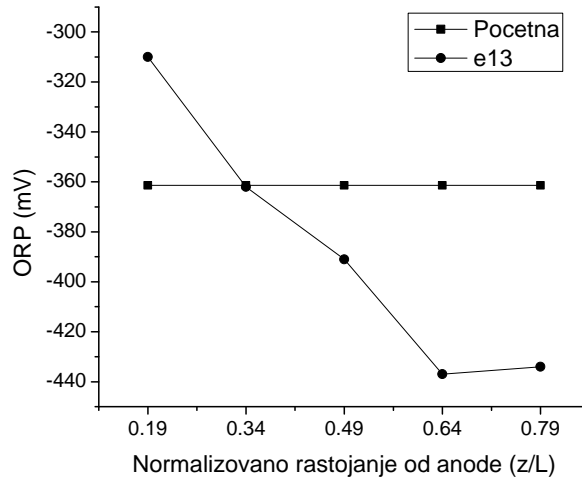
Slika 31. Promena gustine struje u toku eksperimenta sa i bez primene bipolarnih elektroda

Promene pH vrednosti sedimenta nakon eksperimenata prikazane su na Slici 32. S obzirom da merenja u toku e13 nisu vršena na rastojanjima definisanim kao 1, 1a, 2, 2a, 3, 3a, 4, 4a i 5, za ova rastojanja su uzete iste vrednosti kao na $z/L=0,19$ (1 i 1a), 0,34 (2 i 2a), 0,49 (3 i 3a), 0,64 (4 i 4a) i 0,79 (5). Zakišeljavanje sedimenta u toku eksperimenata nije postignuto usled visokog ANC i CEC sedimenta (*Al-Hamdan i Reddy 2008, Reddy et al. 2001*). Neznatno smanjenje pH vrednosti javilo se na rastojanjima 1, 1a i 2, ali nije postignuta kisela sredina u sistemu. Povećanje pH vrednosti na $z/L=0,79$ (5) se javlja nakon e13 usled prodora hidrokisilnih jona iz katolita, ali ne i nakon eksperimenta sa primenom povećane dužine katodnog prostora (e14). Primena membrane CMI-7000 nije rezultovala začepljenjem pora u toku procesa, te se pojava ovog procesa primenom Ralex CM-PAD može pripisati karakteristikama ove membrane.



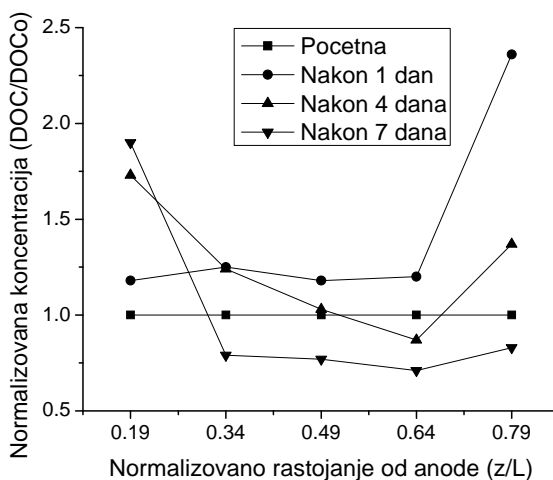
Slika 32. pH vrednost uzorka VBS nakon eksperimenta sa i bez primene bipolarnih elektroda

Kako bi se utvrdilo ponašanje metala u odnosu na promene u redoks potencijalu sedimenta isti je meren na definisanim rastojanjima od anode nakon e13 (Slika 33). Vrednosti ORP nakon e14 su pokazale isti trend kao nakon e13 (te nisu prikazane). Sa porastom rastojanja od anode dolazi do pomeranja ORP ka negativnijim vrednostima što se javlja usled formiranja H_2 na katodi (*Al-Hamdan i Reddy 2008*). Pomeranje ORP ka pozitivnijim vrednostima u predelu anode objašnjava se formiranjem O_2 na anodi usled elektrolize vode.



Slika 33. Vrednosti ORP u uzorku VBS nakon konvencionalnog eksperimenta (e13)

U toku e13 vršeno je merenje vrednosti DOC u sedimentu kako bi se utvrdilo ponašanje rastvorene organske materije u toku EK tretmana. S obzirom da je njen sadržaj visok u VBS uzorku pretpostavka je da će njeno ponašanje u toku tretmana uticati na proces uklanjanja jona metala. Ponašanje DOC u sedimentu prikazano je na Slici 34. Nakon 1 i 4 dana tretmana dolazi do porasta sadržaja DOC na $z/L=0,79$. To je posledica prodora hidroksilnih jona u ovaj region s obzirom da u njihovom prisustvu dolazi do rastvaranja organske materije (*Ashworth i Alloway 2008, Impellitteri et al. 2002*). Rastvorena organska materija kreće se ka anodi i akumulira na $z/L=0.19$ kao što je i prikazano na Slici 34.



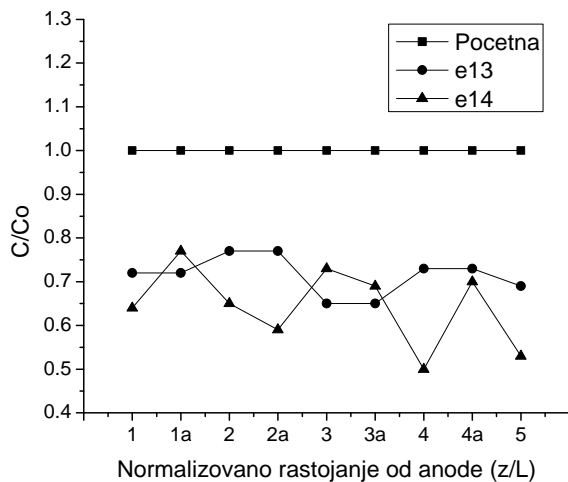
Slika 34. Promena sadržaja DOC u sedimentu u toku e13

Efikasnost uklanjanja EK je procenjena određivanjem pseudo-ukupnog sadržaja Ni pre i posle tretmana. Slika 35 pokazuje distribuciju pseudo-ukupne koncentracije Ni u sedimentu nakon e13 i e14 prikazane kao normalizovana koncentracija C/Co.

Ukupna efikasnost uklanjanja nakon e13 i e14 je 23% i 37,5%, redom, u slučaju kada se za e14 računa i efikasnost uklanjanja iz katodnih regiona bipolarnih elektroda. U katodnom regionu bipolarnih elektroda javlja se povećanje koncentracije Ni usled taloženja u obliku hidroksida. Međutim, kao što je ranije već objašnjeno, uklanjanjem čeličnih pločica iz sedimenta sloj sedimenta uz njihovu katodnu površinu (debljine 0,5 cm) će se ukloniti, tako da se efikasnost može računati samo na rastojanjima 1, 2, 3, 4 i 5. Efikasnost procesa e14 u tom slučaju iznosi 44%. Uopšteno, mala efikasnost oba procesa uslovljena je sa nekoliko parametara. Prvenstveno, s obzirom da je ORP vrednost sedimenta - 231 mV, Ni postoji uglavnom u oksidabilnoj frakciji. U ovoj frakciji Ni je stabilan, te se ne može uklanjati pod dejstvom električnog polja (Reddy *et al.* 2001). Pored toga, izostanak kiselog fronta (Slika 32) rezultuje slabom desorpcijom metala sa čestica sedimenta (Reddy i Ala 2006).

Efikasnosti uklanjanja na pojedinačnim rastojanjima za e13 i e14 iznose (%): 28, 23, 35, 27 i 37 ($z/L=0,19, 0,34, 0,49, 0,64$ i $0,79$) odnosno 36, 35, 27, 50 i 47 (1, 2, 3, 4 i 5), redom. Veća efikasnost uklanjanja nakon e14 može se pripisati poboljšanom desorpcijom Ni najverovatnije usled prisustva jona gvožđa koji se javljaju usled rastvaranja anode odnosno oksidacije na površini anode (Slika 5), a koji

predstavljaju kompeticiju za sorpciju na čestice sedimenta. Dodatno, s obzirom da je rastojanje između anodne i katodne površine elektroda manje u odnosu na e13 kraći je migracioni put jona Ni.

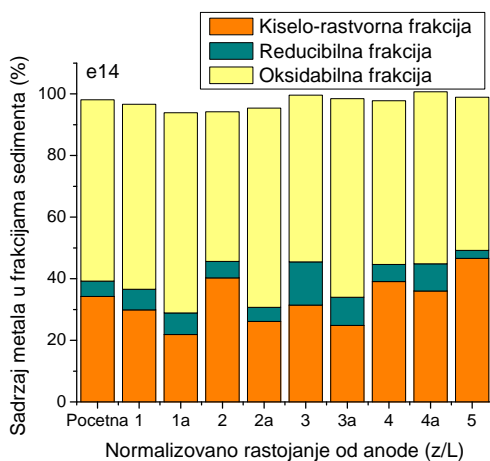
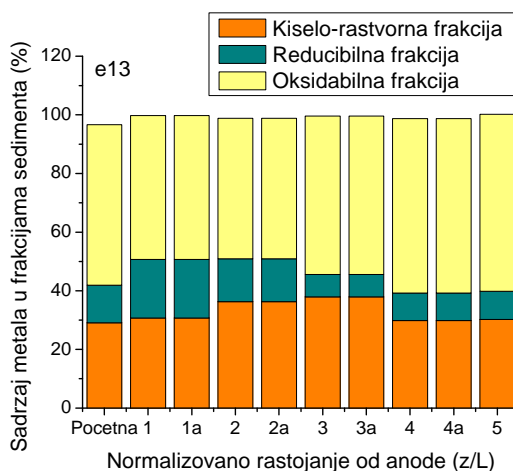


Slika 35. Distribucija Ni u uzorku VBS nakon eksperimenata sa primenom bipolarnih elektroda

Može se primetiti da povećanje pH vrednosti na $z/L=0,79$ (5) (Slika 32) nije uticalo na uklanjanje Ni sa ovog rastojanja što se očekivalo. Odsustvo nikel hidroksida odnosno nagomilavanja Ni u predelu oko katode na $z/L=0,79$ (5) može biti usled formiranja anjonskih kompleksa Ni sa rastvorenim organskim materijama (Peng et al. 2009, Doing i Liber 2006) s obzirom da se organske materije rastvaraju u baznoj sredini (Ashworth i Alloway 2008).

Na Slici 36 prikazani su procentualni sadržaji Ni u frakcijama sedimenta pre i nakon tretmana e13 i e14. U toku e13 procentualni sadržaj u kiselo-rastvornoj frakciji u odnosu na ukupni je povećan. Procentualni sadržaj Ni u reducibilnoj frakciji smanjen je značajno na svim rastojanjima (Cornell i Schwertmann 2006). Ovo je posledica desorpcije Ni sa Fe-Mn oksida usled njihove redukcije u toku EK procesa, a koja se odvija zbog pomeranja ORP u sedimentu ka negativnijim vrednostima (Slika 31). Istovremeno, procesom desorpcije Ni sa Fe-Mn oksida može se objasniti neznatna promena sadržaja Ni u mobilnoj, kiselo-rastvornoj frakciji, s obzirom da se Ni najverovatnije preraspodeljuje između ove i oksidabilne frakcije. Ni u oksidabilnoj frakciji se ne smanjuje u toku procesa usled odsustva kiselog fronta nego

dolazi čak i do povećanja sadržaja metala u ovoj frakciji zbog pomeranja ORP ka negativnijim vrednostima u toku procesa. Jedino se na $z/L=0,19$ (1 i 1a) apsolutni sadržaj Ni u oksidabilnoj frakciji značajnije smanjio (37%) odnosno sadržaj u reducibilnoj frakciji povećao (20%) što se objašnjava prisustvom kiseonika koji se formira na anodi (Reddy i Chinthamreddy 1999).

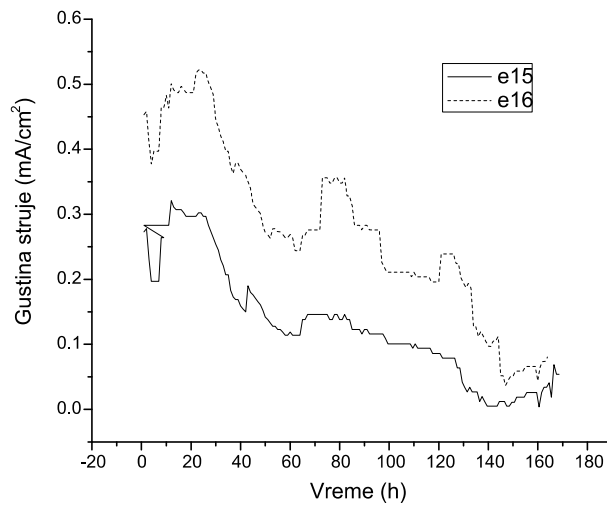


Slika 36. Sadržaj Ni u različitim frakcijama sedimenta pre i nakon EK eksperimenata

Sadržaj Ni u kiselo-rastvornoj frakciji u toku e14 ima veće vrednosti na rastojanjima 1, 2, 3, 4, i 5 nego na 1a, 2a, 3a i 4a. Ovo dokazuje tvrdnju da Fe^{3+} joni formirani na anodnim delovima bipolarnih

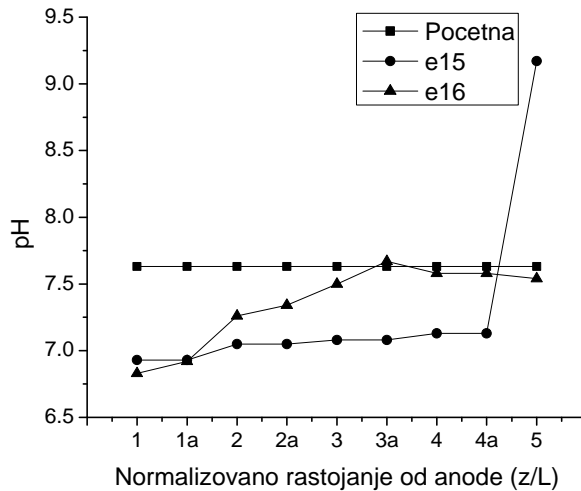
elektroda pospešuju desorpciju Ni sa čestica sedimenta. Takođe, usled prisustva kiseonika oko anodne površine elektroda dolazi do oksidacije oksidabilne frakcije, a time prevođenja Ni u kiselu-rastvornu frakciju. Suprotno, na katodnoj površini bipolarnih elektroda joni Ni se talože u obliku hidroksida, pa je sadržaj u kiselu-rastvornoj frakciji niži. Dodatno, zbog prisustva vodonika usled elektrolize vode na katodnom delu elektrode favorizuje se oksidabilna frakcija sedimenta odnosno dolazi do rastvaranja reducibilne frakcije i porasta sadržaja oksidabilne frakcije. Rastvaranje organske materije na katodnoj površini u većoj meri izostaje zbog malog sadržaja hidroksilnih jona s obzirom da je sadržaj vode ograničen, pa time i količina formiranih hidroksilnih jona (Slika 34).

Eksperimenti vršeni na uzorku VBS zagađenog Ni, Cd i Pb. Na Slici 37 prikazana je promena gustine struje koja je merena svakih 1 h u toku eksperimenata. U toku e15 nije bilo značajne promene gustine struje usled prisustva katjona: Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , itd. i odgovarajućih anjona u sistemu. Znatno veća vrednost gustine struje u toku e16 može se pripisati prisustvu jona gvožđa i njima uslovljenoj boljoj desorpciji jona ciljnih metala. Iako se može očekivati da gustina struje bude veća kada su je sistemu prisutno više jona metala nego kada je prisutan samo jedan tip jona, to nije uvek slučaj s obzirom da provoljivost u velikoj meri zavisi od koncentracija i tipa metala koji su prisutni (*Reddy, Chinthamreddy i Al-Hamdan 2001*). Do istog zaključka možemo doći poređenjem gustine struje u toku e13 i e14 sa e15 i e16. Dodatno, s obzirom da je sadržaj prirodno prisutnih katjona Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , itd. i odgovarajućih anjona u sistemu visok, doprinos slobodnih jona Cd i Pb pored Ni ima mali uticaj na vrednost ukupne struje odnosno gustine struje.



