



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



Msc Nataša Varga

**UTICAJ UNAPREĐENIH TRETMANA
ELEKTROKINETIČKE
REMEDIJACIJE NA MOBILNOST I
UKLANJANJE METALA U
SEDIMENTU**

-doktorska disertacija-

Novi Sad, 2017.godina

Istraživanja obuhvaćena doktorskom disertacijom rađena su na Katedri za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu u okviru projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije pod nazivom “Unapređenje tehnologija remedijacije sedimenta u cilju zaštite voda”.

Zahvalnost pre svega želim da uputim mentoru prof. dr Dejanu Krčmaru na slobodi koju mi je dao tokom eksperimentalnog rada, tumačenja rezultata i izrade ovog rada. To je doprinelo da budem samostalna, odlučna, da se snalazim i pronalazim rešenja u skladu sa problemima na koje sam nailazila. Hvala na ukazanom poverenju.

Zahvaljujem se prof. dr Boži Dalmaciji koji mi je pružio odlične uslove za rad i napredovanje.

Posebnu zahvalnost dugujem prof. dr Srđanu Rončeviću na diskusiji ovih rezultata, konstruktivnim predlozima i savetima.

Zahvaljujem se takođe i prof. dr Marini Šćiban na interesovanju za ovaj rad.

Na praktičnim savetima i pomoći u toku izvođenja eksperimenata najviše se zahvaljujem Draganu Stančeviću koji je u svakom momentu bio spreman da mi pomogne.

Posebnu zahvalnost dugujem prof. dr Miljani Prici, prof. dr Liviji Cvetičanin, dr Zoltanu Čorbi na pomoći i podršci u toku izrade ove disertacije.

Koleginicama i kolegama sa Katedre za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine dugujem veliku zahvalnost na pomoći i podršci tokom ovih godina.

Neizmerno sam zahvalna svojoj porodici, naročito majci Snežani, ocu Stevanu i sestri Emini na ljubavi, veri i podršci, kao i mojoj Ani bez koje ne bih bila ovo što sam danas.

Hvala svim prijateljima koji su bili uz mene.

Novi Sad, 2017.

Nataša

SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	OPŠTI DEO	5
2.1.	Sediment kontaminiran teškim metalima.....	5
2.2.	Organska frakcija sedimenta.....	6
2.3.	Mineralna frakcija sedimenta.....	7
2.4.	Parametri koji utiču na biodostupnost i mobilnost metala.....	8
2.5.	Sekvencijalna ekstrakcija metala u sedimentu.....	10
2.6.	Procena dostupnosti metala u sedimentu na osnovu odnosa kiselog volatilnog sulfida (AVS) i simultano ekstrahovanih metala (SEM)	14
2.7.	Zakonska regulativa za procenu kvaliteta sedimenta.....	17
2.8.	Remedijacija kontaminiranog sedimenta.....	19
2.9.	Elektrokinetička remedijacija (EK)	21
2.9.1.	In-situ i ex-situ EK.....	23
2.9.2.	Transportni procesi u toku elektrokinetičke remedijacije	25
2.9.3.	Faktori koji utiču na efikasnost elektrokinetičke remedijacije.....	28
2.9.4.	Uticaj vrste i konfiguracije elektroda.....	30
2.9.5.	Prednosti i nedostaci/ograničenja EK tretmana	34
2.9.6.	Rešenja za nedostatke/ograničenja EK tretmana	35
2.9.7.	Unapređene tehnike EK remedijacije	36
2.9.8.	Kuplovane (ili integrisane) elektrokinetičke remedijacione tehnologije.....	41
3.	EKSPERIMENTALNI DEO	47
3.1.	Cilj istraživanja	47
3.1.1.	Uzorak sedimenta.....	49

3.2.	Opis lokaliteta Veliki Bački kanal	49
3.3.	Elektrokinetički tretmani	51
3.4.	Primenjene analitičke metode	54
3.5.	Matematički model- numerička simulacija transportnog fenomena	56
3.5.1.	Specijalan slučaj.....	59
4.	REZULTATI I DISKUSIJA	61
4.1.	Konvencionalni tretman i tretman izmene polariteta sedimenta Velikog Bačkog kanala	61
4.1.1.	Promena pH, Ep i ORP u toku konvencionalnih elektrokinetičkih tretmana i tretmana izmene polariteta.....	66
4.1.2.	Promene pseudo ukupnog sadržaja metala u toku konvencionalnih elektrokinetičkih tretmana i tretmana izmene polariteta	70
4.1.3.	Sekvencijalna ekstrakcija metala iz sedimenta u toku konvencionalnih elektrokinetičkih tretmana i tretmana izmene polariteta	76
4.1.4.	Procena dostupnosti metala na osnovu AVS/SEM nakon konvencionalnih elektrokinetičkih tretmana i tretmana izmene polariteta	82
4.1.5.	Sadržaj metala u ocednoj vodi nakon konvencionalnih elektrokinetičkih tretmana i tretmana izmene polariteta.....	84
4.1.6.	Vremenski uslovi i promene struje u toku tretmana	86
4.2.	Primena heksagonalnog dvodimenzionalnog sistema i tehnike sa dve anode za tretman sedimenta Velikog Bačkog kanala.....	89
4.2.1.	Promena pH, Ep i ORP u toku primene heksagonalnog dvodimenzionalnog sistema i tehnike dve anode za tretman sedimenta Velikog Bačkog kanala.....	94
4.2.2.	Promene pseudo ukupnog sadržaja metala u toku primene heksagonalnog dvodimenzionalnog sistema i tehnike dve anode....	98
	98

4.2.3. Sekvencijalna ekstrakcija metala iz sedimenta u toku primene heksagonalnog dvodimenzionalnog sistema i tehnike dve anode	104
4.2.4. Sadržaj metala u ocednoj vodi nakon primene heksagonalnog dvodimenzionalnog sistema i tehnike dve anode.....	108
4.2.5. Vremenski uslovi i promene struje u toku tretmana primene heksagonalnog dvodimenzionalnog sistema i tehnike dve anode	109
4.3. Procena primenljivosti odabranih tretmana elektrokinetičke remedijacije na sediment Velikog Bačkog kanala	112
4.4. Matematički model- numerička simulacija transportnog fenomena	119
5. ZAKLJUČAK.....	129
6. LITERATURA	135
7. PRILOG	151

1. UVOD

Eksploatacija površinskih voda, kao i brz tehnološki razvoj degradirali su vodne resurse, a samim tim i sediment koji se smatra esencijalnom, dinamičkom komponentom svih vodenih ekosistema. Zagađen sediment ima za posledicu ispoljavanje toksičnih efekata, što predstavlja problem svuda u svetu, a posebno u zemljama sa dugom industrijskom tradicijom gde se može svrstati i Srbija, obzirom da se prečišćavanju otpadnih voda ne pridaje dovoljna pažnja. Zagađeni sediment putem vode ili direktnog kontakta ima negativan uticaj na faunu dna, a na taj način utiče nepovoljno na živi svet i ljude kroz lanac ishrane. Poseban problem se javlja ako zagađeni sediment utiče i na kvalitet podzemnih voda, jer postoji mogućnost da se one koriste kao resurs vode za piće.

Kontaminacija sedimenta nikada ne potiče od jednog već uglavnom od više različitih polutanata koji mogu da intereaguju sa konstituentima sedimenta. U našoj zemlji sediment se intezivno ispituje poslednjih godina, ali se smatra da je bavljenje ovom tematikom još na početku kao i u mnogim zemljama koji se ovom problematikom bave već više decenija zbog nedostatka metoda za procenu rizika toksičnog sedimenta. Potreba za izmuljenjem sedimenta je velika (samo u AP Vojvodini se izmulji oko 600000 m³ godišnje), a poseban problem predstavlja manipulacija sa sedimentom koji je zagađen. Domaća legislativa zahteva da se na zagađeni sediment nakon izmuljivanja mora primeniti odgovarajuća remedijaciona tehnika.

Prilikom odabira tehnike remedijacije postoji niz kriterijuma koje je neophodno uzeti u obzir: (i) da štiti ljudsko zdravlje i životnu sredinu, (ii) da je u skladu sa važećim i odgovarajućim zahtevima, (iii) da je trajna i efikasna u dugom roku, (iv) da smanjuje toksičnost, pokretljivost i količinu zagađivača, (v) da je efikasna u kratkom roku, (vi) da je tehnički i administrativno izvodljiva, (vii) da je isplativa, (viii) da je prihvatljiva za državu, (ix) da je prihvaćena za lokalnu zajednicu. Da bi se efikasno izvršila remedijacija zagađenog sedimenta neophodno je dobro poznavati sudbinu polutanta u sistemu sediment/voda i uticaj fizičko-hemijskih faktora koji mogu uticati na njihovu distribuciju. Dakle, uspešnost

remedijacije sedimenta zavisi od težine i tipa zagađenja, koncentracije kontaminanta i uslova životne sredine.

Monitoringom se sve pomenute karakteristike remedijacije obuhvataju i na taj način se obezbeđuje zdrava ekološka sredina ne samo u datom momentu nego i za buduće generacije. Danas nauka i praksa, kako u Svetu tako i kod nas, u okviru naučnih projekata istražuje mnoge inovativne metode remedijacije usmeravajući ih ka zaštiti životne sredine.

Najveći broj istraživanja elektrokinetičke remedijacije bio je usmeren na uklanjanje metala koji se smatraju jednim od najznačajnijih zagađivača životne sredine. Ova tehnika podrazumeva primenu jednosmerne struje posredstvom elektroda koje su postavljene u tretirani medijum, pri čemu pod dejstvom električnog polja dolazi do mobilizacije i ekstrakcije kontaminanata. Iako je elektrokinetička remedijacija relativno nova metodologija koja se istražuje samo u nekim delovima sveta za potencijalnu primenu, dokazano je da se ovom tehnikom mogu smanjiti značajne količine zagađenja. Značajna prednost ove tehnologije ogleda se u širokom spektru unapređenja, kao i kuplovanju ove remedijacione tehnologije sa drugim remedijacionim tehnologijama poput solidifikacije/stabilizacije, fitoremedijacije, bioremedijacije i dr., a sve to u cilju pronalaženja optimalne tehnologije. Na osnovu dosadašnjih istraživanja, elektrokinetička remedijacija sedimenta predstavlja efikasnu tehniku za uklanjanje metala koja je jednostavna, bezbedna, ali i prihvatljiva sa ekonomskog aspekta.

U okviru ove doktorske disertacije ispitaće se primena odgovarajućih tehnika koje poboljšavaju efikasnost elektrokinetičkog procesa za uklanjanje metala i koje ne zahtevaju dodavanje agenasa u sediment koji se tretira (izmena polariteta, primena tehnike sa dve anode, primenom heksagonalnog dvodimenzionalnog elektrokinetičkog sistema). Za svaku ispitivanu tehniku ispitaće se uticaj diskontinuiteta struje (tokom noći), kao i uticaj oscilacija električne energije prilikom primene solarnih panela na efikasnost tretmana. Istraživanje će obuhvatiti i ispitivanje uticaja geohemije sedimenta, kao i karakteristika prisutnog zagađenja (koncentracija i specijacija metala) na efikasnost elektrokinetičkog procesa, i primenu različitih metodologija procene rizika pre, za vreme i nakon elektrokinetičkog tretmana. Za procenu

rizika sedimenta i efikasnost sprovedenih tretmana određiće se pseudo ukupan sadržaj metala sedimenta, specijacije metala (sadržaj metala u pojedinim fazama), sadržaj kiselo isparljivih sulfida (AVS), simultano ekstrahovanih metala (SEM), kao i sadržaj metala u ocednoj vodi ovog sedimenta. Za simulaciju transporta kontaminanata (metala) tokom primene elektrokinetičke remedijacije upotrebiće se odgovarajući matematički model koji će predvideti vreme potrebno za tretman da bi se koncentracija metala spustila na koncentraciju prirodnog fona.

Svi tretmani će biti primenjeni na realni sistem, sediment iz zagađenih vodotokova (Veliki Bački kanal), koji je tokom dužeg vremenskog perioda bio pod uticajem ispuštanja neprečišćenih otpadnih voda sa značajnim sadržajem toksičnih metala.

2. OPŠTI DEO

2.1. Sediment kontaminiran teškim metalima

Sediment predstavlja čvrstu fazu akvatičnog sistema, koju čine biološki, hemijski i biohemijski depoziti, a koji fizičko-hemijskim procesima vezuje kontaminante (organske i neorganske) koji dospevaju u akvatične sisteme. Zagađenje sedimenta toksičnim metalima predstavlja rastući globalni problem i smatra se da izaziva ozbiljnu pretnju po akvatičnu sredinu zbog svoje toksičnosti, ne-bidegradabilnosti, perzistentnosti i sposobnosti bioakumulacije kroz lanac ishrane (Nobi i dr., 2010). Za razliku od organskih zagađivača, pripodni procesi dekompozicije ne uklanjaju teške metale. Nasuprot, teški metali se mogu nagomilati i konvertovati u organske komplekse, koji mogu biti još toksičniji (Jain, 2002).

Teški metali iz prirodnih i antropogenih izvora u ekosistemu mogu biti posledica atmosferske depozicije, erozije stena, otpadne industrije, rudarske industrije, primene prirodnih i veštačkih đubriva, pesticida, itd. (Colacicco i dr., 2010; Perrodin i dr., 2012). U tabeli 1 prikazane su industrije u kojima su metali glavne zagađujuće materije.

Tabela 1. Izvori teških metala (Rajić, 2010)

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					

U sedimentu se teški metali mogu akumulirati u mnogo većim koncentracijama nego što se mogu naći u površinskim vodama, odnosno

samo 1% metalnih zagađivača je rastvoren u vodi, dok se 99% nalazi adsorbovano na sedimentu. U ovu grupu polutanata spadaju: olovo (Pb), hrom (Cr), arsen (As), cink (Zn), kadmijum (Cd), bakar (Cu), živa (Hg) i nikel (Ni) (Raymond i dr., 2011).

Teški metali koji se nalaze adsorbovani na sedimentu nisu dostupni za akvatične organizme, ali se promenama fizičkih i hemijskih parametara sedimenta (pH vrednost, salinitet, redoks potencijal i dr.) oni mogu vratiti u vodenu fazu i na taj način postati lakše dostupni za akvatične organizme, pri čemu sediment postaje važan izvor zagađenja (Juwarkar i dr., 2010; Jain i dr., 2012). Ukupni bilans mase teških metala u sedimentu može se izračunati prema sledećoj jednačini (Raymond i dr., 2011):

$$M_{total} = (M_p + M_a + M_f + M_{ag} + M_{ow} + M_{ip}) - (M_{cr} + M_l)$$

Gde je:

- M- teški metal
- p- matični materijal
- a- atmosferska depozicija
- f-đubrivo kao izvor
- ag- agrohemikalije kao izvor
- ow- organski zagađivači
- ip- neorganski zagađivači
- cr- uklanjanje useva
- l- gubici tokom volatalizacije

2.2. Organska frakcija sedimenta

Organska frakcija sedimenta - (eng. *Organic matter*, OM), potiče od biljnih, životinjskih ostataka i veštačkih organskih materijala koji čine podzemne vodene sisteme (Hong i dr., 2010). Organska faza sedimenta (eng. *Sediment organic matter*, SOM) često se kvantifikuje kao ukupni organski ugljenik (eng. *Total organic carbon*, TOC), koji je veoma bitan prilikom vezivanja metala za sediment. Prema literaturnim podacima, sediment sa povećanom koncentracijom organskog ugljenika,

često ima povišene koncentracije metala, što je posledica njegovog afiniteta prema metalima (Strom i dr., 2011). Niska molekularna masa OM, omogućuje da metali sa ligandima formiraju rastvorljive komplekse, dok makromolekuli organske materije u značajnoj meri smanjuju mobilnost metala (Hong i dr., 2010). U akvatičnim sistemima organska materija se sastoji u najvećoj meri od huminskih i fulvinskih kiselina. Proces kao što je razgradnja organske materije, može dovesti do promene pH vrednosti sedimenta usled produkcije huminske i fluvinske kiseline, što za posledicu ima oslobađanje teških metala (Nobi i dr., 2010).

2.3. Mineralna frakcija sedimenta

Mineralna frakcija. Samo nekoliko studija je bilo fokusirano na ispitivanje uticaja mineralnih karakteristika na sorpciju metala, iako je poznato da minerali imaju ključnu ulogu za razumevanje načina na koji su metali sorbovali odnosno desorbovali sa čestica sedimenta (Chen i dr., 2016). Dakle, minerali i glina imaju važan uticaj na transport i skladištenje teških metala u sedimentu (Zhang i dr., 2014). Glavni sastav gline je montmorilonit (mineral), a sediment koji sadrži ovaj mineral definisan je kao dobar adsorbent (Saeedi i dr., 2013). Oksidi Fe-Mn su glavne komponente minerala, oni se ponašaju kao „hvatači“ metala, pri čemu se akumuliraju u oksidnoj zoni sedimenta. Takođe, ovi oksidi predstavljaju dominantne sorbente i mogu da podnesu visoke koncentracije metala (Fe, Cr, Mn, Ni i TOC) (Fernandes i dr., 2011). Fina frakcija sedimenta, u poređenju sa grubom frakcijom, sadrži veće koncentracije tragova metala, usled veće sposobnosti vezivanja katjona (Huange i dr., 2012; Sadeghi i dr., 2012). Zbog svojih triagonalnih i heksagonalnih glatkih površina, veće čestice u sedimentu su u mogućnosti da obezbede dovoljan prostor za interakciju bakterija, što dovodi do oksidacije sumpora u sistemu, a time i veće rastvorljivosti metala (Guyen i Akinci, 2013). Fine čestice u sedimentu, kao što je glina usko su povezane sa organskim materijama i postoje u obliku organsko-mineralnih kompleksa. Fine čestice apsorbuju metale rastvorene u vodenoj fazi i talože se na dnu sedimenta. Na osnovu toga fine čestice sedimenta imaju sposobnost da vrše taloženje i transport metala, zbog čega prilikom utvrđivanja koncentracije teških metala, akcenat takođe

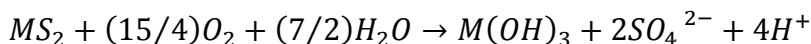
treba staviti i na veličinu čestica sedimenta (Fernandes i dr., 2011; Huange i dr., 2012).

2.4. Parametri koji utiču na biodostupnost i mobilnost metala

Na biodostupnost metala i njegovu toksičnost na žive organizme veliki uticaj imaju forme metala u kojima se mogu javiti. Joni teških metala, umesto adsorpcije na sediment, se mogu naći u pornoj vodi i na taj način lakše dospeti do živih organizama (Simpson i dr., 2013; Amato i dr., 2014). Prilikom njihove adsorpcije na sediment i stupanja u interakciju sa sulfidima i organskom materijom, teški metali postaju paralisani, samim tim i manje dostupni za organizme (Gustavsson i dr., 2013). Na biodostupnost i toksičnost metala u sedimentu utiče:

- Čvrsta faza odnosno sadržaj sulfida, organskog ugljenika, oksida Fe-Mn koji vezuju metale.
- Vodena faza odnosno fizičko-hemijske osobine porne vode (pH, redoks potencijal (ORP), tvrdoća/salinitet i kompleksirajući ligandi)
- Osetljivost i ponašanje bentosa
- Istorija sedimenta (Zhang i dr., 2014).

pH vrednost. Primenjuje se za utvrđivanje kiselosti ili baznosti sedimenta, koja je bitan faktor za rastvorljivost teških metala. Visoke pH vrednosti dovode do adsorpcije i precipitacije (taloženja) metala, dok niske pH vrednosti dovode do oslobađanja metala (Guaven i Akinci, 2013). Prisustvo sulfata u sedimentu dovodi do opadanja pH vrednosti (Fernandes i dr., 2011), usled oslobađanja vodonikovih H^+ jona u pornu vodu, što dovodi do sekundarnog oslobađanja teških metala.



Niska pH vrednost, može da utiče i smanji negativno naelektrisanje površinske organske materije, čestica gline, Fe-Mn-Al oksida, a posebno solubilizaciju sulfida. Kapacitet sorpcije gline povećava se sa porastom pH vrednosti usled formiranja stabilnih hidroksida i istaloženih metala (Hou i dr., 2013). U sedimentu postoji

granična pH vrednost koja kontroliše mobilnost teških metala, a koja se razlikuje za pojedine teške metale (Tabela 2) (Peng i dr., 2009).

Tabela 2. 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

Redoks potencijal. Poznato je da oksidaciono-redukциони (redoks) potencijal, predstavlja važan parametar koji kontroliše mobilnost teških metala (Kalantzi i dr., 2013). Na osnovu sadržaja kiseonika, sediment se može podeliti na tri zone: oksičnu, suboksičnu i anoksičnu zonu (Strom i dr., 2011). Povišeni redoks potencijal u sedimentu, olakšaće oksidaciju sulfida i degradaciju organskih jedinjenja, pri čemu će ubrzati oslobađanje adsorbovanih kompleksa teških metala. Tokom sezonskih promena (kišnih perioda i poplava), kao posledica varijacije redoks potencijala, takođe može doći do oslobađanja i fiksiranja teških metala (Nizoli i Luiz-Silva, 2012). Na primer, Cd vezan za organske sulfide, koji se smatra stabilnom metalnom formom, opada sa 65% na 30% i prelazi u mobilniji oblik ukoliko se ORP poveća (Zhang i dr., 2014)

Salinitet. Visok salinitet dovodi do inhibicije rasta i aktivnosti sulfat-redukujućih bakterija što utiče na smanjenje SO_4^{2-} i razlaganje organskih materija u sedimentu, što za posledicu ima povećanu bioraspoloživost metala (Hou i dr., 2013; Nizoli i Luiz-Silva, 2012). Takođe, povećanje saliniteta je povezano sa povećanjem sadržaja katjona (npr. Na, K, Ca, Mg) koji učestvuju u kompeticiji sa teškim metalima za sorpciona mesta i smanjuju nivo vezivanja metala za huminske kiseline (Zhang i dr., 2014).

2.5. Sekvencijalna ekstrakcija metala u sedimentu

Za razliku od organskih zagađivača, teški metali se ne mogu razgraditi, ali se mogu transformisati u više/manje rastvorne oblike. Dakle, metali se mogu naći u različitim frakcijama sedimenta sa različitim stepenom mobilnosti. Sastav sedimenta je različit od mesta do mesta (uticaj na sastav sedimenta ima: geologija, hidrografija, lokalna klima, društveno-ekonomski značaj područja), što za posledicu ima teže utvrđivanje njihove koncentracije, kao i veličine zagađene površine i uticaja na životnu sredinu (Okoro i Fatoki, 2012). Veliki deo teških metala se u nezagađenom sedimentu nalazi u sastavu kristalne rešetke minerala (Lin i dr., 2013). Kada je medijum zagađen, oblik i distribucija metala u sedimentu se menja. U sedimentu, metali se javljaju u oblicima rastvorljivih, jono-izmenjivih metala, vezani za karbonate, okside Fe-Mn, vezani za organsku materiju, sulfide i za kristalnu rešetku minerala (Hou i dr., 2013; Saeedi i dr., 2013).

Frakcionisanje je termin koji se odnosi na određivanje apsolutnih i relativnih sadržaja teških metala u raznim frakcijama sedimenta. U zavisnosti od prirode frakcija, frakcionisanje se može podeliti na hemijsko i fizičko. Ovakav analitički postupak u literaturi se opisuje pod nazivima hemijska frakciona ekstrakcija ili sekvencijalna hemijska analiza. Frakcionisanje može da bude i kombinovano, odnosno da se zasniva na kombinaciji određivanja sadržaja metala u svim ili pojedinim i hemijskim i fizičkim frakcijama sedimenta. Ovakav pristup u proučavanju sadržaja teških metala u sedimentu omogućava da se razumeju i objasne osnovni procesi koji se neprekidno odvijaju i dovode do promena oblika u kojima se metali nalaze u sedimentu (Saeedi i dr., 2013).

Na osnovu tih saznanja, moguće je uticati na procese u sedimentu u smislu stvaranja uslova pri kojima se teški metali najvećim delom nalaze u manje aktivnim formama (Trajković, 2014).

Analitički metod hemijske frakcione ekstrakcije teških metala iz sedimenta je najčešće primenjivan, jer omogućava istovremeno određivanje ukupnih, potencijalno pristupačnih i pristupačnih sadržaja teških metala u sedimentu, što se ne može postići primenom pojedinačnih ekstrakcionih sredstava. Zbog toga ovaj metod ima višestruku upotrebu,

pri određivanju porekla teških metala u sedimentu (Akkajit i Tongcumpou, 2010) i određivanju geohemijskih asocijacija metala u zagađenim i nezagađenim sedimentima.

Princip hemijske frakcione ekstrakcije (sekvencijalne hemijske analize) teških metala iz sedimenta bazira se na procesu postupnog hemijskog rastvaranja raznih komponenti čvrste faze sedimenta. Pri tome se polazi od saznanja da metali sa čvrstom fazom sedimenta mogu da formiraju veze različite jačine i da te veze mogu biti postupno raskinute, delovanjem reagenasa rastuće jačine. Koncentracije vodo-rastvorljivih i jono-izmenjivih adsorbovanih metala u sedimentu određene su procesima adsorpcije i desorpcije. Količine teških metala vezanih za organsku materiju i okludovanih na oksidima Mn i Fe su pod uticajem promena redoks-potencijala sedimenta. U redukcionim uslovima procesom redukcije Fe i Mn oksida, dolazi do oslobađanja metala i njihove redistribucije između drugih komponenti čvrste faze sedimenta. U oksidacionim uslovima, oksidi Mn i Fe su termodinamički stabilniji, ali su ti uslovi povoljniji za odvijanje procesa mineralizacije organske materije, čime se oslobađaju rastvorljivi oblici teških metala. Rastvorljivost većine teških metala koji se nalaze u raznim jedinjenjima (karbonati, fosfati, sulfati) je u obrnutoj zavisnosti od pH vrednosti sedimenta. Faktori koji utiču na distribuciju metala u pojedinim hemijskim frakcijama u sedimentu su pH, redoks potencijal i organska materija sedimenta. Frakcione studije pokazuju da se najviše metala vezuje za organsku materiju, Fe i Al okside, kao i silikatne minerale gline. Metali vezani za minerale gline, pod normalnim okolnostima u sedimentu, ne bi trebalo da pređu u dostupne oblike (Zimmerman i Weindorf, 2010).

Sekvencijalna ekstrakciona metoda daje informacije o poreklu, trenutnoj formi, kao i mobilizaciji i transportu teških metala. Ova metoda predviđa kako će se ponašati teški metali ukoliko dođe do promene uslova sredine (pH, redoks uslovi) usled procesa geneze ili antropogenog uticaja, tako da se dobija dugoročna prognoza rizika. Sekvencijalna ekstrakcija se, takođe, primenjuje kod remedijacije kontaminiranih zemljišta, da bi se utvrdila potreba za remedijacijom, kao i da bi se proverio učinak imobilizacije nakon primenjenih mera remedijacije. Mnogobrojne metode sekvencijalne ekstrakcije su predložene i

modifikovane za različita zemljišta/sedimenta, jer ni jedna šema nije univerzalna za sve slučajeve i sva zemljišta/sedimenta.

Metoda po Tessier-u, je prvobitno korišćena za sedimente, sledećih karakteristika: neutralna pH vrednost, visok sadržaj hlorida, mali sadržaj karbonata, srednji sadržaj organskih materija i Fe-oksida (Tessier i dr., 1979). Ova tehnika se često koristi u modifikovanom obliku do čega je došlo usled analiza različitih tipova sedimenata i posebnog interesa za određene elemente. U tabeli 3 je prikazana originalna ekstrakciona metoda po Tessier-u.

Tabela 3. Procedura sekvencijalne ekstrakcije po Tessier-u

Frakcija metala	Ekstrakciono sredstva
Izmenjiva frakcija	1mol/l MgCl ₂ , pH=7, mešanje 20min na sobnoj temperaturi
Karbonatna frakcija	1mol/l AcONa, pH=5 (podešeno AcOH); mešanje 5h na sobnoj temperaturi;
Fe – Mn oksidna frakcija	0,04mol/l NH ₂ OH·HCl u 25% (v/v) AcOH, povremeno mešanje 6h na 96°C; razblaživanje ekstrahovanog rastvora na sobnoj temperaturi i kontinualno mešanje 10min
Organska/sulfidna frakcija	0,02mol/l HNO ₃ + H ₂ O ₂ , pH=2; povremeno mešanje 2h na 85°C; 30% H ₂ O ₂ ; pH=2,3h mešanja na 85°C; 3,2mol/l NH ₄ Ac u 20% HNO ₃ ; razblaživanje ekstrakta na sobnoj temperaturi uz mešanje 30min;
Rezidualna frakcija	70% HNO ₃ + 60% HClO ₄ + 40% HF (4 : 1 : 10) upariti; 75 °C 3h, 90°C 2h, 125°C 3h, 170°C 5h i 190°C do suva; ostatak digestirati u 10ml 5% HNO ₃ na 70°C 1h

Česta je i upotreba skraćene ekstrakcione procedure BCR preporučena od strane BCR (The Community Bureau of Reference –

Državni referentni biro), koja se, osim za zemljišta, primenjuje i za frakcionaciju teških metala iz sedimenata i otpadnih muljeva. Standardizacija ekstrakcionih šema je obavezna, a njoj prethodi i priprema referentnog materijala sedimenta (eng. Certified reference material, CRM), čiji je sadržaj metala sertifikovan primenom ekstrakcionih procedura. Iz tih razloga BCR je lansirala program koji je, između ostalog, imao za cilj da harmonizuje sekvencionalne ekstrakcione šeme za određivanje sadržaja metala u sedimentu. Šema prikazana u tabeli 4 se pokazala uspešnom i koristi se za različite tipove sedimenta i zemljišta (Trajković, 2014).

Iako postoje više različitih metoda ekstrakcije one se međusobno razlikuju, zajedničko je to što se postepeno izdvajaju metali iz labilnijih frakcija, sve do rezidualne frakcije (Trajković, 2014).

Procena rizika sedimenta se može vršiti i na osnovu sadržaja metala u izmenljivoj i karbonatnoj frakciji (kiselo – rastvornoj frakciji). Na osnovu, Kod procene rizika (KPR) koji je dat u tabeli 5, sediment koji u izmenljivoj i karbonatnoj frakciji sadrži manje od 1% ukupnih metala može se smatrati sigurnim za okolinu (Jain, 2004). Sediment koji sadrži metale u ovoj frakciji više od 50% smatra se izuzetno štetnim odnosno metali mogu ući u lanac ishrane.

Tabela 4. Procedura sekvencionalne ekstrakcije BCR (Trajković, 2014)

Frakcija	Ekstrakciono sredstvo
Izmenljiva, vodorastvorna i kiselorastvorna faza – frakcija vezana za karbonate	0,11mol/l CH₃COOH
Fe-Mn oksidna/hidroksidna	0,1mol/l NH₂OH · HCl pH=2
Organska materija/sulfidna	8,8mol/l H₂O₂, 1mol/l CH₃COONH₄, pH=2
Rezidualna silikatna	(vrsta digestije nije definisana), npr. carska voda

Tabela 5. Kriterijumi za procenu rizika (KPR) metala u sediment (Jain, 2004)

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

2.6. Procena dostupnosti metala u sedimentu na osnovu odnosa kiselog volatilnog sulfida (AVS) i simultano ekstrahovanih metala (SEM)

Kiseli-isparljivi sulfid (acid-volatile sulfide – AVS) je jedna od najvažnijih hemijskih komponenata koji kontrolišu aktivnost i dostupnost metala u pornoj vodi anaerobnih sedimenata (Di Toro i dr., 1990; Liu i dr., 1999; USEPA, 2001). Howard i Evans (1993) definišu AVS kao sulfide u sedimentu koji su rastvorni sa hlorovodoničnom kiselinom. AVS je koncentracija sulfida koji isparavaju nakon dodatka 1N HCl i većinom se sastoji od sulfida gvožđa i mangana (De Jonge i dr., 2011). Okolnosti porasta nivoa i distribucije AVS-a u akvatičnim sistemima su rezultat veoma kompleksnih sezonskih i prostornih varijacija fizičko-hemijskih osobina porne vode (Hernández Crespo i dr., 2012).

AVS prostorno varira u sedimentu – vertikalno sa dubinom i horizontalno na mestima gde se javljaju izvori ugljenika uz odsustvo kiseonika pogodno za sulfat redukujuće bakterije. Nizak nivo AVS-a u površinskom sedimentu se objašnjava izloženošću bioturbaciji i prodiranju kiseonika iz vode što favorizuje aerobnu oksidaciju sulfida (Campana i dr., 2005; Nizoli i Luiz-Silva, 2012). Današnje studije ukazuju da AVS igra primarnu ulogu u dubljim slojevima sedimenta (preko 20 cm) u pogledu metalne aktivnosti (He i dr., 2011; Hou i dr., 2013; Nasr i dr., 2013; Zhuang i Gao, 2014). Ukoliko je sadržaj AVS u sedimentu nizak, druge sorpcione faze, verovatno postaju značajne pogotovo za metale sa velikim koeficijentom raspodele i velikim hroničnim kriterijumom kvaliteta vode (Di Torro i dr., 1990).

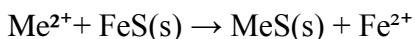
Veliki rezervoar sulfida se javlja kao sulfid gvožđa (FeS) u anaerobnom sedimentu. Metali sa konstantama rastvorljivosti manjim od rastvorljivosti gvožđe-sulfida (tabela 6), odnosno koji grade manje rastvorne sulfide od gvožđa, operaciono se definišu kao simultano ekstrahovani metali (SEM), a određuje se istovremeno tokom analize AVS. Ti metali su: nikl, cink, kadmijum, bakar, olovo i živa (Di Toro i dr., 1990). Koncentracija AVS u sedimentu zavisi od različitih faktora, uključujući priliv organske materije, nivo redukcije sulfata i oksido-redukcionog potencijala sedimenta (Jingchun i dr., 2010).