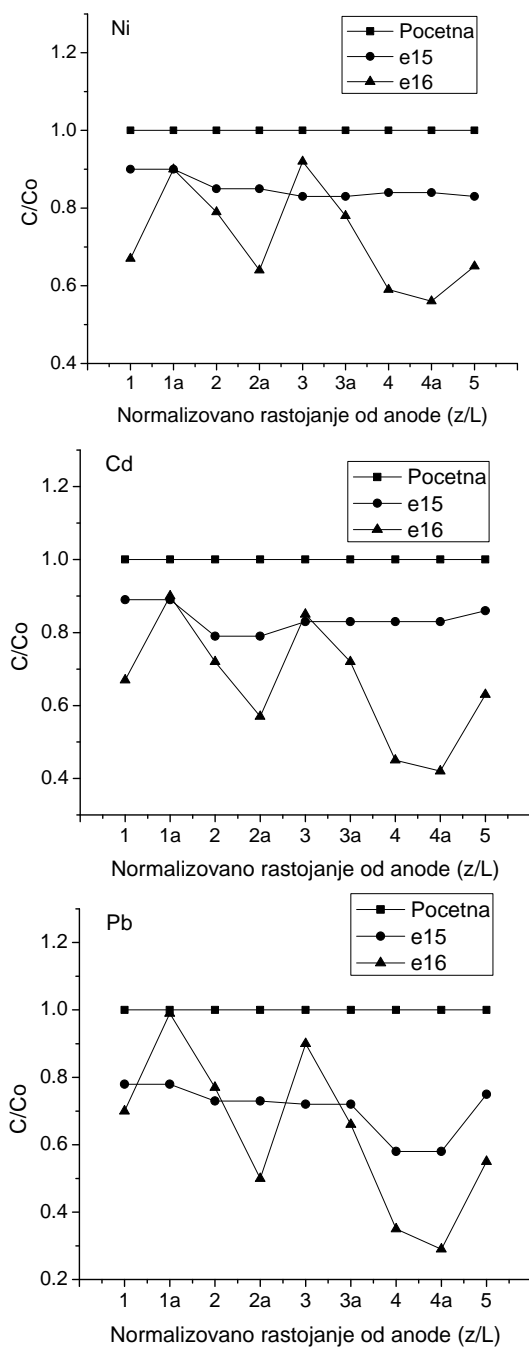
Slika 37. Promena gustine struje u toku eksperimenta sa i bez primene bipolarnih elektroda

Promene pH vrednosti sedimenta nakon eksperimenata prikazane su na Slici 38. Zakišeljavanje sedimenta u toku eksperimenata nije postignuto usled visokog ANC i CEC sedimenta (*Al-Hamdan i Reddy 2008, Reddy et al. 2001*). Povećanje pH vrednosti na $z/L=0,79$ se javlja nakon e14 usled prodora hidrokisljnih jona iz katolita, ali ne i nakon eksperimenta sa primenom povećane dužine katodnog prostora (e16).



Slika 38. pH vrednost uzorka VBS nakon eksperimenata sa i bez primene bipolarnih elektroda

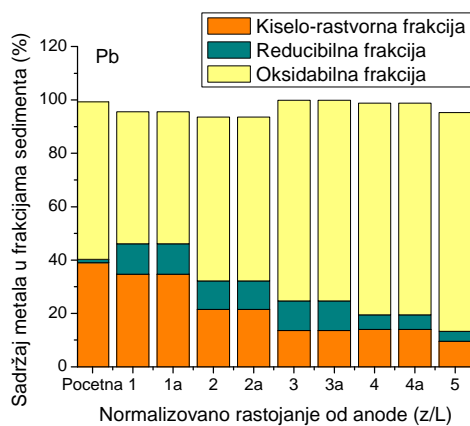
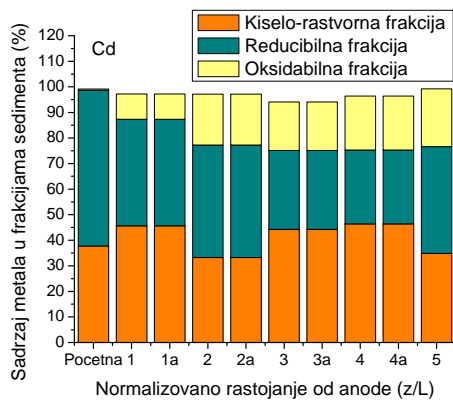
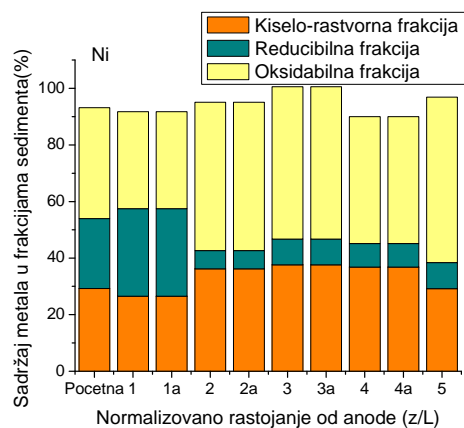
Na Slici 39 prikazana je distribucija Ni, Cd i Pb nakon e15 i e16. Efikasnost uklanjanja nakon e15 je 20%, 19% i 31% za Ni, Cd i Pb, redom. Niska efikasnost uklanjanja u toku konvencionalnog eksperimenta može se pripisati činjenici da se metali u sedimentu nalaze uglavnom u oksidabilnoj frakciji (stabilnoj, teško-rastvornoj) kao i odsustvu kiselog fronta u sedimentu usled visokog ANC. Najveća efikasnost uklanjanja Pb posledica je velike jonske pokretljivosti (Tabela 7). Niska efikasnost uklanjanja Cd može se objasniti nižom početnom koncentracijom u odnosu na Ni i Pb pri čemu je došlo do kompeticije. Nakon e16 efikasnost uklanjanja Ni, Cd i Pb je 29%, 35% i 37%, redom dok je efikasnost uklanjanja bez uračunavanja koncentracija u katodnom regionu bipolarnih elektroda 36%, 42% i 43%, redom. Kao što je prethodno objašnjeno izostavljanje katodnog regiona je opravdano s obzirom da se uklanjanjem bipolarnih elektroda istovremeno uklanja i taj sloj sedimenta.



Slika 39. Distribucija Ni, Cd i Pb u uzorku VBS nakon eksperimenata sa i bez primene bipolarnih elektroda

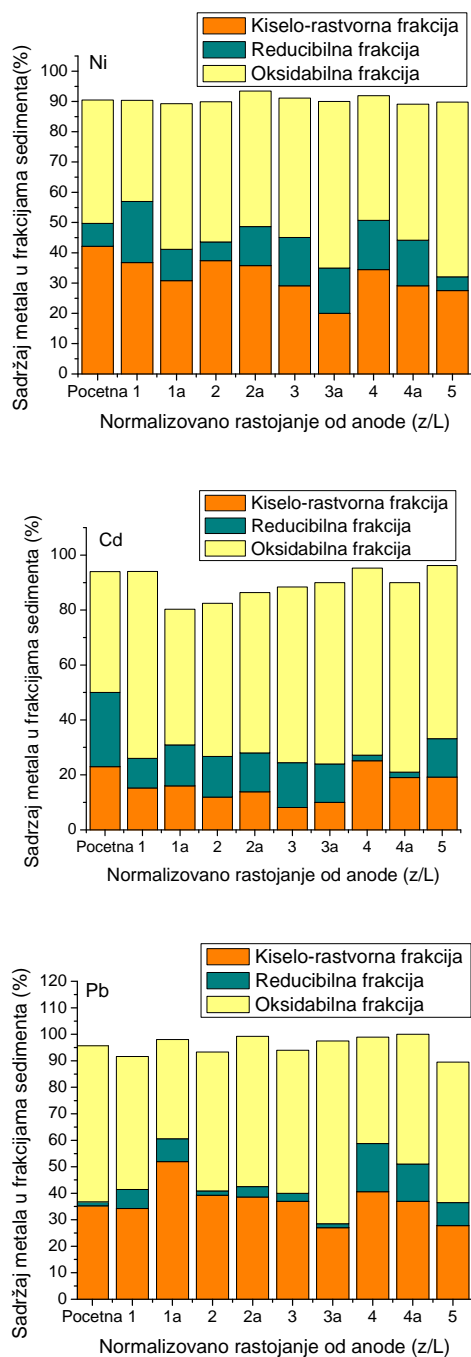
Distribucija metala u frakcijama sedimenta nakon konvencionalnog tretmana prikazana je na Slici 40 dok je distribucija nakon tretmana sa primenom bipolarnih elektroda prikazana na Slici 41.

Sadržaj Ni u kiselo-rastvornoj frakciji sedimenta nakon e15 nezatno je smanjen na $z/L=0,19$ (1 i 1a) i 0,79 (5), dok je na ostalim rastojanjima došlo do povećanja sadržaja. Povećanje sadržaja Ni u mobilnoj fazi u središnjem delu sedimenta se može objasniti kretanjem formiranih anjonskih kompleksa sa rastvorenim organskom materijom. U reducibilnoj frakciji došlo je do smanjenja na svim rastojanjima osim na $z/L=0,19$ (1 i 1a) što je u skladu sa ponašanjem ORP sedimenta u toku procesa (Slika 33). Pri negativnijim vrednostima ORP dolazi do rastvaranja oksida Fe i Mn i oslobađanja sorbovanih metala i istovremenog formiranja sulfida (*Cornell i Schwertmann 2006*). Takođe, procesom desorpcije Ni sa Fe-Mn oksida može se dodatno objasniti povećanje sadržaja Ni u mobilnoj, kiselo-rastvornoj frakciji u središnjem delu sedimenta, s obzirom da se Ni najverovatnije preraspodeljuje između ove i oksidabilne frakcije. U skladu sa tim je i povećanje oksidabilne frakcije na svim rastojanjima osim na $z/L=0,19$ (1 i 1a) zbog prisustva kiseonika u regionu anode usled elektrolize vode. Sadržaj Cd u reducibilnoj frakciji se u skladu sa ORP sedimenta smanjio, odnosno došlo je do preraspodele metala u oksidabilnu frakciju, gde se može uvideti značajan porast ove frakcije tj. sadržaj metala u njoj i kiselo-rastvornu frakciju što može objasniti nepromenjeni sadržaj metala u ovoj frakciji. Takođe, kao i u slučaju Ni ponašanje Cd u kiselo-rastvornoj frakciji se može objasniti i formiranjem anjonskih metalo-organskih kompleksa (*Rajic et al. 2010*).



Slika 40. Sadržaj Ni, Cd i Pb u različitim frakcijama VBS pre i nakon e15

Nakon e16 na rastojanjima 1, 2, 3, 4 i 5 uviđa se povećanje sadržaja Ni u kiselu-rastvornoj frakciji u odnosu na 1a, 2a, 3a i 4a (Slika 42), što je u vezi sa formiranjem jona gvožđa. Međutim sadržaj svih metala u ovoj frakciji nije značajno promenjen u odnosu na početnu vrednost, pa ni među rastojanjima, što se može objasniti procesom difuzije iz drugih frakcija sedimenta kao i reorganizacije među frakcijama usled oksidaciono-redukcionih reakcija. Povećanje sadržaja Ni u reducibilnoj frakciji sedimenta se javlja u odnosu na početnu vrednost u ovoj frakciji dok se sadržaj Cd i Pb u ovoj frakciji u većoj meri smanjio što je posledica pomeranja ORP sedimenta ka negativnijim vrednostima u toku procesa, koje rezultuje degradacijom reducibilne frakcije. Razlike u frakcijama među katodnim i anodnim delovima sedimenta određenih bipolarnim elektrodama nisu izražene s obzirom na mala rastojanja među elektrodama kao i relativno malu produkciju kiseonika i vodonika u odnosu na originalne anodu i katodu. Smanjenje sadržaja Ni i Pb u oksidabilnoj frakciji na rastojanju 1 se javlja usled prisustva kiseonika na anodnoj površini dok se u ovoj frakciji javlja povećanje sadržaja Ni i Cd na svim rastojanjima. Generalno, smanjenje sadržaja Pb u ovoj frakciji se javlja usled desorpcije jona Pb sa organske materije i sulfida s obzirom da se joni Pb iz mobilne frakcije intenzivno kreću pod dejstvom struje, pa je ravnoteža u sistemu pomerena ka procesu desorpcije. Dodatno, desorpcija je moguća jedino sa česticama organske materije i sulfida, jer se samo 2% Pb u početnom sedimentu nalazi u reducibilnoj frakciji. Sadržaj Cd u oksidabilnoj frakciji sedimenta je u znatnoj meri veći u odnosu na Ni, što je u vezi sa nižim proizvodom rastvorljivosti CdS od NiS ($3,6 \times 10^{-29} \text{ M}^3$ i $1,4 \times 10^{-24} \text{ M}^3$, redom).



Slika 41. Sadržaj Ni, Cd i Pb u različitim frakcijama VBS pre i nakon e16

Poređenjem unapređenih procesa uklanjanja Ni kao pojedinačnog zagađenja u sedimentu i Ni, Cd i Pb kao zagađujućih materija u smeši može se utvrditi da je sadržaj Cd i Pb smanjio efikasnost uklanjanja Ni pri primenjenim koncentracijama (oko 8%). Očekuje se da efikasnost uklanjanja pojedinačnog jona prisustvom drugih jona može biti smanjena u značajnijoj meri (zbog smanjenja trasferance), ali pored koncentracije i tipa metala, na ovaj proces u velikoj meri utiču karakteristike medijuma (Reddy, Chinthamreddy i Al-Hamdan 2001). Dodatno, s obzirom da je sadržaj prirodno prisutnih katjona Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} itd. i odgovarajućih anjona u sistemu visok, doprinos slobodnih jona Cd i Pb pored Ni ima mali uticaj na vrednost ukupne struje odnosno gustine struje, pa je time njihov uticaj na transportni broj jona Ni neznatan.

Procena rizika. Početna koncentracija Ni prema svim kriterijumima procene rizika sedimenta (Poglavlje 2.2) definiše sediment kao izuzetno zagađen odnosno potrebna je njegova remedijacija. Krajnje koncentracije Ni na pojedinačnim rastojanjima nakon konvencionalnog tretmana nisu snižene ispod interventnih vrednosti koje propisuje Holandski standard odnosno nivo rizika na osnovu sadržaja metala u kiselo-rastvornoj frakciji (kôd procene rizika) je visok. Dodatno, poređenjem vrednosti sadržaja Ni u sedimentu sa vrednostima koncentracija definisanih u okviru *US EPA 2004*, sediment pripada Klasi 1 odnosno verovatno je ispoljavanje toksičnog dejstva na akvatični svet ili čoveka. Takođe, sediment prema sadržaju Ni poređenjem sa ERL i ERM vrednostima može sa velikom verovatnoćom (>50%) ispoljiti štetni efekat po akvatičnu sredinu. Sediment nakon tretmana, takođe, se ne može odlagati na zemljište namenjeno poljoprivrednim aktivnostima kao što je propisano u okviru *US EPA 1993*.

Nakon tretmana sedimenta uz primenu bipolarnih elektroda koncentracije Ni su snižene u znatnoj meri u odnosu na početne, tako da su vrednosti ispod interventnih koje propisuje Holandski standard osim na rastojanju $z/L=0,49$. Prema koncentraciji Ni preostaloj u sedimentu, on pripada 1/2 klasi (Tabela 24), odnosno sediment je neznatno zagađen. Nivo rizika sedimenta procenjen na osnovu kôda procene rizika je srednji osim na rastojanju 3. Prema logističkom modelu sediment može ispoljiti toksično dejstvo na akvatični svet ili čoveka sa verovatnoćom od 25-50% dok poređenjem sadržaja Ni sa ERL i ERM vrednostima sediment pokazuje velik potencijal za ispoljavanje štetnog efekata po akvatičnu sredinu. Dodatno, prema graničnim vrednostima za odlaganje mulja na zemljište, sediment je siguran po okolinu.

Tabela 24. Procena rizika sedimenta nakon tretmana uz primenu bipolarnih elektroda i povećane dužine katodnog prostora (eksperimenti izvođeni na sedimentu zagađenom Ni)

Uzorak*	Klasifikacija prema Holandskom standardu	Kôd procene rizika	Klasifikacija na osnovu logističkog regresionog modela	Procena rizika na osnovu ERL i ERM vrednosti
<i>Početni</i>	<i>Klasa 4</i>	<i>Visok</i>	<i>Klasa 1</i>	<i>Visok</i>
1	Klasa 1/2	Srednji	Klasa 2	Visok
2	Klasa 1/2	Srednji	Klasa 2	Visok
3	Klasa 4	Povišen	Klasa 2	Visok
4	Klasa 1/2	Srednji	Klasa 2	Visok
5	Klasa 1/2	Srednji	Klasa 2	Visok

*uzorci su definisani na osnovu normalizovanog rastojanja od anode

Početne koncentracije Ni, Cd i Pb prema svim kriterijumima procene rizika sedimenta (Poglavlje 2.2) definišu sediment kao izuzetno zagađen, te ukazuju na neophodnu remedijaciju. Nakon konvencionalnog tretmana na VBS zagađenom Ni, Cd i Pb u smeši koncentracije metala su iznad interventnih vrednosti koje propisuje Holandski standard na svim definisanim rastojanjima od anode pri čemu izuzetnu zagađenost potvrđuju i procene prema ostalim kriterijumima. Prema logističkom regresionom modelu sediment sa verovatnoćom >50% može ispoljiti štetno dejstvo kao i prema vrednostima ERL i ERM. Prema kôdu procene rizika isti je visok s obzirom na sadržaj svih metala u sedimentu. Kvalitet sedimenta, takođe, ne zadovoljava kriterijume za odlaganje na zemljište.

Nakon tretmana uz primenu bipolarnih elektroda na VBS zagađenom Ni, Cd i Pb u smeši, koncentracije Ni i Pb su snižene ispod interventnih vrednosti, tako da prema koncentracijama ovih metala u sedimentu on pripada 1 odnosno 2 klasi, odnosno sediment je neznatno zagađen. Međutim, koncentracija Cd nije snižena do željenih vrednosti (najverovatnije zbog niske početne koncentracije u odnosu na ostale metale), odnosno sediment je izuzetno zagađen, te je dalja remedijacija neophodna. Poređenjem vrednosti sadržaja kiselo-rastorne frakcije metala može se utvrditi da Pb doprinosi visokom riziku sedimenta dok Cd uglavnom pokazuje nizak, a Ni srednji nivo rizika (Tabela 25). Povećanje sadržaja Pb u kiselo-rastvornoj frakciji u vezi je poboljšanom

desorpcijom jona sa čestica sedimenta. Međutim, procena na osnovu ovog kriterijuma uzima u obzir samo relativni sadržaj metala u kiselorastvornoj frakciji, ne uzimajući u obzir apsolutni sadržaj metala. Prema logističkom modelu štetan efekat sedimenta se prema sadržaju Ni može ispoljiti (sa verovatnoćom 25-50%), a Pb i Cd mogu ispoljiti štetan efekat sa verovatnoćom >50%. To ukazuje da sediment sa sadržajem datih metala i nakon tretmana pokazuje visok nivo rizika po akvatični svet. Poređenjem vrednosti sadržaja Ni, Cd i Pb sa ERL i ERM vrednostima propisanim za date metale može se utvrditi da jedino Pb na rastojanjima 4 i 5 pokazuje srednji nivo rizika odnosno prema sadržaju metala u sedimentu on pokazuje visok rizik po sredinu. Sadržaj Ni i Pb je snižen do vrednosti kojima se zemljište može opteretiti odlaganjem sedimenta dok je sadržaj Cd u već u početnom uzorku ispod propisane vrednosti. Može se zaključiti da je primena bipolarnih elektroda uz povećanje dužine katodnog prostora jednostavna tehnika koja rezultuje znatnom efikasnošću uklanjanja poređenjem sa Holandskih standardom, ali krajnji rezultat remedijacije u velikoj meri zavisi od tipa metala koji su prisutni u sedimentu kao i njihovih koncentracija i oblika u kom se nalaze. Dodatno, u zavisnosti od kriterijuma na osnovu kojih se kvalitet sedimenta nakon tretmana procenjuje tretman pokazuje različite efikasnosti.

Da bi se obezbedila odgovarajuća efikasnost uklanjanja svih metala neophodno je da se oni nalaze u sličnim vrednostima koncentracija što se u realnim sistemima teško uspostavlja s obzirom da je remedijacija sedimenta neophodna za sadržaj Cd iznad 12 mg/kg dok je isto za Ni i Pb neophodno pri koncentracijama od 210 mg/kg i 530 mg/kg, redom (*Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment Directorate-General for Environmental Protection, 2000*)).

Tabela 25. Procena rizika sedimenta nakon tretmana uz primenu bipolarnih elektroda i povećane dužine katodnog prostora (eksperimenti izvođeni na sedimentu zagađenom Ni, Cd i Pb)

Uzorak*	Klasifikacija prema Holandskom standardu			Kôd procene rizika		
	Ni	Cd	Pb	Ni	Cd	Pb
<i>Početni</i>	<i>Klasa 4</i>			<i>Visok</i>		
1	Klasa 1/2	Klasa 4	Klasa 1/2	Srednji	Srednji	Povišen
2	Klasa 1/2	Klasa 4	Klasa 1/2	Srednji	Nizak	Povišen
3	Klasa 1/2	Klasa 4	Klasa 1/2	Srednji	Nizak	Povišen
4	Klasa 1/2	Klasa 4	Klasa 1/2	Srednji	Srednji	Povišen
5	Klasa 1/2	Klasa 4	Klasa 1/2	Srednji	Srednji	Srednji
Uzorak*	Klasifikacija na osnovu logističkog regresionog modela			Procena rizika na osnovu ERL i ERM vrednosti		
	Ni	Cd	Pb	Ni	Cd	Pb
<i>Početni</i>	<i>Klasa 1</i>			<i>Visok</i>		
1	Klasa 2	Klasa 1	Klasa 1	Visok	Visok	Visok
2	Klasa 2	Klasa 1	Klasa 1	Visok	Visok	Visok
3	Klasa 2	Klasa 1	Klasa 1	Visok	Visok	Visok
4	Klasa 2	Klasa 1	Klasa 2	Visok	Visok	Srednji
5	Klasa 2	Klasa 1	Klasa 1	Visok	Visok	Srednji

*uzorci su definisani na osnovu normalizovanog rastojanja od anode

4.2.2. Konvencionalni i unapređeni EK tretman sedimenta reke Tamiš (ST).

Karakterizacija uzorka ST. U Tabeli 26 prikazane su karakteristike sedimenta reke Tamiš. Prema vrednostima se može zaključiti da sediment ima relativno nizak sadržaj organske materije (7,5%) i gline (4,2%) što je u najvećoj meri uslovalo nisku vrednost CEC (0,75 meq/100g). Relativno niska vrednost ANC ukazuje da sediment sadrži neku količinu karbonata, hidrogenkarbonata i hidroksida, ali ne značajnu za pufersku aktivnost. U Tabeli 27 prikazane su korigovane vrednosti koncentracija metala i sadržaj u frakcijama sedimenta. Sadržaj Ni i Pb u oksidabilnoj frakciji objašnjava se formiranjem teško rastvornih sulfida metala koje se favorizuje pri negativnim vrednostima ORP, a koji se javlja u sedimentu ST (-231 mV). Iako je nizak proizvod rastvorljivosti CdS ($3,6 \times 10^{-29} \text{ M}^2$, dok je za NiS i PbS $1,4 \times 10^{-24} \text{ M}^2$ i $3,4 \times 10^{-28} \text{ M}^2$, redom) sadržaj Cd nije visok u oksidabilnoj frakciji. To se objašnjava znatno nižom početnom koncentracijom Cd u odnosu na Ni i Pb.

Tabela 26. Karakteristike uzorka ST

Parametri	Vrednosti
Granulometrijski sastav (%)	
<i>Pesak</i>	80
<i>Prašina</i>	15,8
<i>Glina</i>	4,2
Sadržaj vlage (%)	56,6
pH	7,17
CEC (meq/100g)	0,75
ANC (meq/100g)	11,7
Organska materija (%)	7,5
DOC (%)	0,5

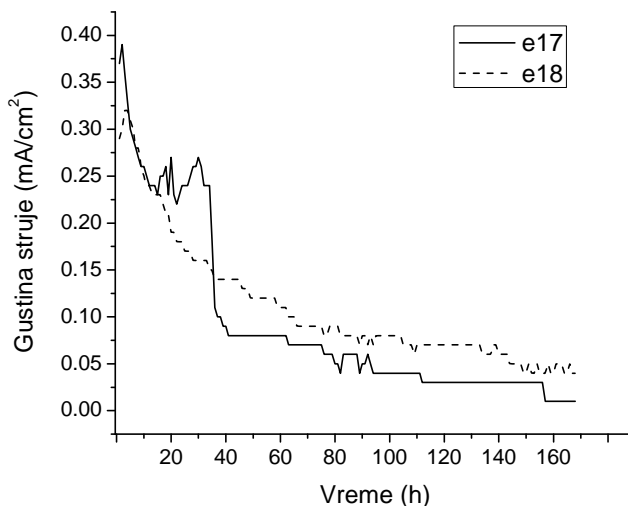
Tabela 27. Korigovane vrednosti koncentracije metala i sadržaj u frakcijama sedimenta ST

Metal	Korigovana vrednost koncentracije (mg/kg)	Sadržaj u frakcijama (%)		
		Kiselo-rastvorna	Reducibilna	Oksidabilna
Ni*	250-290	44	29	26
Ni	250-290	35	19	46
Cd	12-15	39	28	33
Pb	520-540	34	10	55

*odnosi se na e17 i e18, a ostale vrednosti na e19 i e20

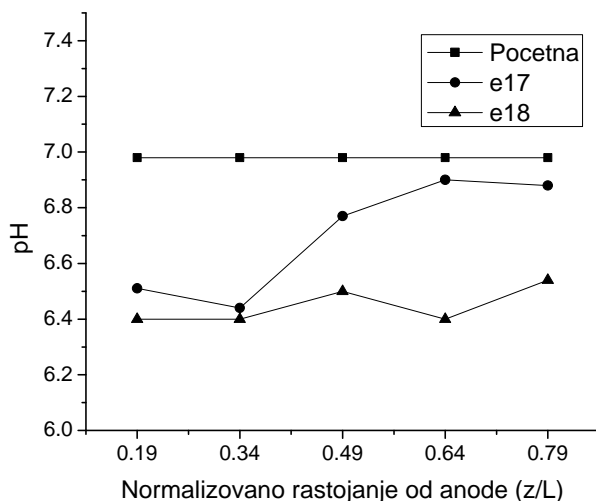
S obzirom da je tehnika pomeranja anode ka katodi na primeru kaolina pokazala veliku efikasnost uklanjanja, usled veće produkcije H^+ jona ova tehnika je izabrana kao unapređeni EK tretman gore opisanog sedimenta. Povećanje desorpcije metala za primenu EK tretmana na uzorku ST vršeno je datom tehnikom kako bi se postiglo zadovoljavajuće prečišćavanje. Iako je pretpostavka da se EK tretmanom medijuma sa niskim ANC i CEC, desorpcija vrši nesmetanim formiranjem kiselog fronta u sistemu, tehnika je korišćena kako bi se postiglo maksimalno uklanjanje. U prilog korišćenju ove tehnike je i manja primena energije s obzirom na samanje rastojanja između elektroda. Dodatno, s obzirom da se povećanje dužine katodnog prostora pokazalo kao pogodna tehnika sprečavanja prodora OH^- jona simultano je korišćena u unapređenom tretmanu.

Eksperimenti vršeni na uzorku ST zagađenog Ni. Na Slici 42 prikazana je promena gustine struje merena na svakih 1 h u toku eksperimenata. Gustina struje se nakon 7 dana konvencionalnog tretmana (e17) značajno smanjila. Gustina struje se u toku e18 znatno povećala u odnosu na e17 što se može pripisati većoj koncentraciji jona u pornoj vodi kao posledici dodatne produkcije H^+ jona primenom pomeranja anode te desorpcijom jona sa čestica sedimenta.

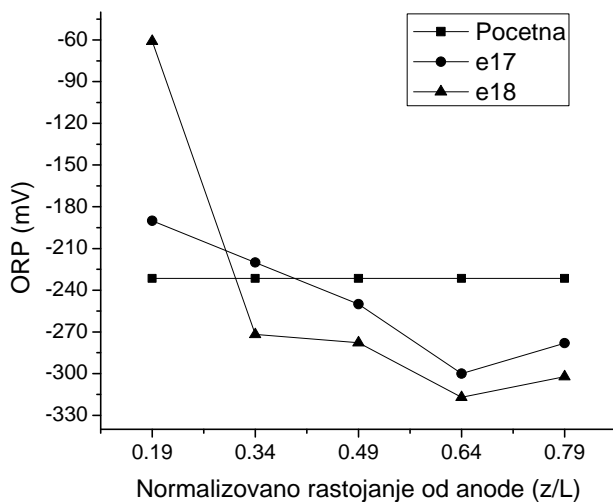


Slika 42. Promena gustina struje u toku eksperimenta vršenih na uzorku ST

pH i ORP vrednost ST uzorka na odgovarajućim rastojanjima od anode nakon tretmana prikazane su na Slici 43 odnosno Slici 44, redom. Uviđa se da pH vrednost na $z/L=0,79$ nakon e17 nije povećana što je najverovatnije posledica prodora H^+ jona do katodnog regiona usled visokog sadržaja vlage u sistemu (Li, Yu i Neretnieks 1998). Ipak, iz istog razloga OH^- joni prodiru ka anodi, iako manje pokretljivosti (1,76 puta manje), pa iz tog razloga nije došlo do značajnog smanjenja pH vrednosti u sistemu. Dodatno, iako je ANC niske vrednosti (izražena kao sadržaj karbonata, hidrogenkarbonata i hidroksida) moguće je da se usled sadržaja nekih od anjona: borata, fosfata, silikata kao i slabih organskih kiselina javlja veća puferska moć sedimenta. Nakon e18 pH vrednost u sedimentu je neznatno opala u predelu katode usled primene povećane dužine katodnog prostora, te je prodor H^+ jona bio omogućen duž čitavog sedimenta. Ipak nije došlo do značajnijeg smanjenja pH vrednosti sedimenta. ORP vrednost u sedimentu nakon e17 je pomešana ka negativnijim vrednostima na svim rastojanjima od anode osim na $z/L=0,19$ iz razloga koji su ranije objašnjeni. ORP nakon e18 je pokazuje isti trend, ali su vrednosti pozitivnije u odnosu na e17 što je posledica elektrolize vode i formiranja molekula kiseonika u okolini anoda koje su uronjene u sediment.