Tabela 6. Konstatne solubilnosti sulfida metala (Di Toro i dr., 1990)

<i>Sulfid odgovarajućeg metala</i>	<i>Log K*</i>
MnS(s)	-19.15
FeS(amorfan)	-21.80
FeS(s)	-22.39
NiS(s)	-27.98
ZnS(s)	-28.39
CdS(s)	-32.85
PbS(s)	-33.42
CuS(s)	-40.94
HgS(s)	-57.25

U anaerobnom sedimentu, redukciju sulfata pokreće sulfat-redukujuća bakterija, što vodi do formiranja AVS (De Jonge i dr., 2011; Campana i dr., 2012). Ravnotežna koncentracija AVS u sedimentu je rezultat balansa između nivoa produkcije i opadanja nivoa sulfida usled oksidacije ili difuzije, nivoa napajanja i redukcije SO_4^{2-} , dekompozicije organske materije i oksido-redukcionog statusa sedimenta (Hou i dr., 2013). Relacija između AVS-a i simultano ekstrahovanih metala se predlaže kao mogući indikator toksičnosti metala u anaerobnom sedimentu smatrajući sulfide kao najvažniju frakciju za vezivanje metala (Long i dr., 1998).

Ovi rastvoreni metali zamenjuju gvožđe u sulfidima i uklanjaju se iz porne (intersticijane) vode precipitacijom metalnog sulfida na sledeći način:



Smatra se da su metali vezani u obliku visoko nerastvornih sulfida bionedostupni (Allen i dr., 1993).

Pri molarnom odnosu metal/AVS koji je veći od 1, metal je u višku i može biti oslobođen u intersticijalnu vodu gde je potencijalno toksičan (Di Toro i dr., 1990; Liu i dr., 1999; USEPA, 2001).

$$\frac{\sum_i[\text{SEM}_i]}{[\text{AVS}]} \geq 1$$

Gde je $\sum[\text{SEM}]$ – suma metala u mol/kg, a $[\text{AVS}]$ – koncentracija kiselog volatilnog sulfide u mol/kg.

Metali neće početi da uzrokuju toksičnost u anaerobnom sedimentu dok se rezervoar sulfida ne potroši. Međutim, neke studije ukazuju da bentički organizmi mogu da akumuliraju metale i u slučajevima kada je $\text{SEM} < \text{AVS}$. Potencijalni mehanizam bi trebao da obuhvata ingestiju kontaminirane hrane, heterogenost geohemijskih uslova oko mikroorganizama, njihovo ponašanje i adsorpciju na površinu membrane (Ahlif i dr., 2009).

Za procenu potencijalnog efekta metala na bentičke vrste, molarna koncentracija AVS se poredi sa sumom molarnih koncentracija SEM šest metala: kadmijuma, bakra, nikla, olova, srebra i cinka u odnosu 1:1. U tabeli 7 prikazana je klasifikacija sedimenta na osnovu razlike $[\text{SEM}] - [\text{AVS}]$.

Tabela 7. Kalsifikacija sedimenta na osnovu odnosa $[\text{SEM}] - [\text{AVS}]$ (USEPA, 2004)

Klasifikacija mesta uzorkovanja	Podaci korišćeni za određivanje klasifikacije
Grupa I – verovatni negativan uticaj	$[\text{SEM}] - [\text{AVS}] > 5 \text{ mol/kg}$ za sumu molarnih koncentracija Cd, Cu, Ni, Pb, Zn i $\frac{1}{2}$ Ag
Grupa II – mogući negativni efekti	$[\text{SEM}] - [\text{AVS}] = 0 - 5 \text{ mol/kg}$ za sumu molarnih koncentracija Cd, Cu, Ni, Pb, Zn i $\frac{1}{2}$ Ag
Grupa III – nemogući negativni uticaji	Odnos $[\text{SEM}] - [\text{AVS}]$ koji ne pripada predhodnim grupama

Svi toksični SEM prisutni u količini koja doprinosi značajno sumi SEM moraju biti određeni. Ako je sadržaj AVS u sedimentu nizak, kao u potpuno aerobnom sedimentu, kapacitet vezivanja metala u sedimentu opada i metoda ne funkcioniše. Eksperimentalne studije upućuju da je donja granica primenljivosti za AVS aproksimativno 1mmol AVS/g sedimenta. U tom slučaju druge sorpcione faze, kao što je organski ugljenik postaju značajne u vezivanju metala. Istraživanja su pokazala da bakar, kao i živa, mogu biti vezani za neku drugu fazu u sedimentu, kao što je organski ugljenik, i sama AVS vrednost neće biti dovoljna za predviđanje toksičnosti, odnosno u tim slučajevima neophodno je proceniti i koncentraciju metala u pornoj vodi (Ankley i dr., 1991).

2.7. Zakonska regulativa za procenu kvaliteta sedimenta

Vlada Republike Srbije je u maju 2012. godine donela Uredbu o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima njihovog dostizanja (Sl. glasnik RS, br. 55/12).

Uredba o graničnim vrednostima emisije za sediment je zasnovana na holandskom sistemu klasifikacije i podrazumeva četiri klase sedimenta na osnovu zagađenja (Sl. glasnik RS, br. 50/12).

Granične vrednosti za metale odnose se na standardni sediment koji sadrži 10% organskih materija i 25% gline. Prilikom ocene kvaliteta sedimenta, granične vrednosti se koriguju za dati sediment prema izmerenom sadržaju organske materije i sadržaju gline u datom sedimentu, prema korekcionoj formuli:

$$GVk = GVst \cdot \frac{A+B \cdot \%gline + C \cdot \%OM}{A+B \cdot 25 + C \cdot 10}$$

Gde je:

- GVk-korigovana granična vrednost za sediment kada se u obzir uzme sadržaj gline i sadržaj organske materije
- GVst- granična vrednost za standardni sediment sa 25% gline i 10% organske materije
- %gline – sadržaj gline u ispitivanom uzorku sedimenta

- % OM – sadržaj organskih materija u ispitivanom uzorku sedimenta
- A, B i C- konstante koje zavise od vrste metala date su u tabeli 8.

Tabela 8. Konstante A, B i C u zavisnosti od vrste metala
(Sl. glasnik RS, br. 50/12)

Metal	A	B	C
As	15	0,4	0,4
Cd	0,4	0,007	0,021
Cr	50	2	0
Cu	15	0,6	0,6
Pb	50	1	1
Ni	10	1	0
Zn	50	3	1,5

U Uredbi su date granične vrednosti zagađujućih materija za ocenu statusa i trenda kvaliteta sedimenta, odnosno ciljana vrednost, maksimalno dozvoljena koncentracija i remedijaciona vrednost. U tabeli 9 date su granične vrednosti za ocenu statusa i trenda kvaliteta sedimenta.

Tabela 9. Granične vrednosti za ocenu statusa i trenda kvaliteta sedimenta
(Sl. glasnik RS, br. 50/12)

Parametar	Jedinica mere	Ciljana vrednost	Maksimalno dozvoljena koncentracija	Remedijaciona vrednost
Arsen	mg/kg	29	42	55
Kadmijum	mg/kg	0,8	6,4	12
Hrom	mg/kg	100	240	380
Bakar	mg/kg	36	110	190
Živa	mg/kg	0,3	1,6	10
Olovo	mg/kg	85	310	530
Nikl	mg/kg	35	44	210
Cink	mg/kg	140	430	720

Granične vrednosti zagađujućih materija koje se koriste pri izmuljivanju, dislokaciji sedimenta iz vodotoka odnosno ciljana i remedijaciona vrednost, vrednost limita i verifikacioni nivo date su u tabeli 10.

Tabela 10. Granične vrednosti za ocenu kvaliteta sedimenta pri izmuljivanju sedimenta (Sl. glasnik RS, br. 50/12)

<i>Parametar</i>	<i>Jedinica mere</i>	<i>Ciljana vrednost</i>	<i>Vrednost limita</i>	<i>Verifikacioni nivo</i>	<i>Remedijaciona vrednost</i>
Arsen	mg/kg	29	55	55	55
Kadmijum	mg/kg	0,8	2	7,5	12
Hrom	mg/kg	100	380	380	380
Bakar	mg/kg	36	36	90	190
Živa	mg/kg	0,3	0,5	1,6	10
Olovo	mg/kg	85	530	530	530
Nikl	mg/kg	35	35	45	210
Cink	mg/kg	140	480	720	720

U slučaju prekoračenja remedijacione vrednosti za jednu ili više zagađujućih materija u zapremini od 25m³ sedimenta na datom lokalitetu se vrši dislokacija i/ili remedijacija sedimenta i preduzimaju se mere u skladu sa planom zaštite voda od zagađivanja. Rokovi za dostizanje graničnih vrednosti propisani ovom Uredbom se određuju u skladu sa dinamikom utvrđenom planovima upravljanja vodama, a najkasnije do 31.12.2031. godine.

2.8. Remedijacija kontaminiranog sedimenta

Kao rezultat stalnog poboljšavanja kvaliteta života i nedostatka svesti o životnoj sredini u prošlosti, zagađenje zemljišta, akvatičnih sistema je svetski problem današnjice. Mnoge remedijacione tehnologije su razvijene u cilju poboljšanja ekološkog stanja i stanja životne sredine, zaštite ljudskog zdravlja i budućih generacija.

Remedijacione tehnike podrazumevaju izdvajanje, degradaciju ili transformaciju kontaminanata do manje toksičnih formi ili stabilizaciju zagađujućih materija pri čemu ne predstavljaju pretnju po životnu sredinu (Reis i dr., 2007).

Danas se sve više razmatraju opcije remedijacije sa maksimalnim povećanjem neto dobiti od prečišćavanja, odnosno pribegava se različitim vidovima zelene remedijacije. Pri razmatranju remedijacione strategije pre svega uzima se u obzir svaka faza remedijacionog procesa, od izbora i dizajna remedijacione tehnologije do upravljanja aktivnostima na licu mesta i korišćenje održive energije i alternativnih izvora energije. U svakoj fazi postoje mogućnosti da se poboljša efikasnost tradicionalnih metoda remedijacije, kao i da se koriste inovativne i tehnologije koje se razvijaju. Upotreba alternativnih izvora energije u procesu remedijacije može da ponudi veću održivost i dugoročne uštede troškova. Mnoge lokacije koje treba prečistiti se nalaze na udaljenim mestima gde je povezivanje na komunalnu mrežu skupo, a ponekad i neizvodljivo. U ovim slučajevima korišćenje solarne ili energije vetra za rad pumpi sa malim protokom, navodnjavanje ili praćenje površinskih voda korisna je i isplativa alternativa. Pored toga, na deponijama, oslobođeni gasovi se mogu sakupljati i pretvarati u korisnu energiju. Ova energetska razmatranja ne bi trebala da menjaju kriterijume za izbor remedijacionog procesa, već da pružaju povećanje efikasnosti i održivosti na terenu i da smanje zavisnost od neobnovljivih izvora energije. Iz tog razloga od velikog su značaja ispitivanja u oblasti remedijacije i to u smislu iznalaženja efikasnih tehnika uklanjanja zagađenja konkretnih lokaliteta koje su pri tome praktične za primenu i ekonomski prihvatljive (Dellens, 2007).

Postoje devet kriterijuma pri izboru remedijacije: (1) da štiti ljudsko zdravlje i životnu sredinu; (2) da je u skladu sa važećim ili relevantnim i odgovarajućim zahtevima; (3) da je trajna i efikasna u dugom roku; (4) da smanjuje toksičnost, pokretljivost i količinu opasne materije-zagađenja; (5) da je efikasna u kratkom roku; (6) da je tehnički i administrativno izvodljiva; (7) da je isplativa; (8) da je prihvatljiva za državu; (9) da je prihvaćena od strane lokalne zajednice (Dellens, 2007).

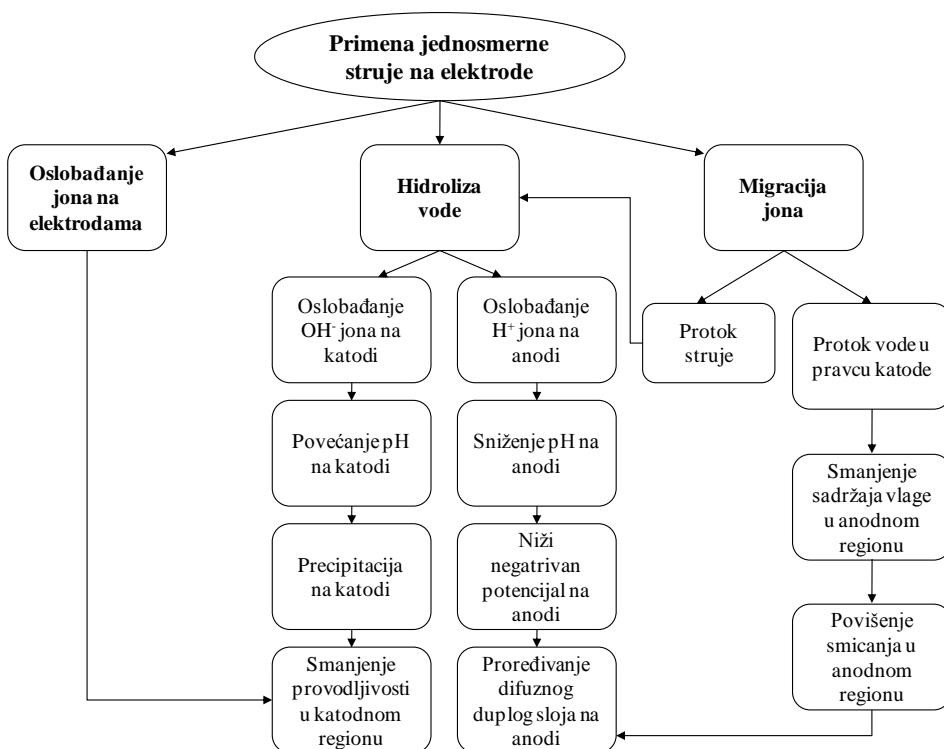
Dakle, od velikog su značaja ispitivanja u oblasti remedijacije i to u smislu iznalaženja efikasnih tehnika uklanjanja zagađenja konkretnih lokaliteta koje su pri tome praktične za primenu i ekonomski prihvatljive. Zavisno od kompleksnosti lokaliteta i ponašanja konataminanata, elektrokinetička remedijacija ima veliki potencijal za efikasnu sanaciju

zagađenja, kako samostalno tako i kuplovana sa drugim tehnikama remedijacije.

2.9. Elektrokinetička remedijacija

Generalno, upotreba elektrokinetičkih (EK) tretmana smatra se relativno novom metodologijom koja se istražuje samo u nekim delovima sveta za potencijalnu primenu. Ona predstavlja inovativnu metodu remedijacije, koja se zasniva na upotrebi elektroda instaliranih u kontaminirani sediment/zemljište kroz koje protiče jednosmerna struja (Moghadam i dr., 2016; Shin i dr., 2016; Zanjani i Khodadadi, 2017). Kroz niz laboratorijskih eksperimenata proverava se svestranost i efikasnost ove tehnike u praksi. Ispitivanja vezana za EK proces u najvećoj meri vršena su na zagađenim glinama (kaolinit, montmorilonit) i zemljištu (Gao i dr., 2013), a u manjoj meri na sedimentu (Reddy i dr., 2001; Colacicco i dr., 2010). EK remedijacija se definiše kao fizičko-hemijski transport naelektrisanih čestica i fluida prilikom primene električnog potencijala u poroznom medijumu (Mosavat i dr., 2012; Mosavat i dr., 2014), odnosno, EK remedijacija, elektrohemijaska dekontaminacija, elektro-restauracija, predstavlja tehniku koja koristi intenzitet jednosmerne struje (DC), ili nizak električni potencijal primenjen na elektrode koje su uronjene u medijum za uklanjanje organskih i neorganskih jedinjenja iz slabo propusnih zemljišta, muljeva, sedimenta i podzemnih voda (Mosavat i dr., 2012; Karim, 2014). Najveći broj istraživanja EK remedijacije bio je usmeren na uklanjanje teških metala koji se smatraju jednim od najznačajnijih zagađivača životne sredine (Karim, 2014), a sumarni mehanizmi koji se javljaju tokom EK tretmana prikazani su na slici 1 (Mosavat i dr., 2014).

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



Slika 1. Sumarni mehanizmi tokom EK tretmana (Mosavat i dr., 2014)

uzorcima vodene faze nalaze različiti metali. U ranim 1930. Casagrande započeo je studije elektroosmoze u cilju stabilizacije gline uklanjanjem vode. Prva uspešna demonstracija primene elektrokinetičke tehnike za sanaciju zemljišta je izvršena u Holandiji 1986. godine i SAD za uklanjanje toksičnih hemijskih specija. Ove uspešne studije ohrabrile su brojne istraživače, što je rezultiralo razumevanju elektrokinetičkog fenomena (Mosavat i dr., 2012) i primeni električnog polja u cilju remedijacije zemljišta, a zbog sličnosti strukture i sedimenta i industrijskog mulja (Ottosen i Jensen, 2005). Od tada, uspešan transport zagađivača je prijavljen u nizu studija (Acar i Alshavabkeh, 1993; Acar i dr., 1994;. Alshavabkeh i Acar, 1994; Acar i dr., 1995; Acar i Alshavabkeh, 1996; Alshavabkeh i dr., 1997; Hansen i Roho, 2007; Juan i dr., 2009; Hassan, 2011).

Prednosti primene elektrokinetičke remedijacije su (Yeung i Gu, 2011):

- 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.

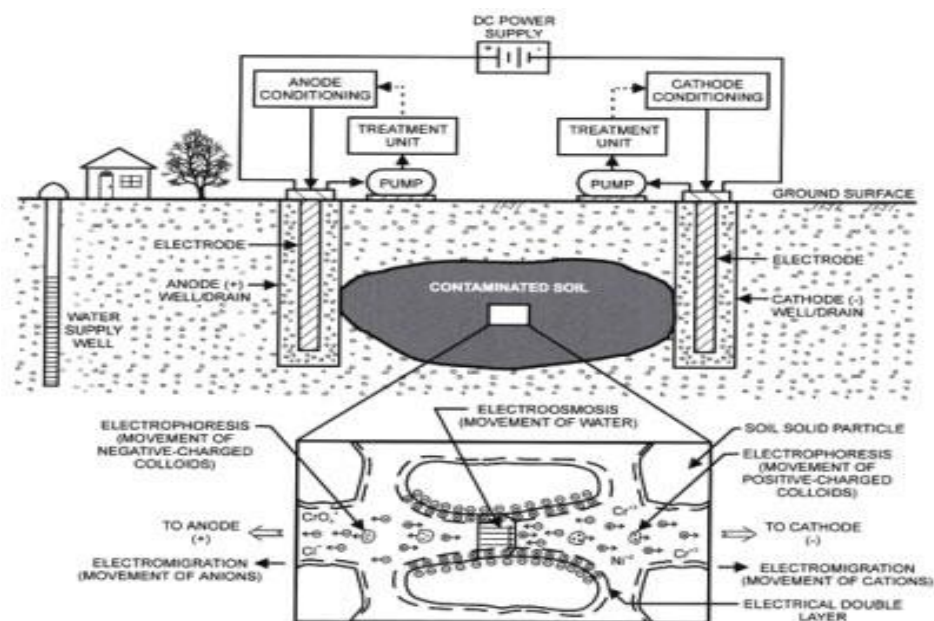
Ograničenja za primenu elektrokinetičke remedijacije su:

- Slaba desorpcija teških metala iz medijuma kada je koncentracija ciljanih jona niža u odnosu na sadržaj ostalih jona u sistemu;
- Korozija anode i
- Taloženje metala u obliku hidroksida i karbonata u blizini katode.

2.9.1. In-situ i ex-situ EK

USEPA je dokumentovala neadekvatne performanse različitih remedijacionih tehnologija sprovedenih na brojnim zagađenim lokacijama. Neadekvatnost primenjenih remedijacionih tehnologija može se pripisati složenim uslovima odabranog lokaliteta, kao što su: (1) glinovita zemljišta koja otežavaju remedijaciju zbog niske propustljivosti i kompleksnosti sastava (minerali i organski sadržaj), (2) heterogenost podzemnih uslova (npr. različite vrste gline unutar peščane formacije); (3) hidrofobni organski zagađivači (PAH i PCB je teško tretirati); (4) samo nekoliko tehnologija je na raspolaganju za uklanjanje teških metala na kontaminiranim lokacijama i (5) postoji samo nekoliko remedijacionih tehnologija koje mogu rešiti problem lokacija zagađenih smešom polutanata (npr., organska jedinjenja u kombinaciji sa teškim metalima i/ili radionuklidima). Neophodno je razviti nove tehnologije koje će prevazići ove izazove, a isto tako biti i isplative (Reddy, 2013).

In-situ elektrokinetička remedijacija ima veliki potencijal da ispuni ovu potrebu. Elektrokinetička remedijaciona tehnologija za in-situ tretman zagađenih lokaliteta sastoji se od bušenja bunara (kanalizacije ili rovova) u koje se instaliraju elektrode, a zatim se primenjuje veoma niska jednosmerna struja. Visina i uslovi sistema koji su potrebni na elektrodama zavise od uslova staništa. Šema in situ elektrokinetičkog remedijacionog sistema prikazana je na slici 2.



Slika 2. Šema in situ elektrokinetičkog remedijacionog sistema (Reddy, 2013)

Slično, elektrokinetički tretman može biti ostvaren i ex-situ pomoću specijalno dizajniranog nadzemnog reaktora. Generalno, zagađivači akumulirani na elektrodama se uklanjaju adsorpcijom ili povlačenjem koji prati naredni tretman.

Elektrokinetička remedijacija nudi sledeće prednosti u odnosu na konvencionalne remedijacije metode: (1) jednostavnost- zahteva jednostavnu opremu, (2) bezbednost- osoblje ili javnost u blizini nisu izloženi zagađivačima; (3) širok spektar kontaminiranih medijuma- može da se koristi za zemljišta, sediment, muljeve, podzemne vode (posebno je pogodna za nisko propustljive gline i depozite heterogenih zemljišta

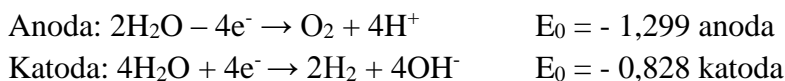
unutar zone gde su se konvencionalne remedijacione metode pokazale neefikasno ili skupo); (4) širok spektar zagađivača- može se koristiti za metale, organska jedinjenja, radionuklide, ili kombinaciju ovih zagađivača; (5) fleksibilnost- može da se koristi kao in-situ ili ex-situ remedijacioni sistem, a može se koristiti i kupolovano sa drugim tehnikama remedijacije i (6) ekonomičnost- zahteva nisku električnu energiju (u odnosu na druge termalne tehnologije) što dovodi do nižih ukupnih troškova, koje se kreću u rasponu od 20\$ do 225\$ po kubnom jardu (jard=0,9144m) u zavisnosti od kompleksnosti lokaliteta i ponašanja zagađivača (Reddy, 2013; Moghadam i dr., 2016).

Kako bi se omogućilo predviđanje ishoda EK tretmana od velike pomoći su matematički modeli (Garcia, 2012), koji pomoću parcijalnih diferencijalnih jednačina opisuju transport čestica (Zheng i Wang, 1999). Poželjno je da su matematički modeli što jednostavniji, a da istovremeno adekvatno opisuju glavne parametre sistema (Garcia, 2012).

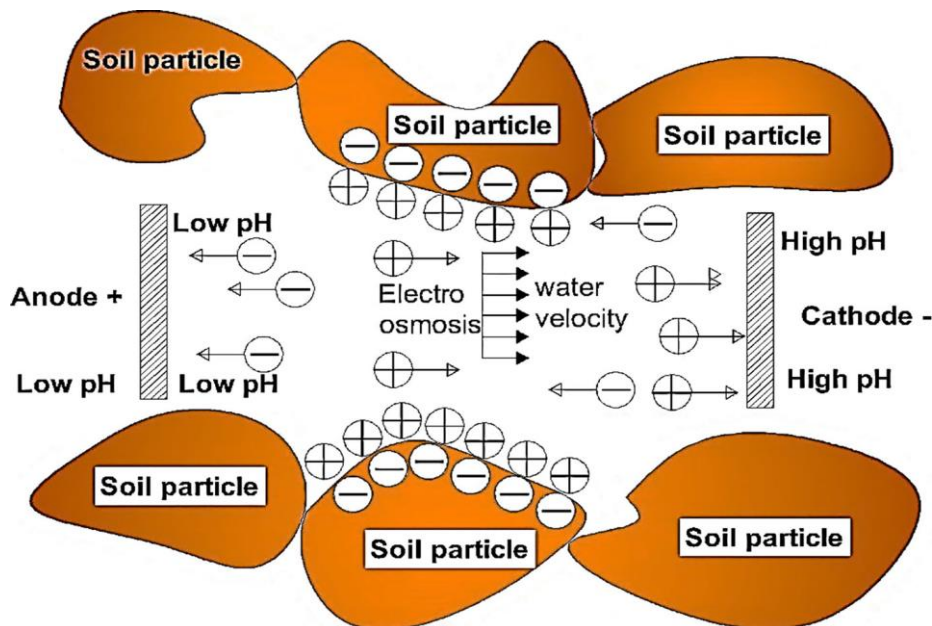
2.9.2. Transportni procesi u toku elektrokinetičke remedijacije

Uspešna primena elektrokinetičke remedijacije zahteva potpuno razumevanje transportnih mehanizma i fizičko-hemijskih procesa koji utiču na transport i sudbinu zagađivača prilikom primene jednosmerne struje (Reddy, 2013). Migracija naelektrisanih čestica podrazumeva četiri kompleksna mehanizma kao što su elektroliza, elektroosmoza, elektroforeza i elektromigracija (Shenbagavalli i Mahimairaja, 2010; Lu i dr., 2012). Drugim rečima, formiranje difuznog duplog sloja na površini naelektrisanih čestica gline odgovorno je za elektrokinetičke fenomene koji se nazivaju elektroforeza, elektromigracija i elektroosmoza. Efekti kombinacije ovih kompleksnih elektrohemijjskih procesa uzrokuju fizičko-hemijske, hidrološke promene medijuma pod uticajem električnog polja (Mosavat i dr., 2012). Transportni procesi koji se javljaju tokom elektrokinetičke remedijacije prikazani su na slici 3.

Elektroliza podrazumeva hemijske reakcije do kojih dolazi usled saopštavanja jednosmerne struje inertnim elektrodama (grafitne, platinske i dr.) pri čemu se generiše H_2 i OH^- na katodi (redukcija) i O_2 i H^+ na anodi (oksidacija):

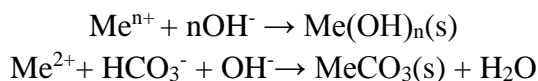


Kao rezultat ovih reakcija kiseli front se generiše u blizini anode, a bazni u blizini katode (Mosavat i dr., 2012) pri čemu se postiže pH vrednost od 2 odnosno 12, respektivno. Snižavanje pH vrednosti medijuma je važno za desorbovanje metala koji su čvrsto vezani u njemu.



Slika 3. Transportni procesi u toku EK remedijacije (Moghadam i dr., 2016; Zanjani i Khodadadi, 2017)

Kiseli front se kreće ka katodi usled elektromigracije i elektroosmoze, dok se hidroksilni joni kreću ka anodi procesima difuzije i elektromigracije. Kretanje kiselog fronta 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 kapacitetom katjonske izmene (eng. Cation Exchange Capacity, CEC) medijuma koji se javlja usled visokog sadržaja gline i organskih materija odnosno visokim sadržajem karbonata (visok puferski kapacitet). Generisanje OH^- joni koji se kreću ka anodi, za posledicu imaju taloženje metala u obliku hidroksida i karbonata u medijumu i na katodi:



Kao posledica toga u predelu katode koncentracija metala može biti veća od početne. Količina precipitata će zavisiti od vrste jona (proizvod rastvorljivosti hidroksida), odnosno pH vrednosti medijuma i koncentracije metala. 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 (Rajić, 2013).

Drugi mehanizam od koga zavisi transport polutanata kroz medijum jeste elektromigracija. Elektromigracija podrazumeva kretanje slobodnih jona pod dejstvom jednosmerne struje. Pozitivni joni (katjoni), kretaće se ka katodi, dok će se negativno naelektrirani joni (anjoni) kretati ka anodi. Elektromigracija se koristi za opisivanje stope migracije određene vrste jona u jedinici napona ($1\text{V}/\text{cm}$) (Shenbagavalli i Mahimairaja, 2010). 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. Vrednosti efektivne jonske pokretljivosti se kreću u opsegu od 10^{-4} to $10^{-5}\text{cm}^2/\text{Vs}$. Iz toga sledi da će se metali kretati u glinovitom medijumu oko nekoliko centimetara po 1 danu u jedinici napona ($1\text{V}/\text{cm}$). Kao rezultat kretanja jona katjoni će se sakupljati u blizini katode, a anjoni u blizini anode. Za odvijanje elektromigracije mora da postoji neprekidna veza tečnosti između elektroda kroz medijum.

Helmholtz-Smoluchowov model se koristi za teoretsko objašnjava- vanje fenomena elektroosmoze. Elektroosmotski protok podrazumeva kretanje vode pod dejstvom električnog polja i to usled naelektrisanja na površini čestica sa kojima je u kontaktu (Shenbagavalli i Mahimairaja, 2010). Kao posledica interakcije vode sa površinskim naelektrisanjem čestica javlja se dvosloj u vodi što dalje rezultuje njenim kretanjem u odgovarajućem smeru. Elektroosmoza je efikasan metod za formiranje uniformnog masenog transporta tečnosti u medijumima koji sadrže fine čestice. Usled elektroosmoze u istom smeru se kreću sve zagađujuće materije. Tako, elektroosmoza i bilo koji drugi hidraulički protok, može

unaprediti kretanje jednog jona, ali smanjiti efikasnost izdvajanja drugih jona (suprotnog naelektrisanja). Sam elektroosmotski protok ne zavisi od teksture i makrostrukture medijuma nego od poroznosti i zeta potencijala, takođe je neophodno prisustvo minerala gline, na koju utiče pH vrednost i jonska snaga porne vode (Rajić, 2010; Hassan i Mohamedelhassan, 2012; Lu i dr., 2012).

Elektroforeza je sastavni deo EK procesa i predstavlja transport naelektrisanih koloidnih čestica usled dejstva jednosmerne struje. 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) (Rajić, 2013).

2.9.3. Faktori koji utiču na efikasnost elektrokinetičke remedijacije

Na stopu elektromigracije jona, može da utiče veličina zrna sedimenta, jonska mobilnost, koncentracija kontaminanta, ukupna jonska koncentracija, značajan uticaj ima porna voda kao i pH vrednost. Efikasnost ekstrakcije zagađenja, oslanja se na nekoliko faktora kao što su: vrsta zagađenja, njihova rastvorljivost, naelektrisanje, njihova koncentracija u odnosu na druge vrste koje su prisutne, zatim lokacija i oblik u kom se mogu detektovati u sedimentu, kao i dostupnost organske materije.

Sama elektrokinetika primenjuje se u zoni niske hidrauličke provodljivosti sa visokim sadržajem gline. Tehnologija je najefikasnija pri niskom sadržaju kapaciteta katjonske izmene (CEC) i salinitetu. Tokom samog procesa remedijacija, elektroliza rezultira formiranje H^+ i OH^- jona, a njihova migracija odvija se posredstvom elektokinetičkih procesa tokom čega dolazi do promene pH vrednosti koja uslovljava desorbovanje odnosno sorbovanje metala. Velik uticaj na efikasnost procesa imaju i procesi sorpcije-desorpcije, taloženja-rastvaranja i oksidacije-redukcije. Sama sorpcija, uključuje procese adsorpcije i jonske izmene i ona zavisi od: vrste zagađenja, tipa sedimenta (zemljišta) i karakteristika porne vode. Desorpcija je suprotan proces i odgovoran je za oslobađanje zagađenja (Shenbagavalli i Mahimairaja, 2010).

Prirodno, metali se u sedimentu mogu naći u različitim frakcijama, pri čemu su manje ili više mobilni. Kada su katjonske vrste sorbovane u medijumima koji se odlikuju visokim kapacitetom katjonske izmene, neophodno je da se izvrši njihova desorpcija. U toku procesa EK pored desorpcije metala dolazi i do precipitacije istih u okolini katode usled bazne sredine. Precipitacija i ponovna sorpcija metala sprečavaju transport metala i ograničavaju ekstrakciju (Alshawabkeh, 2001). Pored navedenog javljaju se i procesi kompleksiranja koji utiču na naelektrisanje jona i menjaju smer kretanja što je slučaj sa hromom (Cr) i arsenom (As) (Reddy i Al-Hamdan, 2008).

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

$$R_i = R_i^s + R_i^{aq} + R_i^p$$

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.

Kako bi se bolje razumela specijacija i distribucija teških metala pre i posle primene elektrokinetičke remedijacije, izvode se različite geohemijske analize i to: transmisija elektronske mikroskopije (*eng. Transmission Electron Microscopy – TEM*), energetska spektroskopija X – zraka (*eng. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy – EDX*) kao i difrakcija X – zraka (*eng. X-Ray Diffraction – XRD*), sekvencijalna hemijska ekstrakcija i geohemijsko modelovanje (Reddy, 2013).

Brzina izdvajanja metala pri EK procesu, takođe, zavisi od jačine primenjenog električnog polja. Naučnici su u eksperimentima pri vrednostima napona 30 i 60V primenjenog na zemljište utvrdili da su efikasnosti uklanjanja iste, ali da je brzina uklanjanja veća pri naponu od 60V. Povećanje gustine struje sa 0,1mA/cm² na 0,2mA/cm² može dvostruko povećati efikasnost uklanjanja (Yeung i Gu., 2011) što je moguće do granice koja je određena maksimalnom brzinom kojom joni teških metala mogu da se kreću. Ukoliko je struja previsoka, energija se prevodi u toplotu, pa je iz tog razloga vrlo bitna optimizacija vrednosti struje/napona. Vrednosti gustine struje koje se uglavnom koriste pri EK

procesima kreću se uglavnom oko $0,5\text{mA}/\text{cm}^2$ odnosno napona od $1\text{-}3\text{V}/\text{cm}$ (Yeung i Gu., 2011).