Slika 43. pH vrednosti uzorka ST na različitim rastojanjima od anode nakon EK eksperimenta



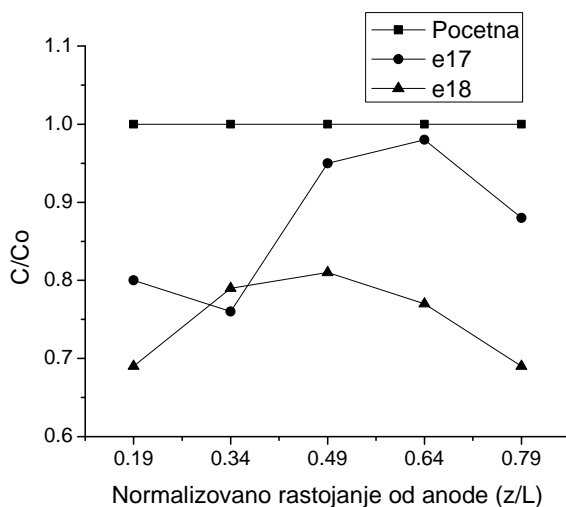
Slika 44. Vrednosti ORP uzorka ST na različitim rastojanjima od anode nakon EK eksperimenta

U skladu sa vrednostima pH je i distribucija Ni (prikazana kao normalizovana koncentracija C/C_0) nakon e17 i e18 koja je prikazana na Slici 45. Ukupna efikasnost nakon e17 i e18 je 12% i 25%, redom. Efikasnosti uklanjanja na pojedinačnim rastojanjima $z/L=0,19, 0,34,$

0,49, 0,64 i 0,79 za e17 i e18 iznose (%): 20, 24, 5, 2, 12 odnosno 31, 21, 19, 23 i 31, redom. Može se uvideti značajan porast efikasnosti na svakom pojedinačnom rastojanju (osim $z/L=0,34$). Veća ukupna efikasnost odnosno znatno veća efikasnost uklanjanja na pojedinačnim rastojanjima nakon e18 u odnosu na e17 može se pripisati ponašanju pH. Uopšteno, mala efikasnost procesa se može objasniti kombinacijom dva faktora:

1. Ni se u početnom sedimentu u velikoj meri nalazi u kiselo-rastvornoj frakciji u toku procesa (e17 i e18), ali dolazi do porasta sadržaja u oksidabilnoj, stabilnoj frakciji (Slika 47) što je posledica smanjenja ORP sedimenta (Slika 44) i

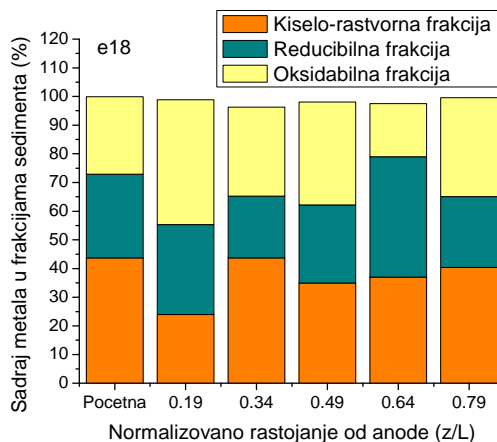
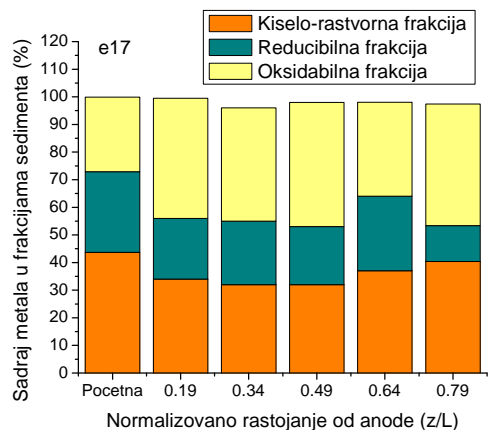
2. nije došlo do očekivanog sniženja pH vrednosti sedimenta iako je ANC vrednost mala (Tabela 19) najverovatnije usled sadržaja nekih od anjona koji doprinose puferskoj aktivnosti (pored karbonata, hidrogenkarbonata i hidroksida): borata, fosfata, silikata kao i slabih organskih kiselina.



Slika 45. Distribucija Ni u uzorku ST nakon EK eksperimenata

Distribucija Ni po frakcijama sedimenta na različitim rastojanjima od anode nakon e17 i e18 prikazani su na Slici 46. Nakon e17 sadržaj Ni u kiselo-rastvornoj i reducibilnoj frakciji sedimenta je smanjen dok je sadržaj u oksidabilnoj frakciji povećan iz prethodno definisanih razloga. Nakon e18 sadržaj Ni u reducibilnoj frakciji je neznatno smanjen ili čak i povećan na $z/L=0,19, 0,34, 0,49$ i $0,79$ kada se prate procentualni sadržaji u frakcijama.

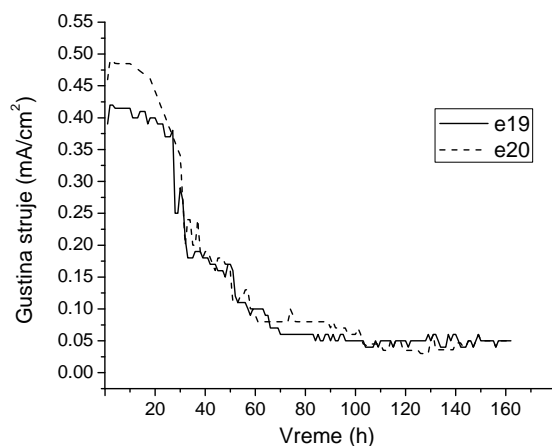
Inače niža efikasnost uklanjanja od očekivane je u vezi i sa visokim sadržajem gline što uslovljava sorpciju značajne količine jona Ni na/u česticama. To što je izbegnuto značajno sniženje pH vrednosti sedimenta, a postignuta povećana efikasnost procesa predstavlja dodatnu prednost procesa, s obzirom da zakišeljavanje sedimenta nije poželjno sa aspekta životne sredine (Rutigliano *et al.* 2008).



Slika 46. Sadržaj Ni u različitim frakcijama ST pre i nakon EK eksperimenata

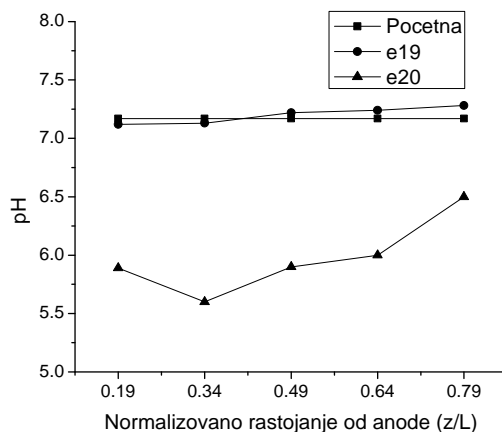
Eksperimenti vršeni na uzorku ST zagađenog Ni, Cd i Pb. Na Slici 47 prikazana je promena gustine struje merena na svakih 1 h u toku eksperimenata. Gustina struje se nakon 7 dana konvencionalnog tretmana (e19) značajno smanjila. Gustina struje u toku e20 je

povećana u odnosu na e19 što se može pripisati većoj koncentraciji jona u pornoj vodi kao posledici dodatne produkcije H^+ jona primenom pomeranja anode te desorpcijom jona sa čestica sedimenta.



Slika 47. Promena gustine struje u toku eksperimenta vršenih na uzorku ST

pH vrednost ST uzorka na odgovarajućim rastojanjima od anode nakon tretmana prikazana je na Slici 48. Uviđa se da se pH vrednost u sistemu ne menja nakon konvencionalnog procesa što je najverovatnije posledica prodora H^+ jona do katodnog regiona usled visokog sadržaja vlage u sistemu, te dolazi do neutralizacije OH^- joni koji prodiru ka anodi. Sniženje pH vrednosti u sistemu izostaje iako je ANC sedimenta mali, najverovatnije usled sadržaja nekih od anjona koji doprinose puferskoj aktivnosti (pored karbonata, hidrogenkarbonata i hidroksida): borata, fosfata, silikata kao i slabih organskih kiselina. Primenom pomeranja anode javlja se znatnije sniženje pH vrednosti usled formiranja H^+ jona na površinama uronjenih anoda. Dodatno, sniženje pH vrednosti u okolini anode omogućeno je i sprečavanjem prodora hidroksilnih jona iz katolita usled primene povećane dužine katodnog prostora.



Slika 48. pH vrednosti uzorka ST na različitim rastojanjima od anode nakon EK eksperimenata

Distribucija Ni, Cd i Pb u sedimentu (prikazana kao normalizovana koncentracija C/Co) nakon e19 i e20 je prikazana na Slici 49. Ukupna efikasnost uklanjanja Ni, Cd i Pb nakon e19 je 13%, 6,6% i 38%, redom, dok je nakon e20 17%, 24% i 62%. Efikasnosti uklanjanja pojedinačnih metala su u vezi sa vrednostima efektivne pokretljivosti jona (Tabela 7), što i objašnjava najveću efikasnost procesa za uklanjanje Pb. Takođe, pošto je Ni jon sa najmanjim prečnikom u poređenju sa Cd i Pb, primarno se vrši njegovo vezivanje u kompeticiji za sorpciju na površini čestica, te je Ni u manjoj meri dostupan za migraciju. Ponašanje metala u pojedinačnim frakcijama sedimenta dato je na Slikama 50 i 51.

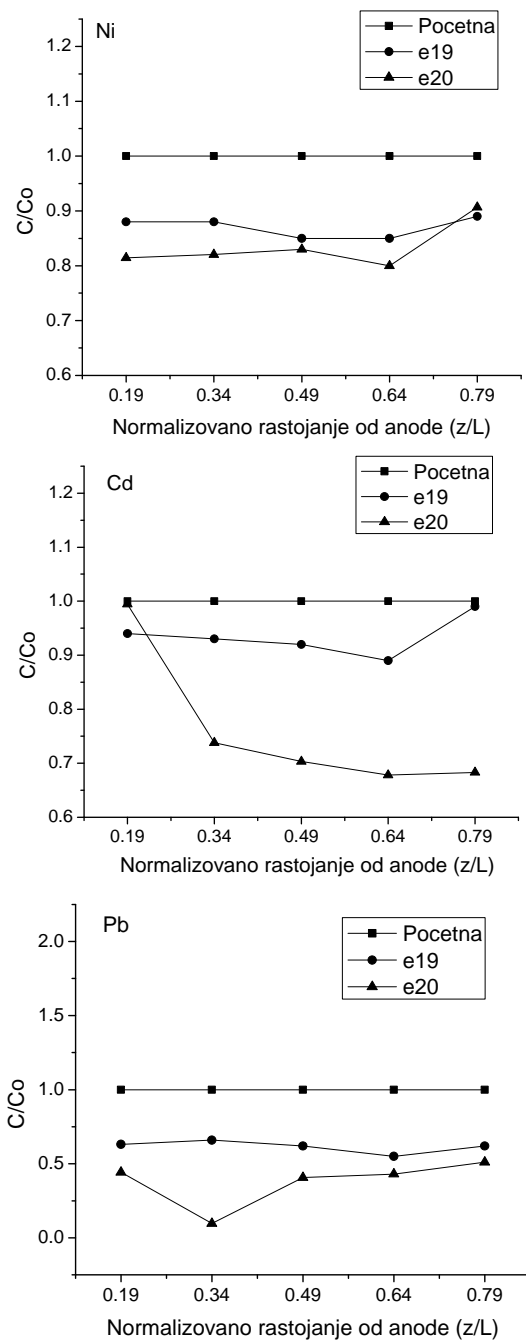
Veća ukupna efikasnost odnosno veća efikasnost uklanjanja Ni na svim rastojanjima osim na $z/L=0,79$ nakon e20 u odnosu na e19 može se pripisati sniženju pH vrednosti. Nakon procesa e19 nije došlo do značajnije promene sadržaja Ni u pojedinačnim frakcijama dok je nakon e20 došlo do znatnije preraspodele jona u oksidabilnu frakciju na $z/L=0,64$ i $0,79$. Iako je komora za katodu bila izolovana od sedimenta CEM, u sistemu je bio moguć prodor formiranog H_2 s obzirom da sistem nije bio izolovan i vazdušno. To je rezultovalo sniženjem ORP u katodnom regionu (Slika 44) i formiranjem stabilne, oksidabilne frakcije. Ovaj efekat je izraženiji primenom pomeranja anode, jer smanjenjem rastojanja među elektrodama povećava se uticaj procesa koji se odigravaju na njihovim površinama na sediment. Blago povećanje kiselo-rastvorne frakcije nakon konvencionalnog tretmana je nepoželjno, jer se time

povećava sadržaj lako dostupnog Ni. Nakon e20 sadržaj u kiselo-rastvornoj frakciji je snižen, što je u vezi i sa povećanom efikasnošću, ali i reorganizacijom jona Ni u oksidabilnu, stabilnu frakciju. Reducibilna frakcija nije se znatnije menjala nakon e19, ali je do smanjenja došlo nakon e20 usled sniženja ORP.

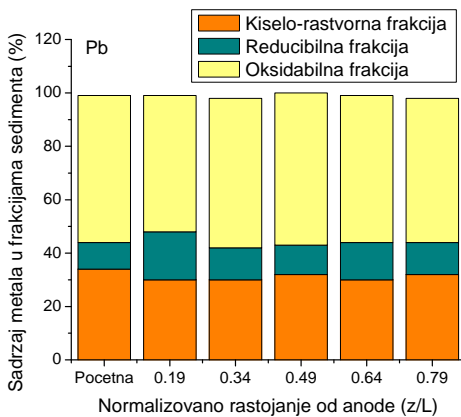
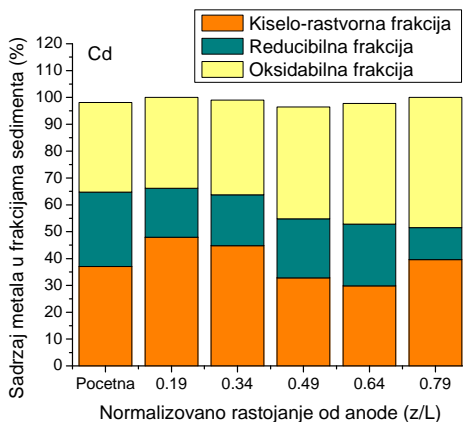
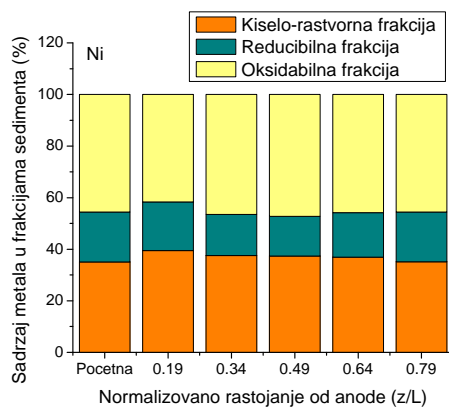
Efikasnost uklanjanja Cd je znatno veća na svim rastojanjima osim na $z/L=0,19$ što je posledica kompeticije sa jonima Ni i Pb kojih ima u znatno većoj početnoj koncentraciji, a u velikoj meri su ekstrahovani sa ovog rastojanja. Znatno povećanje sadržaja Cd u oksidabilnoj frakciji na $z/L=0,49, 0,64$ i $0,79$ nakon e19 i e20 u vezi je sa niskim proizvodom rastvorljivosti CdS ($3,6 \times 10^{-29} \text{ M}^2$). Istovremeno je nakon e19 i e20 došlo do smanjenja reducibilne frakcije na istim rastojanjima.

Ukupna efikasnost uklanjanja Pb je u znatnoj meri povećana nakon e20 u odnosu na e19. Na svim rastojanjima došlo je do sniženja koncentracije u sedimentu što čini proces pomeranja anode efikasnim unapređenim EK procesom. Slične vrednosti sadržaja Pb u pojedinačnim frakcijama pre i nakon konvencionalnog tretmana ukazuju na proces reorganizacije jona među frakcijama u toku migracije jona ka katodi. Sadržaj Pb u kiselo-rastvornoj frakciji je nakon e19 i e20 smanjen što je u vezi sa velikom jonskom pokretljivošću Pb, a time i visokog procenta uklanjanja iz sedimenta. Sadržaj Pb u oksidabilnoj frakciji raste nakon e20 dok u reducibilnoj opada što je u vezi sa ORP sedimenta.