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 (Yeung i Gu, 2011). Povećanje brzine uklanjanja se objašnjava smanjenjem viskoznosti porne vode.

2.9.4. Uticaj vrste i konfiguracije elektroda

O tipu, geometriji i položaju elektroda je neophodno voditi računa, jer u velikoj meri utiču na efikasnost procesa, naročito kada se EK remedijacija vrši na konkretnom lokalitetu.

Materijali od kojih su napravljene elektrode smatraju se ključnima za brzinu transfera elektrona. Izbor materijala treba da se zasniva na termodinamičkom i kinetičkom odgovoru, tako da površinska interakcija molekula bude dovoljno brza da oslobodi oksidante. Takođe, potrebno je razmotriti aspekte kao što su mehanički, termički, otpornost na koroziju, kao i procedure i rastvori koji se koriste za čišćenje površine, pripremu i aktiviranje površine. U tom smislu, materijali koji zadovoljavaju date uslove su: staklasti ugljenik, titan, nerđajući čelik, platina, zlato i srebro. Kako bi se povećao broj aktivnih mesta moguće je vršiti modifikacije elektroda pomoću oksidnih materijala, kao što je ugljenik (Mendez i dr., 2012).

Za in situ elektrokinetičku remedijaciju, hemijski inertni i elektroprovodljivi materijali kao što je grafit, grafit presvučen titanijumom ili platinom može da se koristi kao anoda da bi se sprečilo raspadanje elektrode (rastvaranje) i generisanje korozivnih produkata u kiselj sredini. Bilo koji provodni materijal koji ne korodira u okruženju životne sredine može biti upotrebljen kao katoda (Yeung, 2011). Dakle, pri EK remedijaciji neophodno je voditi računa o tome da elektrode budu od inertnog materijala budući da u toku elektrodnih procesa može doći do uticaja materijala elektrode na proces (Lu i dr., 2012).

Elektrode mogu biti planarne ili u obliku šipke, ali je korišćenje elektroda u obliku šipke nepoželjno s obzirom da se više greju (veći otpor), a time je veća mogućnost sušenja medijuma u njenoj okolini i stvaranje pukotina i brazda.

Konfiguracija elektroda utiče na aktivnu površinu električnog polja koje je glavna pokretačka sila za uklanjanje teških metala prema suprotno postavljenim elektrodama (Zhang i dr., 2010). 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). 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 (Rajić, 2013).

Risco i dr. (2015) smatraju da je ključni parametar za efikasnost sanacije položaj elektroda postavljenih u sediment, pre svega, jer one određuju obim i pravac elektrokinetičkog procesa, a samim tim i transport metala. Iz tog razloga brojni istraživački radovi poslednjih godina fokusirani su na procenu uticaja konfiguracije elektroda. Dobijeni rezultati ukazuju da je najefikasnija konfiguracija elektroda sa stanovišta transporta zagađenja onda kada anode okružuju centralnu katodu ili obrnuto, zavisno od transpotnih karakteristika zagađivača (dvodimenzionalna konfiguracija). Dakle, iako se sugerisalo na osnovu teorijskih proračuna, koji nisu dokazani na pilot programu da dvodimenzionalna konfiguracija ima manje aktivnu površinu električnog polja u odnosu na jednodimenzionalnu, istraživači su kroz njihove eksperimente pokazali da je heksagonalni sistem mnogo efikasniji od jednodimenzionalne konfiguracije (Zhang i dr., 2010; Kim i dr., 2012).

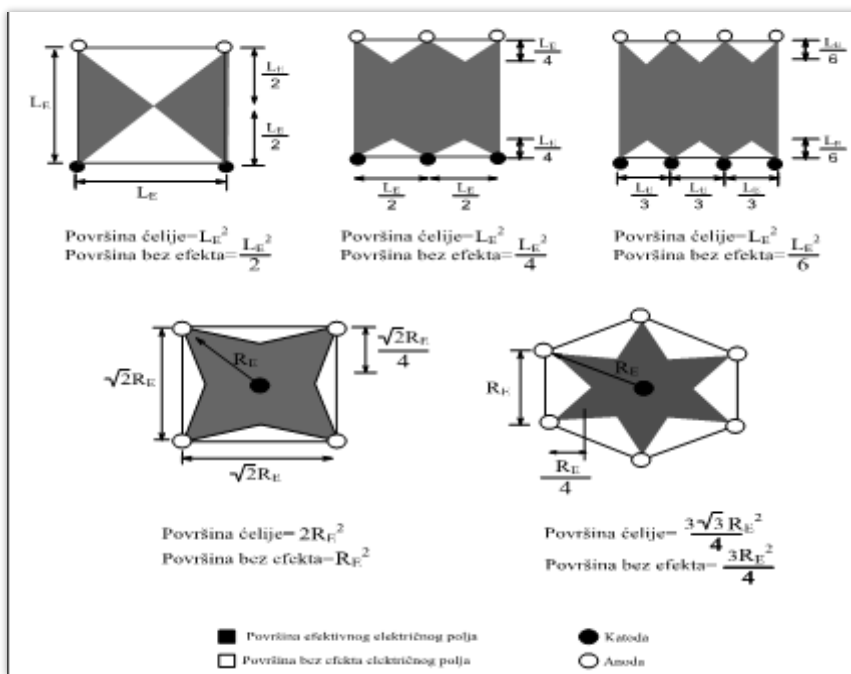
Broj i razmak elektroda je direktno povezan sa količinom tretiranog medijuma (Risco i dr., 2015), a od velike je važnosti i za efikasnost i za cenu procesa prilikom „full scale“ primene elektrokinetičke remedijacije. Iz tih razloga neophodno je utvrditi konfiguraciju i optimalni broj elektroda po jedinici 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 (Woo i dr., 2012).

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

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

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 4. Aproximativno utvrđivanje površina bez efekta električnog polja za 1-D i 2-D konfiguraciju (Rajić, 2013)

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 vremena 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, koje zavisi od brzine transporta jona pri rastojanju elektroda suprotnog polariteta.

Brzina kretanja pod električnim poljem prilikom 1-D konfiguracije može se izraziti kao:

$$v=(u^*+k_c)\nabla(-\varphi)$$

gde je v brzina kretanja čestica pod električnim poljem pod pretpostavkom da je medijum homogen (m/s), u^* je efektivna jonska mobilnost jona (m^2/Vs), k_c je 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:

$$T=L/(u^*+k_c)\nabla(-\varphi)$$

Prethodna jednačina predstavlja pojednostavljeni slučaj kretanja čestica koji podrazumeva da 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 i dr., 2009). Faktor odlaganja sličan onom u procesima advekcije, disperzije se može uvrstiti u proračun čime se vreme potrebno za desorpciju i rastvaranje uzimaju u obzir. Tako, ukupno vreme potrebno za tretman može se izraziti kao:

$$T=R_dL/(u^*+k_c)\nabla(-\varphi)$$

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.

Pored navedenog važno je u da se prilikom planiranja EK remedijacije utvrde troškovi električne energije (Reddy, 2013). Ukupna potrošnja energije za neki proces može se izračunati na osnovu sledeće jednačine:

$$E_u = 1/m \nabla V I dt$$

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

2.9.5. Prednosti i nedostaci/ograničenja EK tretmana

U poređenju sa drugim tehnologijama, EK tretman ima nekoliko prednosti kao što su: manja cena (isplativost), primenljivost *in situ* i *ex situ*, brza instalacija, jednostavan rad (jednostavnost), tihi rad, neometanost ispitivanog područja i relativno kratko trajanje tretmana.

Elektrokinetika je zasnovana na laboratorijskim i terenskim ispitivanjima i prikazana je kao obećavajući metod za remedijaciju nisko propustljivih zemljišta. Međutim, ovaj proces ima svoja ograničenja (u nekim slučajevima tokom EK tretmana na konkretnom lokalitetu); prevelika toplota u okolini elektrode može izazvati neželjene efekte kao što su sušenje i pucanje uzorka. Neki neželjeni proizvodi (npr. gasoviti hlor), takođe se mogu generisati na elektrodama tokom procesa kao rezultat elektrolitičkog raspadanja odnosno, redoks reakcija vode (Mosavat i dr., 2012). Pored toga, preporučeno je od strane nekih istraživača da se kontrolišu varijacije pH zemljišta, koje su izazvane primenom EK tretmana, jer jako kiseli uslovi i raspad elektrolita mogu da ugroze materijal anode, odnosno može doći do korozije, a takođe promenu pH što može uticati na rastvorljivost kontaminanata u zemljištu/sedimentu. Neke studije su pokazale da teški metali u svom metalnom stanju nisu uspešno rastvoreni i izdvojeni iz zemljišta. Takođe, EK tretman nije efikasan kada je ciljana koncentracija jona niska ili visoka. U nekim slučajevima, migracija može dugo trajati ili može postojati zona stagnacije između bušotina, gde je stopa migracije spora što dovodi do nepotpune sanacije (remedijacije) zagađenog područja (Shenbagavalli i Mahimairaja, 2010). Heterogenost ili površinske anomalije na područjima kao što su temelji zgrada, velike količine

gvožđa ili oksida gvožđa, zakopani provodnici/izolatori, velike stene ili velike količine šljunka, ili potopljeni pokrivni materijal kao što su školjke, mogu znatno smanjiti efikasnost procesa.

2.9.6. Rešenja za nedostatke/ograničenja EK tretmana

Pojedine tehnike se mogu koristiti kako bi se povećala efikasnost EK tretmana, a te tehnike su: (1) ubrizgavanje odgovarajućih hemijskih stabilizatora koje će dovesti do uklanjanja katjonskih kontaminanata; (2) sprečavanje desorpcije i taloženja kontaminanata; (3) optimizacija svih promenljivih (npr. struje i napona, vreme trajanja procesa, troškovi instalacije i operacije, itd.) pre izbora konfiguracije i rasporeda operacija za poboljšanje elektro-provodljivosti i isplativosti procesa; (4) korišćenje jeftinih, nereaktivnih elektroda (grafitne elektrode, aktivni ugalj ili ugljenična vlakna) koje su dostupne u gotovo svim zemljama; (5) upotreba šupljih elektroda najpre sa izbušenim rupama na zidovima, kako bi se omogućio slobodan prolaz tečnosti u uzorku i poboljšanje EK procesa; (6) upravljanje razvojem neprovodnih regiona za rezultat ima sušenje zemljišta i to je drugi važan problem koji zahteva pažljivo razmatranje za razvoj odgovarajuće praktične metode i smernice za kompletnu implementaciju EK procesa i (7) izbegavanje toksičnih efekata u zemljištu (Mosavat i dr., 2012).

Što se tiče rezultata istraživanja izvedeni su različiti zaključci za različite metale (Amrate i dr., 2006):

- Arsen (As): Uspех pri otklanjanju arsena je bio ograničen. Najveći procenat uklanjanja As bio je 62%, i ovo je postignuto tek posle dužeg perioda, tačnije 125 dana. Hemija arsena je dosta drugačija od ostalih elemenata. Rastvaranje arsena zavisi od redoks-potencijala i pH vrednosti. Primarni oblici arsena u zemljištu/sedimentu su arsenat As(V) i arsenit As(III), a u manje modernizovanim uslovima As(III) je dominantan oblik, a pri višim nivoima redoks-potencijala dominantan oblik je As(V).
- Kadmijum (Cd): Kod Cd postoji i visoka i niska efikasnost uklanjanja. Prema istraživanjima dolazi se do zaključka da nivo uklanjanja zavisi od sredine i specifikacije medijuma. Niske pH

vrednosti u zemljištu u velikoj meri doprinose njegovom uklanjanju.

- Hrom (Cr): Uklanjanje hroma se kreće u opsegu od 3% do 64%, a efikasnost većine eksperimenata je manja od 35%, pri čemu je donešen zaključak da je Cr jedan od težih elemenata za uklanjanje. Hrom postoji uglavnom kao Cr(III) ili kao Cr(VI) u zemljištu/sedimentu, a oblik u kojem će dominirati zavisi od redoks-potencijala. Moć adsorpcije Cr(VI) povećava se kako opada pH vrednost, dok je desorpcija Cr(III) najveća pri niskim pH vrednostima.
- Bakar (Cu): Procenat uklanjanja Cu iznosi od 80% do 90%. Najbolji rezultati se postižu nakon mesec dana tretmana i korišćenjem elektodijalitičke metode sa jonoizmenjivačkim membranama.
- Živa (Hg): Živa se u malim količinama nalazi u zemljištu/sedimentu i proces uklanjanja je dosta spor ali se ipak živa potpuno uklanja iz zemljišta.
- Nikl (Ni): Efikasnost uklanjanja nikla se smatra dugotrajnim, traje čak i po dva meseca. Samo par istraživača je uspelo dokazati da visoka efikasnost uklanjanja Ni može biti ostvarena, ali da vreme i uslovi sanacije moraju biti posebni.
- Zink (Zn): Literaturni podaci ukazuju da se efikasnost uklanjanja Zn kreće u opsegu od 17% do 99%, dok većina rezultata pokazuje uspešnost od 70%. Niži procenti uklanjanja su pronađeni kod krečnjačkog zemljišta/sediment i kod eksperimenata koji su kraće trajali.

2.9.7. Unapredene tehnike EK remedijacije

Pulsna EK remedijacija. Princip pulsne tehnike zasniva se na primeni jednosmerne struje kroz medijum tokom određenog vremenskog perioda, dok se određeni vremenski period jednosmerna struja zaustavlja ili se primenjuje naizmenična struja. Svaki puls se sastoji od ON intervala tokom kojeg su potencijal i struja primenjeni i OFF intervala bez primene struje ili uz primenu naizmenične struje. Shang i dr. (2004) pretpostavljaju da prilikom primene jednosmerne struje dolazi do

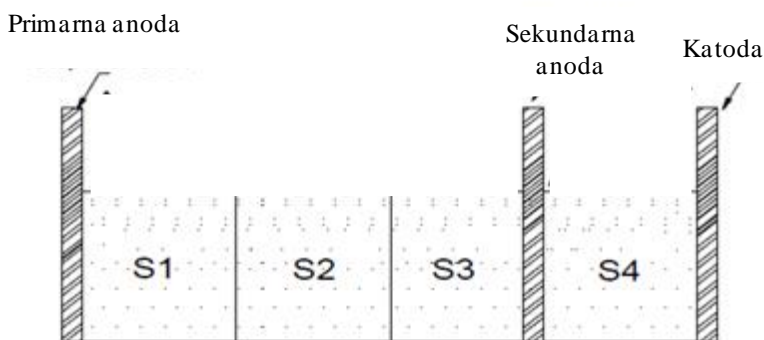
polarizacije difuzionog duplog sloja što dovodi do promene u naelektrisanju. Polarizacija na površini čestica gline može smanjiti intenzitet električnog polja, a samim tim smanjuje se i elektroosmotski protok. Kada se jednosmerna struja ne primenjuje u OFF intervalu, moguća je depolarizacija difuzionog duplog sloja zbog odsustva električnog polja. Shodno tome, nakon OFF intervala, gde je jednosmerna struja ponovo primenjena, intenzitet električnog polja će biti jači, a samim tim će se povećati i elektroosmotski protok.

Takođe, prilikom primene jednosmerne struje, migracija jona i elektroosmoza ograničavaju rastvaranje jonskih vrsta (Hansen i Rojo, 2007). To se javlja kao posledica sporih hemijskih mehanizama rastvaranja i zbog činjenice da električna polja generišu negativne efekte difuzionih gradijenata (npr. H^+ ili Fe^{3+}). Primenom električnog polja u OFF intervalu, difuzioni gradijenti mogu biti smanjeni.

Ciklično i pulsirajuće električno polje (Hansen i Rojo, 2007) smatra se uspešnim za smanjenje ili eliminaciju koncentracionog gradijenta koji nastaje primenom jednosmerne struje na primeru uklanjanja bakra (Cu). U dosadašnjim ispitivanjima uglavnom su ispitivani uticaji broja ciklusa pulsno električnog polja, ali ne i odnos ON/OFF intervala u okviru pojedinačnog ciklusa. Pulsno električno polje u odnosima ON/OFF intervala 1/3, 1/1 i 3/1 u toku ciklusa (1 ciklus/h) primenjeno je za uklanjanje Pb, Zn i Ni iz jalovine (Rajić i Ugarčina Perović, 2011).

Primena izmene polariteta. Pazos i dr. (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 3V/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%.

Dvoanodna tehnika (Two Anode Technique – TAT). Brojni pokušaji, konvencionalni i inovativni, sprovedeni su da bi se tokom remedijacije sprečilo prerana precipitacija jonskih vrsta. Konvencionalni pristupi oslonili su se isključivo na dodatak hemijskih supstanci za sprečavanje ove pojave. S druge strane, inovativne tehnike uključujući postepeno pomeranje anode (Chen i dr., 2006) i promena polariteta (Pazos i dr., 2006) zahtevali su dodatni terenski rad i dodatnu postavku. Prema istraživanju Hassan i Mohamedelhassan (2011), tehnika sa dve anode (TAT) (slika 5), znatno poboljšava elektrokinetičku sanaciju zemljišta zagađenog teškim metalima, u poređenju sa konvencionalnim i inovativnim pristupima. TAT ostvaruje poboljšanje bez dodatka hemijskih supstanci ili potrebe za dodatnim terenskim radom. U TAT konfiguraciji, primarne anode i katode su postavljene na granicama zemljišta pri čemu je sekundarna anoda smeštena između njih u blizini katode, kao što je prikazano na slici 5. Sekundarna anoda je povezana na pozitivni kraj posebnog izvora struje, dok je negativni deo povezan sa katodom. Uloga sekundarne anode je generisanje H^+ jona koji se transportuju elektroosmozom i elektromigracijom prema katodi. H^+ joni se snižavaju pH zemljišta blizu katode i mogu reagovati sa OH^- jonima. Niska vrednost pH može olakšati desorpciju teških metala iz zemljišta.



Slika 5. Elektrokinetička remedijacija- Tehnika sa dve anode

Solarna EK remedijacija. Elektrokinetička sanacija može biti dugotrajan proces i potrošnja energije može biti glavno pitanje koje ograničava široko polje ove tehnologije. Samo nekoliko istraživanja je

sprovedeno u cilju rešavanja visoke cene energije u EK remedijaciji (Yuan i dr., 2009). Ekonomična–isplativa elektrokinetička remedijacija kontaminiranog zemljišta uključuje upotrebu jeftine električne energije.

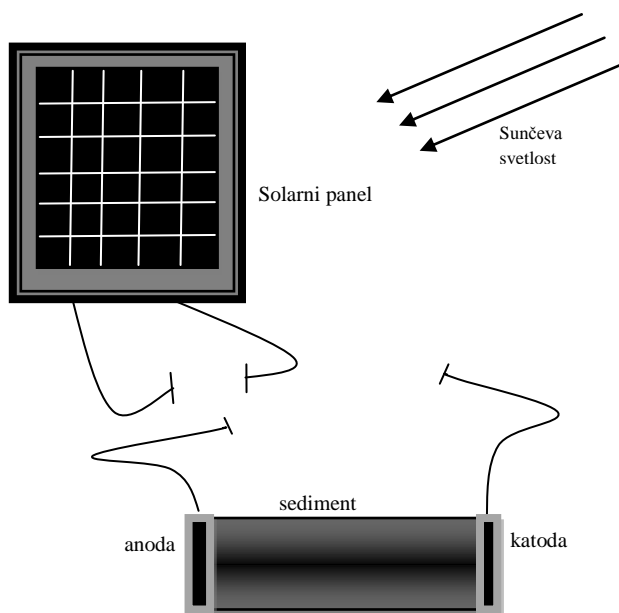
Kako bi se smanjio utrošak energije, a samim tim i troškovi remedijacije zagađenog medijuma primenjuju se solarne ćelije. Princip rada solarnih ćelija objašnjava se pomoću fotonaponskog efekta. Sunčeva energija direktno se pretvara u električnu u sunčanim ćelijama. Kada solarna ćelija apsorbuje Sunčevo zračenje, fotonaponskim efektom se na krajevima proizvodi elektromotorna sila i tako solarna ćelija postaje izvor električne struje.

Solarne ćelije generišu jednosmernu struju (DC) pre nego naizmeničnu, što predstavlja odličnu alternativu za generisanje električne energije potrebne za elektrokinetiku. Solarna energija može se smatrati najpogodnijom opcijom za elektrokinetičku remedijaciju kontaminiranih lokacija koja se nalaze na udaljenim lokalitetima gde je napajanje energije odsutno ili nedovoljno. Konačno, solarna energija je ekološka, što je veoma atraktivno za remedijaciju. Tokom poslednje decenije, inicijalni troškovi sistema solarne energije opadaju i očekuje se da će ovaj trend nastaviti sa smanjenjem i da će se efikasnost povećavati (Hassan, 2012).

Snaga koju generišu solarne ćelije zavisi od klimatskih uslova i lokacije. Ovo može izazvati fluktuacije-oscilacije u energiji tokom dana u intevalima, dok u toku noći energije nema. U prethodnim studijama elektrokinetičkih tretmana, promene obezbeđene energije se mogu izvršiti na određen način i određena je efikasnost perioda isključivanja tokom procesa. Shodno tome, upotreba solarne energije u elektrokinetičkoj sanaciji ima potencijal da bude ekonomična, efikasna i pored toga bila bi ekološka opcija.

Songhu i dr. (2009) su sprovedeli tri testa i međusobno su ih upoređivali. Cilj je bila procena efikasnosti upotrebe solarnih ćelija za remedijaciju zemljišta kontaminiranog kadmijumom. Prvi test je sproveden na oblačnom i kišovitom danu pomoću solarnih ćelija. Drugi test je sproveden po sunčanom danu koristeći solarne ćelije, a treći test je obavljen periodičnim napajanjem jednosmerne struje. Utvrđeno je da izlazni potencijal solarne ćelije zavisi od dela dana i uticaja vremenskih uslova. Na primenjeni potencijal tla je uticao izlazni potencijal i

vremenski uslovi. Iako su potencijali u tri testa bili različiti, efikasnost uklanjanja kadmijuma od anode ka katodi bila je uporediva (14,9 %, 17,1 % i 18,3 %). Na slici 6 je prikazana šema uređaja za solarnu EK remedijaciju.



Slika 6. Šema uređaja za solarnu EK remedijacije (Songhu i dr., 2008)

Hassan 2012., sproveo je istraživanje u cilju procene efikasnosti solarnih ćelija za generisanje električne energije tokom elektrokinetičke remedijacije glinovitog zemljišta, kontaminiranog bakrom. Početna koncentracija bakra je iznosila 150mg/kg suvog zemljišta. Ispitivanja su vršena u četiri identične elektrokinetičke remedijacione ćelije. Primenjena su tri različita napona (13,5V, 27V, i 41 V) tokom 168sati remedijacije. Rezultati su pokazali da je električna energija solarnih ćelija održiva alternativa za elektrokinetičku remedijaciju u glinovitim zemljištima. Elektroosmotski protok tokom eksperimenta je bio efikasan u uklanjanju vode iz pora zemljišta, a preostala količina bakra u vodi je bila zanemarljiva. pH profil duž ćelije posle elektrokinetičke remedijacije je bio u skladu sa reakcijama elektrolize. Electromigracija se pokazala efikasnom u otklanjanju značajne količine Cu, i to od 50% do 86% kod anode.

2.9.8. Kuplovane (ili integrisane) elektrokinetičke remedijacione tehnologije

Uprkos visokim procentima uklanjanja kontaminanata iz podzemne vode, zemljišta i sedimenta primenom unapređenih tehnika elektrokinetičke remedijacije, praktična primena ovakve strategije upravljanja je ograničena zbog (1) regulatornih prepreka primene odabranih rešenja, (2) visoke cene i (3) dužeg trajanja tretmana. Nedavno, elektrokinetička remedijacija je kombinovana sa drugim remedijacionim tehnologijama kako bi se prevazišli problemi kao i nedostaci konvencionalnog remedijacionog procesa. Takve integrisane ili kuplovane tehnologije ispitivanja obuhvataju (Reddy i Cameselle, 2009):

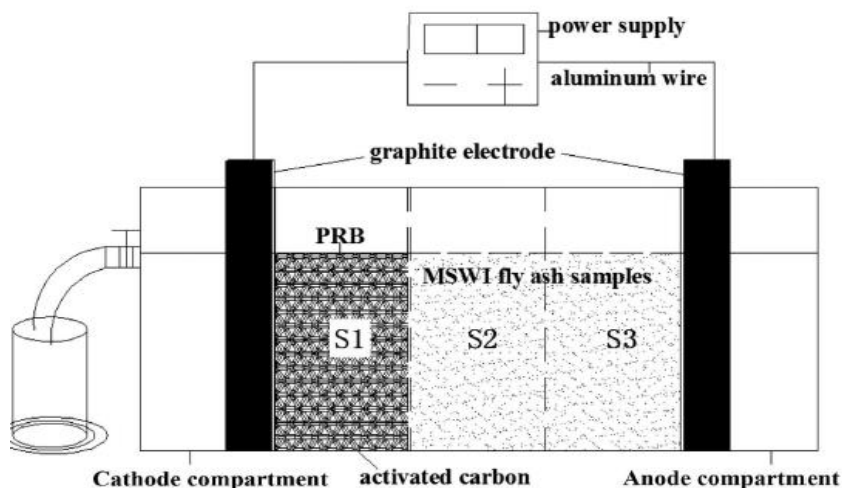
- Elektrokinetičke biobarijere;
- Elektrolitičke reaktivne barijere;
- Elektrokinetičke – propustljive reaktivne barijere (*eng. Permeable reactive barrier – PRB*);
- Kuplovana elektrokinetika – hemijska oksidacija/redukcija;
- Kuplovana elektrokinetika – bioremedijacija;
- Kuplovana elektrokinetika – fitoremedijacija;
- Kuplovana elektrokinetika – termički tretman.

Elektrokinetičke biobarijere. Elektrokinetičke biobarijere predstavljaju model elektrokinetičkih barijera koje se koriste kako bi zadržale, odnosno biorazgradile organske polutante u podzemnoj vodi. Red naizmeničnih elektroda, katode i anode, postavljen je upravo na pravac toka podzemne vode. Anoda i katoda su integrisane u različitim zatvorenim sistemima, a koriste se u cilju kretanja (cirkulacije) elektrolita. Elektroliti, sakupljeni kod anode i katode, mešaju se iznad zemlje i cirkulišu radi održavanja neutralne pH sredine. Organski polutanti transportovani od strane podzemnih voda se degradiraju povećanjem mikrobiološke aktivnosti u nizvodnom delu čitave zone (Reddy i Cameselle, 2009).

Elektrolitičke reaktivne barijere. Elektrolitičke reaktivne barijere (takođe poznate pod nazivom e^- barijere) sastoje se od blisko postavljenih propustljivih elektroda koje su smeštene na pravac kretanja podzemnih voda koje presreću kontaminante odnosno zagađivače podzemnih voda.

Nizak električni napon primenjen na elektrode, dovodi do oksidacionih uslova na anodi i redukcionih uslova na katodi (Reddy i Cameselle, 2009).

Elektrokinetička remedijacija sa propustljivim reaktivnim barijerama. Propustljiva reaktivna barijera (*eng. Permeable reactive barrier – PRB*) intenzivno se koristi za remedijaciju organskih i neorganskih polutanata u podzemnoj vodi. Uopšteno, PRB se sastoji od kopanja rova toka podzemne vode, a zatim se puni sa izabranim propustljivim reaktivnim materijalom. Kada zagađena podzemna voda prođe kroz PRB, organski kao i neorganski polutanti mogu biti smanjeni ili odvojeni, a čista voda izlazi iz PRB. Reaktivni materijal obično uključuje opiljke gvožđa, krečnjak, hidroksiapatit, aktivni ugalj i zeolit. Podaci monitoringa iz nekoliko ovih terenskih projekata, prikazuju da je reaktivni materijal začepljen usled taloženja minerala koji nastaju kao rezultat protoka rastvorenih neorganskih vrsta visoke koncentracije. Pored toga, može doći do smanjenja reaktivnosti materijala koji se koristi (Reddy i Cameselle, 2009). Huang i dr. (2015) istraživali su primenu PRB u elektrokinetičkoj remedijaciji za uklanjanje teških metala iz komunalnog otpada. Šema uređaja prikazana je na slici 7.



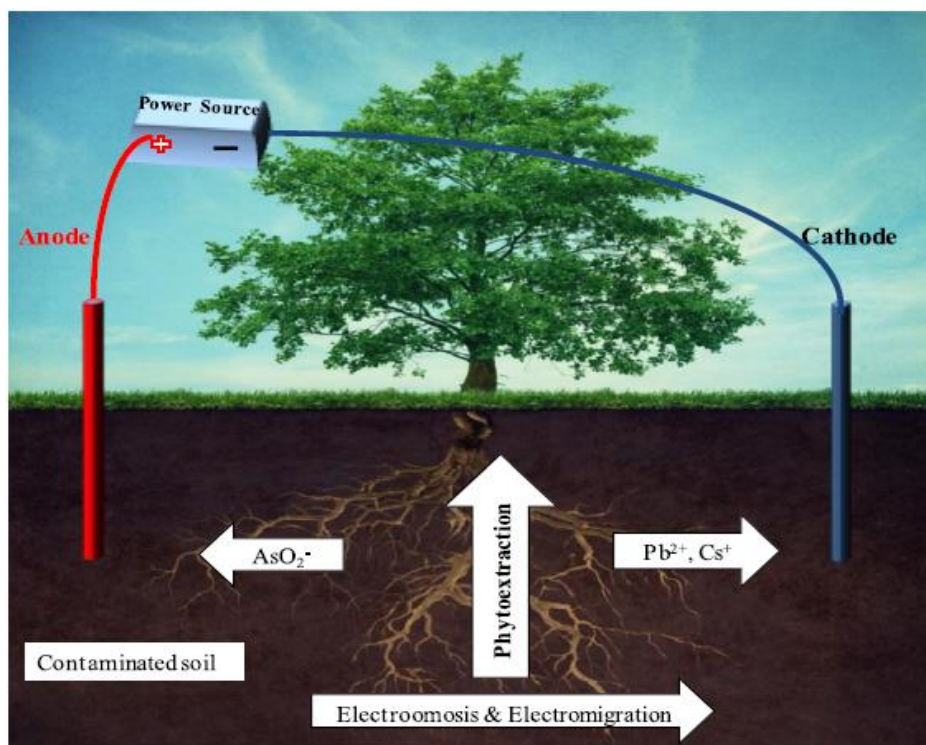
Slika 7. Šema uređaja elektrokinetičkog uređaja sa propustljivim reaktivnim barijerama

Kuplovana elektrokinetička remedijacija sa hemijskom oksidacijom/redukcijom. Moguće je ukoniti širok spektar organskih zagađivača iz zemljišta upotrebom sredstava za rastvaranje, kao što su surfaktanti, biosurfaktanti i drugi. Međutim, mogu postojati regulatorne primedbe za primenu ovih sredstava na površinu zemljišta. Princip hemijske oksidacije i redukcije je proces koji se već decenijama koristi za tretman otpadnih voda. Kombinacijom elektrokinetike sa hemijskom oksidacijom/redukcijom olakšava se dobijanje oksidanata i reduktanata, kao i povećanje dostupnosti zagađivača u slabo propustljivom zemljištu (Reddy i Cameselle, 2009).

Kuplovana elektrokinetička remedijacija sa bioremedijacijom. Bioremedijacija, koja uključuje degradaciju organskih komponenti upotrebom mikroorganizama, ima veliki značaj zato što je ekološki prihvatljiva, nije skupa i ne zahteva veliku potrošnju energije (Reddy i Cameselle, 2009). To je spora remedijaciona tehnika čija efikasnost zavisi od dostupnosti nutrijenata, elektron acceptora, mikroorganizama (ukoliko su neophodni) kao i od povećanja biodostupnosti kontaminanata, posebno u nisko propustljivom zemljištu. Vodoni koji se proizvodi na katodi može se koristiti kao elektron donor za redukcionu procese degradacije, dok se kiseonik dobijen na anodi može koristiti za oksidaciju biodegradaciju. Prvo polje primena elektrokinetičke bioremedijacije je sprovedeno u Danskoj 2012. godine za degradaciju perhloretilena (PCE) u glinovitom zemljištu. Dimenzije ispitivane lokacije su 1,8x3x2,7 do 7,2m širine, dužine i dubine, respektivno. Rezultati pokazuju da se elektrokinetika u kombinaciji sa mikroorganizmima uspešno primenjuje za degradaciju perhloretilena (PCE) (Hassan i dr., 2016).

Kuplovana elektrokinetička remedijacija sa fitoremedijacijom. Fitoremedijacija uključuje upotrebu živih biljaka i njihovih mikroorganizama za uklanjanje, degradaciju ili izolovanje organskih i neorganskih polutanata iz zemljišta, sedimenta i podzemnih voda. Organski i neorganski kontaminanti mogu biti akumulirani u tkivima biljaka ili degradirani putem enzimske aktivnosti. Alternativno, kontaminanti se mogu transformisati u druge hemijske vrste koje su manje biodostupne u zemljištu. Kombinacija fitoremedijacije i elektrokinetičke remedijacije prikazana je na slici 8 (Reddy, 2013).

Glavne prednosti ove metode su niska cena i ekološka prihvatljivost. Međutim, ova metoda je ograničena na manje dubine (plitka vodna područja), takođe je otežava i spori rast biljaka, kao i solubilnost i dostupnost polutanata. Kuplovana elektokinetička remedijacija sa fitoremedijacijom ima za cilj povećanje dostupnosti kontaminanata i povećanje transporta istih. Ovde su elektrode postavljene strateški i niska jednosmerna struja ili napon se primenjuju pri čemu su kontaminanti transportovani procesima elektromigracije i/ili elektroosmoze prema zoni korena. Manji broj studija je kombinovao elektokinetičku remedijaciju i fitoremedijaciju (Reddy, 2013), pri čemu najveći problem predstavljala primena ovog procesa na terenu.



Slika 8. Šematski prikaz kuplovane elektokinetičke remedijacije sa fitoremedijacijom (Mao i dr., 2016)

Kuplovana elektokinetička remedijacija sa termičkim tretmanom. Termički efekti tokom elektokinetičke remedijacije se proučavaju, jer sa povećanjem temperature u elektokinetičkom tretmanu

povećava se otpornost na prolazak struje kroz vlažno zemljište. S druge strane, pravilna kontrola povećane temperature tokom elektrokinetičke remedijacije može se koristiti u cilju poboljšanja ukupne remedijacione efikasnosti (Reddy i Cameselle, 2009).

3. EKSPERIMENTALNI DEO

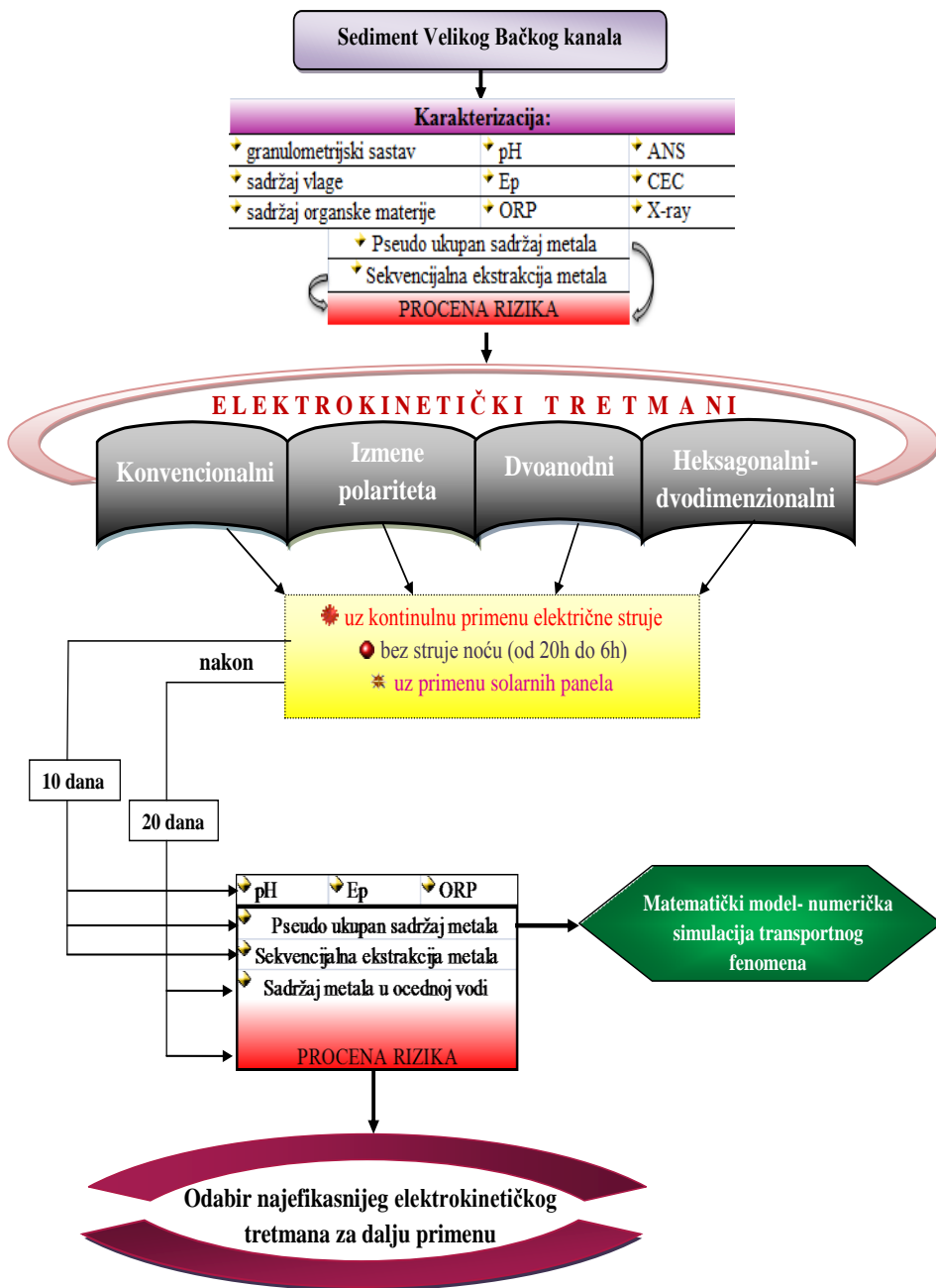
3.1. Cilj istraživanja

Ciljevi istraživanju su:

- Određivanje efikasnosti unapređenih elektrokinetičkih tretmana remedijacije koji izuzimaju dodatak agenasa u tretirani sediment (izmena polariteta, primena tretmana sa dve anode, heksagonalni dvodimenzionalni elektrokinetički tretman) zagađen metalima.
- Ispitivanje uticaja diskontinuiteta napajanja strujom (tokom noći), kao i uticaj oscilacija jačine električne energije pri primeni solarnih panela na efikasnost tretmana.
- Ispitivanje uticaja geohemije sedimenta, fizičko-hemijskih promena u sistemu i karakteristika prisutnog zagađenja (oblici pojavljivanja metala, koncentracije) na efikasnost elektrokinetičkog procesa.
- Procena rizika u sistemu sediment/voda pre, tokom i nakon tretmana.
- Primena matematičkog modela na dobijene rezultate i procena vremena potrebnog za elektrokinetički tretman da bi se koncentracija metala spustila na koncentraciju prirodnog fona.

Šematski prikaz istraživanja prikazan je na slici 9. Istraživanja su obuhvatila:

- a) Primenu tretmana koji ne zahtevaju dodatak agenasa u sistem: konvencionalni tretman, tretman sa izmenom polariteta, tretman sa dve anode i heksagonalni dvodimenzionalni elektrokinetički tretman.
- b) Određivanje efikasnosti tretmana elektrokinetičke remedijacije za vreme tretmana i na kraju tretmana.
- c) Određivanje uticaja diskontinuiteta struje tokom noći, kao i uticaj oscilacija jačine električne energije do kojih dolazi prilikom primene solarnih panela na efikasnost tretmana. Svaki tretman se odvijao pri tri različita uslova: uz kontinualnu primenu električne struje, bez struje noću i uz primenu solarnih panela.



Slika 9. Šematski prikaz plana istraživanja

- d) Dobijanje podataka o brzini migracije ispitivanih metala, dostupnosti metala, i uticaju fizičko hemijskih promena na ponašanje metala u sedimentu tokom i nakon tretmana, analiziranjem promena redoks potencijala, pH, provodljivosti, pseudo-ukupnog sadržaja metala, sadržaja metala u različitim frakcijama sedimenta i sadržaja metala u ocednoj vodi (nakon tretmana).
- e) Procenu rizika u sistemu sediment/voda pre, tokom i nakon tretmana na osnovu pseudo-ukupnog sadržaja metala i dostupnosti metala.
- f) Primenu matematičkog modela za simulaciju transporta kontaminanata tokom primene elektrokinetičke remedijacije, kao i za procenu koliko je vremena potrebno za tretman da bi se koncentracija metala smanjila na koncentraciju prirodnog fona.

3.1.1. Uzorak sedimenta

Svi tretmani elektrokinetičke remedijacije su primenjivani na realnom sistemu, tj., sedimentu Velikog Bačkog kanala (VBK) koji je bio pod uticajem ispuštanja neprečišćenih otpadnih voda sa značajnim količinama metala. Sediment pre svih eksperimenata je samo homogenizovan i koršćen sa inicijalnim sadržajem vlage. Za prvi ciklus eksperimenta (konvencionalni i tretman sa izmenom polariteta) sediment je uzorkovan na proleće 2014. godine, a za drugi ciklus eksperimenta (heksagonalni dvodimenzionalni elektrokinetički sistem i dvoanodne tretmane) na proleće 2015. godine.

3.2. Opis lokaliteta Veliki Bački kanal

Veliki Bački kanal je dug 118 kilometara – on spaja Dunav i Tisu i predstavlja ključnu arteriju velikog sistema Dunav–Tisa–Dunav. Njegov tok počinje kod Bezdana, na severu Bačke i teče do Bečeja, gde se uliva u Tisu, odnosno spaja Dunav i Tisu od Bezdana do Bečeja. VBK se sastoji od nekoliko kanala povezanih ustavama i prevodnicama (http://matcross.pmf.uns.ac.rs/pdf/VBK-analiza%20slucaja_Vrbas.pdf): kanal „Vrbas-Bezdan” dužine 80,8km (počinje od trianglera u Vrbasu i

spaja se sa Dunavom blizu ustave Bezdan) i deo kanala „Bečej–Bogojevo” dužine oko 39km (od trianglera u Vrbasu do hidro-veze na spoju sa Tisom). Međutim, ovaj tok u suštini nije plovao, jer je praktično blokiran na deonici kod Vrbasa. Ovde se, na dužini od 6km, između prevodnice pre ulaza u Vrbas pa sve do takozvanog Trianglera, gde se Veliki Bački kanal spaja sa Novim kanalom, nataložilo čak 400 000m³ mulja koji je zagađen metalima, derivatima nafte i patogenim bakterijama. Prosečna dubina kanala je 3m, korito je široko 17m, a pri vrhu širina kanala iznosi 25m. Na obalama Velikog Bačkog kanala nalaze se naselja Vrbas, Kula i Crvenka. Ministarstvo zaštite životne sredine Srbije ga je svrstalo među 3 „crne tačke“ Srbije. Do zagađenja kanala došlo je u drugoj polovini 20. veka zbog naglog razvoja industrije i neodgovarajućeg tretmana industrijskih voda koje su se izlivala u kanal. Kanal predstavlja problem i za reke Dunav i Tisu zbog toga što deo zagađenja iz kanala otiče u ove dve reke (<http://www.vreme.co.rs/cms/view.php?id=950354>).

Veliki Bački kanal nije više u stanju da „podnese” količinu otpada koju proizvode fabrike za obradu šećerne repe, farme svinja, klanice, fabrike za proizvodnju jestivog ulja, obradu metala, kao i drugi zagađivači, poput malih industrijskih pogona i netretiran kanalizacioni otpad iz naselja na obalama kanala. Najveći zagađivači su: industrija mesa „Carnex” sa farmom svinja „Farmacoop” u Vrbasu, šećerane u Vrbasu i Crvenki, komunalne otpadne vode Vrbasa i Kule, fabrika ulja „Vital” u Vrbasu, proizvodnja metala i kože u Kuli i drugi. Ispuštanje neprečišćenih otpadnih voda industrije i ograničeno proticanje u kanalskoj mreži dovode do taloženja suspendovanih materija, metala, biodegradabilnih organskih materija, mineralnih ulja i fekalnih mikroorganizama. Na najgorem potezu u blizini grada Vrbasa, kanal je skoro „zapušen“ od industrijskog mulja, a protok vode koja teče nad muljem je 0,5m/s i njena dubina iznosi samo 30cm. Predviđa se da je zdravlje oko 100 000 ljudi koji žive u okruženju direktno ugroženo. Na slici 10 prikazana je zagađena deonica VBK na kojoj je izvršeno uzorkovanje sedimenta (<http://rs.westernbalkansenvironment.net/content/view/25/187/lang,sr/>).

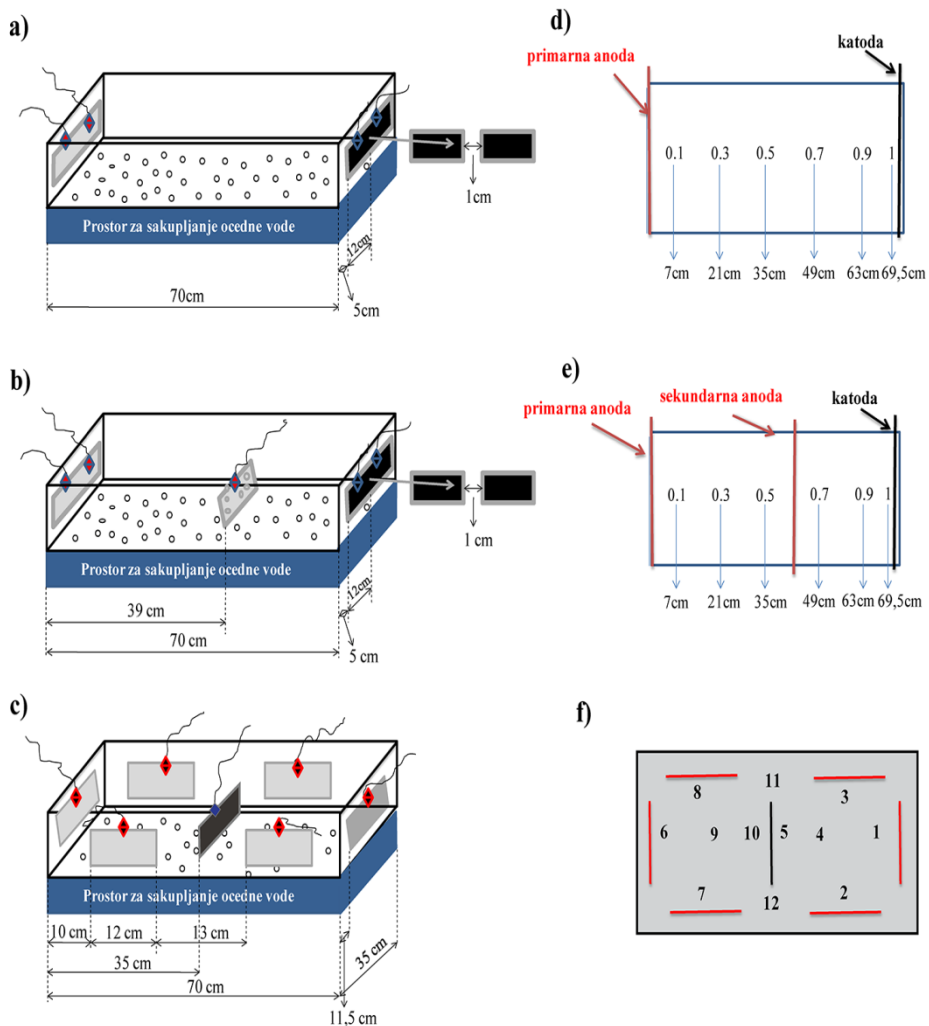


Slika 10. Zagađena deonica VBK na kojoj je izvršeno uzorkovanje sedimenta

3.3. Elektrokinetički tretmani

Na slici 11 prikazan je elektrokinetički uređaj, raspored elektroda i mesta uzorkovanja (z/L : z =rastojanje od anode, L =dužina odeljka za uzorak). Elektrokinetički uređaj sastoji se od: elektrokinetičke ćelije koja je konstruisana tako da ima duplo dno tj. prostor za sakupljanje ocedne vode, ispravljača struje (0-80V, 0-4A) i ampermetra, a za treći eksperiment kao izvor električne energije upotrebljena su dva solarna panela XHK-75D, dimenzija 1200x550mm, napona 43V i maksimalne jačine struje 2,7A. U toku eksperimenata kontinualno je praćena promena jačine struje (na svakih 1h) pomoću multimetra uz primenu softvera MasView, a gradijent napona je bio podešen na 1,15V/cm. Sediment (mase ~16,5kg) je postavljen u središnji deo elektrokinetičke ćelije od stakla dimenzija 70x33x15x7cm.

Za konvencionalne tretmane kao anode korišćene su dve grafitne elektrode, a kao katode dve gvozdene elektrode. Za sve sprovedene eksperimente dimenzije elektroda su bile 0,2x12x7,5cm. Eksperimenti sa



Slika 11. Elektrokinetički uređaj a) za konvencionalne i tretmane izmene polariteta, b) tretmane sa dve anode, c) tretmane heksagonalnog dvodimenzionalnog elektrokinetičkog sistema; mesta uzorkovanja d) za konvencionalne i tretmane izmene polariteta, e) za tretmane sa dve anode, f) za tretmane heksagonalnog dvodimenzionalnog elektrokinetičkog sistema

izmenom polariteta su bili postavljeni na isti način kao i za konvencionalni tretman, a program se sastojao od naizmenične primene originalnog polariteta i izmenjenog u trajanju od 48h. Za tretmane heksagonalnog dvodimenzionalnog elektrokinetičkog sistema korišćeno je šest grafitnih elektroda i jedna gvozdena katoda, a za dvo-anodni tretman su upotrebljene dve grafitne elektrode kao primarne anode, dve

gvozdene elektrode kao katode i jedna perforirana grafitna elektroda je bila upotrebljena kao sekundarna anoda.

Svi tretmani su trajali 20 dana. Pre početka i nakon 10 i 20 dana eksperimenta uzeti su uzorci na definisanim lokacijama za svaki tretman (slika 10), u kojima je određena pH vrednost, oksido–redukциони potencijal (ORP), elektroprovodljivost (Ep), pseudo ukupna koncentracija metala. Da bi odredili dostupnost metala u sedimentu, urađena je sekvencijalna ekstrakciona procedura, dok je sadržaj kiselo isparljivih (AVS) i simultano ekstrahovanih metala (SEM) urađena pre početka i na kraju prvog ciklusa eksperimenta (konvencionalni i tretman sa izmenom polariteta). U tabeli 11 prikazani su elektrokinetički tretmani koji su izvođeni i njihove oznake.

Tabela 11. Elektrokinetički tretmani koji su izvođeni i njihove oznake

Oznaka eksperimenta	Opis eksperimenta
e1	Konvencionalni tretman
e2	Konvencionalni tretman - bez struje noću(od 20h do 6h)
e3	Konvencionalni tretman - uz primenu solarnih panela
e4	Tretman za izmenom polariteta 48h/IP/48h
e5	Tretman za izmenom polariteta 48h/IP/48h - bez struje noću(od 20h do 6h)
e6	Tretman za izmenom polariteta 48h/IP/48h - uz primenu solarnih panela
e7	Primenom heksagonalnog dvodimenzionalnog elektrokinetičkog sistema
e8	Primenom heksagonalnog dvodimenzionalnog elektrokinetičkog sistema - bez struje noću(od 20h do 6h)
e9	Primenom heksagonalnog dvodimenzionalnog elektrokinetičkog sistema - uz primenu solarnih panela
e10	Primena dvo-anodne tehnike
e11	Primena dvo-anodne tehnike - bez struje noću(od 20h do 6h)
e12	Primena dvo-anodne tehnike - uz primenu solarnih panela

3.4. Primenjene analitičke metode

Priprema uzoraka se vrši u skladu sa standardnom metodom SRPS ISO 11464:2004. Određivanje sadržaja suve materije i vode (vlaga) u sedimentu urađeno je u skladu sa standardnom metodom SRPS EN 12880:2007. Određivanje gubitka žarenjem suve mase sedimenta urađeno je u skladu sa standardnom metodom SRPS EN 12879:2007. Granulometrijski sastav korišćenog sedimenta je utvrđen na osnovu ISO 11277:2009 metode. pH-vrednost sedimenta određena je skladu sa standardnom metodom SRPS ISO 10390:2007 pri čemu je korišćena SenTix®21 elektroda. ORP je meren pomoću SenTix®ORP elektrode direktnim uranjanjem u medijum. Za merenje pH vrednost i vrednost ORP sedimenta korišćen je pH-metar 340i, WTW. Određivanje specifične električne provodljivosti sedimenta izvršeno je u skladu sa standardnom metodom SRPS ISO 11265:2007 (konduktometar Cond 3210 i elektroda TetraCon). Amonijum-acetatni metod je korišćen za utvrđivanje kapaciteta katjonske izmene (CEC-a). Kapacitet kisele neutralizacije (ANC) određen je titracijom sa hlorovodoničnom kiselinom, a vrednost je izračunata primenom Gran metode (Radtke i dr., 2006).

Strukturna analiza sedimenta je izvršena pomoću adsorpciono-desorpcionih izotermi N_2 na 77K korišćenjem uređaja Autosorb iQ Surface Area Analyzer (Quantachrome Instruments, USA). Za karakterizaciju datih materijala korišćene su sledeće metode: (1) Brunauer, Emmett and Teller metoda (skraćeno BET), za određivanje specifične površine, (2) Barret-Joyner-Halenda model (skraćeno BJH), za analizu mezoporoznosti, (3) V-t metod, za mikroporoznost, (4) Average Pore Radius (skraćeno APR), za srednju veličinu pora.

Rendgenska difrakcija za sediment (Philips PW automated X-ray powder diffractometer, USA) je korišćena za identifikaciju mineralnog sastava odnosno metalnih oksida i hidroksida metala. Analiza je izvedena na sobnoj temperaturi, na prethodno sprasenom uzorku. Merenja su rađena u 2θ opsegu od $10-90^\circ$, sa korakom od $0,02$ i ekspozicijom 10s. Analiza je urađena na Departmanu za fiziku, PMF, Novi Sad.

Skenirajući elektroski mikroskop (SEM), model TM3030 (Hitachi High-Technologies, Japan) je korišćen za ispitivanje strukturnih

karakteristika sedimenta. Dodatno, energetski disperzivnom rengenom spektroskopijom (EDS) mapirani su prisutni elementi na površini sedimenta pri ubrzanju napona od 15kV (Brucker Quantax 70 X-ray detector system, Brucker Nano, GmbH Germany).

U cilju određivanja pseudo-ukupnog sadržaja metala u sedimentu korišćena je metoda EPA 3051a (Sabra i dr., 2011). Odmereno je ~0,5000g suvog, homogenizovanog uzorka sedimenta u teflonske kivete, nakon toga je dodato 9ml cc HNO₃ i 3ml cc HCl. Nakon digestije sadržaj kivete je profiltriran kroz filter papir u odmerne sudove od 50ml.

Kako bi se odredili oblici u kojima se metali nalaze u sedimentu vršena je metoda sekvencijalne ekstrakcije koja je usvojena i razvijena od strane "Measurements and Testing Programme" Evropske unije. Metali u sedimentu su podeljene u tri frakcije: (1) kiselo rastvorljiva frakcija (karbonato-vezana), (2) reducibilna frakcija (vezana za okside Fe-Mn) i (3) oksidabilna frakcija (vezana za organsku materiju i sulfide). Zaostala frakcija na kraju sekvencijale ekstrakcije predstavlja rezidualni deo. Ona obuhvata teške metale koji su snažno vezani u kristalnoj rešeci sedimenta i koji se ne mogu osloboditi reagensima u prethodnim koracima. Procedura i primenjeni reagensi za izdvajanje svake od navedenih fracija su:

- Prva frakcija: ~1,0000g suvog sedimenta se ekstrahuje 16h sa 40ml 0,11mol/l CH₃COOH.
- Druga frakcija: Ostatak iz prve faze se pere destilovanom vodom i zatim ekstrahuje 16h (preko noći) sa 40ml sveže pripremljenog 0,5mol/l hidrosilamin hidrohlorida (zakišljen sa cc HNO₃ do pH=2).
- Treća frakcija: Ostatak iz druge faze se pere destilovanom vodom, zatim digestira na sobnoj temperaturi 1h sa 10ml 30% H₂O₂ uz povremeno mešanje, zatim se digestira još 1h na 85⁰C do zapremine 3ml. Nakon uparavanja dodaje se još 10ml H₂O₂ i postupak se ponovi (1h, 85⁰C), ali do zapremine 1ml. Na ostatak dodajemo 25ml 1mol/l amonijum-acetata (pH=2 podešen sa cc HNO₃) i ekstrahujemo 16h.
- Četvrta frakcija: Ostatak iz treće faze se pere sa destilovanom vodom i zatim se digestira smešom kiselina (9ml cc HNO₃ i 3ml

cc HCl) po EPA metodi 3051a. Izdvojeni supernatanti se posle svakog koraka filtriraju kroz filter papir 0,45 μ m i razblažuju do 50ml (US EPA, 2007)

Za određivanje kiselo isparljivih sulfida (AVS) i simultano ekstrahovanih metala (SEM), vršena je ekstrakcija metala u sedimentu na osnovu tehnike koja je usvojena od strane US EPA (Allen i dr., 1991, 1993; Machado i dr., 2004). U ovoj metodologiji, sulfidi iz uzorka se konvertuju u vodonik–sulfide (H₂S) prema reakciji sa hladnom hlorovodoničnom kiselinom (HCl). Nastali sulfidi zatim reaguju sa DMPD (N,N-dimetil-fenil-p-diamin) u prisustvu gvožđe (III) hlorida (FeCl₃). Preostali rastvor nakon uklanjanja sulfida se profiltrira i u njemu su pomoću AAS određivani simultano ekstrahovani metali (SEM). Iz molarne koncentracije sulfida (AVS) i ukupne koncentracije metala (SEM), određen je odnos AVS/SEM (Ribeiro i dr., 2013).

Ocedna voda je dobijena centrifugiranjem u laboratorijskim uslovima (USEPA, 2001b). Filtrirana je (0,45 μ m), zakišeljena sa azotnom kiselinom do pH>1 i čuvana u polietilenskim posudama na 4⁰C.

Analiza sadržaja metala vršena je na atomskom apsorpcionom spektrometru „Perkin Elmer, Atomic Absorption Spectrometer, AAnalyst 700“ metodom plamene spektrometrije EPA 7000b. Metali koji nisu detektovani plamenom spektrometrijom određivani su grafitnom metodom prema EPA 7010.

3.5. Matematički model – numerička simulacija transportnog fenomena

Transportni fenomen jona metala je jednodimenzionalni problem. Naime, ekperimentalna konfiguracija elektroda u elektrokinetičkoj ćeliji (slika 11) ukazuje da se proces separacije metala vrši u jednom smeru. Koristeći činjenicu da je generalno kretanje jona posledica advekcije, disperzije, sorpcije i hemijskih reakcija (Nham i dr., 2015) u jednom smeru, parcijalna diferencijalna jednačina za masenu distribuciju je (Zheng i Wang, 1999):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta C) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta D \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x}(\theta v C) + q_s C_s + \sum R_u \quad (1)$$

gde je θ ukupna poroznost, C koncentracija čestica, t je vreme, x rastojanje duž koordinatne ose, D hidrodinamički disperzioni koeficijent, v brzina vode, q_s zapreminski protok po jedinici zapremine akvifera koji predstavlja izvora fluida (pozitivno) i rezervoara (negativno), C_s koncentracija izvora i $\sum R_u$ označava hemijske reakcije koje uključuju dva tipa hemijskih procesa: sorpcije i reakcije prvog reda. Matematički opis za hemijske reakcije je:

$$\sum R_u = -\rho_b \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} - \lambda \rho_b \bar{C} \quad (2)$$

gde je ρ_b srednja poroznost, \bar{C} koncentracija jona koja je sorbovana na elektordama i λ je stopa reakcije prvog reda za rastvorenu sorbovanu fazu. Dakle, ireverzibilna reakcija prvog reda gde se maseni gubitak za sorbovanu fazu \bar{C} javlja je $-\lambda \rho_b \bar{C}$, gde je $\lambda = \ln 2 / t_{1,2}$ konstanta koja zavisi od polovine života $t_{1,2}$ radioaktivnih ili biodegradabilnih materijala.

Da bi transformisali jednačinu (1) u povoljniji oblik za računanje, prvo prepisujemo levu stranu jednačine (1)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta C) = C \frac{\partial \theta}{\partial t} + \theta \frac{\partial C}{\partial t} = C q'_s + \theta \frac{\partial C}{\partial t} \quad (3)$$

gde je $q'_s = \frac{\partial \theta}{\partial t}$ akumulacioni gradijent. Zamenom jednačina (2) i (3) u (1), dobijamo:

$$\rho_b \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} + \theta \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta D \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (\theta v C) + q_s C_s - C q'_s - \lambda \rho_b \bar{C} \quad (4)$$

Jednačina (4) predstavlja promenu masenog balansa obe faze, rastvorene i sorbovane odnosno maseni balans je jednak masenom prilivu i odlivu zbog disperzije, advekcije, rezervoara/izvora i hemijske reakcije. Uvođenjem pravila integracije, sa leve strane jednačine (4) dobijamo:

$$\rho_b \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} + \theta \frac{\partial C}{\partial t} = \rho_b \frac{\partial \bar{C}}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t} + \theta \frac{\partial C}{\partial t} = \theta \frac{\partial C}{\partial t} \left(1 + \frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial \bar{C}}{\partial C} \right) \quad (5)$$

gde je retardacioni faktor (R):

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial \bar{C}}{\partial C} \quad (6)$$

Pogodno je pretpostaviti da sorbovana koncentracija \bar{C} direktno zavisi od rastvorene koncentracije C u otpadnoj vodi.

$$\bar{C} = CK_d \quad (7)$$

pa se faktor retardacije može napisati kao:

$$R = 1 + K_d \frac{\rho_b}{\theta} \quad (8)$$

gde je K_d distribucioni koeficijent. Korišćenjem zapisa za retardacioni faktor, kao i transformisanjem relacija odnosno jednačina (5) i (4) dobijamo:

$$R\theta \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta D \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (\theta v C) + q_s C_s - C q'_s - \lambda \rho_b \bar{C} \quad (9)$$

U jednačini (10), v prikazuje brzinu porne vode. Primenom jednačine protoka prema Darsijevom zakonu (Chakraborty i dr., 2015) i činjenice da brzina zavisi hidrauličkog pritiska h i električnog potencijala E dobijamo (Paz-Garcia i dr., 2012)

$$v = -\frac{q}{\theta} = -\frac{1}{\theta} \left(k_h \frac{\partial h}{\partial x} + k_e \frac{\partial E}{\partial x} \right) \quad (10)$$

gde je q Darsijev fluks, k_h hidraulička provodljivost i k_e elektroosmotska propustljivost. Varijabla koja utiče na reaktivni transport je hidraulički gradijent koji zavisi od hidrauličke provodljivosti medijuma i inteziteta električnog polja (Paz-Garcia i dr., 2012).

$$S_S \frac{\partial h}{\partial t} = q_s + k_h \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + k_e \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} \quad (11)$$

gde je S_s specifični kapacitet akvifera i q_s je definisan u jednačini (1). U našim eksperimentima promena električnog potencijala je linearna funkcija na pozicijama duž reaktora, tj., $E=P_1+ P_2x$ gde su P_1 i P_2 konstante. Derivati funkcije su $\frac{\partial E}{\partial x} = P_2$ i $\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} = 0$. Ako je hidraulički pritisak linearna funkcija u vremenu $h= P_3t$, gde je P_3 konstanta, mi dobijamo derivate $\frac{\partial h}{\partial x} = \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} = 0$. Zamenom pretpostavke za električni potencijal i hidraulički pritisak u (9), mi dobijamo da je hidraulički gradijent konstanta, $\frac{\partial h}{\partial t} = P_3$, gde je $P_3 = \frac{q_s}{S_s}$. Za ove hidrauličke karakteristike brzina protoka je konstantna: $v = -\frac{k_e}{\theta} P_2$.

3.5.1. Specijalan slučaj

Za specijalan slučaj gde su poroznost θ , brzina v i disperzioni koeficijent D konstantni, jednačinu (9) pojednostavljujemo u:

$$R\theta \frac{\partial C}{\partial t} = \theta D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \theta v \frac{\partial C}{\partial x} + q_s C_s - \lambda \rho_b K_d C \quad (12)$$

Ako je akumulacioni gradijent 0, tj., $q'_s = \frac{\partial \theta}{\partial t} = 0$, nakon modifikacije transportna jednačina je

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{q_s C_s}{\theta} - \lambda(R - 1)C \quad (13)$$

Evidentno je, da je odgovarajući oblik rešenja jednačine (13)

$$C = b - a \exp(pt - sx) \quad (14)$$

gde su a , b , p , s nepoznate konstante. Na osnovu predhodno dobijenih eksperimentalnih rezultata i primente fitting numeričkog metoda, vrednosti ovih konstanti se izračunavaju.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Konvencionalni tretman i tretman izmene polariteta sedimenta Velikog Bačkog kanala

Opšte karakteristike sedimenta. Usled kompleksne prirode sedimenta neophodno je analizirati njegove geohemijske karakteristike koje u značajnoj meri utiču na biraspoloživost teških metala. Karakteristike Velikog Bačkog kanala (VBK) date su u tabeli 12. Procentualni sadržaj vlage u sedimentu iznosio je 72,48%, što uslovljava sadržaj suve materije od 27,52%. Prisutna količina organske materije iznosila je $\approx 12\%$, što se u odnosu na našu Uredbu (Sl. glasnik RS, br. 50/12) smatra visokim sadržajem, dok se sadržaj gline koji je iznosio 15% smatra relativno niskim. Glina i organska materija u sedimentu su primarni faktori za određivanje kapaciteta katjonske izmene (CEC) (Shafie i dr., 2013) koji je za sediment VBK iznosio 6meq/100g. CEC se odnosi na količinu negativnog naelektrisanja koje je prisutno na površini organske materije i gline, odnosno na kapacitet sedimenta da vrši transfer jona, jonskom izmenom (Shafie i dr., 2013). Visoka vrednost kapaciteta kisele neutralizacije (ANC) (136,44meq/100g) ukazuje da sediment sadrži veliku količinu karbonata, hidrogenkarbonata i hidroksida, pa je za sniženje pH vrednosti sedimenta potrebna značajna količina H^+ .

Tabela 12. Opšte karakteristike sedimenta

Parametar	Vrednost
Sadržaj vlage (%)	72,48
Suva materija (%)	27,52
Glina (%)	15,08
Organska materija (%)	11,97
ANC (meq 100g ⁻¹)	136,44
CEC (meq 100g ⁻¹)	6,06

BET metoda. Primenom ove metode karakterizacije mogu se uočiti teksturna svojstva uzorka. Veličina zrna značajno utiče na površinu i zapreminu mikro- i makro-pora sedimenta (Chen i dr., 2016). Prisutan

sadržaj gline u sedimentu ukazuje da je i vrednost specifične površine (tabela 13) relativno niska, zbog čega možemo smatrati da je i adsorpcioni kapacitet ovog sedimenta nizak.