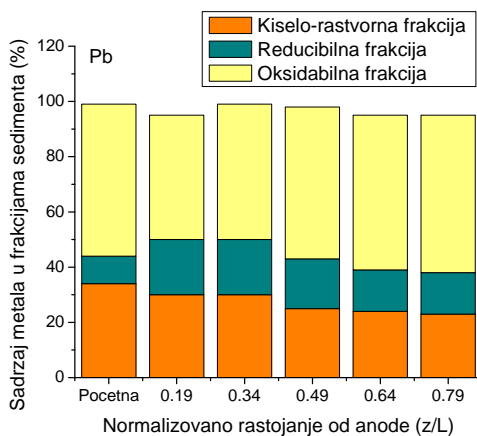
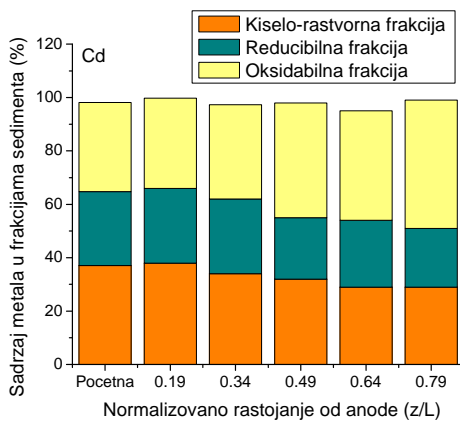
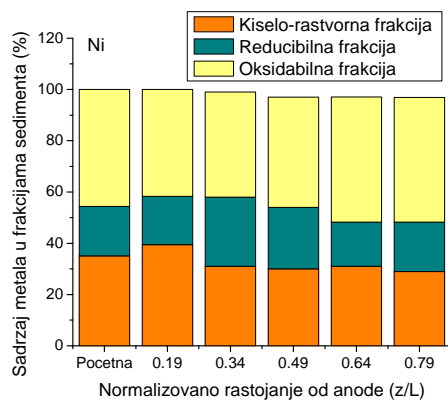
Poređenjem efikasnosti e20 sa tretmanom uz primenu pomeranja anode ka katodi (e18) gde je Ni jedini metal u sedimentu, efikasnost uklanjanja je snižena (sa 24% na 16,7%) što je u vezi sa prisustvom jona Cd i Pb, a time i sniženjem transportnog broja jona Ni.



Slika 49. Distribucija metala u uzorku ST nakon EK eksperimenata



Slika 50. Sadržaj Ni, Cd i Pb u različitim frakcijama ST pre i nakon e19



Slika 51. Sadržaj Ni, Cd i Pb u različitim frakcijama ST pre i nakon e20

Procena rizika. Početna koncentracija Ni kao i Ni, Cd i Pb u smeši u ST uzorku zahteva remedijaciju sedimenta prema svim kriterijumima odnosno visok je rizik od ispoljavanja štetnog dejstva sedimenta po akvatičnu okolinu (Poglavlje 2.2.). Nakon konvencionalnog tretmana sediment na svakom definisanom rastojanju od anode pripada Klasi 4, nivo rizika prema sadržaju u kiselo-rastvornoj frakciji je visok, a na osnovu logističkog modela pripada Klasi 1. To ukazuje da se rizik od štetnog dejstva sedimenta nije smanjio nakon konvencionalnog tretmana. Krajnje koncentracije Ni na pojedinačnim rastojanjima nakon tretmana uz primenu pomeranja anode ka katodi nisu snižene ispod vrednosti pri kojima je neophodna remedijacija sedimenta definisana u okviru Holandskog standarda (Tabela 28). Na osnovu kôda procene rizika srednji rizik javlja se samo na rastojanju $z/L=0,19$ gde je usled sniženja pH vrednosti omogućena značajna desorpcija i migracija jona Ni. Prema logističkom modelu sediment na rastojanjima $z/L=0,19, 0,34$ i $0,79$ pripada Klasi 2 (na ostalim rastojanjima Klasi 1) što podrazumeva da se štetni efekat sedimenta može ispoljiti odnosno prema ERL i ERM vrednosti sediment ima visok rizik po okoinu. Dalja remedijacija sedimenta neophodna je i nakon unapređenog EK tretmana, iako je njegova efikasnost dvostruko veća u odnosu na konvencionalni tretman. Na osnovu definisanih maksimalnih vrednosti za odlaganje mulja na zemljište sediment nakon unapređenog EK tretmana sa rastojanja $z/L=0,19$ i $0,79$ može se odlagati na zemljište.

Nakon konvencionalnog tretmana na ST zagađenom Ni, Cd i Pb u smeši, koncentracije metala su iznad interventnih vrednosti koje propisuje Holandski standard (Klasa 4 prema sadržaju Ni i Cd odnosno Klasa 3 prema sadržaju Pb) pri čemu izuzetnu zagađenost potvrđuju i procene prema ostalim kriterijumima (Klasa 1 prema logističkom modelu za svaki metal i povišen rizik prema kôdu procene rizika). Visok rizik sedimenta po okolinu je utvrđen na osnovu ERL i ERM vrednosti. Sediment nakon tretmana se ne može odlagati na zemljište namenjeno poljoprivrednim aktivnostima kao što je propisano u okviru *US EPA 1993*.

Nakon eksperimenata sa primenom pomeranja anode (Tabela 29) koncentracija Pb u sedimentu je snižena ispod interventne vrednosti propisane prema Holadnskom standardu odnosno prema sadržaju Pb sediment pripada Klasi 1/2, dok je na $z/L=0,34$ dostignuta čak vrednost koja je ispod referentne (Klasa 0). Međutim, krajnje koncentracije Cd i Ni na pojedinačnim

rastojanjima nisu snižene ispod interventnih vrednosti, te je neophodna dalja remedijacija sedimenta. Navedenu klasifikaciju potvrđuje procena rizika na osnovu kôda procene rizika kao i prema logističkom modelu (Tabela 26). Prema vrednostima ERL i ERM sediment pokazuje srednji rizik po okolinu prema sadržaju svih metala osim na $z/L=0,19$ za Ni odnosno $z/L=0,19, 0,34$ i $0,49$ za Cd. Sediment nakon tretmana se ne može odlagati na zemljište namenjeno poljoprivrednim aktivnostima kao što je propisano u okviru *US EPA 1993* s obzirom na sadržaj Ni u sedimentu (na svim pojedinačnim rastojanjima) iako je na osnovu sadržaja Cd i Pb sediment siguran za odlaganje na zemljište.

Može se potvrditi da je primena pomeranja anode ka katodi znatno efikasnija tehnika u odnosu na konvencionalnu, ali za tip sedimenta kakav je ST odnosno prisutna zagađenja (Ni, Cd i Pb) u navedenim koncentracijama nije dovoljno efikasna za postizanje željenih koncentracija metala.

Tabela 28. Procena rizika sedimenta nakon tretmana uz primenu pomeranja anode ka katodi i povećane dužine katodnog prostora (eksperimenti izvođeni na ST sedimentu zagađenom Ni)

Uzorak*	Klasifikacija prema Holandskom standardu	Kôd procene rizika	Klasifikacija na osnovu logističkog regresionog modela	Procena rizika na osnovu ERL i ERM vrednosti
<i>Početni</i>	<i>Klasa 4</i>	<i>Povišen</i>	<i>Klasa 1</i>	<i>Visok</i>
0,19	Klasa 3	Srednji	Klasa 2	Visok
0,34	Klasa 3	Povišen	Klasa 2	Visok
0,49	Klasa 3	Povišen	Klasa 1	Visok
0,64	Klasa 3	Povišen	Klasa 1	Visok
0,79	Klasa 3	Povišen	Klasa 2	Visok

*uzorci su definisani na osnovu normalizovanog rastojanja od anode

Tabela 29. Procena rizika sedimenta nakon tretmana uz primenu pomeranja anode ka katodi i povećane dužine katodnog prostora (eksperimenti izvođeni na ST sedimentu zagađenom Ni, Cd i Pb)

Uzorak*	Klasifikacija prema Holandskom standardu			Kôd procene rizika		
	Ni	Cd	Pb	Ni	Cd	Pb
<i>Početni</i>	<i>Klasa 4</i>			<i>Povišen</i>		
0,19	Klasa 3	Klasa 4	Klasa 1/2	Povišen	Povišen	Srednji
0,34	Klasa 3	Klasa 4	Klasa 0	Srednji	Povišen	Srednji
0,49	Klasa 3	Klasa 4	Klasa 1/2	Srednji	Povišen	Srednji
0,64	Klasa 3	Klasa 4	Klasa 1/2	Srednji	Srednji	Srednji
0,79	Klasa 3	Klasa 4	Klasa 1/2	Srednji	Srednji	Srednji
Uzorak*	Klasifikacija na osnovu logističkog regresionog modela			Procena rizika na osnovu ERL i ERM vrednosti		
	Ni	Cd	Pb	Ni	Cd	Pb
<i>Početni</i>	<i>Klasa 1</i>			<i>Visok</i>		
0,19	Klasa 1	Klasa 1	Klasa 1	Visok	Visok	Srednji
0,34	Klasa 1	Klasa 1	Klasa 3	Srednji	Visok	Srednji
0,49	Klasa 1	Klasa 1	Klasa 2	Srednji	Visok	Srednji
0,64	Klasa 1	Klasa 1	Klasa 2	Srednji	Srednji	Srednji
0,79	Klasa 1	Klasa 1	Klasa 1	Srednji	Srednji	Srednji

*uzorci su definisani na osnovu normalizovanog rastojanja od anode

4.3. Elektroosmotski protok

S obzirom da elektroosmotski protok može pospešiti uklanjanje katjona, budući da je njegov smer ka katodi, vršenje ovog procesa je poželjno. Međutim, s obzirom na činjenicu da elektroosmotski protok menja smer kretanja prilikom sniženja pH vrednosti (promena zeta potencijala) ovaj proces može negativno uticati na uklanjanje katojona. Usled navedenog i konstrukcija EK ćelije je bila takva da je protok u toku tretmana izbegnut. Utvrđeno je takođe da će u toku tretmana elektroosmotski protok ka katodi biti minimalan, jer je za primenjenu elektrokinetičku ćeliju na primeru kaolina brzina elektroosmotskog protoka okvirno 0,1 mm/h, a i manja na primeru sedimenta s obzirom da korišćeni sediment ne sadrži velike količine gline (3,8 odnosno 4,2 %).

4.4. Maseni balans

Na osnovu dobijenih podataka može se utvrditi da je slaganje među rezultatima dobijenih za medijume nakon tretmana kao i za elektrolite zadovoljavajuće (Tabela 30) što ukazuje i na istinitost rezultata. U toku praćenja sadržaja metala u anolitu utvrđene su određene količine (približno 5%) metala što se može pripisati procesu difuzije iz sedimenta/kaolina. Na osnovu izračunatih vrednosti odnosno gubitka u masenom balansu može se pretpostaviti da se odgovarajuća količina metala ekstrahovana iz medijuma taloži i inkorporira u katodu (približno 10% od ukupne količine nakon svih eksperimenata) (*Lee i Yang 2000*).

Tabela 30. Maseni balans pojedinačnih eksperimenata

Ekspiriment	Maseni balans (%)
e1	92,6
e2	93,2
e3	95
e4	93
e5	92,7
e6	91,5
e7	91,9
e8	91
e9	93,4
e10	92,9
e11	92,1
e12	91,9
e13	91,3
e14	91,2
e15	89,5
e16	90,7
e17	89,5
e18	90,2
e19	91,6
e20	94,1

5. PRILOG



Slika I. Izgled grafitnih elektroda nakon EK tretmana



Slika II. Izgled uređaja za elektrokinetičku remedijaciju



Slika III. Izgled CEM (Ralex CM-PAD) pre i nakon 7 dana elektrodijalitičkog tretmana (nakon sušenja membrana gubi prvobitni oblik)



Slika IV. Izgled bipolarnih elektroda (čelične pločice) nakon EK tretmana

Tabela I. Pregled svih eksperimentata izvođenih u toku rada

Oznaka eksperimentata vršenih na kaolinu	Opis eksperimenta
e1	Konvencionalni
e2	Elektrodijalitički
e3	Izmena polariteta (1 interval, 48 h); 4/IP/2
e4	Izmena polariteta (1 interval, 48 h); 4/IP/4
e5	Izmena polariteta (3 intervala, 48 h); 4/IP/4/IP/2/IP/1
e6	Izmena polariteta (1 interval, 24 h); 4/IP/2
e7	Izmena polariteta (1 interval, 24 h); 4/IP/4
e8	Postepeno pomeranje anode ka katodi (+CEM)
e9	Postepeno pomeranje anode ka katodi
e10	Naizmenično pomeranje anode ka katodi
e11	Primena bipolarnih elektroda (čelične mrežice)
e12	Primena bipolarnih elektroda (čelične pločice) uz povećani katodni prostor
Oznaka eksperimentata vršenih na uzorku VBS	Opis eksperimenta
e13	Konvencionalni (VBS zagađen Ni)
e14	Primena bipolarnih elektroda (čelične pločice) uz povećani katodni prostor (VBS zagađen Ni)
e15	Konvencionalni (VBS zagađen Ni, Cd i Pb)
e16	Primena bipolarnih elektroda (čelične pločice) uz povećani katodni prostor (VBS zagađen Ni, Cd i Pb)
Oznaka eksperimentata vršenih na uzorku ST	Opis eksperimenta
e17	Konvencionalni (ST zagađen Ni)
e18	Pomeranje anode ka katodi uz povećani katodni prostor (ST zagađen Ni)
e19	Konvencionalni (ST zagađen Ni, Cd i Pb)
e20	Pomeranje anode ka katodi uz povećani katodni prostor (ST zagađen Ni, Cd i Pb)

6. ZAKLJUČAK

U cilju ispitivanja efikasnosti različitih tehnika elektrokinetičkog uklanjanja metala uzorak kaolina zagađen niklom podvrgnut je nizu EK tretmana: konvencionalnom, elektrodijalitičkom (uz primenu CEM), zatim tretmana uz izmenu polariteta na elektrodama, primenu pomeranja anode ka katodi, bipolarnih elektroda kao i povećane dužine katodnog prostora. Takođe, vršeni su eksperimenti na dva tipa sedimenta (sa visokim i niskim ANC) primenom bipolarnih elektroda i pomeranja anode ka katodi uz povećani katodni prostor. Eksperimenti su trajali 7 dana (uz izuzetke) što je maksimalno vreme za koje je struja imala merljive vrednosti odnosno ukazivalo je na sadržaj i migraciju jona.

Sledeći se rezultati mogu istaći:

- Konvencionalnim EK tretmanom kaolina zagađenog Ni postignuta je ukupna efikasnost od 29%, dok je izostavljanjem sadržaja Ni u katodnom delu (koji je 2,2 puta veći od početnog sadržaja usled taloženja u obliku hidroksida) ukupna efikasnost 72%. Ovo ukazuje da se konvencionalni proces EK tretmana medijuma tipa kaolina može smatrati efikasnim ukoliko se na taloženje u katodnom regionu posmatra kao na koncentrisanje Ni i smanjenje količine zagađenog medijuma.
- Primena Ralex CEM-PAD membrane nije rezultovala sprečavanjem prodora OH^- jona budući da su se pore membrane u toku procesa začepile formiranim hidroksidima. Ovo je u vezi sa karakteristikama membrane s obzirom da se ova pojava nije javila u toku eksperimenata u okviru kojih je korišćena membrana CMI-7000.
- Izmenom polariteta u trajanju od 48h, pre i nakon kog je interval na originalnom polaritetu trajao 4 dana postignuta je efikasnost uklanjanja Ni od 45%. Optimizovanim trajanjem intervala sa izmenjenim polaritetom elektroda postignuto je sniženje pH vrednosti katolita i rastvaranje hidroksida kao i prodor formiranih H^+ jona u katodni deo kaolina, te rastvaranje hidroksida formiranih u ovom regionu. Trajanjem intervala na originalnom polaritetu od 4 dana omogućen je prodor H^+ jona u kaolin (formiranje kiselog fronta) što je poboljšalo desorpciju jona metala sa čestica kaolina i dovoljan vremenski period za migraciju jona Ni iz kaolina. Ova tehnika je jednostavna i

efikasna za primenu na medijumima tipa kaolina odnosno onim koji se odlikuju niskim ANC vrednostima. Važno je napomenuti da se za primenu tehnike pri izmenjenim uslovima od navedenih u toku izvođenih eksperimenata (gradijent napona, dimenzije EK ćelije, zagađenje drugim metalom, te neophodno duže ili kraće trajanje procesa) proces mora optimizovati za date uslove.