Tabela 13. Karakterizacija sedimenta BET metodom

Parametar	Vrednost
BET (m^2g^{-1})	7,815
Mikropore t-test (cm^3g^{-1})	0
Mikropore HK metod (cm^3g^{-1})	0,0029
BJH ukupna zapremina pora (cm^3g^{-1})	0,061
Average pore radius (Å)	155,580

Mineralni sastav sedimenta. Bolje razumevanje uloge minerala u vezivanju teških metala je neophodno kako bi imali jasniju sliku o načinu na koji su teški metali prešli iz mobilne u čvrstu fazu (Wang i Li, 2011) i obrnuto. Primenom spektroskopskih instrumenta poput skenirajućeg elektroskog mikroskopa (SEM) i X-ray difrakcionom (XRD) analizom kvantifikovane su mineralne komponente. SEM omogućava posmatranje uzorka pod visokim uvećanjem, posmatranje reljefne površine, pri čemu se doživljava utisak trodimenzionalne slike (Jiao, 2014). Difrakciona slika sedimenta Velikog Bačkog kanala prikazana je na slici 12, a struktura sedimenta snimljena skenirajućim elektronskim mikroskopom na slici 13.

Kvarc, albit, muskovit i kalcit su dominantni minerali u sedimentu Velikog Bačkog kanala (obuhvatajući 70% mase sedimeta), dok su hlorit, dolomit, kaolinit i hornblenda zastupljeni u manjoj količini.

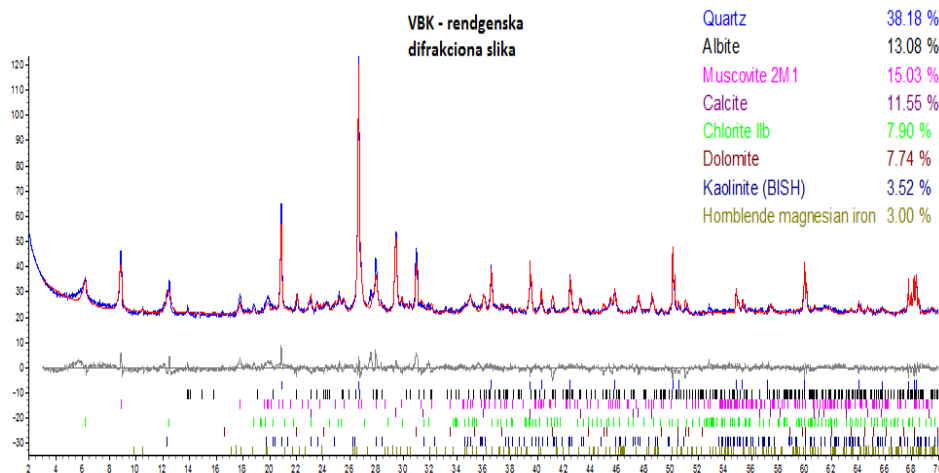
Kvarc je najzastupljeniji mineral sedimenta Velikog Bačkog kanala. Slični rezultati za sediment dobijeni su i u Marathe (2012). Prema podacima koje su objavili Ryan i dr., (2002), možemo zaključiti da su metali vezani za kvarc (38,18%), muskovit (15%) i hornblendu (3%) čvrsto vezani, nedostupni životnoj sredini, jer ostaju nerazoreni nakon primene sekvencijalne ekstrakcione procedure. U ovu grupu spada i kaolinit (3,52%) koji se smatra neaktivnim mineralom (<http://www.rgf.bg.ac.rs/predmet/RO/II%20semestar/Lezista%20mineral>

[nih%20sirovina%20i%20osnovi%20petrografije/Predavanja/Petrologija.pdf](http://www.rgf.bg.ac.rs/predmet/RO/II%20semestar/Lezista%20mineralnih%20sirovina%20i%20osnovi%20petrografije/Predavanja/Petrologija.pdf)).

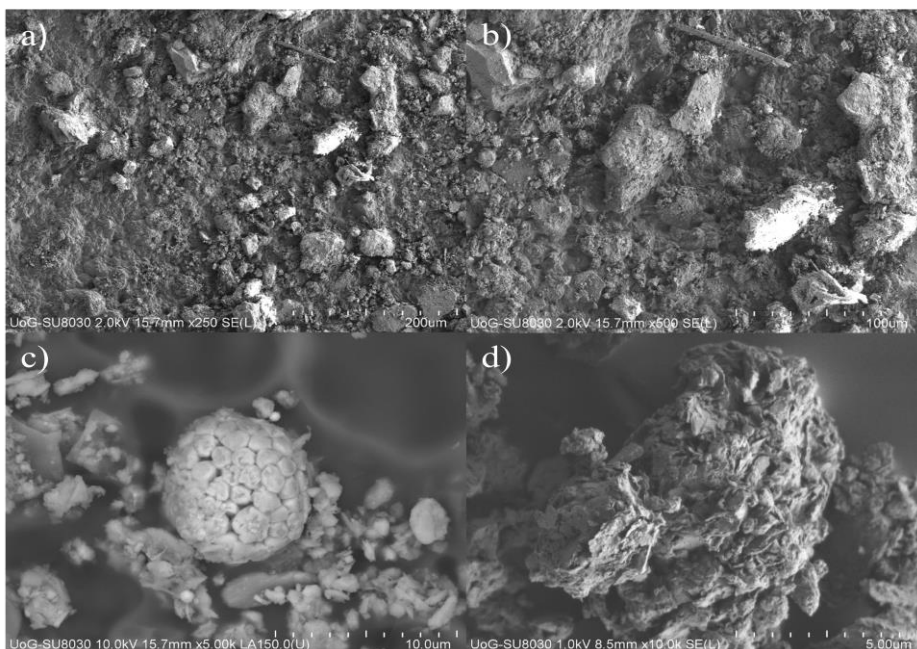
Za razliku od prethodno nabrojanih minerala, sa površine albita koji je u sedimentu VBK zastupljen u količini od 13,08% prilikom promene oksido redukcionih uslova metali se mogu desorbovati i postati dostupni u akvatičnim sistemima (Ryan i dr., 2002). Poznato je, da kalcit (11,55%) burno reaguje sa hlorovodoničnom kiselinom i lako se rastvara, dok se dolomit (7,74%) rastvara tek u zagrejanjoj hlorovodoničnoj kiselini (<http://www.rgf.bg.ac.rs/predmet/RO/II%20semestar/Lezista%20mineralnih%20sirovina%20i%20osnovi%20petrografije/Predavanja/Petrologija.pdf>). S toga, na osnovu izloženog možemo pretpostaviti da su metali vezani za ove minerale u sedimentu VBK lako dostupni.

Pokazalo se da dolazi do potpunog gubitka hlorita (7,90%) nakon sprovedene sekvencijlane ekstrakcije nakon dodavanja $H_2O_2-NH_4OAc$, što ukazuje da metali vezani za ovaj mineral pripadaju oksidacionoj frakciji sedimenta koja se smatra teže dostupnom (Ryan i dr., 2002).

Generalno, na osnovu literaturnih podataka i detektovanih, prisutnih minerala u sedimentu VBK možemo zaključiti da više od 55% sedimenta čine minerali koji se teško razaraju usled fizičko-hemijskih promena sedimenta i teško oslobađaju vezane metale.



Slika 12. Difrakciona slika sedimenta Velikog Bačkog kanala



Slika 13. Struktura sedimenta VBK snimljena skenirajućim elektronskim mikroskopom uvećanje a) 250 puta, b) 500 puta, c) 5000 puta, d) 10000 puta

Sadržaj metala u sedimentu. Sediment Velikog Bačkog kanala analiziran je na pseudo-ukupan sadržaj sledećih metala: Cu, Cr, Ni, Cd, Zn i Pb, a dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 14.

Tabela 14. Pseudo-ukupni sadržaj metala u sedimentu Velikog Bačkog kanala

Metal	Cu	Cr	Ni	Cd	Pb	Zn
Koncentracija (mg/kg)	294,47	400,37	124,45	1,87	60,99	464,94
Korigovana vrednost (mg/kg)	339,77	499,46	173,67	1,94	67,28	575,04
Klasa	4	4	3	1	0	1

* Korigovane koncentracije metala prema Srpskom standardu (Sl. glasnik RS, br.50/12)

Prema Uredbi o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje (Sl. glasnik RS, br. 50/12) sadržaj olova u sediment VBK je na nivou prirodnog fona (klasa 0), dok je sediment neznatno zagađen

kadmijumom i cinkom (klasa 1). Međutim, sediment je zagađen bakrom, hromom (klasa 4) i niklom (klasa 3). Za sediment klase 4 obavezna je remedijacija, dok je za sediment sa sadržajem metala u klasi 3 obavezno čuvanje u kontrolisanim uslovima uz posebne mere zaštite. S toga, su ovi metali i odabrani za praćenje efikasnosti elektrokinetičkih tretmana.

Kako bi se odredio dostupan sadržaj metala koji prema Uredbi ("Sl. glasnik RS", br. 50/2012) pripadaju 3 (Ni) i 4 klasi (Cu i Cr), odnosno metala u pogledu kojih se ovaj sediment smatra zagađenim primenjena je sekvencijalna ekstrakciona metoda. U tabeli 15 prikazani su rezultati sekvencijalne ekstrakcije metala u početnom uzorku sedimenta.

Tabela 15. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije

Frakcija sedimenta	Cu (mg/kg)	Cu (%)	Cr (mg/kg)	Cr (%)	Ni (mg/kg)	Ni (%)
Kiselo-rastvorna	3,28	1,12	11,44	2,76	34,36	27,59
Reducibilna	173,94	59,67	102,78	24,89	43,20	34,69
Oksidabilna	30,66	10,52	275,62	66,75	30,66	24,62
Rezidualna	83,63	28,69	23,06	5,58	16,31	13,10

U nezagađenim sedimentima teški metali su u najvećoj meri vezani za silikate i primarne minerale (Sunguri dr., 2014). Metali vezani na ovakav način u životnoj sredini smatraju se nedostupnim za žive organizme. U sedimentu VBK sadržaj Cu, Cr i Ni u rezidualnoj frakciji je iznosio svega 28,69%, 5,58 % i 13,10%, što znači da su značajne količine ovih metala antropogenog porekla. Najveće količine Cu i Ni vezane su za gvožđe i mangan oksihidrokside, odnosno reducibilnu frakciju koja izaziva zabrinutost zbog svoje potencijalne pokretljivosti u vodenoj fazi, pre svega, jer prilikom promena oksido redukcinosnog potencijala i nivoa kiseonika, može doći do desorbovanja metala i sekundarnog zagađenja (Yang i dr., 2014). Cr je u najvećoj meri vezan za organsku materiju i sulfide (66,75%), što je u skladu sa Saussaye i dr. (2016). Prema Kodu procene rizika (Jain, 2004), rizik po životnu sredinu je nizak od strane Cu i Cr, dok je od strane Ni rizik po životnu sredinu umeren.

Prilikom procene rizika sedimenta, mnogo pažnje se posvećuje i

razlici između kiselih isparljivih sulfida (AVS) i simultano ekstrahovanih metala (SEM) za određivanje biodostupnosti metala (Nasr i dr., 2014). Rezultati AVS/SEM početnog uzorka su prikazani u tabeli 16, na osnovu čega se zaključuje da je pre samog početka eksperimenta odnos $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS}>1$, i da je razlika $\Sigma\text{SEM}-\text{AVS}>0$, što ukazuje na mogućnost povećane dostupnosti metala, kao i na moguće negativne efekte po akvatični svet.

Tabela 16. Rezultati AVS/SEM početnog uzorka

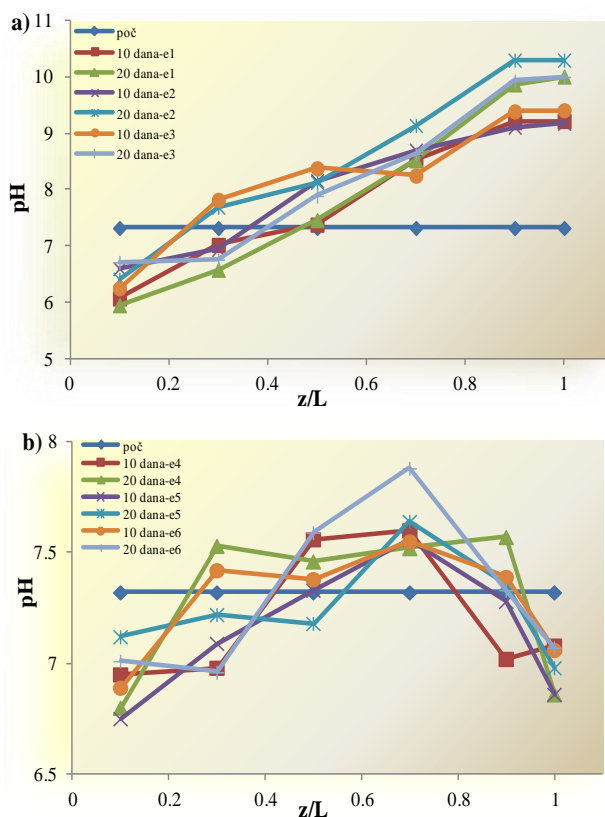
Simultano ekstrahovani metali (SEM)					$\Sigma[\text{SEM}]$	[AVS]	R_1	R_2
$\mu\text{mol/g}$								
Ni	Zn	Cu	Pb	Cd				
11,3	19,8	15,0	5,50	0,26	51,8	51,1	1,01	0,70
$[\text{AVS}] (\mu\text{mol g}^{-1}); \Sigma[\text{SEM}] = \text{SEM}(\text{Cd}) + \text{SEM}(\text{Cu}) + \text{SEM}(\text{Ni}) + \text{SEM}(\text{Pb}) + \text{SEM}(\text{Zn}) (\mu\text{mol g}^{-1});$ $R_1 = \Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]; R_2 = \Sigma[\text{SEM}] - [\text{AVS}]$								

4.1.1. Promena pH, Ep i ORP u toku konvencionalnih elektrokinetičkih tretmana i tretmana izmene polariteta

Kako bi se uvideo uticaj pH, Ep i ORP na efikasnost elektrokinetičke remedijacije sedimenta, promene istih su merene na definisanim rastojanjima od anode ($z/L=0,1; 0,3; 0,5; 0,7$ i $0,9$) nakon 10-tog i 20-tog dana tretmana.

Promena pH vrednosti. Svaka promena kiselosti, odnosno baznosti sedimenta ima snažan uticaj na rastvorljivost metala (Zhang i dr., 2014). Nakon sprovedenih tretmana e1, e2 i e3, uviđa se generalni trend porasta pH vrednosti sa udaljavanjem od anode (slika 14a). Ovakvi rezultati su u skladu sa odvijanjem procesa elektrolize vode, pri čemu se generisani H^+ joni na anodi kreću ka katodi, a generisani OH^- joni na katodi kreću se ka anodi. Rezultat ovog procesa jeste sniženje pH vrednosti anodnog regiona i povećanje pH vrednosti katodnog regiona (Istrate i dr., 2013; Hahladakis i dr., 2014; Moghadam i dr., 2016; Zanjani i Khodadadi, 2017). pH vrednost anodnog regiona ($z/L 0,1$) smanjila se na ~ 6 , a u katodnom regionu se povećala na ~ 10 . Sa druge strane, nakon sprovedenih eksperimenta izmene polariteta (e4, e5, e6) (slika 14b)

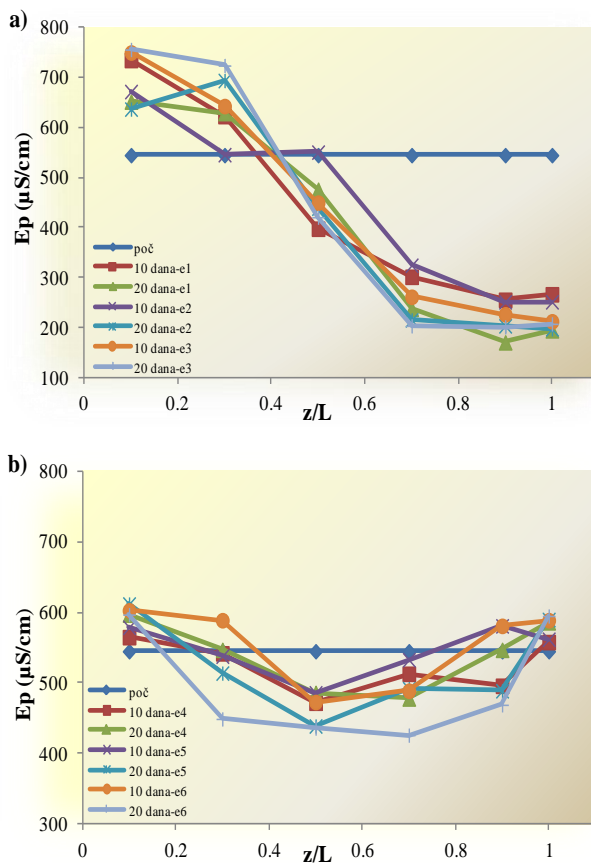
možemo uočiti da je došlo do sniženja pH vrednosti anodnog i katodnog regiona (z/L - 0,1 i 1), dok je na preostalim rastojanjima od anode došlo do povećanja, odnosno do sniženja pH vrednosti za 0,1-0,3 pH jedinice. Kada uporedimo slike 14a i 14b možemo videti je tokom konvencionalnog tretmana pH vrednost značajnije snižena na z/L 0,1 i 0,3, dok je na z/L 0,7, 0,9 i 1 pH znatno viša u odnosu na tremane izmene polariteta. Do sličnih zaključaka došli su i Lu i dr. (2012).



Slika 14. Promena pH vrednosti nakon elektrokinetičkih tretmana
a) e1, e2 i e3, b) e4, e5 i e6

Promena E_p vrednosti. Elektroprovodljivost je parametar koji određuje količinu struje koja protiče kroz tretirani medijum (Essa i dr., 2013). Na slici 15a uočava se primetan pad elektroprovodljivosti od anode ka katodi tokom konvencionalnih eksperimenata (e1, e2, e3). Dobijene vrednosti ukazuju da je došlo do smanjenje količine slobodnih

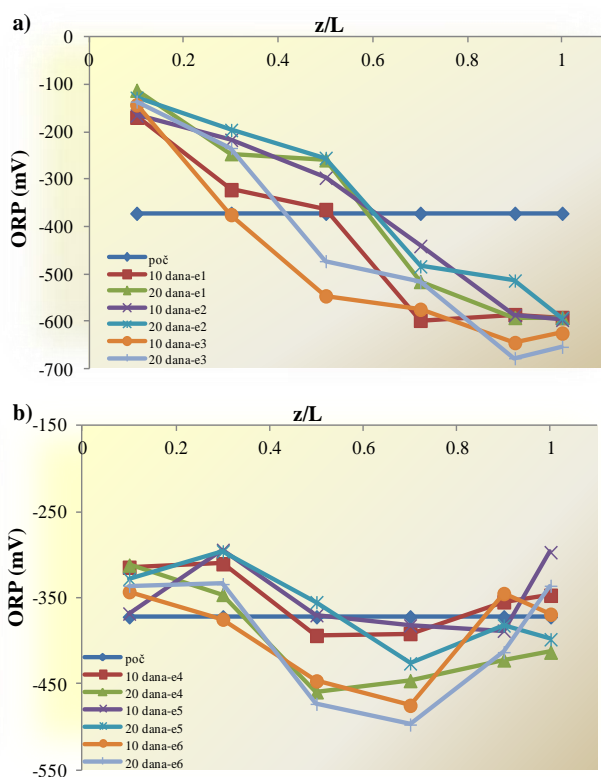
jona u katodnom regionu, što je u skladu i sa porastom pH vrednosti ovog regiona, koje izaziva taloženje metala u vidu nerastvornih hidroksida. Slična zapažanja objavili su i u Hernandez-Luis i dr. (2004). Tokom eksperimenata izmene polariteta e4, e5 i e6 (slika15b) došlo je do neznatnog povećanja provodljivosti u anodnom i katodnom regionu, a što je u korelaciji sa promenama pH vrednosti istih.



Slika 15. Promena Ep vrednosti nakon elektrokinetičkih tretmana
a) e1, e2 i e3, b) e4, e5 i e6

Promena ORP. Na slici 16a možemo videti da tokom eksperimenta e1, e2 i e3 ORP ima opadajući trend od anode ka katodi, što ukazuje na oksidacione uslove u predelu anode i redukcionne uslove u predelu katode. Pomeranje ORP ka pozitivnijim vrednostima u predelu anode objašnjava se formiranjem O_2 na anodi usled elektrolize vode,

odnosno pomeranja ORP ka negativnijim vrednostima u predelu katode objašnjava se formiranjem H_2 na katodi (Lageman i Consult, 2011; Istrate i dr., 2013). Sličan trend promene ORP prikazao je i Hahladakis i dr. (2014). Na slici 16b koja prikazuje promenu ORP tokom e4, e5, e6 uočava se neznatan porast ORP u anodnom regionu. U katodnom regionu za razliku od tretmana e1,e2, i e3, uglavnom se ORP kretao ka pozitivnijim vrednostima, osim na kraju eksperimenata e4 i e5 gde su izmerene vrednosti bile nešto niže od početne (-372mV). U središnjem delu elektrokinetičke ćelije na rastojanjima od anode 0,5, 0,7 i 0,9 dominirale su niže vrednosti ORP u odnosu na početnu, a najniža vrednost je postignuta tokom e6 na z/L 0,7 i iznosila je -497mV.



Slika 16. Promena ORP vrednosti nakon elektrokinetičkih tretmana
a) e1, e2 i e3, b) e4, e5 i e6

Ovakvi rezultati pokazuju da primena jednosmerne struje rezultuje hemijskim promenama u tretiranom sedimentu, kao što su pH,

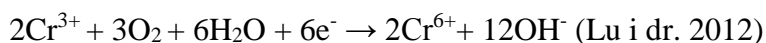
sadržaj elektrolita odnosno elektroprovodljivost, oksido-redukциони potencijal, što dalje može uticati na performanse elektrokinetičke remedijacije.

4.1.2. Promene pseudo ukupnog sadržaja metala u toku konvencionalnih elektrokinetičkih tretmana i tretmana izmene polariteta

Rezultati „pseudo-ukupnog“ sadržaja metala u ispitivanim uzorcima sedimenta VBK su poređeni sa Uredbom o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje (Sl. glasnik RS, br. 50/12).

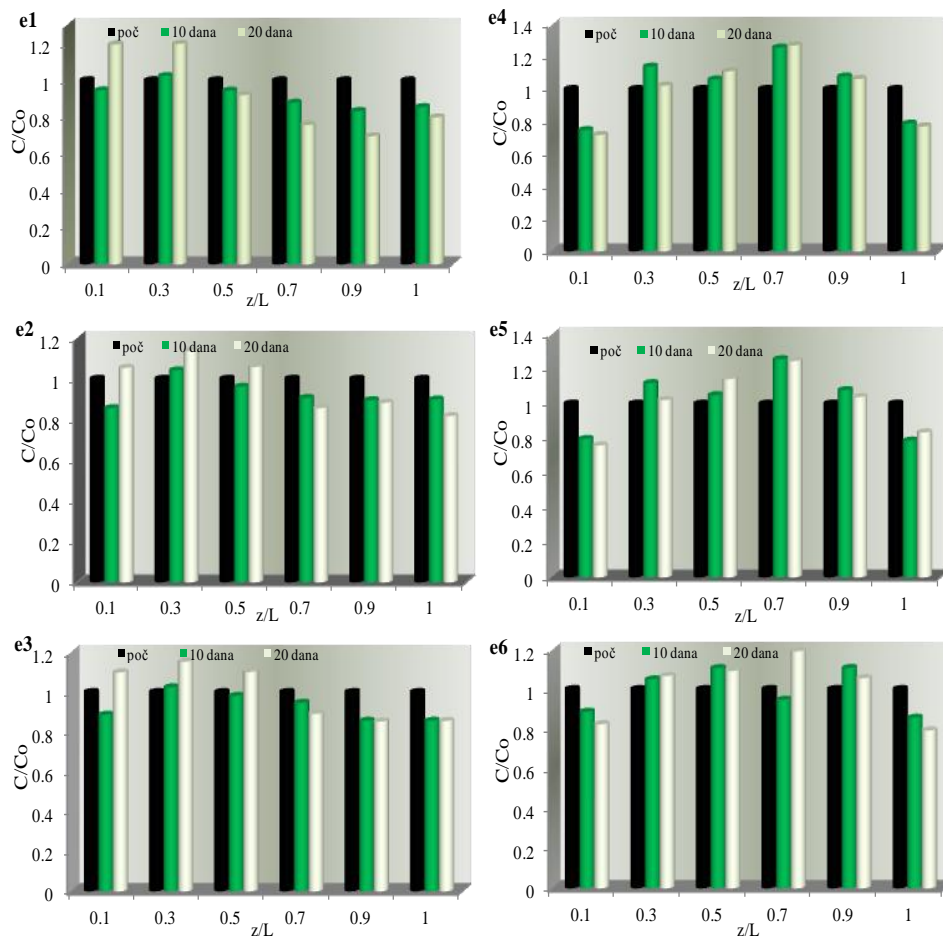
Hrom. Formiranje anjonskih vrsta Cr tokom sprovedenih tretmana, implicira migraciju Cr u pravcu anode i to kao $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. Kretanjem duž elektrokinetičke ćelije sa promenama pH Cr se vraća u neutralna oblik ($\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{aq})}$) i na kraju se pretvara u katjonske akvatične komplekse ($\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ $\text{Cr}(\text{OH})^+$). Takođe, može doći do delimične sorpcije Cr kao Cr_2O_3 pri sniženju pH (Colacicco i dr., 2010). Kada je Cr prisutan u kombinaciji Cr(VI) i Cr(III), Cr(VI) će migrirati u pravcu anode, a Cr(III) u pravcu katode (Colacicco i dr., 2010; Reddy, 2013). Distribucija Cr u sedimentu nakon primenjenih EK tretmana, prikazana je na slici 17.

Nakon tretmana e1 sadržaj hroma na z/L 0,1 i 0,3 je veći za oko 20%, a na z/L 0,5 sadržaj hroma se smanjio za 8%. Na kraju tretmana e2 na z/L 0,1 i 0,5 prisutna količina hroma bila je veća za 5% odnosno 6%, a na z/L 0,3 za 14%. Po završetku tretmana e3 početni sadržaj hroma je premašen na z/L 0,1 i 0,5 za 10%, a na z/L 0,3 za 15%. U katodnom regionu (z/L 0,7, 0,9 i 1) nakon e1 sadržaj hroma je smanjen za 20% do 30%, nakon e2 za 14% do 18%, nakon e3 za 11% do 15%. Visoke koncentracije Cr u anodnom regionu ukazuju na prisustvo Cr(VI) koji u kiseloj sredini podleže adsorpciji, kao i na oksidaciju prisutnog Cr(III) u znatno toksičniji Cr(VI) i to prema reakciji:



Takođe, dobijene rezultate možemo objasniti alkalnim uslovima koji

dominiraju duž elektrokinetičke ćelije. Prema Reddy (2013) alkalni uslovi pogoduju migraciji hromatnih jona (CrO_4^{2-}) čija se adsorpcija povećava sa opadanjem pH. Na osnovu prikazanih rezultata možemo pretpostaviti i da su preostale količine hroma u katodnom regionu precipitovale u vidu hidroksi kompleksa (CrOH^{2+} i $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$). Slična zapažanja objavili su Lu i dr. (2012).



Slika 17. Distribucija Cr u sedimentu nakon tretmana e1, e2, e3, e4, e5, e6

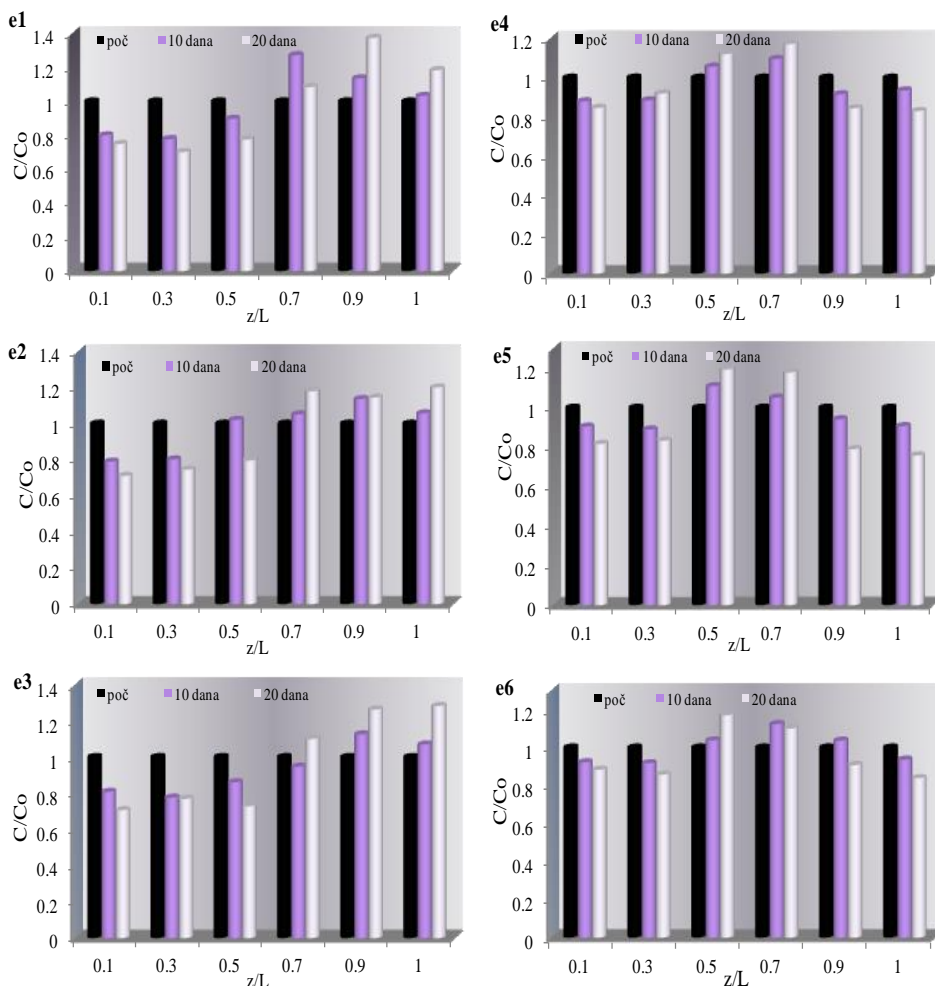
Koncentracione promene uočene nakon sprovedenih tretmana izmene polariteta (e4, e5, e6) ukazuju da je do sniženje sadržaja hroma došlo samo na z/L 0,1 i 1, odnosno na svim ostalim rastojanjima od anode prisutne količine hroma su prekoračile njegovu početnu vrednost. Dakle, sadržaj Cr tokom e4, e5 i e6 na z/L 0,1 smanjen je za 28%, 24% i

18%, a na z/L 1 za 23%, 17% i 11%. Znatno veće količine Cr tokom svih sprovedenih eksperimenata detektovane su na središnjem delu elektrokinetičke ćelije tj., na z/L 0,7 (od 19% do 27%), a na preostalim rastojanjima z/L 0,3, 0,5, 0,9 sadržaj Cr je za 2% do 14 % bio veći. Na z/L 0,1 i 1 kada se polaritet izmeni tokom procesa elektrolize pored generisanja H⁺ jona dolazi i do produkcije O₂ (Moghadam i dr., 2016), a samim tim i do oksidacije Cr³⁺ u Cr⁶⁺ koji je mobilan pri alkalnim uslovima i kao takav podleže procesu elektromigracije, što objašnjava nakupljanje hroma u središnjem delu elektrokinetičke ćelije. Dobijeni rezultati su u skladu sa Lu i dr. (2012).

Nikl. Katjonski metali kao što je Ni transportuju se ka katodi elektroosmozom i elektromigracijom. Prema Wuana i Okieimen (2011) Ni je u neutralnim uslovima do slabo alkalnim uslovima koji inicijalno vladaju u sedimentu pre početka elektrokinetičkih tretmana prisutan u vidu precipitata Ni(OH)₂. Na slici 18 prikazana je distribucija nikla u sedimentu nakon tretmana e1, e2, e3, e4, e5, e6.

Nakon primenjenih konvencionalnih tretmana (e1, e2, e3), na osnovu prikazanih rezultata možemo zaključiti da se procenat uklanjanja Ni nakon 10 dana na lokacijama z/L 0,1 i 0,3 kreće od 19% do 22%, a nakon 20 dana od 23% do 30% koliko je uklonjeno u e1 na z/L 0,3. Ovakvi rezultati ukazuju da je kretanje Ni znatno više u prvoj polovini tretmana, ali takođe i da su značajne količine Ni mobilne, što je u skladu sa rezultatima prikazanim u tabeli 15. Prema Hamdam i Reddy (2008) usled snižavanja pH vrednosti u anodnom regionu Ni je prisutan u vidu akvatičnih formi (Ni²⁺, NiHCO₃⁺, NiCO₃) koje kao takve podležu procesima elektroosmoze i elektromigracije u pravcu katode. U katodnom regionu najveće količine Ni nagomilale su se nakon e1 na z/L 0,9, gde je detektovana koncentracija Ni premašivala početnu vrednost za čak 37%. Na z/L 0,7, 0,9 i 1 tokom tretmana e2 prisutne količine Ni su bile veće od početne vrednosti za 18%, 14% i 20%, a nakon e3 za 10%, 26% i 28%. Na osnovu toga možemo pretpostaviti da se Ni usled povišenja pH precipitovao u vidu hidroksida Ni(OH)₂, ili pak da je prešao u formu oksida Ni₃O₄, Ni₂O₃ i peroksida koji se takođe formiraju pri alkalnim uslovima (Wuana i Okieimen, 2011).

Primenom tretmana izmene polariteta e4, e5, e6 možemo uočiti da je na z/L 0,1, 0,3, 0,9 i 1 sadržaj Ni smanjen nakon 10 dana za 6% do



Slika 18. Distribucija Ni u sedimentu nakon tretmana e1, e2, e3, e4, e5, e6

12%, osim u e3 gde je na lokaciji 0,9 sadržaj Ni bio viši za 4%. Na kraju tretmana e4 na prethodno navedenim rastojanjima od anode detektovano je 15%, 8%, 16% i 17% manje Ni, nakon e5 18%, 17%, 21% i 24%, a nakon e6 12%, 14%, 9% i 16%. Na preostalim lokacijama (z/L 0,5, 0,7%) Ni je prevazilazio njegovu početnu koncentraciju i to za 10 do 19%. Dobijeni rezultati se mogu objasniti nedovoljnom količinom formiranih H^+ jona za sniženje pH vrednosti (slika 14), kao i za prodor H^+ jona kroz sediment, što je neophodno za rastvaranje formiranih hidroksida pri tretmanu na originalnom polaritetu elektroda, a sa druge strane postignuta migracija se može pripisati mobilnoj frakciji Ni

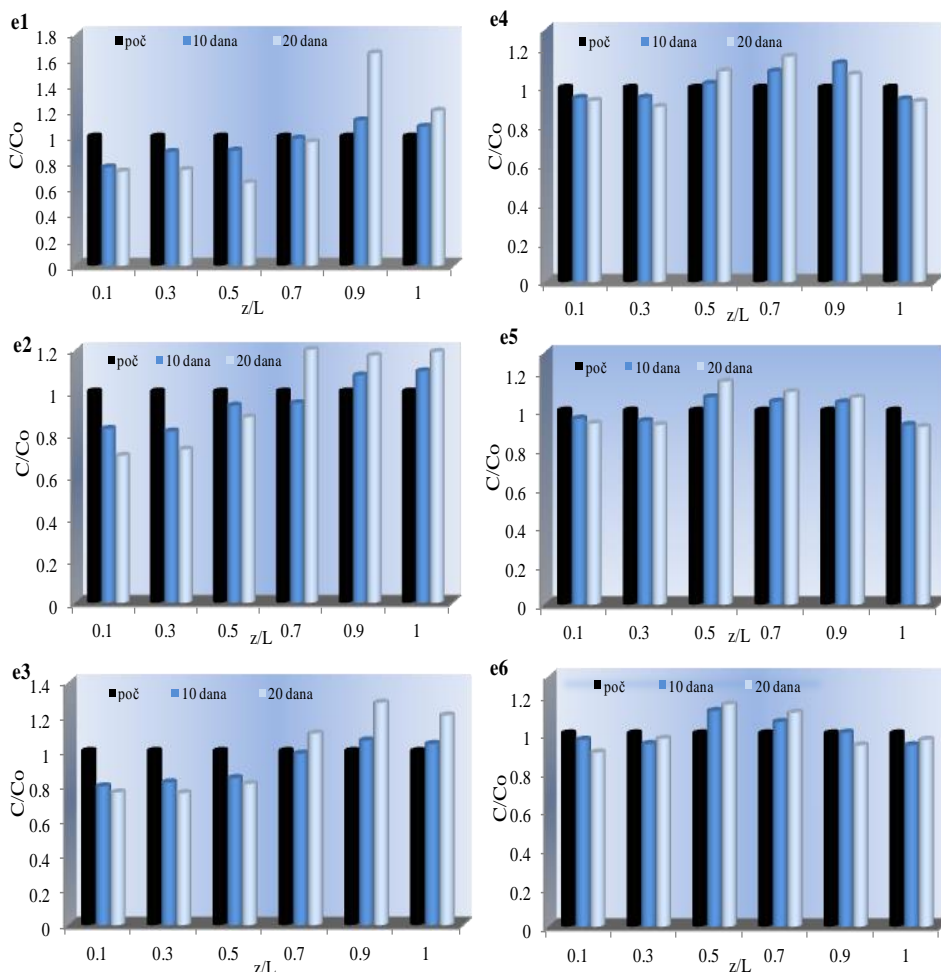
prisutnoj u inicijalnom sedimentu.

Bakar. U akvatičnim sistemima bakar je prisutan najčešće u formi Cu^{2+} i to u vidu lako rastvornih jedinjenja kao što je sulfat. Takođe, od izuzetne važnosti je napomenuti da se vrlo lako rastvara u blago oksidnim i kiselim sredinama (Landner i Reuther, 2005). Na slici 19 prikazana je distribucija bakra u sedimentu nakon tretmana e1, e2, e3, e4, e5, e6.

Sadržaj Cu na z/L 0,1, 0,3 i 0,5 nakon 10 dana tretmana e1 smanjio se za 24%, 11% i 12%, a nakon 20 dana za 27%, 26% i 36%. U slučaju tretmana e2 na navedenim lokacija nakon 10 dana detektovano je 18%, 19% i 7% manje Cu u odnosu na početnu vrednost, a na kraju tretmana 30%, 27% i 12% manje. Sličan trend možemo uočiti i u slučaju e3, gde se nakon 10 dana količina Cu smanjila za 20%, 18% i 16%, a po završetku tretmana za 24%, 24% i 16%. Navedene rezultate možemo pripisati promenama pH vrednosti koje su dodatno pospešile mobilnost Cu, jer su se kretale od 5 do 6 na z/L 0,1. Ova zapažanja su u skladu sa Wuana i Okieimen (2011) koji su zaključili da se rastvorljivost Cu značajno povećava pri pH 5,5, a prema Yuan i dr. (2009) u sistemu sediment-voda samo rastvoreni bakar može biti transportovan difuzijom ili elektromigracijom. Takođe, Lei i dr. (2012) su objavili da je povećana mobilnost Cu u potpunosti očekivana u blizini anode usled snižavanja pH vrednosti. Na drugoj polovini reaktora (z/L 0,7, 0,9 i 1), tokom prvih 10 dana tretmana e1, e2 i e3 detektovano je za oko 10% više Cu u odnosu na početne vrednosti. Po završetku tretmana e1 na z/L 0,9 detektovano je čak 64% više Cu u odnosu na početak. Nakon tretmana e2 na z/L 0,7, 0,9 i 1 zabeleženo je 20%, 17% i 19% više Cu, a nakon e3 prisutne količine Cu su prekoračile njegov početni sadržaj za 10%, 28% i 20%. Na osnovu navedenih rezultata možemo pretpostaviti da je došlo do akumuliranja Cu u vidu nerastvornih oksida, sulfida, stabilnih kompleksa hidroksida ili kompleksa sa organskim ligandima (huminskim i fluvinski kiselinama) (Landner i Reuther, 2005; Ashraf i dr., 2012).

Tokom sprovedenih tretmana izmene polariteta (e4, e5 i e6) i nakon 10 dana i 20 dana na z/L 0,1 0,3 i 1 sadržaj bakra se neznatno smanjio (za 3% do 10%), a samo u slučaju e6 na z/L 0,9 sadržaj Cu je smanjen za 6%, što ukazuje da nije došlo do značajnije migracije. Na preostalim rastojanjima od anode (z/L 0,5, 0,7, 0,9) Cu je prevazilazio

početne vrednosti za 7% do 16%, što je u skladu sa rezultatima Demirbasa i dr. (2009) koji su zaključili da na pH vrednostima većim od 6,3, nastaje nerastvorni $\text{Cu}(\text{OH})_2$ koji se precipituje. Takođe, ovakve rezultate možemo objasniti i fizičko-hemijskim uslovima koji su dominirali u sedimentu tokom tretmana e4,e5 i e6 (odeljak 4.1.1).



Slika 19. Distribucija Cu u sedimentu nakon tretmana e1, e2, e3, e4, e5, e6

Postignuta smanjenja sadržaja ispitivanih metala na određenim rastojanjima od anode možemo pripisati procesima elektroosmoze i elektromigracije, ali i procesu difuzije tokom tretmana e2, e3, e5 i e6 koji poboljšava desorbciju metala tokom izostanka struje. Na kraju konvencionalnih tretmana možemo zaključiti da se Cr akumulirao u

anodnom regionu u to u vidu znatno toksičnijeg Cr^{6+} , a sa druge strane Ni i Cu su akumulirali u katodnom regionu u vidu hidroksida, karbonata ili oksida koji se formiraju pri alkalnim uslovima. Tokom tretmana izmene polariteta Cr, Cu i Ni su bili najzastupljeniji u središnjem delu elektrokinetičkog reaktora, pri čemu ni na z/L 0,1 i 1 nije došlo do značajne efikasnosti uklanjanja nijednog od ciljnih metala.

Sadržaj Cr dovoljno smanjen samo na z/L 0,9 na kraju e1 tretmana i na z/L 0,1 na kraju e4 tretmana zbog čega se smatra da je sediment na ovim lokacijama neznatno zagađen (klasa1) u pogledu ovog metala. Na svim ostalim lokacijama na kraju sprovedenih tretmana koncentracije Cr su prevazilazile remedijacionu vrednost (klasa 4). Detektovane koncentracije Cu i Ni nakon tretmana ukazuju da sadržaj Cu i dalje odgovara klasi 4, a Ni klasi 3 na svim rastojanjima od anode.

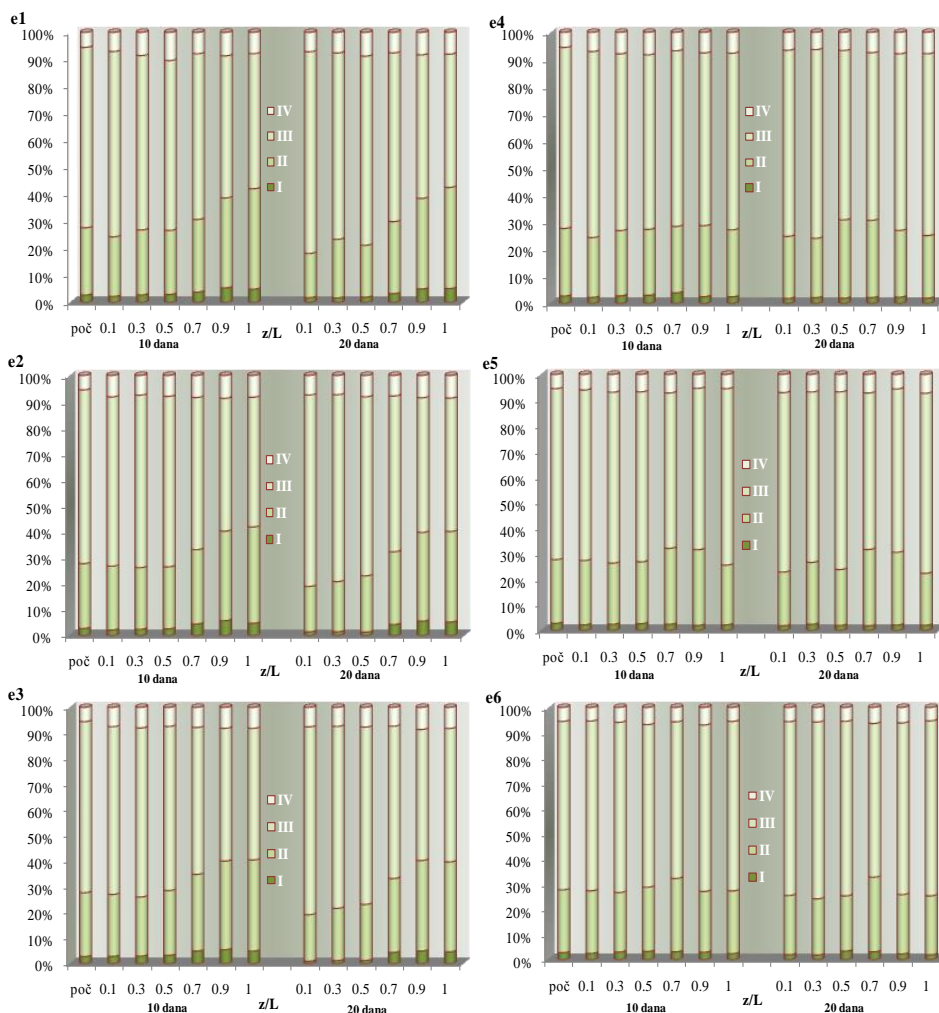
Na osnovu dobijenijih rezultata možemo zaključiti da odsustvo struje tokom noći (e2, e5) i primena solarnih panela (e3, e6) tokom elektrokinetičkog tretmana kako bi se smanjila potrošnja struje, kao i troškovi samog tretmana nisu uticale na efikasnost procesa.

4.1.3. Sekvencijalna ekstrakcija metala iz sedimenta u toku konvencionalnih elektrokinetičkih tretmana i tretmana izmene polariteta

Brojne studije pokazuju da toksičnost teških metala u životnoj sredini ne zavisi samo od njihovog ukupnog sadržaja, nego i od hemijskih formi u kojima su zastupljeni (Gao i dr., 2013). Za određivanje prirode hemijski prisutnih vrsta u bilo kom sistemu, kao i njihove mobilnosti Giannis i dr. (2010) predložili su primenu sekvencijalne ekstrakcije. Procena rizika na osnovu procentualnog sadržaja ispitivanih metala prisutnih u dostupnoj-karbonatnoj frakciji izvršen je prema tkz. Kodu procene rizika (KPR) (Jain, 2004).

Hrom. Pre početka tretmana Cr je u najvećoj meri bio vezan za treću frakciju (66,75%) što je u skladu sa Saussaye i dr. (2016) koji su objavili da je dobro poznato da se Cr vezuje za organsku materiju i sulfide. Na slici 20 je prikazan procentualni sadržaj Cr u različitim frakcijama sedimenta pre početka eksperimenta, nakon 10 i 20 dana primene e1, e2, e3, e4, e5, e6 tretmana.

Dobijeni rezultati sekvencijalne ekstrakcije nakon konvencionalnih tretmana (e1, e2, e3) ukazuju da je na z/L 0,1, 0,3 0,5 došlo do malih promena i to u smislu smanjenja prve i nešto više druge frakcije, a povećanja treće i neznatno četvrte frakcije. U drugoj polovini elektrokinetičke ćelije, na z/L 0,7, 0,9 i 1 organska frakcija Cr se rastvarala i sorbovala za izmenljivu-karbonatnu i reducibilnu frakciju, frakciju koja podrazumeva okside Fe i Mn. Prema literaturnim podacima



Slika 20. Procentualni sadržaj Cr u različitim frakcijama sedimenta pre početka, nakon 10 i 20 dana primene e1, e2, e3, e4, e5 i e6 tretmana

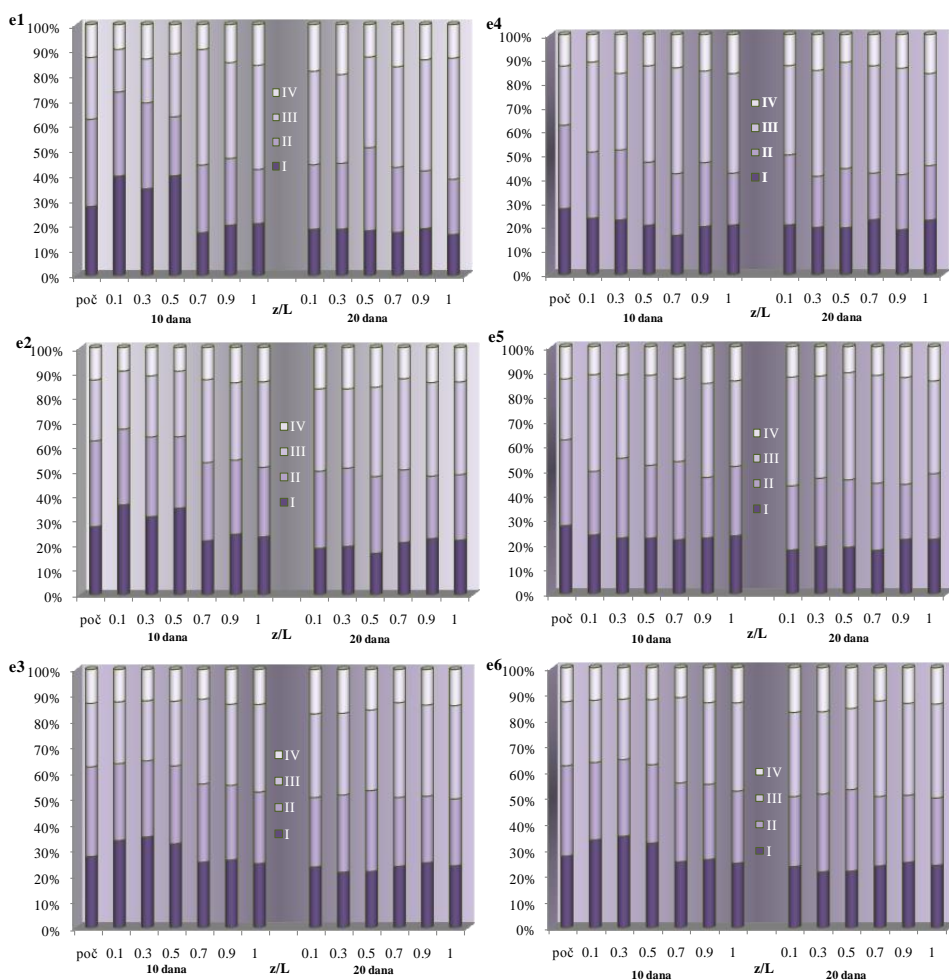
dostupne frakcije Cr(III) se povećavaju kod anode, a smanjuju kod katode, odnosno dostupne frakcije Cr(VI) se povećavaju kod katode, a smanjuju kod anode (Reddy i dr., 2001). Na osnovu toga možemo zaključiti da su se prve dve frakcije katodnog regiona povećale na račun Cr(VI).

Tokom sprovedenih tretmana izmene polariteta frakcije podložne migraciji su se u anodnom (z/L 0,1, 0,3) i katodnom regionu (z/L 0,9, 1) smanjile za oko 5%, odnosno u središnjem delu elektrokinetičke ćelije (z/L 0,5, 0,7) ove dve frakcije su se povećale za približno istu vrednost na račun oksidabilne i rezidualne frakcije. Ovakve promene su u korelaciji sa rezultatima pseudo ukupnog sadržaja Cr.

Nikl. Inicijalno Ni je dominirao u reducibilnoj frakciji (~35%) u kojoj se metali vezuju za okside Fe i Mn. Oksidi Fe i Mn se smatraju izuzetno dobrim sakupljačima Ni, a istovremeno ova frakcija se smatra umereno mobilnom, jer usled oksido-redukcionih promena u sedimentu dolazi do desorbovanja i oslobađanja metala u životnu sredinu (Korfali i Jurdi, 2011). Značajne količine Ni prisutne su i u karbonatnoj frakciji (~28%) koja predstavlja najmobilniju i najdostupniju frakciju, odnosno frakciju koja podleže elektromigraciji iako sediment ima visoku pH vrednost i visok puferski kapacitet (Kim, 2001). Procentualni sadržaj Ni u različitim frakcijama sedimenta pre početka eksperimenta, nakon 10 i 20 dana primene e1, e2, e3, e4, e5 i e6 tretmana prikazan je na slici 21.

Generalno, u toku konvencionalnih tretmana (e1, e2, e3) došlo je do smanjenja procentualnog sadržaja Ni u reducibilnoj frakciji na svim rastojanjima od anode. U anodnom regionu (z/L 0,1, 0,3, 0,5) nakon 10 dana tretmana e1, e2, e3 dostupna-karbonatna frakcija se povećala prosečno za oko 10%, a nakon 20 dana e1 i e2 procentualan sadržaj Ni se smanjio za oko 10%, a nakon e3 za oko 5% u odnosu na početnu vrednost, pri čemu je procentualan sadržaj oksidabilne frakcije porastao. Ovakav trend ukazuje da je došlo do nakupljanja Ni u katodnom regionu, odnosno da je dostupna količina Ni podlegla elektromigraciji. Na drugoj polovini elektrokinetičke ćelije dolazi do prevođenja izmenjive/karbonatne i reducibilne frakcije u oksidabilnu frakciju tj., vezivanja Ni za organsku materiju. Ovakvi rezultati su u skladu sa komentarima prikazanim u 4.1.2., kao i sa literaturnim podacima objavljenim u Rajić (2010) i Gao i dr. (2013).

Primenom tehnika izmene polariteta (e4, e5, e6) došlo je do sniženja sadržaja Ni u karbonatnoj i reducibilnoj frakciji, a do povećanja oksidabilne frakcije duž cele elektrokinetičke ćelije i to za 10% do 20%, dok je procentualan sadržaj Ni u rezidualnoj frakciji ostao neporomenjen. Ovakve promene specija Ni tokom sprovedenih tretmana ukazuju da je došlo do stvaranja nepokretnih kompleksa, odnosno njegovog vezivanja ili za organsku materiju ili taloženja u vidu hidroksida, što možemo pripisati neutralnim do slabo alkalnim pH uslovima koji su vladali tokom sprovedenih tretmana, kao i promenama oksido-redukcionog potencijala (odeljak 4.1.1.).



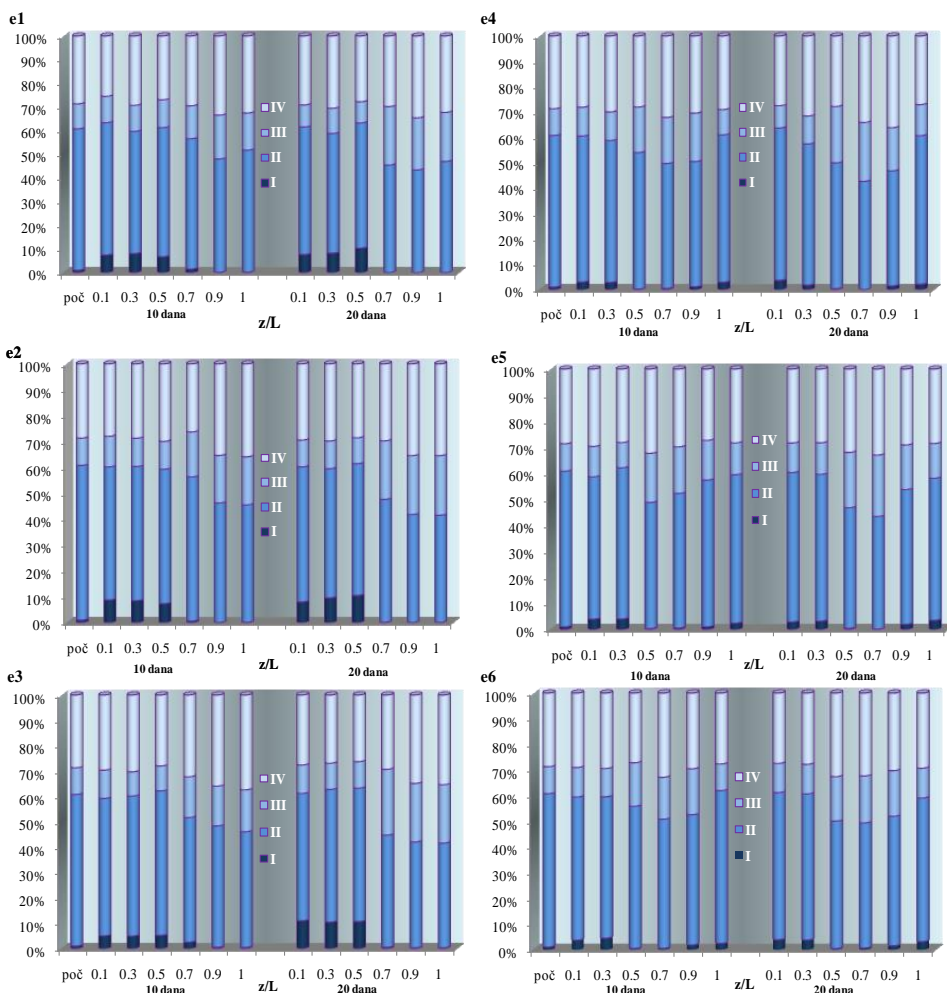
Slika 21. Procentualni sadržaj Ni u različitim frakcijama sedimenta pre početka, nakon 10 i 20 dana primene e1, e2, e3, e4, e5 i e6 tretmana

Bakar. Oksidi Fe i Mn imaju visok afinitet za vezivanje Cu (Sharma i dr., 2015; Kimball i dr., 2016), u skladu sa tim pre početka sprovedenih tretmana Cu je bio najzastupljeniji u reducibilnoj frakciji (60%). Violante i dr. (2010) objavili da redoks reakcije kontrolišu transformaciju oksida Mn i Fe koji se smatraju značajnim rezervoarom teških metala i metaloida. Na slici 22 je prikazan procentualni sadržaj Cu u različitim frakcijama sedimenta pre početka eksperimenta, nakon 10 i 20 dana primene e1, e2 i e3, e4, e5 i e6 tretmana.

Dobijeni rezultati sekvencijalne ekstrakcije ukazuju da je tokom svih konvencionalnih tretmana (e1, e2, e3) došlo do rastvaranja oksida Fe i Mn. U prvoj polovini rektora (z/L 0,1, 0,3 0,5) došlo je do desorbovanja Cu sa oksida Fe i Mn usled čega se sadržaj izmenjive-karbonatne frakcije povećavao. Nakon 10 dana sadržaj prve frakcije se povećao za 4% do 7%, a nakon 20 dana konvencionalnih tretmana (e1, e2, e3) procent najdostupnije frakcije je bio viši za maksimalno 10%. Ovakvo ponašanje Cu je u skladu sa istraživanjima Lei i dr., (2012). Sa druge strane, na z/L 0,7, 0,9 i 1 drastično se povećao procenat organske frakcije i to na račun izmenjivo-karbonatne frakcije čiji je procenat bio <1%, a istovremeno je smanjen i procenat bakra u reducibilnoj frakciji. Shodno navedenom, na kraju tretmana e1, e2, e3 prisutne količine Cu u organskoj frakciji su se povećale za 10% do 16% na z/L 0,7, 0,9 i 1. Konstatovano je da Cu ima visok afinitet da gradi visoko stabilne komplekse sa organskom materijom (Ashraf i dr., 2012; Wojtkowska, 2013). Takođe, u tretmanima e1, e2, e3 možemo zapaziti porast rezidualne frakcije i do 7% na z/L 0,9 i 1, što možemo objasniti činjenicom da se on lako hemisorbuje i inkorporira u minerale gline (Kim i dr., 2011; Cedex i Abdelouahabderrag, 2015).

Tokom eksperimenta e4, e5 i e6 do najznačajnijih promena došlo je u središnjem delu elektrokinetičke ćelije (z/L 0,5, 0,7 i 0,9), gde se procentulani sadržaj organske frakcije Cu povećao za 10% do 13%. Rezidualna frakcija se takođe povećala za do 5%, dok se sadržaj reducibilne frakcije na istim rastojanjima od anode smanjio za 10% do 17 %, a procentualni udeo prve frakcije je bio 1% ili <1%. Na preostalim rastojanjima od anode (z/L 0,1, 0,3 i 1) sadržaj dostupne karbonatne frakcije se povećao maksimalno za 4%, pri čemu je za istu toliku vrednost snižena reducibilna frakcija. Promene preostale dve frakcije

(oksidabilne i rezidualne) su bile zanemarljive na ovim rastojanjima od anode. Dobijeni rezultati su u korelaciji sa fizičko-hemijskim promenama (4.1.1), kao i sa postignutom efikasnošću tretmana prikazanom u 4.1.2.



Slika 22. Procentualni sadržaj Cu u različitim frakcijama sedimenta pre početka, nakon 10 i 20 dana primene e1, e2, e3, e4, e5 i e6 tretmana

Primena sekvencijalne ekstrakcione procedure dokazuje da vezivne forme metala mogu prelaziti iz jedne u drugu frakciju sedimenta tokom sprovođenja tretmana elektrokinetičke remedijacije (Giannis i dr., 2010). Takve promene se pripisuju reakcijama između jona metala i čestica sedimenta koje uključuju kompleksiranje, površinsku adsorpciju/desorpciju, jonoizmenjivačke reakcije, precipitaciju metalnih

jona na površinu čestica, ili difuziju u mezo i makropore sedimenta, što dovodi do konverzije rastvornih oblika u manje rastvorne i obrnuto (Giannis i dr., 2010; Reis i Gonçalves, 2015).

Prema Kodu procene rizika (Jain, 2004), rizik po životnu sredinu pre početka tretmana (e1, e2, e3, e4, e5, e6) je bio nizak od strane Cu i Cr, dok je od strane Ni rizik po životnu sredinu umeren. Po završetku sprovedenih tretmana rizik po životnu sredinu je ostao nepromenjen, osim u e3 na z/L 0,1 gde je dostupan procenat Cu iznosio 11,1%, što ukazuje na umeren rizik od strane ovog metala.

4.1.4. Procena dostupnosti metala na osnovu AVS/SEM nakon konvencionalnih elektrokinetičkih tretmana i tretmana izmene polariteta

Brojne studije sugerišu da je procena toksičnosti sedimenta usko povezana sa sadržajem kiselo-volatilnih sulfida (AVS) i sadržajem simultano ekstrahovanih metala (SEM). Takođe, smatra se da je ovaj odnos i sa hemijske osnove sigurna mera procene kvaliteta sedimenta (Ribeiro i dr., 2013; Zhang i dr., 2014). Kada je odnos $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS} > 1$ ili razlika $\Sigma[\text{SEM}] - [\text{AVS}] > 0$ rizik od strane teških metala je moguć, a kada je odnos $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS} < 1$ odnosno razlike $\Sigma[\text{SEM}] - [\text{AVS}] < 0$ negativni efekti po akvatične sisteme su manje mogući (Zhuang i Gao, 2014).

Podaci o sadržaju kiselo-volatilnih sulfida (AVS) i sadržaju simultano ekstrahovanih metala (SEM), kao i parametri koji određuju biodostupnost/toksičnost metala u sedimentu za tretmane e1, e2, e3, e4, e5 i e6 prikazani su u tabeli 17.

Pre početka eksperimenta odnos $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS}$ je veći od 1, a razlika $\Sigma\text{SEM} - \text{AVS}$ je veća od 0 što ukazuje na povećanu dostupnost metala i mogućnost verovatnog ispoljavanja negativnih efekata po akvatične organizme.

Tokom vremena u tretmanima e1, e2 i e3, koncentracija AVS se smanjivala u anodnom regionu usled čega je došlo do porasta odnosa $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS}$, kao i razlike $\Sigma\text{SEM} - \text{AVS}$. Ovakvi rezultati ukazuju da su se prisutni sulfidi oksidovali, zbog čega vezani metali mogu biti oslobođeni i ekstrahovani sa prvom najdostupnijom i najmobilnijom frakcijom

(Teuchies i dr., 2013), odnosno metali mogu biti dostupni i oslobođeni u intersticijalnu vodu ili mogu biti vezani u vidu drugih jedinjenja u sedimentu (Di Toro i dr., 1990; USEPA, 2001). Sa druge strane, u katodnom regionu elektrokinetičke ćelije AVS raste što ukazuje da dolazi

Tabela 17. Podaci o sadržaju kiselo-volatilnih sulfida (AVS), simultano ekstrahovanih metala (SEM), kao i parametri koji određuju biodostupnost/toksičnost metala u sedimentu za tretmane e1, e2, e3, e4, e5 i e6

Tretman	dan	z/L	Simultano ekstrahovani metali (SEM) $\mu\text{mol/g}$					$\Sigma[\text{SEM}]$	[AVS]	R1	R2
			Ni	Zn	Cu	Pb	Cd				
			poč	11,3	19,8	15,0	5,5				
e1	10	0,1	12,9	14,1	10,2	3,6	0,3	41,1	40,1	1,0	1,1
		1	10,3	9,7	16,8	2,1	0,2	39,2	55,2	0,7	<0
	20	0,1	11,8	11,8	13,9	4,1	0,3	41,9	34,4	1,2	7,5
		1	11,8	7,8	14,7	0,2	0,1	34,6	55,2	0,6	<0
e2	10	0,1	14,3	15,6	12,9	7,4	0,2	50,4	47,2	1,1	3,2
		1	12,4	12,9	13,6	2,1	0,4	41,4	56,3	0,7	<0
	20	0,1	11,3	14,6	9,9	7,4	0,2	43,4	43,2	1,0	0,3
		1	8,7	17,1	13,5	5,2	0,0	44,6	58,3	0,8	<0
e3	10	0,1	11,6	16,8	13,9	4,1	0,3	46,7	44,4	1,1	2,4
		1	9,8	16,4	15,2	8,8	0,2	50,4	59,7	0,9	<0
	20	0,1	10,9	13,3	12,4	4,3	0,4	41,3	40,3	1,0	1,0
		1	11,3	16,7	17,9	3,4	0,0	49,3	58,7	0,8	<0
e4	10	0,1	9,5	17,0	13,6	4,3	0,5	45,0	48,3	0,9	<0
		1	12,9	10,5	19,8	7,3	0,1	50,5	52,3	1,0	<0
	20	0,1	8,7	18,4	13,5	5,8	0,5	46,9	47,5	1,0	<0
		1	10,7	16,4	14,4	6,4	0,2	48,0	56,9	0,8	<0
e5	10	0,1	9,2	15,0	10,5	8,7	0,2	43,6	49,6	0,9	<0
		1	12,6	14,7	12,9	5,4	0,3	45,9	54,3	0,8	<0
	20	0,1	7,6	19,0	15,2	5,5	0,0	47,2	50,3	0,9	<0
		1	10,4	18,4	13,5	4,8	0,2	47,2	56,7	0,8	<0
e6	10	0,1	8,2	16,3	12,6	7,3	0,3	44,8	45,6	1,0	<0
		1	10,5	18,3	16,2	5,4	0,2	50,6	59,9	0,8	<0
	20	0,1	10,3	16,3	10,9	6,5	0,2	44,3	48,2	0,9	<0
		1	7,4	17,3	14,6	8,2	0,0	47,5	56,3	0,8	<0

[AVS] (mmol g⁻¹); $\Sigma[\text{SEM}] = \text{SEM}(\text{Cd}) + \text{SEM}(\text{Cu}) + \text{SEM}(\text{Ni}) + \text{SEM}(\text{Pb}) + \text{SEM}(\text{Zn})$ (mmol g⁻¹);
 $R1 = \Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$; $R2 = \Sigma[\text{SEM}] - [\text{AVS}]$;

do smanjenja odnosa $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS}$, ali i razlike $\Sigma\text{SEM}-\text{AVS}$. Prema dobijenim rezultatima, metali su u katodnom regionu prisutni u formi teško rastvornih sulfida tj., ne mogu biti oslobođeni u intersticijalnoj vodi i ispoljiti svoju potencijalnu toksičnost u akvatičnim sistemima.