- U cilju poboljšanja desorpcije jona Ni sa čestica kaolina primenjena tehnika pomeranja anode ka katodi rezultovala je ukupnom efikasnošću od 51% odnosno ne uračunavajući sadržaj Ni u katodnom delu kaolina ukupna efikasnost iznosila je 82%. Visoka efikasnost uklanjanja pripisuje se dodatnom sniženju pH vrednosti kaolina usled odvijanja elektrolize vode na površini anode. Ovaj proces je ograničen sadržajem vode u medijumu. To znači da se značajno veća desorpcija jona primenom ove tehnike na sistemima sa povišenim ANC može očekivati, najverovatnije, samo ukoliko je dostupna količina vode za elektrolizu veća od one primenjene u izvođenim eksperimentima. Dodatno, primenom ove tehnike manja je potrošnja energije (primena manjeg napona prilikom pomeranja anode) što je poželjno sa ekonomskog aspekta, pa i u slučaju da je efikasnost uklanjanja ista njena primena je opravdana.
- Efikasnosti tretmana sa primenom čeličnih mrežica odnosno perforiranih pločica kao bipolarnih elektroda bile su 18,5% i 45%, redom, ukoliko se ne računaju katodni regioni kaolina uz bipolarnu elektrodu. Poređenjem pH vrednosti kaolina i efikasnosti uklanjanja Ni sa pojedinačnih rastojanja od anode utvrđeno je da je primena čeličnih mrežica doprinela značajnijem sniženju pH vrednosti, a time (i rastvaranjem anode i prisustvom jona gvožđa) i uklanjanju Ni iz anodnog regiona kaolina. Međutim, usled prodora OH^- jona u katodni deo kaolina došlo je do taloženja i akumulacije Ni u ovom regionu. Primena povećane dužine katodnog prostora uz čelične pločice kao bipolarnu elektrodu sprečila je prodor OH^- jona u katodni deo kaolina što je uslovalo povećanje efikasnosti procesa. Primena čeličnih mrežica se pokazala efikasnom, osim u katodnom delu što bi se moglo prevazići primenom povećane dužine katodnog prostora kao što je dokazano, ali njihova

primena nije poželjna sa aspekta praktičnosti s obzirom da brzo korodiraju.

- Primenom bipolarnih elektroda uz povećan katodni prostor kao unapređene EK tehnike prečišćavanja sedimenta sa visokim ANC postignute su efikasnosti od 44% za uklanjanje Ni odnosno 36%, 42% i 43% za uklanjanje Ni, Cd i Pb u smeši, redom. Ove efikasnosti su približno dvostruko veće u odnosu na efikasnosti konvencionalnih tretmana. Ograničena efikasnost uklanjanja Ni odnosno smeše Ni, Cd i Pb u vezi je sa reorganizacijom jona između frakcija sedimenta za šta je u najvećoj meri odgovorno pomeranje redoks potencijala sredine ka negativnijim vrednostima, te formiranjem teško rastvornih, stabilnih sulfida metala. Poređenjem efikasnosti uklanjanja Ni kao pojedinačnog zagađenja i Ni iz sedimenta zagađenog Ni, Cd i Pb u smeši utvrđeno je smanjenje efikasnosti uklanjanja, ali ne u očekivanoj meri. To može biti posledica kako odnosa koncentracija, tipa metala (jonska mobilnost, afinitet za sorpciju) tako i karakteristika medijuma (sadržaj prirodno prisutnih jona, redoks potencijal sredine). Poređenjem efikasnosti tretmana sa Holandskim standardom utvrđeno je da prema sadržaju Ni nakon tretmana sediment pripada Klasi 1/2 odnosno siguran je za akvatičnu sredinu. Prema sadržaju Ni i Pb nakon tretmana sedimenta zagađenog Ni, Cd i Pb u smeši sediment, takođe, pripada Klasi 1/2, ali je sadržaj Cd iznad interventnih vrednosti. Poređenjem sa ostalim kriterijumima procene rizika koji su korišćeni u toku rada dobijene su različite informacije koje se u manjoj ili većoj meri potvrđuju što ukazuje na neophodnost postojanja jedinstvenih i sveobuhvatnih kriterijuma procene rizika. Navedeno potvrđuje da je primena bipolarnih elektroda uz povećan katodni prostor efikasna tehnika prečišćavanja sedimenta koji je zagađen Ni i Pb pri koncentracijama koje su navedene u radu.
- Primenom pomeranja anode ka katodi uz povećan katodni prostor kao unapređene EK tehnike prečišćavanja sedimenta sa niskim ANC postignute su efikasnosti od 25% za uklanjanje Ni odnosno 17%, 24% i 62% za uklanjanje Ni, Cd i Pb u smeši, redom. Ove efikasnosti su približne za Ni odnosno dvostruko i trostruko veće za Cd i Pb, redom, u odnosu na efikasnosti konvencionalnih tretmana. Može se utvrditi da je efikasnost unapređenog procesa značajno povećana, ali poređenjem

krajnih koncentracija metala u sedimentu nakon tretmana sa kriterijumima procene rizika, utvđeno je da jedino prema sadržaju Pb sediment se može smatrati sigurnim po akvatičnu sredinu dok prema sadržaju ostalih metala spada u visoko rizičnu klasu (>50%).

Može se zaključiti da se remedijacija sedimenta koji pokazuje visok rizik po akvatičnu okolinu na osnovu sadržaja Ni, Cd i Pb, a odlikuje se i visokim puferskim kapacitetom, može uspešno izvoditi primenom bipolarnih elektroda i povećane dužine katodnog prostora s obzirom da prema sadržaju metala koji preostaje nakon tretmana (osim Cd) sediment pripada Klasi 1/2 na osnovu Holandskog standarda odnosno siguran je za akvatičnu sredinu. Primena pomeranja anode ka katodi uz povećan katodni prostor kao unapređene EK tehnike prečišćavanja sedimenta sa niskim puferskim kapacitetom, koji prema sadržaju Ni, Cd i Pb spada u visoko rizičnu klasu, uspešna je za uklanjanje Pb do koncentracija pri kojima se sediment može smatrati sigurnim po akvatičnu sredinu. Dakle, primena unapređenih EK tehnika koje izuzimaju dodatak hemikalija u sistem, te su jednostavne i ekonomski isplative, dovoljno je efikasna za remedijaciju sedimenata različitih karakteristika u zavisnosti od prisutnog zagađenja.

7. SUMMARY

In order to investigate the efficiencies of different EK techniques for metals removal, these were conducted on Ni contaminated kaolin: conventional treatment, electrodialytic, treatment with electrode polarity exchange, moving anode technique, using bipolar electrodes and increased cathodic compartment length. Experiments were also performing on two different types of sediment (with high and low ANC) by using the bipolar electrodes and moving anode technique both additionally with increased cathodic compartment length. Experiment lasted 7 days (with exceptions) since it was the maximum time while the current had measurable values.

The results emphasize:

- Total efficiency of 29% was achieved after conventional EK remediation of Ni contaminated kaolin but the efficiency was 72% when the content of Ni in cathodic region of kaolin was not included in calculation. This indicates that conventional EK process of kaolin-type mediums can be efficient if the Ni accumulation in cathodic region is considered as contaminant concentration and decrease of the contaminated medium volume.
- There was a membrane clogging due to hydroxide formation within pores while using the Ralex CEM-PAD membrane. This was a drawback of the specific membrane since there was no clogging by using the CMI-7000 membrane.
- The efficiency of Ni removal was 45% when electrode polarity exchange lasted 48h, before and after which the interval on the original polarity lasted 4 days. Optimized duration of the interval with electrode polarity exchange resulted not just in catholyte pH decrease and dissolving hydroxide but also in H⁺ ion penetration into the cathodic region of kaolin. During the 4 days interval on the original electrode polarity the acid front formation was achieved which improved the metal ion desorption from kaolin particles and Ni ions had enough time to migrate from kaolin. This technique is simple and efficient for treatment of kaolin-type mediums (low ANC). It is

important to optimize the process if the conditions are different than those mentioned in this work (different voltage gradient, EK cell dimension, different metal contamination, longer or shorter time needed for ion migration).

- The moving anode technique resulted in 51% efficiency or 82% if the content of Ni in cathodic region of kaolin was not included in calculation. High removal efficiency resulted from additional H^+ ion production since water electrolysis occurs at anode. The process is limited by water content. This means that significant ion desorption using this technique at mediums with high ANC can be expected if the medium contains much water than it was used in this study. In addition, the energy consumption decreased during treatment since lower voltage is applied during anode moving.
- The efficiencies of treatments using stainless steel meshes and perforated plates as bipolar electrodes were 18.5% and 45%, respectively if the content of Ni in cathodic region of kaolin near bipolar electrodes were not calculated. It was concluded that using the stainless steel meshes contributed to the significant pH decrease and so (and iron ion presence) Ni removal from anodic region of kaolin. But accumulation of Ni occurred in the cathodic region of kaolin due to the OH^- ion penetration. By using the increased cathodic compartment length resulted in OH^- ion penetration in cathodic region of kaolin was avoided. Using the stainless steel meshes resulted in much higher efficiency except in the cathodic region (which can be enabled by using the increased cathodic compartment length) but they corrode much faster than plates what is great drawback if *full scale* implementation is needed.
- Using bipolar electrodes and increased cathodic compartment length as enhanced EK technique for remediation of sediment with high ANC resulted in 44% of Ni removal and 36%, 42% and 43% for removal of Ni, Cd and Pb, respectively. This technique nearly doubled efficiency after conventional treatment and there is slight influence of Cd and Pb on Ni removal. The influence of other metals present can be affected by metal concentration ratio, type of metal (ionic mobility, sorption affinity) and the medium characteristics (naturally occurred metals, redox potential). The limited removal for Ni as well as for Ni, Cd and Pb is due to rearrangement of metals

among sediment fraction with the most influence of insoluble sulfide formation due to moving ORP to more negative values during treatment. Risk assessment based on different criteria determine that Ni contaminated sediment is safe for the environment after EK treatment. According to Dutch standards it is classified as Class 1/2. Ni, Cd and Pb contaminated sediment is safe for the environment according to Ni and Pb content after EK treatment according to Dutch standards but comparing the risk assessment arise from different criteria in some cases it do not provide the same information. This indicates that it is of great importance to develop unique risk assessment criteria. According to the results using bipolar electrodes and increased cathodic compartment is efficient EK remediation technique of Ni and Pb contaminated sediment at the concentrations used for these investigations.

- Using the moving anode technique and increased cathodic compartment length as enhanced EK technique for remediation of sediment with low ANC resulted in 25% of Ni removal and 17%, 24% i 62% for removal of Ni, Cd i Pb, respectively. It can be concluded that efficiencies after enhanced technique compare to conventional treatments are significantly increased but the final metal concentrations (except Pb) in sediment after treatment according to risk assessment criteria are highly hazardous for the environment (>50%).

It can be concluded that using bipolar electrode and increased cathodic compartment length was highly efficient for remediation of sediment which has high buffer capacity and pose high risk to the aquatic environment according to Ni, Cd i Pb content since due to remained content of metals in sediment after treatment it can be classified as Class 1/2 according to Dutch standards. Using the moving anode technique and increased cathodic compartment length as enhanced EK technique for remediation of highly risk sediment with low buffer capacity is efficient for Pb removal (according to content of Pb sediment is safe for the environment). So, using mentioned enhanced EK techniques is highly efficient, and since no chemicals are used they are simple and cost-effective for different types of sediment depending of present contaminant.

8. LITERATURA

1. Acar, Y. B., Alshawabkeh, A. N., *Environ. Sci Technol.* 27 (1993) 2638-2647.
2. Acar, Y.B., Alshawabkeh, A.N., *J Geotech. Eng.-ASCE* 122 (1996) 186-196.
3. Acar, Y.B., Alshawabkeh, A.N., *J Geotech. Eng.-ASCE* 122 (1996a) 173-185.
4. Aksentijević, S., Đuričić, R.M., Milutinović, S. (2006) Unapređenje sistema životne sredine zagađene fosilnim gorivima, *I. Nacionalna konferencija o kvalitetu života 10. - 12. maj*, Kragujevac, str. B-49 - B-51
5. Al-Hamdan, A. Z., Reddy K. R., *Chemosphere* 71 (2008) 860-871.
6. Alloway, B. J. (Ed.) (1995). *Heavy Metals in Soils*. Balckie Academic and Professional, Glasgow
7. Alshawabkeh, A.N., Yeung, A.T., Bricka, M.R., *J. Environ. Eng.* 125 (1999) 27-35.
8. Alshawabkeh, N.A., Basics and applications of electrokinetic remediation, (2001), dostupno na <http://www1.coe.neu.edu/~aalsha/shortcourse.pdf>
9. Alshawabkeh, N.A., Gale, R.J., Ozcu-Acar, E., Bricka, M.R., *Journal of Soil Contamination* 8, (1999) 617-635.
10. Altin, A., Degirmenci, M., *Sci. Total Environ.* 337 (2005) 1-10.
11. Amina, L. R. S., Mandal, R., Nouri, M. H., Murimboh, J., Chakrabart, C. L., Back, M. H., Gregoire, D. C., Schroeder, W. H., *Anal. Chim. Acta* 402, (1999) 211-221.
12. Arain, M.B., Kazi, T.G., Jamali, M.K., Jalbani, N., Afridi, H.I., Baig, J.A., *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 998–1006.
13. Ashworth, D.J., Alloway, B.J., *Commun. Soil Sci. Plan.* 39 (2008) 538–550.
14. Baek, K., Kim, D., Park, S., Ryua, B., Bajargal, T., Yang, J., *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 457-462.
15. Basta, N. T., Tabatabai, M. A. (1992) *Soil Science* 153, 331-337.
16. Bear, F. E. (1964). *Chemistry of the Soil*, 2nd ed. Van Nostrand Reinhold Company, New York
17. Benjamin, M. M., Hayes, K. J., Leckie, J. O., *J. Water Pollut. Control Fed.* 54, (1982) 1472-1481.

18. Bowen, H. J. M. (1969). *Trace Elements and Biochemistry*. Academic Press London and New York
19. Chapman, P. M., *Environ. Manage.* 21 (1997) 197-201.
20. Chen, X. J., Yuan, T., Zheng, S. S., Ju, B. X., Wang, W. H., *J. Environ. Sci. Health Part A-Environ. Sci. Eng.* 41 (2006) 2517-2530.
21. Chen, X. J., Yuan, T., Zheng, S. S., Ju, B. X., Wang, W. H., *J. Environ. Sci. Health Part A* 41 (2006) 2517-2530.
22. Christophi C.A., Axw L., *J. Environ. Eng.* 126 (2000) 66-74.
23. Clarke, R.L., Lageman, R., Smedley, S.I., (1997) Some practical applications of integrated electrochemical techniques used on remediation, recycling and resource recovery. 1. Electrokinetic tretment of soils and sediments. Fourth Electrchemical Processing Convergence: Electrochemical Processing-Versatile Solution, 14-18. April, Barcelona, Spain
24. Dalmacija, B. Tamaš, Z., Klašnja, M., Karlović, E., Ivančev-Tumbas, I., Kovačević, S., Zejak, J., Jakovljević, B. (1998a) *Katastar preduzeća koja ispuštaju otpadne vode u gradsku knalizaciju i program prečišćavanja njihovih otpadnih voda*, Prirodno-matematički fakultet - Institut za hemiju, Novi Sad
25. Dalmacija, B., Bečelić M., Krčmar D., Pešić V., Rončević S., Agbaba J., Tričković J., Maletić S., Tubić A., Molnar J., Dalmacija M., Božović Lj., Ugarčina S., Watson M. (2008b) *Analiza vode i sedimenta vodotoka Krivaja*, PMF, Novi Sad. Naručilac posla: JVP "Vode Vojvodine" **2008**. Broj projekta: 0401-1383/1.
26. Dalmacija, B., Bečelić, M., Krčmar, D., Pešić, V. (2008) *Izvori zagađivanja voda, U: Zagađujuće materije u vodenom ekosistemu i remedijacioni procesi*, (Urednici: Dalmacija, B., Agbaba, J.), 66-139.
27. Dalmacija, B., Bečelić, M., Krčmar, D., Pešić, V., Maletić, S., Agbaba, J., Rončević, S., Watson, M., Ugarčina, S., Tričković, J., Tubić, A., Jovanović, D. (2007a) *Analiza količine i osobina otpadnih voda na izlivima kanalizacije i kod značajnih privrednih i javnih korisnika CPPOV*, Prirodno-matematički fakultet - Institut za hemiju, Novi Sad.
28. Dalmacija, B., Ivančev-Tumbas, I., Bečelić, M., Klašnja, M., Agbaba, J., Rončević, S., Pešić, V., Šišarica, Z., Goborov, T., Golušin, B. (2002a) *Analiza količina i osobina otpadnih voda sa*

katstrom industrijskih zagađivača, Prirodno-matematički fakultet
- Institut za hemiju, Novi Sad