U e4, e5 i e6, nakon 10 i 20 dana, na z/L 0,1 i 1 sve vrednosti $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS}$ su bile $>0,8$ odnosno ~ 1 , dok su vrednosti za razliku $\Sigma\text{SEM}-\text{AVS}$ bile <0 . Prema dobijenim rezultatima možemo zaključiti da je došlo do minornih fizičko-hemijskih promena u sedimentu zbog kojih se u ovom slučaju rezervoar sulfida smatra dovoljnim da svi metali budu nedostupni, odnosno da je opasnost po životnu sredinu od strane dostupnih metala svedena na minimum.

Ovi rezultati su u skladu sa rezultatima sekvencijalne ekstrakcije.

4.1.5. Sadržaj metala u ocednoj vodi nakon konvencionalnih elektrokinetičkih tretmana i tretmana izmene polariteta

Izlužena-ocedna voda ima sastav porne vode, a porna voda opisuje najslabiju vezu u sistemu voda-sediment, odnosno vodu koja ima najbližu interakciju sa negativnim naelektrisanjem čestica sedimenta. Dakle, izluživanje predstavlja kombinaciju međufaznog prelaza polutanata sa izmuljenog materijala u pornu vodu i konsekutivnog kretanja porne vode (Ferronato i dr., 2013). Analiza ocedne vode se vrši radi lakšeg razumevanja, jasnijeg i potpunijeg prikaza nivoa zagađenosti sedimenta i utvrđivanja doprinosa sedimenta u zagađenju površinske i podzemne vode (Besser i dr., 2009).

Rastvoreni metali pri primeni horizontalnog električnog polja, kao što je slučaj u ovim eksperimentima, kreću se naniže procesima difuzije i disperzije i dospevaju u dublje slojeve sedimenta, tako i u podzemnu vodu (Zhang i dr., 2010). Elektrokinetička ćelija je konstruisana tako da ima duplo dno, odnosno prostor za sakupljanje ocedne vode u cilju procene kvaliteta vode koja bi dospevala u podzemlje prilikom deponovanja ovog sedimenta na odabrani lokalitet, ali i ispitivanja eventualne mogućnosti vraćanja ove vode u vodotok, ukoliko bi postojao hidroizolacioni sloj. U tabeli 18 prikazane su koncentracije Cr, Ni i Cu u ocednoj vodi .

Prisutne koncentracije Cr u ocednoj vodi nakon sprovedenih

tretmana se kreću između prosečnih godišnjih koncentracija i maksimalno dozvoljenih prema Uredbi o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje (Sl. glasnik RS, br., 50/12), zbog čega ova voda pripada III i IV klasi. Dakle, u pogledu ovog metala ocedna voda odgovara umerenom do slabom ekološkom statusu statusu i kao takva može se koristiti kao voda za piće uz primenu kombinacije odgovarajućih tretmana, kupanje i rekreaciju, navodnjavanje i industrijsku upotrebu (procesne i rashladne vode).

Tabela 18. Koncentracije Cr, Ni i Cu u ocednoj vodi nakon sprovedenih eksperimenata

Metal	e1	e2	e3	e4	e5	e6
Cr(µg/l)	101	113	126	172	134	149
Ni(µg/l)	63	93	77	127	146	152
Cu(µg/l)	130	142	128	121	133	142

Prema Uredbi o graničnim vrednostima prioritetnih i prioritetnih hazardnih supstanci koje zagađuju površinske vode i rokovima za njihovo dostizanje (Sl. glasnik RS br., 24/2014) ocedna voda nakon 20dana sprovedenih tretmana e1, e2, e3, e4, e5, e6 prevazilazi maksimalno dozvojenu koncentraciju Ni (34 µg/l), što ukazuje da ocedna voda nakon sprovedenih tretmana odgovara klasi V (Sl. glasnik RS br., 50/12). Opis klase odgovara lošem ekološkom statusu prema klasifikaciji datoj u pravilniku kojim se propisuju parametri ekološkog i hemijskog statusa za površinske vode. Površinske vode koje pripadaju ovoj klasi ne mogu se koristiti ni u jednu svrhu.

Po završetku svih tretmana koncentracije Cu u ocednoj vodi prema Uredbi o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje (Sl. glasnik RS br., 50/12), odgovaraju klasi II, što ukazuje da je kvalitet ocedne vode umerenog ekološkog statusa i može da se koristi za snabdevanje vodom za piće uz prethodni tretman koagulacijom, flokulacijom, filtracijom i dezinfekcijom, za kupanje i rekreaciju, navodnjavanje i industrijsku upotrebu (procesne i rashladne vode),

Na osnovu dobijenih rezultata možemo zaključiti da ocedna voda

nakon konvencionalnih tretmana (e1, e2, e3) i tretmana izmene polariteta (e4, e5, e6) ne može biti vraćena u vodotok, jer u pogledu Ni ova voda odgovara lošem ekološkom statusu i zahteva tretman.

4.1.6. Vremenski uslovi i promene struje u toku tretmana

Urađeno je dve vrste eksperimenta (e1 i e4) pri čemu su isti urađeni uz primenu konstantne struje, u odsustvu struje tokom noći (od 20h do 6h ujutru) (e2 i e5), i uz primenu solarnih panela (e3 i e6) kako bi se utvrdio uticaj diskontinuiteta struje tokom noći, kao i uticaj oscilacija do kojih dolazi prilikom primene solarnih panela na efikasnost tretmana. Takođe, izračunata je ukupna potrošnja energije po jedinici mase sedimenta za svaki tretman kako bi se odabrala najefikasnija tehnika za sanaciju u pogledu potrošnje energije.

Dakle, uprkos mnoštvu unapređenih elektrokinetičkih tretmana, potrošnja električne energije predstavlja glavni ograničavajući faktor ove remedijacione tehnologije (Souza i dr., 2016), tačnije, čak 10-15% ukupnih troškova ove tehnologije čini električna energija (Jeon i dr., 2015; Souza i dr., 2016). Električna energija solarnih ćelija se smatra ekološkim izvorom energije („enviromental friendly“), ne proizvodi sekundarno zagađenje, vibracije ili buku (Kim i dr., 2011). Snaga koju solarne ćelije generišu zavisi od dela dana (od izlaska do zalaska sunca) i vremenskih uslova, a samim tim od toga zavisi i efikasnost tretmana (Hassan i Mohamedelhassan, 2012; Jeon i dr., 2015; Souza i dr., 2016). Vremenski uslovi za jun i jul mesec 2014. godine, kada su sprovedeni eksperiment prikazani su na slici 23.

Sličan trend promene jačine struje zabeležen je i tokom konvencionalnih (e1, e2, e3) i tokom tretmana izmene polariteta (e4, e5, e6) (slika 24). Promene jačine struje reflektuju promene hemije porne vode sedimenta (Kim i dr., 2011). Jačina struje na početku eksperimenata za koje je korišćena električna energija bila je oko 0,5A, dok je u eksperimentu u kome je primenjena solarna energija početna jačina struje bila nešto viša odnosno ~0,7A. Napon tokom eksperimenta uz primenu konstantne struje je održavan konstantnim (80V), dok je u slučaju primene solarnih panela varirao zavisno od vremenskih uslova, odnosno u sunčanim vremenskim intervalima kretao se od 75V do 77V, a u

slučaju prisustva oblaka od 50V do 65V. Usled povećane koncentracije rastvorenih jona na početku sprovedenih tretmana jačina stuje dostiže svoj vrhunac. Kako se sadžaj rastvorenih jona u pornoj vodi vremenom smanjivao, tako je i jačina struje opadala. Do sličnih zaključaka došli su Lei i dr. (2012).

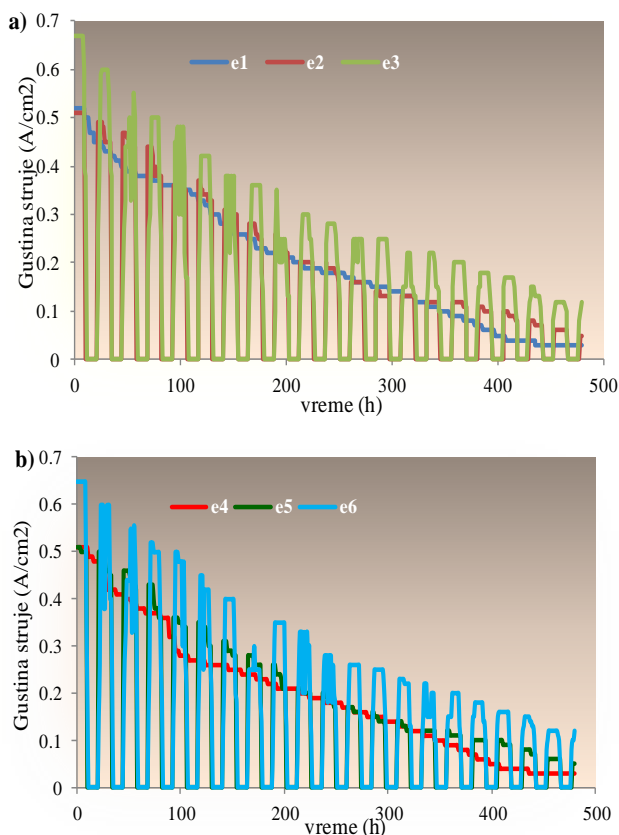


Slika 23. Vremenski uslovi za jun (e3) i jul (e6) mesec 2014.godine

Izračunavanje potrošnje energije je od suštinskog značaja za izbor najefikasnije tehnike za sanaciju. Čak i ako je efikasnost jedne tehnike viša nego druge, ne može biti bolje rešenje za primenu na realni kontaminirani sediment ako troši više energije, a samim tim pokazuje manju efikasnost. Ukupna potrošnja energije po jedinici mase sedimenta je izračunata korišćenjem sledeće jednačina:

$$Eu = \frac{1}{ms} \int VIdt$$

gde je E_u potrošnja energije (KWh/kg), m_s masa tretiranog medijuma, V napon između elektroda i I struja. Kumulativna potrošnja energije za e1 je 1,2KWh/kg, za e2 0,73KWh/kg, za e3 0,77KWh/kg, za e4 1,17KWh/kg, za e5 0,73KWh/kg i e6 0,77KWh/kg.



Slika 24. Promena gustine struje tretmana a) e1, e2, e3, b) e4, e5, e6

Na osnovu dobijenih rezultata možemo videti (odjeljak 4,4) da nijedan od tretmana nije bio dovoljno efikasan za uklanjanje Cr, Ni i Cu, ali i da su rezultati prilikom primene konstante struje i prilikom primene solarnih panela identični, zbog čega možemo zaključiti da primena solarnih panela ima budućnost i da predstavlja dobru alternativu za sprovođenje ove vrste remedijacije.

4.2. Primena heksagonalnog dvodimenzionalnog sistema i tehnike sa dve anode za tretman sedimenta Velikog Bačkog kanala

Opšte karakteristike sedimenta. Opšte karakteristike tretiranog sedimenta date su u tabeli 19. Procentualni sadržaj vlage u sedimentu iznosio je 56,13%, što uslovljava sadržaj suve materije od 43,87%. Frakcija gline (frakcija $<2\mu\text{m}$) koju odlikuje velika specifična površina i koja se smatra veoma važnom hemijski aktivnom komponentom većine čvrstih faza u procesima sorpcije, desorpcije i površinske katalize (Tričković, 2009) prisutna je u veoma visokim količinama odnosno 47,70%. U odnosu na našu Uredbu (Sl. glasnik RS, br. 50/12) i sadržaj organske materije koji je iznosio 15,82% smatra se visokim. Kapacitet katjonske izmene (CEC) koji predstavlja sposobnost zemljišta da apsorbuje ili otpusti katjone (Ashraf i dr., 2011) i on iznosi 20,62meq/100g sedimenta. U pogledu sanacije zagađenog sedimenta, jedna od bitnih karakteristika jeste vrednost kapacitet kisele neutralizacije (ANC) s obzirom da se veliki deo metala rastvara pri kiselim uslovima. Određena visoka vrednost ANC (870meq/100g) ukazuje da sediment sadrži veliku količinu karbonata, hidrogenkarbonata i hidroksida, pa je za sniženje pH vrednosti sedimenta potrebna značajna količina H^+ .

Tabela 19. Opšte karakteristike sedimenta

Parametar	Vrednost
Sadržaj vlage (%)	56,13
Suva materija (%)	43,87
Glina	47,70
Organska materija (%)	15,82
ANC (meq 100g ⁻¹)	870
CEC (meq 100g ⁻¹)	20,62

BET metoda, Niz studija je jasno pokazalo da BET površina ima ključnu ulogu u adsorpciji, odnosno veća specifična površina čestica ima snažniji adsorpcioni kapacitet (Wang i Li, 2011). Dobijenu vrednost specifične površine (tabela 20), možemo objasniti izrazito visokim

sadržajem gline u sedimentu Velikog Bačkog kanala. Približno istu vrednost za BET sedimenta objavili su Wang i Li (2011).

Tabela 20. Karakterizacija sedimenta BET metodom

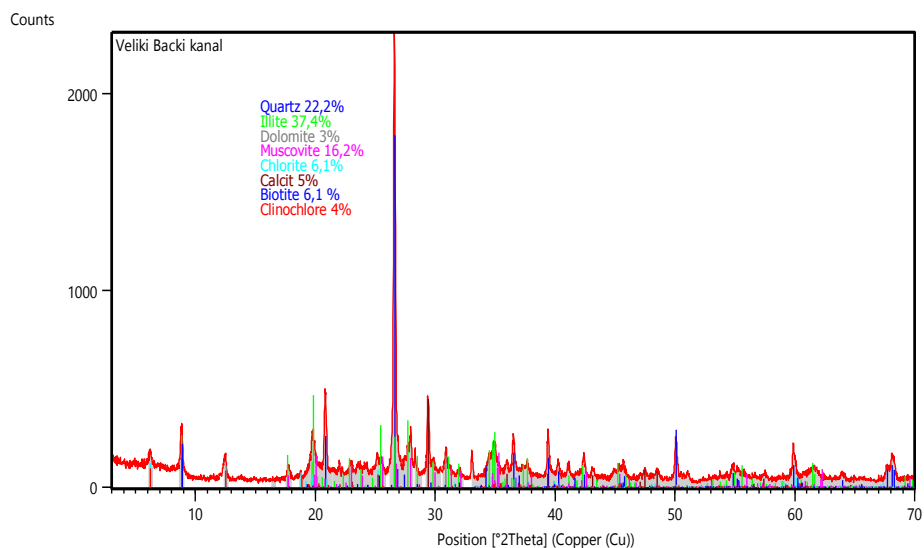
Parametar	Vrednost
BET (m^2g^{-1})	13,005
Mikropore t-test (cm^3g^{-1})	0
Mikropore HK metod (cm^3g^{-1})	0,0051
BJH ukupna zapremina pora (cm^3g^{-1})	0,086
Average pore radius (Å)	131,926

Mineralni sastav sedimenta. . Geohemijski status i potencijalna mobilnost metala može biti određena na osnovu mineralološkog sastava direktno primenom spektroskopskih instrumenta poput skenirajućeg elektroskog mikroskopa (SEM) i X-ray difrakcionom (XRD) analizom koji kvantifikuju mineralne komponente (Umar, 2014). Korak dalje, omogućava EDS metoda kojom se vrši brza analiza uzorka (10-100 sekundi), identifikacija elemenata, određivanje raspodele elemenata u uzorku i njihov međusobni odnos. Brzina zavisi od koncentracije prisutnih elemenata (Kalamković, 2015). Primenom SEM (slika 26) i EDS (slika 27) sistema naučnici imaju mogućnost na idu korak dalje, jer im ovakav sistem omogućava identifikaciju i najmanjih minerala kao i njihovu distribuciju unutar pora (Anovitz i Cole, 2015).

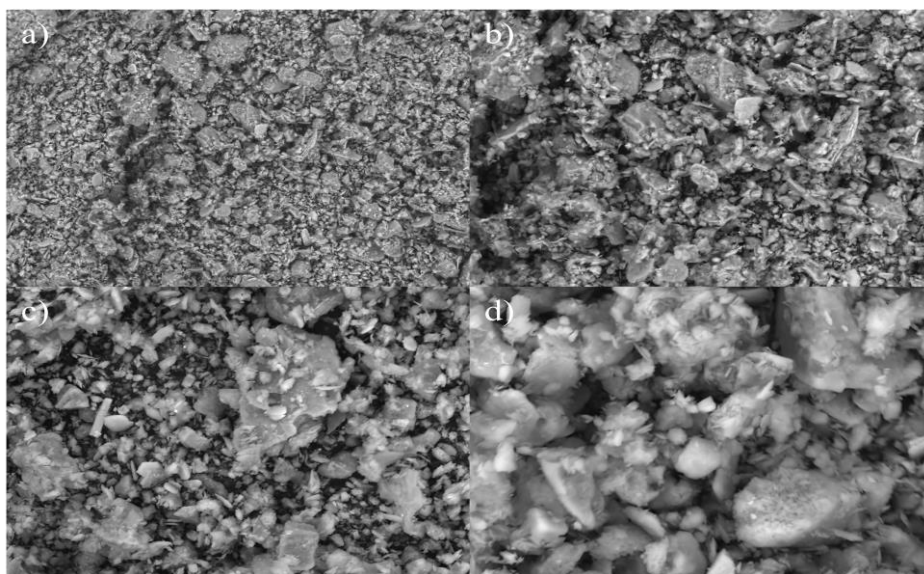
Na slici 25, vidi se da je ilit (37,4%) najzastupljeniji mineral sedimenta Velikog Bačkog kanala. Ilit spada u grupu 2:1 filosilikata koji se smatraju koncentrorima katjonskih zagađivača u životnoj sredini zbog viška negativnog naelektrisanja u strukturi, većeg broja ivičnih mesta i veće unutrašnje zapremine, odnosno međuslojnog prostora (Đukić, 2015).

Na osnovu fizičko-hemijski karakteristika kalcita (5%) koji burno reaguje u kontaktu sa HCl, dolomita (3%) koji se rastvara u zagrejanoj HCl i biotita (6,1%) koji se smatra veoma nestabilnim i lako podložnim hemijskom razlaganju (<http://www.gef.bg.ac.rs/wp-content/uploads/Minerali-2.pdf>), možemo zaključiti da se metali vezani za ove minerale mogu lako desorbovati i postati dostupni. Ovakav

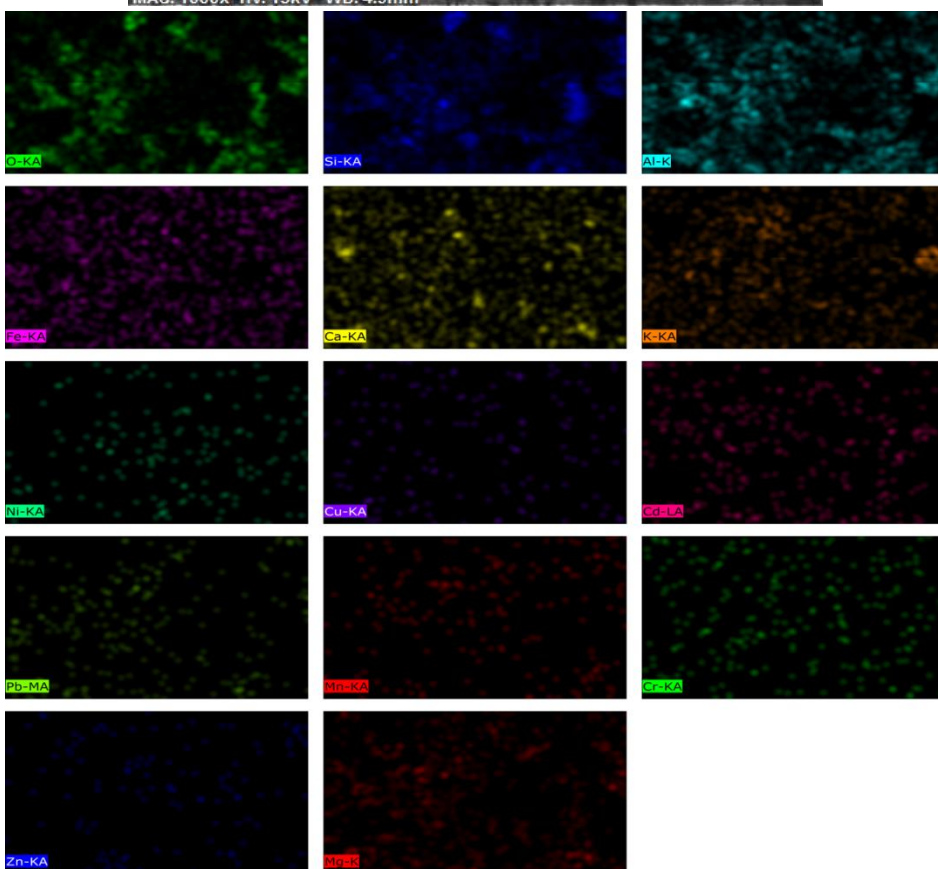
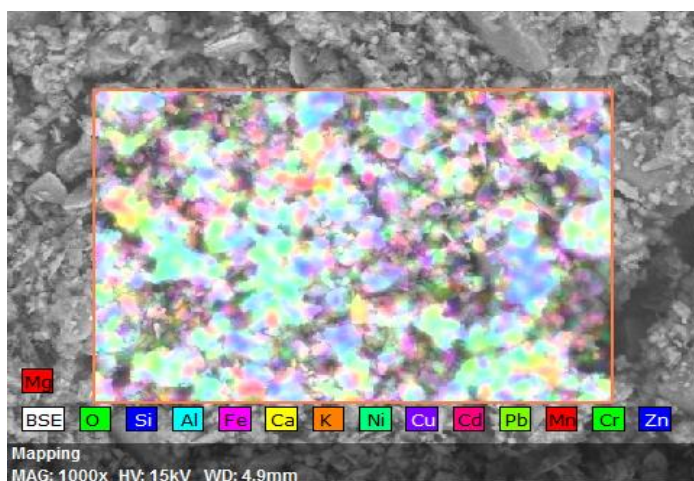
zaključak dokazali su Ryan i dr. (2008), jer su se kalcit i dolomite potpuno razorili nakon dodatka CH_3COOH primenjene za izdvajanja prve frakcije sedimenta sekvencijalnom ekstrakcionom procedurom.



Slika 25. Difrakciona slika sedimenta Velikog Bačkog kanala



Slika 26. Struktura sedimenta Velikog Bačkog kanala snimljena skenirajućim elektronskim mikroskopom uvećanje a) 500 puta, b) 1000 puta, c) 2000 puta, d) 4000 puta



Slika 27. Slikoviti prikaz sedimenta Velikog Bačkog kanala EDS metodom

Klinohlor (4%) spada u grupu hlorita (Sakihović, 2007), zbog čega možemo pretpostaviti da se i slično ponaša. Ryan i dr, (2008) dokazali su da se hlorit (6,1%) po dodavanju odgovarajućih hemikalija delimično ekstrahuje iz karbonata, oksida, sulfida i organske materije. Ovakva zapažanja ukazuju da se prilikom promene oksido redukcionih uslova metali mogu desorbovati iz ovih minerala i postati dostupni u akvatičnim sistemima.

U sedimentu Velikog Bačkog kanala u značajnoj meri prisutni su i kvarc (22,2%) i muskovit (16,2%). Smatra se da su metali čvrsto vezani za ove minerale, da su nedostupni životnoj sredini, jer ostaju nerazoreni nakon primene sekvencijalne ekstrakcione procedure (Ryan i dr., 2002).

U mnogim radovima dokazano je da minerali gline diktiraju adsorbcioni kapacitet sedimenta (Wang i Li, 2011). U skladu sa tim i predhodno navedenim komentarima možemo zaključiti da je u sedimentu VBK više od 60% prisutnih minerala podložno sorbovanju odnosno desorbovanju metala usled fizičko-hemijskih promena sedimenta.

Sadržaj metala u sedimentu. Sadržaj metala u sedimentu Velikog Bačkog kanala i njihovo poređenje sa graničnim vrednostima za ocenu statusa i trenda kvaliteta sedimenta (Sl. glasnik RS, br. 50/12) prikazani su u tabeli 21.

Tabela 21. Pseudo-ukupni sadržaj metala u sedimentu Velikog Bačkog kanala

Metal	Cu	Cr	Ni	Cd	Pb	Zn
Koncentracija (mg/kg)	146	90,6	92,3	2,80	75,8	232
*Korigovana vrednost (mg/kg)	99,1	62,3	55,0	2,06	56,8	150
Klasa	3	0	3	2	0	1

** Korigovane koncentracije metala prema Srpskom standardu (Sl. glasnik RS, br.50/12)*

Prema sadržaju Cd (klasa 2) i Zn (klasa 1) sediment je neznatno zagađen, dok su Pb i Cr (klasa 0) prisutni u koncentracijama koje ne utiču na prirodne osobine sedimenta tj. njihove koncentracije odgovaraju prirodnom fonu prema Srpskom standardu (Sl. glasnik RS, br.50/12). Prikazani rezultati ukazuju da je vodotok najugroženiji sa aspekta sadržaja Cu i Ni. Dakle, sediment se u pogledu ova dva metala može smatrati zagađenim, jer su prisutni u količinama koje odgovaraju klasi 3.

S toga, su ovi metali i odabrani za praćenje efikasnosti elektrokinetičkih tretmana.

Kako bi se odredio dostupan sadržaj metala koji predstavljaju opasnost po akvatične sisteme prema Srpskoj uredbi (Sl. glasnik RS, br. 50/2012), odnosno metala u pogledu kojih se ovaj sediment smatra zagađenim, primenjena je sekvencijalna ekstrakciona metoda. U tabeli 22 prikazani su rezultati sekvencijalne ekstrakcije metala u početnom uzorku sedimenta.

Tabela 22. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije

<i>Frakcija sedimenta</i>	Cu (mg/kg)	Cu (%)	Ni (mg/kg)	Ni (%)
Kiselo-rastvorna	3,12	2,24	12,9	14,6
Reducibilna	64,3	46,1	33,3	37,8
Oksidabilna	28,6	20,5	18,2	21,0
Rezidualna	43,5	31,2	23,8	27,0

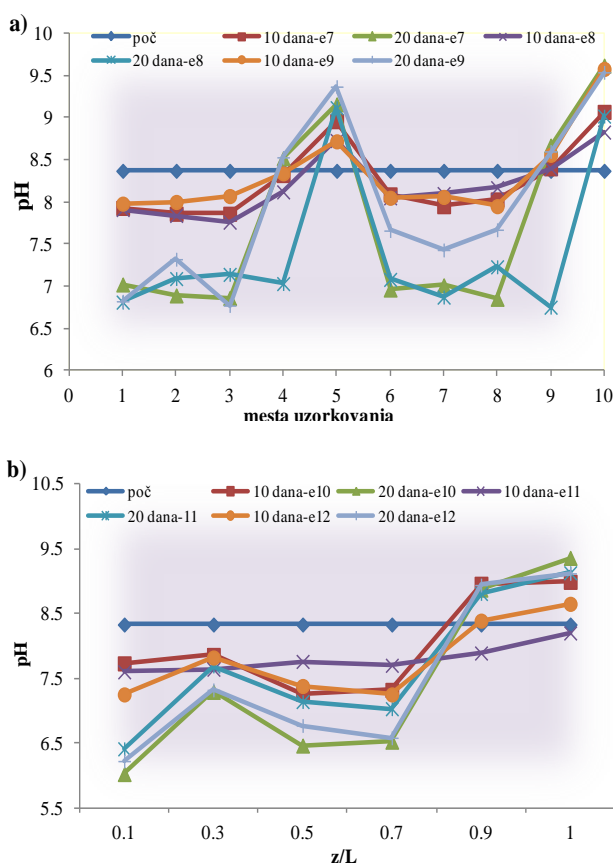
Na osnovu rezultata sekvencijalne ekstrakcije, vidi se da Ni i Cu dominiraju u reducibilnoj fazi. Ova frakcija je umereno mobilna, metali su vezani za gvožđe i mangan oksihidrokside. Do promena ovih sekundarnih oksida vezanih za površinske slojeve minerala može doći sledećim mehanizmima ili njihovom kombinacijom: adsorpcijom, jonskom izmenom, stvaranjem površinskih kompleksa, koprecipitacijom (sutaloženje) i penetracijom (prodiranje) u kristalnu rešetku (Reis i Gonçalves, 2015). Prema Kodu procene rizika (Jain, 2004) Ni ima umeren rizik, a Cu nizak rizik po akvatični sistem.

4.2.1. Promena pH, Ep i ORP u toku primene heksagonalnog dvodimenzionalnog sistema i tehnike dve anode za tretman sedimenta Velikog Bačkog kanala

Kako bi se uvideo uticaj pH, Ep i ORP na efikasnost elektrokinetičke remedijacije sedimenta, promene istih su merene na definisanim lokacijama tokom e7, e8 i e9 (1, 2, 3, 4 ,5 ,6, 7 ,8 ,9,10), odnosno rastojanjima od anode tokom e10, e11 i e12 (z/L=0,1; 0,3; 0,5; 0,7 i 0,9) nakon 10-tog i 20-tog dana tretmana.

Promena pH vrednosti. Kada se pH poveća za 1-2 pH jedinice, adsorpcija ili desorpcija elemenata raste od 0% do 100%, odnosno i malo

pomeranje pH vrednosti utiče na povećanje ili smanjenje rastvorne koncentracije elemenata (Relić, 2012). Iz tih razloga je praćenje pH vrednosti od velike važnosti za efikasnost tretmana elektrokinetičke remedijacije (Hahladakis i dr., 2014). Promene pH vrednosti tokom i nakon tretmana prikazane su na slici 28. Tokom sprovedenih eksperimenata heksagonalnog dvodimenzionalnog sistema (e7, e8, e9) nije došlo do značajnijeg sniženja pH u blizini anoda (pH~7) u odnosu na početnu vrednost (pH~8,37), odnosno povišenja pH u blizini katode (pH~9,5).



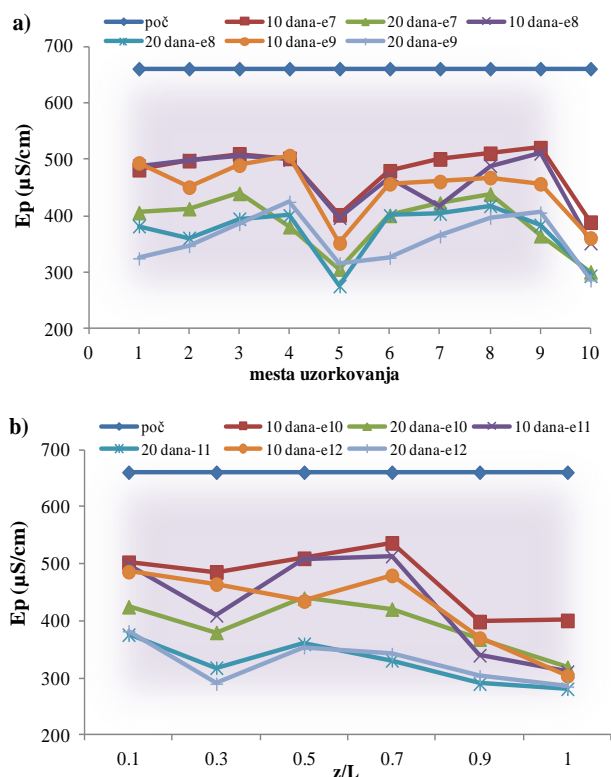
Slika 28. Promena pH vrednosti nakon elektrokinetičkih tretmana a) e7, e8 i e9, b) e10, e11 i e12

Primenom tehnika sa dve anode (e10, e11, e12) pH vrednost anodnog regiona je bila snižena za oko 1,5 pH jedinicu (pH~6), dok se u blizini

katode pH vrednost povećala na približno istu vrednost, kao i tokom tretmana heksagonalnog dvodimenzionalnog sistema (pH~9,5). Ovako male promene pH vrednosti se objašnjavaju visokom vrednošću ANC sedimenta i ograničenog sadržaja vode, a samim tim i procesa elektrolize u kontaminiranom sedimentu (Reddy i dr., 2001; Rajić 2012).

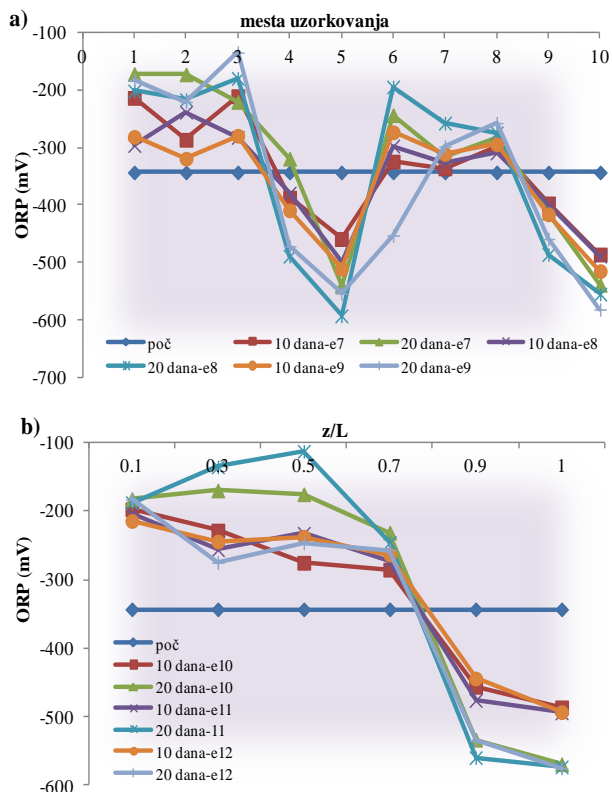
Promena Ep vrednosti. Elektroprovodljivost određuje količinu struje koja protiče kroz tretirani medijuma, s toga u velikoj meri utiče na elektrokinetičku sanaciju (Essa i dr, 2013; Li i dr., 2014). Takođe, ovaj parametar je izuzetno važan, jer simultano utiče i na druga svojstva tretiranog medijuma odnosno na sadržaj vlage, rastvorene soli, veličinu čestica, temperaturu, teksturu i kapacitet jonske izmene (Essa i dr., 2013). Tokom primene tretmana heksagonalnog dvodimenzionalnog sistema (e7, e8, e9) uočava se primetan pad elektroprovodljivosti od anode ka katodi (slika 29a). Dobijene vrednosti možemo objasniti smanjenjem količine slobodnih jona tokom vremena i u anodnom i u u katodnom regionu. Smanjenje provodljivosti anodnog regiona ukazuje da su slobodni joni prisutni u inicijalnom sedimentu migrirali, odnosno sa smanjenjem stope migracije jona, smanjuje se i provodljivost sedimenta (Saleem i dr., 2011). Sa druge strane, pod uticajem povišene vrednosti pH u katodnom regionu slobodni joni su se istaložili u vidu nerastvornih hidroksida, zbog čega se provodljivost u tim delovima značajnije smanjila. Tokom tretmana e10, e11 i e12 trend je bio identičan (slika 29b). Ovakav opadajući trend provodljivosti je u skladu sa Hahladakis i dr. (2014).