29. Dalmacija, B., Ivančev-Tumbas, I., Tamaš, Z., Karlović, E., Klašnja, M., Lazić, N., Zejak, J., Bečelić, M., Đurendić, M., Radovniković, A., Murgul, Lj, Rajačić, M. (1999) Monitoring kvaliteta otpadnih voda grada Novog Sada kao predhodna faza projektovanja postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda, *Zbornik radova "Zaštita voda '99"*, 12-15. oktobar, Soko Banja, str. 379-384.
30. Dalmacija, B., Ivančev-Tumbas, I., Tamaš, Z., Karlović, E., Klašnja, M., Lazić, N., Zejak, J., Bečelić, M., Borišev, V., Đurendić, M., Radovniković, A., Murgul, Lj., Rajačić, M. (1999a) Otpadne vode grada Novog Sada, *Zbornik radova "Zaštita životne sredine gradova i prigradskih naselja"*, Knjiga I, 22-25. septembar 1999., Novi Sad, str. 183-188.
31. Dalmacija, B., Ivančev-Tumbas, I., Tričković, J., Rončević, S., Krčmar, D., Đukić, M., Jović, B., Bečelić, M., Agbaba, J., Klašnja, M., Jevtić, O., Jovanović, D., Pešić, V. (2002) Referentni monitoring hemijskog kvaliteta površinskih voda i sedimenta Vojvodine kao podloga za projektovanje monitoringa za 2003 godinu. U saradnji sa Pokrajinskim Sekretarijatom za zaštitu i unapređenje životne sredine. Trajanje: 2002 god. Broj projekta: 04-01-141/1.
32. Dalmacija, B., Ivančev-Tumbas, I., Tričković, J., Rončević, S., Krčmar, D., Đukić, M., Jović, B., Bečelić, M., Agbaba, J., Klašnja, M., Jevtić, O., Jovanović, D., Pešić, V., Aleksić, A., Kuzmanović, S. (2003) Referentni monitoring hemijskog kvaliteta površinskih voda Vojvodine i interventni monitoring zaštićenih zona za 2003 godinu. U saradnji sa Pokrajinskim Sekretarijatom za zaštitu životne sredine i održivi razvoj. Trajanje: 2003 god. Broj projekta: 04-01-10/1.
33. Dalmacija, B., Ivančev-Tumbas, I., Tričković, J., Rončević, S., Krčmar, D., Đukić, M., Jović, B., Bečelić, M., Agbaba, J., Klašnja, M., Jevtić, O., Jovanović, D., Pešić, V., Aleksić, A., Kuzmanović, S. (2004) Referentni monitoring hemijskog kvaliteta površinskih voda Vojvodine za 2004 godinu. U saradnji sa Pokrajinskim Sekretarijatom za zaštitu životne sredine i održivi razvoj. Trajanje: 2004 god. Broj projekta: 04-01-103/1.
34. Dalmacija, B., Ivančev-Tumbas, I., Tričković, J., Rončević, S., Krčmar, D., Prica, M., Jović, B., Bečelić, M., Agbaba, J.,

- Klašnja, M., Kalabić, O., Jovanović, D., Pešić, V., Aleksić, A., Kuzmanović, S. (2005) Referentni monitoring hemijskog kvaliteta površinskih voda Vojvodine za 2005 godinu. U saradnji sa Pokrajinskim Sekretarijatom za zaštitu životne sredine i održivi razvoj.
35. Dalmacija, B., Tamaš, Z., Karlović, E., Klašnja, M., Ivančev-Tumbas, I., Lazić, N., Jovanović, Z., Gaković, M., Rajačić, M. (1998) Program prečišćavanja otpadnih voda grada Novog Sada, *Zbornik radova "Zaštita voda '98"*, 9-12. juni, Kotor, str. 107-114.
36. Dalmacija, B., Tričković J., Bečelić M., Krčmar D., Pešić V., Maletić S., Tubić A., Ugarčina S., Watson M., Rončević S., Agbaba J., Molnar J., Dalmacija M., Božović Lj., Ivančev-Tumbas I. (2008a) Analiza fizičko-hemijskih parametara sedimenta i fizičko-hemijskih parametara vode AK "Stara Moravica" kod Krivaje, PMF, Novi Sad. Naručilac posla: Pokrajinski sekretarijat za zaštitu životne sredine i održivi razvoj Trajanje projekta: **2008**. Broj projekta: 0401-982/1.
37. Dalmacija, B., Tričković, J., Bečelić, M., Krčmar, D., Pešić, V., Maletić, S., Agbaba, J., Rončević, S., Ivančev-Tumbas, I., Prica, M., Tubić, A. (2007) Hemijski kvalitet vode i sedimenta Velikog Bačkog kanala PMF, Novi Sad. Naručilac posla: JVP "Vode Vojvodine" Trajanje projekta: 2007 Broj projekta: 0401-1277/1.
38. Dalmacija, B., Tričković, J., Rončević, S., Krčmar, D., Bečelić, M., Agbaba, J., Pešić, V., Aleksić, A., Kuzmanović, S. (2006) Monitoring kvaliteta vode i sedimenta kanala "Nadela" Trajanje projekta: 2006., U saradnji sa JVP "Vode Vojvodine".
39. Davies, B. E. (1980) Trace element pollution. U: *Applied Soil Trace Elements* (Ed. Davies, B. E.), John Wiley and Sons, Chichester, 287-351.
40. Dennis, I. A., Macklin, M. G., Coulthard, T. J., Brewer, P. A. (2003) *Hydrol. Processes* 17, 1641-1657.
41. Dennis, I. D. (2005). The impact of historical metal mining on the river Swale catchment, North Yorkshire, U.K. Unpublished Phd Thesis, Institute of Geography and Earth Sciences, University of Wales, Aberystwyth, dostupno na <http://www.coulthard.org.uk/downloads/iandennisthesis.htm> (pristup Novembar 2009)
42. Doig, L.E., Liber, K., *Chemosphere* 62 (2006) 968–979.

43. Eykholt, G. R., Daniel, D. E., *J. Geotech. Eng.* 120 (1994) 797-815.
44. Fernandez, A., Hlavackova, P., Pomesa, V., Sardin, M. *Chem. Eng. J* 145 (2009) 355–361.
45. Förstner, U. *Hydrobiologia* 149 (1987) 221-246.
46. Gardner, K., *Electrochemical Remediation and Stabilization of Contaminated Sediments*, (2005), dostupno na http://ciceet.unh.edu/news/releases/reportRelease/pdf/gardner_final_report.pdf (pristup Novembar, 2009)
47. Gavrilesco, M., Pavel, L.V., Cretescu, I., *J. Hazad. Mater.* 163 (2009) 475–510.
48. Genc, A., Chase, G., Foos, A., *Water Air Soil Pollut.* 197 (2008) 131-141.
49. Gent, D.B., Bricka, R.M., Alshawabkeh, A.N, Larson, S.L., Fabian, G, Granade, S. *J. Hazard. Mater* 110 (2004) 53-62.
50. Hansen, H.K., Rojo, A., Ottosen L.M., *Electrochim. Acta* 52, (2007) 3355–3359.
51. Hesterberg, D. (2002) Metal-Clay Interactions, U: *Encyclopedia of Soil Science* (Ed. Lal, R.), Second Edition; Taylor and Francis, London, dostupno na <http://www.informaworld.com/smpp/content~db=all~content=a740186725> (pristup Novembar 2009)
52. Hlavay, J., Prohaska, T., Weisz, M., Wenzel, W. W., Stigeder, J. G., *Pure Appl. Chem.* 76 (2004) 415-442.
53. Hodson, M. E. *Environ. Pollut.* 129 (2004) 341-343.
54. Hopkinson, L., Cundz, A., Faulkner, D., Hansen A., Pollock, R. (2009) Electrokinetic stabilization of chromium (VI)-contaminated soils, U: *Electrochemical remediation technologies for polluted soils, sediments and groundwater*, (Eds. Reddy, K.R., Cameselle, C.), Wiley: New Jersey, 179-197.
55. Horowitz, A. J. (1991) A Primer on Sediment-Trace Element Chemistry. (Second ed.) Lewis Publishers, Chelsea, Michigan. 136pp.
56. <http://manbir-online.com/diseases/lead.htm> (pristup Novembar, 2009)
57. <http://pollution.unibuc.ro/?substance=22> (pristup Novembar, 2009)
58. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc108.htm> (pristup Novembar, 2009)

59. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc134.htm> (pristup Novembar, 2009)
60. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc134.htm> (pristup Novembar, 2009)
61. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc165.htm> (pristup Novembar, 2009)
62. Ianni, C., Magi, E., Rivaro, P., Ruggieri, N. *Toxicol. Environ. Chem.* 78 (2000), 73–92.
63. Impellitteri, C. A., Lu, Y., Saxe, J.K., Allen, H. E., Peijnenburg, W.J.G.M., *Environ. Int.* 28 (2002) 401– 410.
64. Ingersoll, C.G., P.S. Haverland, E.L. Brunson, T.J. Canfield, F.J. Dwyer, C.E. Henke, N.E. Kemble. *J. Great Lakes Res.* 22 (1996) 602-606.
65. Jain, C. K., *Wat. Res.* 38 (2004) 569-578.
66. Jarvis, P. J. (1983) Heavy metal pollution: an annotated bibliography 1976-1980. Geobooks, Norwich. 420pp.
67. Jensen, P.E., Ottosen, L.M., Villumsen, A., Electrodeialytic removal of toxic elements from sediments of eutrophic fresh waters. *6th Symposium on Electrokinetic Remediation* (Ed. Cameselle, C.) Jun 12-15, 2007, Vigo, Spain; University of Vigo, 25-26.
68. John, A., Leventhal S., J., *Bioavailability of metals*, (1995) dostupno na <http://pubs.usgs.gov/of/1995/ofr-95-0831/CHAI1.pdf> (pristup Novembar, 2009)
69. Kim, D-H., Ryu, B-G., Park, S-W., Chang-II Seo, C-I. Baek, K., *J. Hazard. Mater.* 165 (2009) 501–505.
70. Kim, K.; Lee, K.; Kim, S. (2009) Electrokinetic remediation of mixed metal contaminants. U: *Electrochemical remediation technologies for polluted soils, sediments and groundwater*, (Eds. Reddy, K.R., Cameselle, C.), Wiley: New Jersey, 287-315.
71. Kim, K-W.; Lee, K-Y.; Kim, S-O. (2009) Electrokinetic remediation of mixed metal contaminants. U: *Electrochemical remediation technologies for polluted soils, sediments and groundwater*, (Eds. Reddy, K.R., Cameselle, C.), Wiley: New Jersey, 287-315.
72. Kim, W., Kim, S., Kim, K., *J. Hazard. Mater.* B118 (2005) 93-102.
73. Kim, S.Y., Tanaka, N., Matsuto, T., Tojo, Y. *Waste Manage. Res.* 23 (2005) 220-229.

74. Kornilovich, B., Mishchuk N., Abbruzzese K., Pchinko, G., Klishchenko R., *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 265 (2005) 114–123.
75. Kristensen, I. V., The effect of soil temperature on electrodyalitic remediation. *Proceedings of the 2nd Symposium: Heavy metals in the Environment and Electromigration Applied to Soil Remediation*, (1999) 91-98.
76. Kwon, Y.T., Lee, C.W., *Analytical science* 17 (2001) i1015-i1017.
77. Lee, H., Yang, J., *J. Hazard. Mater. B77* (2000) 227-240.
78. Li, Z., Yu, J., Neretnieks, I., *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 394-397.
79. Lynch, R. (2009) Electrokinetic barriers for preventing groundwater pollution, U: *Electrochemical remediation technologies for polluted soils, sediments and groundwater*, (Eds. Reddy, K.R., Cameselle, C.), Wiley: New Jersey, 335-356.
80. Maini, G., Sharaman, A.K, Knowles, C.J., Sunderland, G., Jackman, S.A. *J. Chem. Technol. Biot.* 75 (2000) 657-664.
81. Marković, A.D., Đarmati, A.Š., Gržetić, A.I., Veselinović, S.D. (1996) Fizičko-hemijske osnovi zaštite životne sredine, U: Knjiga II, *Izvori zagađenja posledice i zaštita*, Univerzitet u Beogradu, Beograd.
82. Matasumoto, N., Uemoto, H., Saiki, H., *Water Res.* 41 (2007) 2541-2550.
83. Middelkoop, H. *Neth. J. Geosci.* 79, (2000) 411-428.
84. Ministry of Housing. Spatial Planning and Environment Directorate-General for Environmental Protection. Circular on target values and intervention values for soil remediation. Netherlands Government Gazette; 2000. p. 39.(in Dutch).
85. Mortvedt, J.J., *Nutr. Cycling Agroecosyst.* 43 (1995) 55-61.
86. Mueller, J.A., Anderson, A.R., Jeris, J.S. (1976) Contaminants entering the New York Bight: Sources, mass loads, significance. *Am. Soc. Limnol. Oceanogr. Spec. Symp.* 2, 162.
87. Mulligan, C. N., Yong, R. N., Bernard F. Gibbs, B. F., *J. Hazard. Mater.* 85 (2001) 145-163.
88. Nieboer, E., Richardson, D. H. S., *Environ. Pollut. I*, (1980) 3-26.
89. Nriagu, J. O., *Nature* 338 (1989) 47-49.
90. Nystrom, G.M., Ottosen, L.M., Villumsen, A. *J. Phyto-Paris* 107 (2003) 975-978.

91. Oonnittan A., Sillanpaa, M., Cameselle C., Reddy K.R. (2009) Field applications of the electrokinetic remediation of soils contaminated with heavy metals, U: *Electrochemical remediation technologies for polluted soils, sediments and groundwater*, (Eds. Reddy, K.R., Cameselle, C.), Wiley: New Jersey, 609-625.
92. Ottosen, L. M., Christensen, I. V., Pedersen, A. J., Villumsen, A. (2005) Electrokinetic remediation of heavy metal polluted soil, U: *Environmental Chemistry, Green Chemistry and Pollutants in Ecosystems* (Eds. Lichtfouse, E., Schwartzbauer, J., Robert, D.), , 223-233, dostupno na <http://www.springerlink.com/content/r7054g6301823735/fulltext.pdf> (pristup Novembar, 2009)
93. Ottosen, L. M., *Electrokinetic Remediation. Application to Soils Polluted from Wood Preservation*. Doktorska disertacija, Department of Geology and Geotechnical Engineering, Technical University of Denmark (1995)
94. Ottosen, L. M., Hansen, H. K., Laursen, S. Villumsen, A., *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 1711-1715.
95. Ottosen, L. M., Jensen, P. E., Electro-remediation of heavy-metal contaminated soil, U: *Soil and sediment remediation: mechanisms, technologies and applications* (Eds. Lens, P., Grotenhuis, T.), (2005) 265-288.
96. Ottosen, L.M., Pedersen, A.J.,Ribeiro, A.B., Hansen, H.K., *Eng. Geo.* 52 (2005) 317-329.
97. Page, M. M., Page, C. L., *J. Environ. Eng.* 128 (2002) 208-219.
98. Pamukcu, S., Weeks, A., Wittle, J. K., *J. Hazard. Mater.* 55 (1997) 305-318.
99. Passow, H., Rothstein, A., Clarkson, T. W., *Pharmacology Review* 13 (1961) 185-225.
100. Pazos, M., Sanroman, M. A., Cameselle, C., *Chemosphere* 62 (2006) 817-822.
101. Pedersen, A.J., Ottosen, L.M., Villumsen, A. *J. Hazad. Mater. B122* (2005) 103-109.
102. Peng, J., Song, Y., Yuan, P., Cui, X., Qiupeng, G., *J. Hazard. Mater.* 61 (2009) 633-640.
103. Perin, G., Craboledda, L., Lucchese, M., Cirillo, R., Dotta, L., Zanette, M.L., Orio, A.A. (1985) Heavy metal spetiation in the sediments of Nothern Adriatic Sea-a new approach for environmental toxicity determination. U: Heavy metal in the environment (Lekkas, T.D., Ed) vol.2, 454-456.

104. Puppala, S. K., Alshawabkeh, A., Acar, Y. B., Gale, R. J., Bricka, M., *J. Hazard. Mater.* 55 (1997) 203-220.
105. Quevauviller, P., Lachica, M., Barahona, E., Rauret, G., Ure, A. Gomez, A., Muntau, H., *Sci. Total. Environ.* 178 (1996) 127-132.
106. Radetić, M., Rajaković, Lj., Jovančić, P., Jocić, D. (2004) Prečišćavanje otpadnih voda iz bojačnica tekstilne industrije. *Zbornik radova međunarodne konferencije "Otpadne vode, komunalni čvrst otpad i opasan otpad"*, 20-23 april, Zlatibor, str. 73-77.
107. Rajic, Lj., Dalmacija, B., Trickovic, J., Dalmacija, M., Krcmar, D., *J. Environ. Sci. Health Part A-Environ. Sci. Eng.*, (2010) 45, 1134 – 1143. DOI: 10.1080/10934529.2010.486347
108. Ramirez, M., Massolo, S., Frache, R., Correa, J.A., *Mar. Pollut. Bull.* 50 (2005) 62–72.
109. Reddy K.R., Chinthamreddy S., *J. Environ. Eng.* 130 (2004) 442-455.
110. Reddy K.R., Chinthamreddy S., *Waste Manage.* 19 (1999) 269-282.
111. Reddy, K. R., Ala, P. R., *Journal of ASTM International* 3 (2006), 1-14.
112. Reddy, K. R., Saichek, R. E., Maturi, K., Ala, P., *Indian Geotechnical Journal* 32 (2002) 258-288.
113. Reddy, K.R., Chinthamreddy, S., Al-Hamdan, A., 2001, Synergistic effects of multiple metal contaminants on electrokinetic remediation of soils, dostupno na <http://www3.interscience.wiley.com/journal/85007535/abstract?CRETRY=1&SRETRY=0> (pristup Novembar, 2009)
114. Reis, E., Lodolo, A., Miertus, S., *Survey of sediment remediation technologies*, (2007), dostupno na www.ics.trieste.it/media/117892/df5310.pdf (pristup Novembar, 2009)
115. Rojo, A., Cubillos, L., *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 1177–1183.
116. Rončević. S., (2008) Remedijacioni procesi, U: *Zagađujuće materije u vodenom ekosistemu i remedijacioni procesi*, (Urednici: Dalmacija, B., Agbaba, J.), 333-385.
117. Rutigliano, L., Fino, D., Saracco, G., Specchia, V., Spinelli, P., *J Appl. Electrochem.* 38 (2008) 1035–1041.

118. Savić, R., Belić, S., Belić, A. (2002) Poljoprivreda kao rasuti zagađivač voda, *Zbornik radova "Zaštita voda 2002"*, 11-14. juni, Vrnjačka Banja, str.15-20.
119. Schwertman U., Taylor R.M. Minerals in Soil Environments, 2nd ed. SSSA Book Series No. 1. Madison, WI: Soil Science Society of America.
120. Shrestha, R., Fischer, R., Rahner, D. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 222 (2003) 261/271.
121. Srivastava, R. K., Tiwari, R. P., Ramudu, P., *Iran J. Environ. Health Sci. Eng.* 4 (2007) 207-214.
122. Standard Electrode Potentials in Aqueous Solution at 25°C, dostupno na <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/HBASE/tables/electpot.html#c1> (pristup, Novembar 2009)
123. Suzuki, M., Shoji, T., Yoshimura, N., *Electr. Eng. Jpn.* 158 (2007) 337–342.
124. Tampouris, S., Papassiopi, N. Paspaliaris, I., *J. Hazard. Mater. B* 84 (2001) 297–319.
125. Tan, K.H. (2005) *Soil sampling, preparation, and analysis*, (Ed. Tan, K.H.), Taylor and Francis, 218-232.
126. Tandy, S., Bossart, K., Mueller, R., Ritschel, J., Hauser, L., Schulin, R., Nowack, B., *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 937-944.
127. Tessier, A., Campbell, P. G. C., Bisson, M., *Anal. Chem.* 51 (1979) 844-851.
128. Thopson, J. C., Hatfield, B. E., Reed, B. E., *Proceedings of 26th Mid-Atlantic Industrial Waste Conference*, Newark, DE (1994) 436.
129. Tričković, J., Sediment, U: *Upravljanje kvalitetom vode sa aspekta Okvirne Direktive EU o vodama*, (Urednici: Dalmacija, B., Ivančev-Tumbas, I.), (2003), 145-172.
130. Turer, D., Genc, A., *J. Hazard. Mater. B*119 (2005) 167–174.
131. Turki, A. J., *Mar. Sci.* 18 (2007) 191-210.
132. United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA) Method 7000B, Flame atomic absorption spectrophotometry, available on line at <http://www.epa.gov/waste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/7000b.pdf> (pristup Novembar, 2009)
133. United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA) 1993. Clean Water Act, sec. 503, vol. 58, no. 32

134. United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA) 2004. The Incidence and Severity of Sediment Contamination in Surface Waters of the United States
135. United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA) Method 3051A, Microwave assisted acid digestion of sediment, sludges, soils and oils, dostupno na <http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf> (pristup Novembar, 2009)
136. United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA), *Contaminated Sediment Remediation Guidance for Hazardous Waste Sites*, 2005.
137. United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA), *Recent developments for in situ treatment of metal contaminated soil*, 1997a.
138. United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA), *Resource guide for electrokinetics laboratory and field processes applicable o radioactive and hazardous mixed wastes in soil and groundwater from 1992 to 1997*, 1997.
139. United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA), *Surface-sediment sampling technologies*, 2003.
140. Veselinović, D., Gržetić, I., Đarmati, Š. i Marković, D. (1995). *Stanja i procesi u životnoj sredini*, I knjiga. Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, Beograd.
141. Viadero, R. C., Reed, B. E., Berg, M., Ramsey, J., *Separ. Sci. Technol.* 33 (2000) 1833-1859.
142. Virkutyte, J., Sillanpaa, M. *J. Hazard. Mater.* 143 (2007) 673-681.
143. Wada S.I., Umegaki Y., *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 2151-2155.
144. Wang, S.X., Zhang S.Z., Shan, X. Q., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* (2003) 873-880.
145. X. J. Chen, T. Yuan, S. S. Zheng, B. X. Ju, W. H. Wang, *J. Environ. Sci. Health Part A–Environ. Sci. Eng.* 41 (2006) 2517–2530.
146. Yan, G. C. C., Lin, S., *J. Hazard. Mater.* 58 (1998) 285-299.
147. Yang, C. C., Lin, S., *J. Hazard. Mater.* 58 (1998) 285-299.
148. Yeung, A.T. (2009) Geochemical processes affecting electrochemical remediation, U: *Electrochemical remediation technologies for polluted soils, sediments and groundwater*, (Eds. Reddy, K.R., Cameselle, C.), Wiley: New Jersey, 65-97.

149. Yong, R.N., Phadungchewit, Y. *Chemosphere* 65 (1992) 88-96.
150. Zhou, D., Deng, C., Cang, L., *Chemosphere* 56 (2004) 265–273.
151. Zhou, D., Deng, C., Cang, L., Alshawabkeh, A. N., *Chemosphere* 61 (2005) 519–527.
152. Zoumis, T., Schmidt, A., Grigorova, L., Calmano, W., *Sci. Total Environ.* 266 (2001) 195-202.

BIOGRAFIJA



Ljiljana Rajić (rod. Božović) rođena je 14.11.1983. godine u Novom Sadu od oca Miroaljuba i majke Anđe. Osnovnu školu i Gimnaziju “Isidora Sekulić” (prirodno-matematički smer) završila je u Novom Sadu. 2002. godine upisala se na Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu, odsek hemija, smer diplomirani hemičar, gde je diplomirala 2007. godine sa prosečnom ocenom u toku studija 9,36.

Od 2007. godine kao istraživač-pripravnik drži vežbe za studente iz predmeta: Analitička hemija okoline, NMR spektrometrija, Zaštita okoline, Remedijacione tehnologije i Tehnologija zaštite životne sredine. Od maja 2010. ima zvanje istraživača-saradnika za užu naučnu oblast Zaštita životne sredine.

U toku osnovnih studija (2006. godine) pohađala je stručnu praksu u trajanju od dva meseca na Tehničkom fakultetu u Graz-u, Austrija. U toku doktorskih studija stručnu praksu u trajanju od mesec dana (2009. godina) pohađala je na CUTEC Institutu u Clausthal-Zellerfeld-u, Nemačka.

Kandidat je koautor i autor tri poglavlja u knjigama; dva rada objavljena u časopisima od međunarodnog značaja; dva rada objavljenih na skupovima međunarodnog značaja, štampanih u celini; sedam radova saopštenih na skupovima nacionalnog značaja, štampanih u celini i dva rada štampana u izvodu na skupovima međunarodnog značaja.

U Novom Sadu

Ljiljana Rajić

**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: Ljiljana Rajić

AU

Mentor: Prof. dr Božo Dalmacija

MN

Naslov rada: Unapređivanje elektrokinetičke remedijacije sedimenta
zagađenog teškim metalima

NR

Jezik publikacije: Srpski (latinica)

JK

Jezik izvoda: Srpski (latinica)

JI

Zemlja publikovanja: R. Srbija

ZP

Uže geografsko područje: AP Vojvodina

UGP

Godina: 2010

GO

Izdavač: Autorski reprint

IZ

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

Fizički opis rada: 8/158/152/27/51/5

(broj poglavlja/strana/lit.citata/tabela/slika/grafika/priloga)

FO

Naučna oblast: Hemija

NO

Naučna disciplina: Zaštita životne sredine

ND

Predmetna odrednica/Ključne reči: elektrokinetička remedijacija; sediment; teški metali; unapređivanje

UDK

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

ČU

Važna napomena:-

VN

Izvod: Od primenjenih elektrokinetičkih tehnika: konvencionalna, elektrodijalitička (uz primenu CEM), zatim tretman uz izmenu polariteta na elektrodama, primena pomeranja anode ka katodi, bipolarnih elektroda kao i povećane dužine katodnog prostora, na uzorku Ni zagađenog kaolina (model matriks) najveću efikasnost uklanjanja Ni pokazale su primena pomeranja anode ka katodi (51% odnosno 82% bez uračunavanja katodnog regiona kaolina) i primena bipolarnih elektroda uz povećani katodni prostor (45%).

Primenom bipolarnih elektroda uz povećan katodni prostor kao unapređene EK tehnike prečišćavanja sedimenta sa visokim ANC postignute su efikasnosti od 44% za uklanjanje Ni odnosno 36%, 42% i 43% za uklanjanje Ni, Cd i Pb u smeši, redom. Ove efikasnosti su približno dvostruko veće u odnosu na efikasnosti konvencionalnih tretmana, a uviđa se neznatni uticaj prisustva Cd i Pb na efikasnost uklanjanja Ni. Procena rizika na osnovu različitih kriterijuma utvrdila je da je sediment zagađen Ni nakon tretmana siguran za okolinu. Sediment zagađen Ni, Cd i Pb je prema sadržaju Ni i Pb siguran po okolinu, ali se poređenjem različitih kriterijuma procene rizika koji su korišćeni u toku rada dobijaju informacije koje se u manjoj ili većoj meri potvrđuju što ukazuje na neophodnost postojanja jedinstvenih i sveobuhvatnih kriterijuma procene rizika. Navedeno potvrđuje da je primena bipolarnih elektroda uz povećan katodni prostor efikasna tehnika prečišćavanja sedimenta koji je zagađen Ni i Pb pri koncentracijama koje su navedene u radu.

Primenom pomeranja anode ka katodi uz povećan katodni prostor kao unapređene EK tehnike prečišćavanja sedimenta sa niskim ANC postignute su efikasnosti od 25% za uklanjanje Ni odnosno 17%, 24% i 62% za uklanjanje Ni, Cd i Pb u smeši, redom. Ove efikasnosti su približne za Ni odnosno dvostruko i trostruko veće za Cd i Pb, redom u odnosu na efikasnosti konvencionalnih tretmana.

Može se utvrditi da je efikasnost unapređenog procesa značajno povećana, ali poređenjem krajnjih koncentracija metala u sedimentu nakon tretmana sa kriterijumima procene rizika, utvrđeno je da jedino prema sadržaju Pb sediment se može smatrati sigurnim po akvatičnu sredinu dok prema sadržaju ostalih metala spada u visoko rizičnu klasu (>50%).

IZ

Datum prihvatanja teme od strane NN veća: 10.12.2009.godine

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:

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

Predsednik: dr Elvira Karlović, redovni profesor PMF-a u Novom Sadu

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

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

KO

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

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type: Monograf type

DT

Type of record: Printed text

TR

Contents code: PhD thesis

CC

Author: Ljiljana Rajić

AU

Mentor: Prof. dr Božo Dalmacija

MN

Title: Enhancement of electrokinetic remediation of heavy metal contaminated sediment

TI

Language of text: Serbian (Latin alphabet)

LT

Language of abstract: Serbian (Latin alphabet)

LA

Country of publication: R. Serbia

CP

Localty of publication: AP Vojvodina

LP

Publication year: 2010.

PY

Publisher: Author's reprint

PU

Publ. place: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovica 3

PP

Physical description: 8/158/152/27/51/5

(chapters/pages/literature/tables/pictures/graphs/additional lists)

PD

Scientific field: Chemistry

SF

Scientific discipline: Environmental protection

SD

Key words: electrokinetics; remediation; sediment; heavy metals; enhancement

UC

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

HD

Note: -

Abstract: As the result of applying electrokinetic techniques: conventional, electrodialytic, treatment with electrode polarity exchange, moving anode, using bipolar electrodes and increased cathodic compartment length, on Ni contaminated kaolin (model matrix) the most efficient were moving anode technique (51% or 82% without calculating the cathode region of kaolin) and using bipolar electrodes and increased cathodic compartment length (45%).

Using bipolar electrodes and increased cathodic compartment length as enhanced EK technique for remediation of sediment with high ANC resulted in 44% of Ni removal and 36%, 42% i 43% for removal of Ni, Cd and Pb, respectively. This technique nearly doubled efficiency after conventional treatment and there is slight influence of Cd and Pb on Ni removal. Risk assessment based on different criteria determine that Ni contaminated sediment is safe for the environment after EK treatment. According to Dutch standards it is classified as Class 1/2. Ni, Cd and Pb contaminated sediment is safe for the environment according to Ni and Pb content after EK treatment according to Dutch standards but comparing the risk assessment arise from different criteria in some cases it do not provide the same information. This indicates that it is of great importance to develop unique risk assessment criteria. According to the results using bipolar electrodes and increased cathodic compartment is efficient EK remediation technique of Ni and Pb contaminated sediment at the concentrations used for these investigations.

Using the moving anode technique and increased cathodic compartment length as enhanced EK technique for remediation of sediment with low ANC resulted in 25% of Ni removal and 17%, 24% and 62% for removal of Ni, Cd and Pb, respectively. It can be

concluded that efficiencies after enhanced technique compare to conventional treatments are significantly increased but the final metal concentrations (except Pb) in sediment after treatment according to risk assessment criteria are highly hazardous for the environment (>50%).

AB

Accepted by the Scientific Board on: 10th December 2009.

ASB

Defended:

DE

Thesis defended board:

(Degree/Name/Surname/Title/Faculty)

President: Dr Elvira Karlović, Full Professor, Faculty of Sciences,
Novi Sad

Member: Dr Srđan Rončević, Ass. Professor, Faculty of Sciences,
Novi Sad

Member: Dr Mile Klašnja, Full Professor, Faculty of Technology,
Novi Sad

DB