Promena ORP. Redoks potencijal matriksa sedimenta zavisi od interakcije između elektrohemijskih procesa i samog sedimenta. Vodonik i kiseonik, proizvedeni prilikom elektrolize vode na površini elektrode mogu da posluže kao elektron donori i elektron akceptori za degradaciju zagađenja, zbog čega se oksidaciono-redukcioni potencijal (ORP) sedimenta i smatra parametrom koji kontroliše mobilnost teških metala (Zhang i dr., 2014). Pozitivne vrednosti ORP generalno podrazumevaju oksidacione uslove, dok negativne vrednosti ORP obično ukazuju na redukujće uslove (Elliott i Zhang, 2001). U početnom sedimentu preovlašivali su redukcionni uslovi (-343mV) usled prisustva organskih materija koje se u njemu prirodno javljaju. Na slici 30 se može videti da je nakon svih tretmana (e7,e8,e9, e10,e11 i e12) došlo do redukcije u



Slika 29. Promena Ep vrednosti nakon elektrokinetičkih tretmana
 a) e7, e8 i e9, b) e10, e11 i e12

sistemu u blizini anoda, odnosno ORP je tokom vremena rastao ka pozitivnijim vrednostima. Sve veća vrednost ORP u sedimentu omogućava oksidaciju sulfide i degradaciju organskih jedinjenja čime se ubrzava oslobađanje adsorbovanih/kompleksiranih teških metala (Peng i dr., 2009; Zhang i dr., 2014). Suprotno, u katodnom regionu ORP je imao trend opadanja, što ukazuje da u ovom regionu preovlađuju redukcionni uslovi, usled čega dolazi do formiranja nerastvornih sulfida. Do sličnih zapažanja došli su Hahladakis i dr. (2014) i Rajić i dr. (2011).



Slika 30. Promena ORP vrednosti nakon elektrokinetičkih tretmana
a) e7,e8 i e9, b) e10, e11 i e12

Na osnovu prethodno navedenih rezultata možemo zaključiti da elektrokinetički proces menja fizičko-hemijske karakteristike sedimeta (pH, električnu provodljivost, sadržaj vlage i druge faktore), a sa promenom fizičko-hemijskih karakteristika sedimeta menja se i dostupnost, odnosno vezivni oblici metala (Virkutute i dr., 2002; Giannis i dr., 2010).

4.2.2. Promene pseudo ukupnog sadržaja metala u toku primene heksagonalnog dvodimenzionalnog sistema i tehnike dve anode

Prema literaturnim podacima transport metala elektroosmozom prisutan je u prve dve nedelje tretmana, dok je transport metala elektromigracijom kontinualan do 25 dana. Takođe, što je duži elektrokinetički tretman, veće koncentracije metala će se ukloniti, ali

svakako efikasnost ekstrakcije i karakteristike transporta specifične su za svaki metal (Yang i dr., 2014).

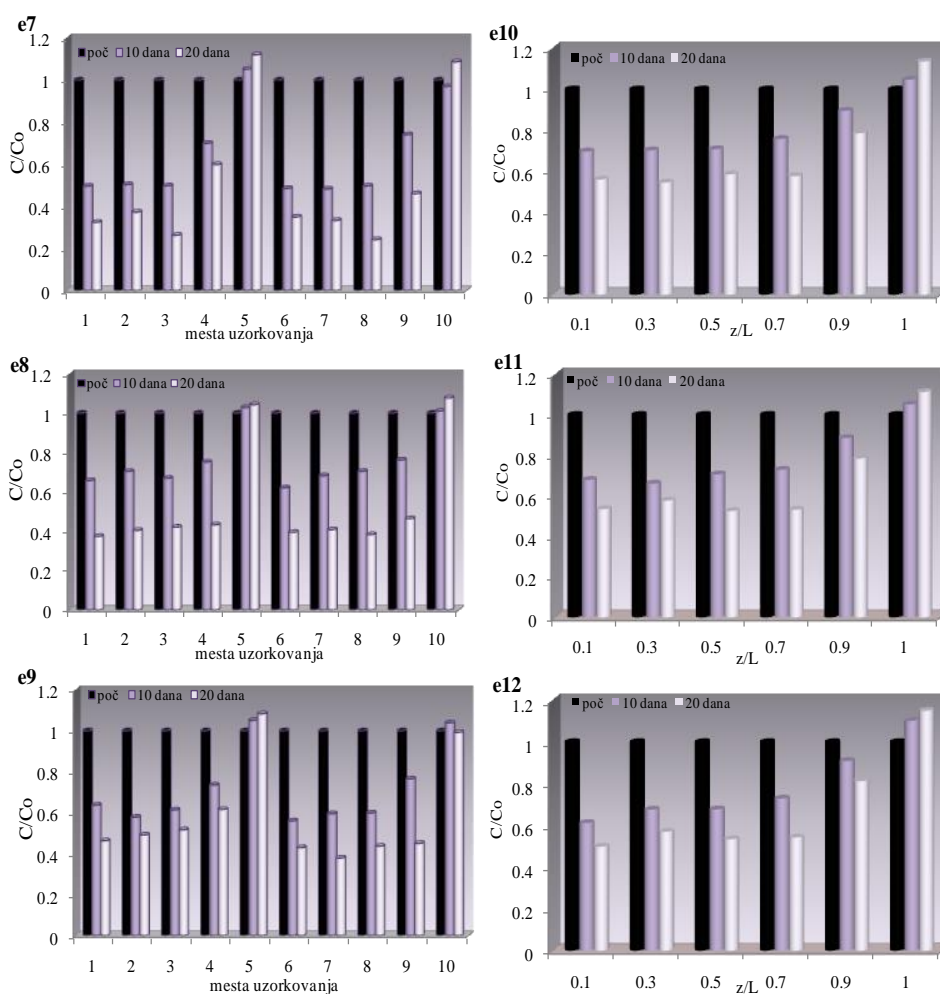
Nikl. Nikl je selektovan kao jedan od najčešćih polutanata životne sredine (Reddy, i dr., 2009). Na slici 31 prikazana je distribucija nikla u sedimentu nakon tretmana e7, e8, e9, e10, e11, e12.

Primenom tretmana heksagonalnog dvodimenzionalnog sistema posle 10 dana sadržaj Ni na lokacijama 1, 2, 3, 6, 7, 8 (anodni region) bio je manji za 50% do 52% u e7, u e8 za 30% do 38%, i u e9 za 36% do 44%. Na lokacijama 4 i 9 na nakon 10 dana e7, e8, e9 detektovane količine Ni ukazuju da je njegov sadržaj smanjen za 24% do 30%. Po završetku sprovedenih tretmana prisutne količine Ni u anodnom regionu su bile niže za 63% do 76% u e7, za 58% do 63% u e8, i za 44% do 62% u e9, dok je na lokacijama 4 i 9 sadržaj Ni u e7 smanjen za 40% i 54%, u e8 57% i 54%, u e9 38% i 55%. Na lokacijama 5 i 10 koje se mogu smatrati katodnim regionom detektovane su identične ili veće koncentracije Ni (za oko 10%) nego u početnom uzorku sedimenta.

Primenom tehnike sa dve anode (e10, e11, e12) možemo uočiti da je na z/L 0,1, 0,3, 0,5 i 0,7 sadržaj Ni smanjen nakon 10 dana za 24% do 32%, osim u e12 gde je na z/L 0,1 sadržaj Ni bio manji za čak 39% u odnosu na početnu vrednost. Na kraju tretmana e10 na prethodno navedenim rastojanjima od anode detektovano je od 41% do 45% manje Ni, nakon e11 od 42% do 48%, a nakon e12 od 43% do 50%. Na z/L 0,9 prisutne količine Ni su bile niže za 10% do 20% nakon svih tretmana sa dve anode. Dakle, samo na z/L 1, sadržaji Ni su prevazilazili početnu vrednost i to za ~15%.

Ovako visoku efikasnost uklanjanja Ni tokom tretmana e7, e8, e9, e10, e11 i e12, pre svega možemo pripisati značajnoj količini frakcija koje lakše migriraju (više od 50% Ni čini karbonatnu i reducibilnu frakciju-tabela 22). A na osnovu toga možemo i pretpostaviti da je Ni u velikoj količini zastupljen u sedimentu u vidu akvatičnih formi (Ni^{2+} , NiHCO_3^+ , NiCO_3) (Al-Hamdan i Reddy, 2008) koje podležu procesima elektromigracije, elektroosmoze, ali i difuzije u tretmanima e8, e9, e11 i e12 koji poboljšava desorpciju metala tokom izostanka struje. Na osnovu prikazanih rezultata primene heksagonalnog dvodimenzionalnog sistema i tehnike dve anode takođe možemo zaključiti da je procenat uklanjanja Ni u prvoj polovini eksperimenta znatno viši (prvih 10 dana), nego u

drugoj polovini. Smanjeni procenat uklanjanja sa protokom vremena se pripisuje smanjenju provodljivosti sedimenta, što je utvrdio i Saleem i dr. (2011). Na lokacijama 5 i 10 koje se mogu smatrati katodnim regionom u e7, e8 i e9, kao i u tretmanima e10, e11 i e12 na z/l 1 detektovane su veće koncentracije Ni (za oko 10 do 15%) nego u početnom uzorku sedimenta. Na navedenim lokacijama pH vrednost je bila viša od 9, pa u skladu sa tim možemo pretpostaviti i da su prisutne količine Ni bile u formi nepokretnih organskih kompleksa ili u vidu hidroksida $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Gao i dr., 2013) ili u vidu oksida (Ni_2O_3) i peroksida (NiO_2) (Reddy i dr., 2009). Slično ponašanje Ni prikazano je i u radu Giannis i dr. (2010).



Slika 31. Distribucija Ni u sedimentu nakon tretmana e7, e8, e9, e10, e11, e12

Bakar. Prema Wuana i Okieimen, (2011) interakcije bakra sa životnom sredinom su kompleksne, gde je na pH vrednosti iznad 6,3 (koje generalno vladaju tokom svih tretmana) bakar prisutan u obliku nerastvornog $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Demirbasa i dr., 2009). Na slici 32 prikazana je distribucija bakra u sedimentu nakon tretmana e7, e8, e9, e10, e11, e12.

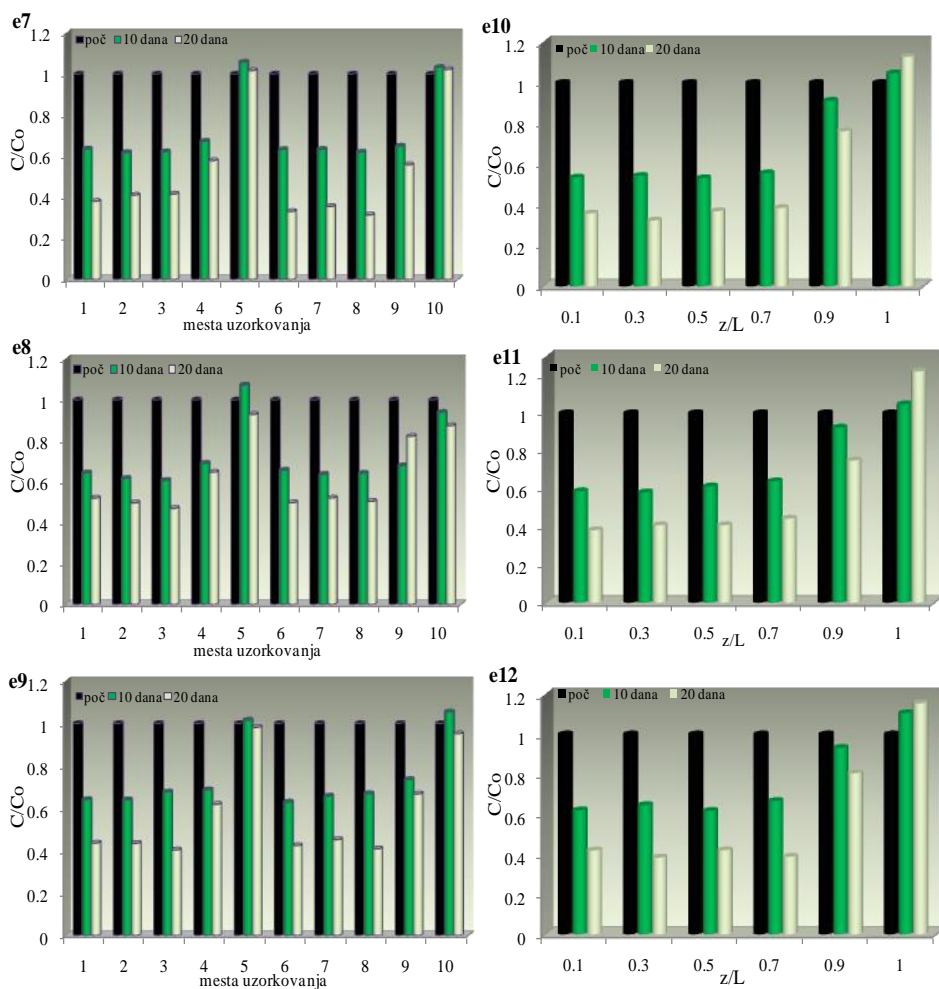
Na osnovu prikazanih rezultata distribucije bakra u sedimentu Velikog Bačkog kanala možemo zaključiti da se procenat uklanjanja Cu tokom tretmana heksagonalnog dvodimenzionalnog sistema (e7, e8 i e9) nakon 10 dana na lokacijama 1, 2, 3, 6, 7, 8 (anodni region) kreće od 32% do 39%. Nakon 20 dana tretmana e7 sadržaj Cu u anodnom regionu (lokacijama 1, 2, 3, 6, 7, 8) bio je za 58% do 66% manji, nakon e8 za 48% do 53% i nakon e9 za 55% do 60%. Na lokacijama 4 i 9, koje su u neposrednoj blizini katode, takođe je koncentracija Cu značajno smanjena i to za 42% i 44% po završetku tretmana e7, nakon e8 za 32% i 18 %, a nakon e9 za 38% i 33%. Dakle, samo na lokacijama 5 i 10 koje označavaju prostor do same katode u tretmanima e7, e8 i e9, detektovane su koncentracije Cu koje prevazilaze početnu koncentraciju i to za 2% do 13%.

Tokom tretmana sa dve anode e10 sadržaj Cu na z/L 0,1, 0,3, 0,5, 0,7 nakon 10 dana smanjio se za 46%, 46%, 47% i 44%, a nakon 20 dana za 64%, 68%, 63% i 61%. U slučaju tretmana e11 na navedenim lokacija nakon 10 dana detektovano je 41%, 42%, 39% i 36% manje Cu u odnosu na početnu vrednost, a na kraju 62%, 59%, 59% i 56% manje. Sličan trend možemo uočiti i u slučaju e12, gde se nakon 10 dana količina Cu smanjila za 38%, 35%, 38% i 33%, a po završetku tretmana za 58%, 62%, 58% i 61%. U prvoj polovini tretmana sa dve anode (e10, e11, e12) na lokaciji 0,9 procenat uklonjenog Cu kretao se od 7% do 9%, a nakon 20 dana od 19% do 25%. Na rastojanju od anode z/L 1, koje je smešteno do same katode detektovana koncentracija Cu je bila viša za 13% nakon e10, nakon e11 za 22% i nakon e12 za 15% od početne vrednosti.

Na osnovu navedenih rezultata eksperimenta e7, e8, e9, e10, e11 i e12 možemo zaključiti da se veća efikasnost postiže u prvih 10 dana svih eksperimenta. Za bržu migraciju dostupnih metala u prvoj polovini tretmana, odgovorna je pre svega viša električna struja, kao i veća provodljivost sedimenta (Ammami i dr., 2013). Ova zapažanja su u skladu sa promenama prikazanim u poglavljima 4.2.1. i 4.2.5. Takođe,

postignute efikasnosti uklanjanja pripisuju se i visokom procentu ovog metala u reducibilnoj frakciji (46,11%) pre početka tretmana, ali i povećanju karbonatne frakcije tokom tretmana usled potencijalnog rastvaranja organskih kompleksa Cu (Yang i dr., 2014) u ovim delovima sedimenta (odjeljak 4.2.3). Prema Kirkelund i dr. (2010) i Lei i dr. (2012) elektromigraciji podložne su samo karbonatna i reducibilna frakcija, odnosno metali vezani za ove frakcije sedimenta mogu biti uklonjeni tokom elektrokinetičke remedijacije. Takođe, postignuta efikasnost tokom primenjenih tretmana e8, e9, e11 i e12 objašnjava se i procesom difuzije koja poboljšava desorpciju i rastvaranje metala tokom izostanka struje. Zadovoljavajuće efikasnosti uklanjanja Cu postigli su Hassan i Mohamedelhasan (2012). U tretmanima e7, e8 i e9, na lokacijama 5 i 10, kao i u tretmanima e10, e11 i e12 na z/L 0,1, nakon svih tretmana detektovana je veća koncentracije Cu nego u početnom uzorku sedimenta, što je rezultat više pH vrednost (>9) u ovom regionu, usled čega dolazi do formiranja hidroksida metala ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) (Ammami i dr., 2013), oksida (CuO , Cu_2O), sulfida (CuS , Cu_2S) ili kompleksa sa organskim ligandima (huminskim i fluvinski kiselinama) (Landner i Reuther, 2005; Ashraf i dr., 2012).

Na osnovu dobijenih rezultata možemo zaključiti da stepen migracije metala prvenstveno zavisi od sadržaja specijacija pre elektrokinetičkog tretmana (Reddy i dr., 2001; Giannis i dr., 2010). Obzirom da su se sadržaji Ni i Cu na svim lokacijama elektrokinetičke ćelije značajno smanjili tokom e7, e8, e9, e10, e11 i e12 osim u katodnom regionu, možemo zaključiti da je došlo i do elektrosorpcije metala na same elektrode, jer prema Beak i dr. (2012) elektrode koje se postavljaju direktno u sediment pomoću elektrosorpcije izazivaju sorpciju teških metala u njihovoj blizini i na taj način direktno degradiraju teške metale. Takođe, nagomilavanja metala, u okolini katode može se posmatrati kao poželjan tretman s obzirom da se zagađenje nalazi u stabilnoj formi hidroksida, oksida ili pak kompleksa i da je količina zagađenja značajno smanjena (Hopkinson i dr., 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 sedimenta (Rajić, 2010).



Slika 32. Distribucija Cu u sedimentu nakon tretmana e7, e8, e9, e10, e11, e12

Prema Srpskoj uredbi (Sl. glasnik RS, br. 50/12) sediment na lokacijama 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9 nakon e7, e8 i e9, odnosno na rastojanjima od anode 0,1, 0,3, 0,5, 0,7 nakon e10, e11 i e12 može biti dislociran bez posebnih mera zaštite u pogledu Ni, jer su njegove koncentracije smanjene na nivo prirodnog fona (klasa 0). Preostale lokacije (5 i 10-e7, e8, e9 i z/L 0,9 i 1-e10, e11, e12) i dalje se smatraju zagađenim od strane Ni (klasa 3). Korigovane vrednosti Cu ukazuju da je sediment neznatno zagađen (klasa 2) na lokacijama 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9 nakon e7, e8 i e9, kao i na rastojanjima od anode 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9

nakon e10, e11 i e12. Znači da su samo detektovane količine Cu nakon e7, e8, e9, e10, e11 i e12 u katodnom regionu prekomerne (lokacije 5 i 10-e7, e8, e9 i z/L 1-e10, e1, e12), jer odgovaraju klasi 3.

S obzirom da se postignuta efikasnost ukalanjanja Ni i Cu ne pripisuje sniženju pH vrednosti sedimenta, postignuta efikasnost procesa predstavlja dodatnu prednost procesa, jer zakišeljavanje sedimenta nije poželjno sa aspekta životne sredine (Rutigliano i dr., 2008).

Na osnovu dobijenijih rezultata možemo zaključiti da odustvo struje tokom noći (e2), i primena solarnih panela (e3) tokom elektrokinetičkog tretmana kako bi se smanjila potrošnja struje, kao i troškovi samog tretmana, nije uticala na efikasnost procesa.

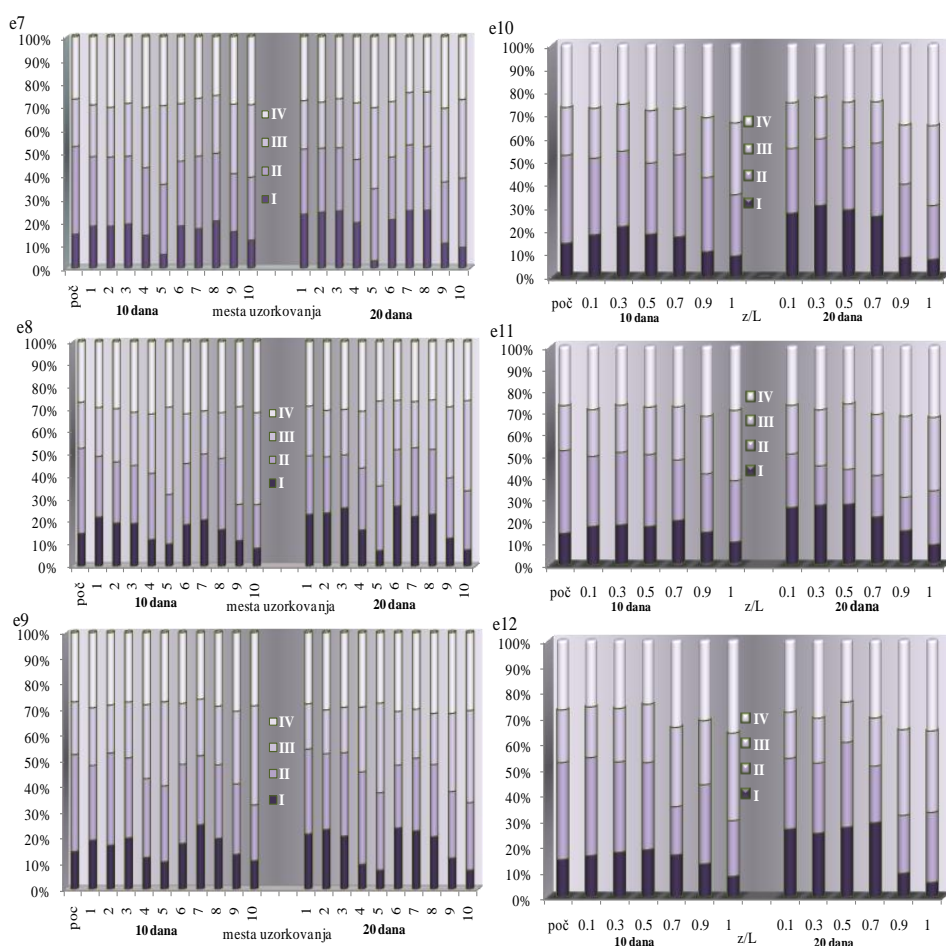
4.2.3. Sekvencijalna ekstrakcija metala iz sedimenta u toku primene heksagonalnog dvodimenzionalnog sistema i tehnike dve anode

Raspodela metala u zemljištu/sedimentu kontroliše kinetiku rastvaranja i transport metala tokom tretmana što značajno utiče i na ukupno vreme sanacije nekog lokaliteta (Giannis i dr., 2010; Merx i dr., 2013; Yang i dr., 2014; Guzman i dr., 2015).

Nikl. Pre početka sprovedenih tretmana Ni je dominirao u reducibilnoj frakciji (~38%) (tabela 22) u kojoj se metali vezuju za okside Fe i Mn. Prema Adewuyi i Osobamiro, (2016) najveće količine teških metala vezane su za okside Fe i Mn, a do samog vezivanja dolazi usled adsorpcije metala na njihove površine. Procentualni sadržaj Ni u različitim frakcijama sedimenta pre početka eksperimenta, nakon 10 i 20 dana primene e7, e8, e9, e10, e11 i e12 tretmana prikazan je na slici 33.

Dobijeni rezultati sekvencijalne ekstrakcije ukazuju da je procentualni sadržaj Ni u reducibilnoj frakciji smanjen značajno na svim lokacijama (e7, e8, e9) odnosno rastojanjima od anode (e10, e11, e12). U anodnim delovima sedimenta na lokacijama 1, 2, 3, 6, 7, 8 tokom tretmana e7, e8, e9, i na z/L 0,1, 0,3, 0,5 i 0,7 u tretmanima e10, e11 i e12, bez obzira na odsustvo struje u manjoj ili većoj meri došlo je do desorbovanja Ni sa oksida Fe i Mn, i povećanja sadržaja Ni u mobilnoj/karbonatnoj frakciji za 10% do 15% u odnosu na početnu

vrednost. Povećavanje sadržaja lako dostupnog Ni u odnosu na početnu vrednost se smatra poželjnim sa aspekta primene tretmana elektrokinetičke remedijacije, jer je efikasnost uklanjanja elektrokinetičkim tretmanom mobilnih, slabo vezanih frakcija, kao što je karbonatna frakcija, viša od 90% (Reddy i dr., 2001), a sa druge strane se smatra nepoželjnim, jer se sa povećavanjem ove frakcije povećava rizik po životnu sredinu. Na lokacijama 4, 5, 9 i 10 (u blizini katode) tokom tretmana e7, e8, e9, odnosno na z/L 0,9 i 1 u tretmanima e10, e11 i e12 došlo je povećanja oksidabilne frakcije za približno istu vrednost.

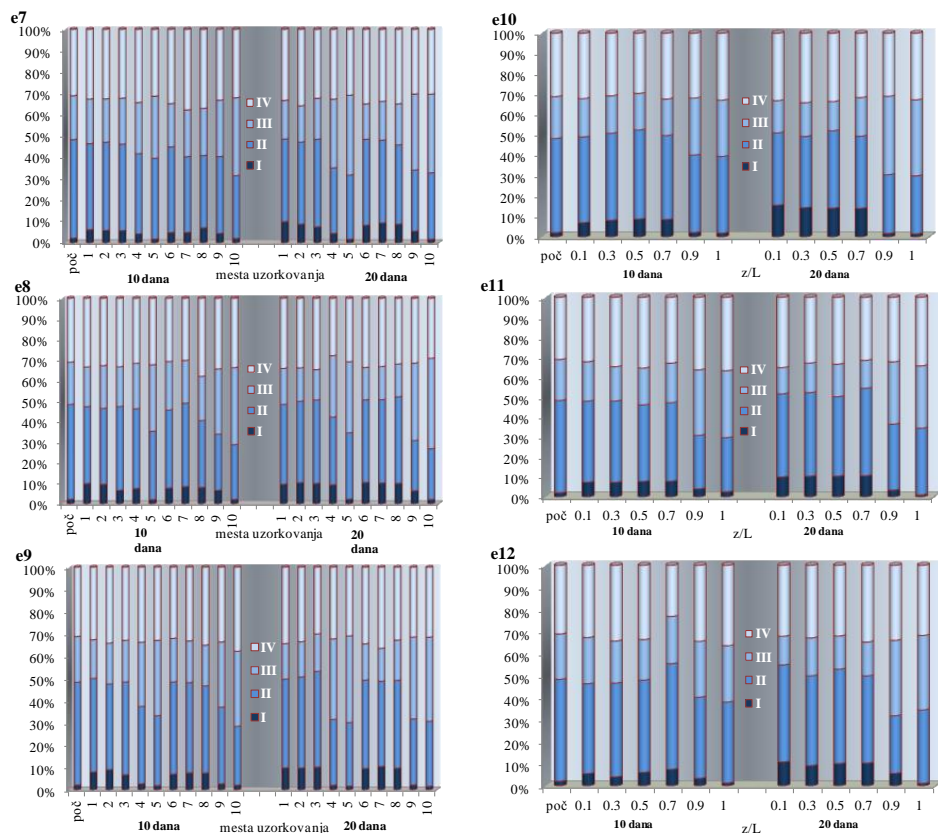


Slika 33. Procentualni sadržaj Ni u različitim frakcijama sedimenta pre početka, nakon 10 i 20 dana primene e7, e8, e9, e10, e11, e12

Na osnovu dobijenih rezultata možemo zaključiti da je došlo do preraspodele Ni između karbonatne i oksidabilne frakcije na račun reducibilne frakcije. Do sličnih zaključaka došli su Rajić i dr. (2011) i Gao i dr. (2013). Takođe, ovi rezultati su u skladu sa zaključcima prikazanim u 4.2.2.

Bakar. Pre početka sprovedenih tretmana Cu je bio najzastupljeniji u reducibilnoj frakciji (46,1%), frakciji u kojoj se metali vezuju za okside Fe i Mn. Prema Kimball i dr. (2016) oksidi Fe i Mn imaju visok afinitet za vezivanje Cu. Fe i Mn oksidi mogu biti prisutni u vidu Fe-Mn nukleusa ili koloidnih čestica, gde je deo površine ovih oksida prekriven česticama poput koloidnog filma zbog čega ovi oksidi predstavljaju odlične sorbente za metale. Međutim, ti metali se vrlo lako mogu desorbovati i pretvoriti u mobilne forme tokom elektrokinetičkog procesa (Gao i dr., 2013). Procentualni sadržaj Cu u različitim frakcijama sedimenta pre početka eksperimenta, nakon 10 i 20 dana primene e7, e8, e9, e10, e11 i e12 tretmana prikazan je na slici 34.

Na osnovu prikazanih rezultata sekvencijalne ekstrakcije možemo uočiti da se na lokacijama 1, 2, 3, 6, 7, 8 tokom tretmana e7, e8, e9 i na rastojanjima od anode z/L 0,1, 0,3 0,5, 0,7 tokom tretmana e10, e11 i e12 oksidi Fe i Mn rastvaraju. Takođe, se uočava smanjenje organske frakcije, zbog čega možemo zaključiti da je došlo do oslobađanja sorbovanog Cu za organsku materiju. Smanjenje sadržaja Cu u ove dve frakcije objašnjava povećanje sadržaja Cu u kiselo rastvornoj/karbonatnoj frakciji i to za 5% do 8% tokom tretmana e7, e8, e9 i 7% do 13% tokom tretmana e10, e11 i e12 na prethodno navedenim lokacijama. U katodnim delovima elektrokinetičke ćelije tokom e7, e8, e9 (lokacije 4, 5, 9 i 10), e10, e11 i e12 (z/L 0,9 i 1) dobijeni rezultati ukazuju da se Cu kompleksirao sa organskom materijom, zbog čega dolazi do povećanja oksidabilne frakcije Cu i to za 9 do 23% u e7, e8, e9 i 7% do 15% u e10, e11 i e12. Rezultati nekoliko studija dokazuju da se pri oksidacionim uslovima, rastvorljivost Cu povećava (Ashraf i dr., 2012), odnosno da se pri redukcionim uslovima Cu veoma lako vezuje za organsku materiju i gradi komplekse (Turki, 2007; Ashraf i dr., 2012; Arfania i Asadzadeh, 2015) što je u skladu i sa rezultatima prikazanim u odeljku 4.2.1. Do identičnih zaključaka došli su i Yang i dr. (2014).



Slika 34. Procentualni sadržaj Cu u različitim frakcijama sedimenta pre početka, nakon 10 i 20 dana primene e7, e8, e9, e10, e11, e12

Na osnovu KPR (Jain, 2004) pre početka tretmana možemo videti da je sediment imao umeren rizik po akvatične sisteme od strane Ni (14,6%). Nakon primene e7, e8 i e9 na lokacijama u blizini anoda (lokacije 1, 2, 3, 6, 7, 8) dostupna količina Ni se kretala od 21% do 26%, a nakon e10, e11, e12 (z/L 0,1, 0,3, 0,5, 0,7) od 21% do 30%, što ukazuje da je rizik po životnu sredinu ostao nepromenjen. U blizini katode, na lokacijama 5 i 10 nakon e7, e8 i e9 i z/L 0,9 i 1 nakon e10, e11, e12 dostupna količina Ni se smanjla na <10 %, zbog čega je rizik po akvatične sisteme nizak.

Pre početka tretmana na osnovu KPR (Jain, 2004) sediment je imao nizak rizik po akvatične sisteme od strane Cu (2,22%). Po završetku e7, e8 i e9 na lokacijama u blizini anoda (lokacije 1, 2, 3, 6, 7, 8) dostupna količina Cu se kretala od 7,49 do 10,5 %, zbog čega je rizik po

akvatične sisteme i dalje nizak. Nakon primene tretmana e10, na rastojanjima od anode z/L 0,1, 0,3, 0,5, 0,7 dostupna količina Cu se kretala od 12,4% do 14,5%, a nakon e11 i e12 na istim lokacijama dostupna količina Cu se kretala od 9,28% do 11,0%. Dobijene vrednosti ukazuju da je rizik umeren na ovim rastojanjima samo nakon tretmana e10, dok je u slučaju preostalih tretmana rizik nizak. Na lokacijama u blizini katode (5 i 10-e7, e8, e9 i z/L 0,9 i 1-e10, e11, e12) dostupna količina Cu se nije mnogo menjala u odnosu na početnu, zbog čega je rizik po životnu sredinu prema KPR nizak.

4.2.4. Sadržaj metala u ocednoj vodi nakon primene heksagonalnog dvodimenzionalnog sistema i tehnike dve anode

Rastvoreni metali pri primeni horizontalnog električnog polja, kao što je slučaj u ovim eksperimentima, kreću se naniže procesima difuzije i disperzije i dospevaju u dublje slojeve sedimenta, tako i u podzemnu vodu (Zhang i dr., 2010). Elektrokinetička ćelija je konstruisana tako da ima duplo dno, odnosno prostor za sakupljanje ocedne vode u cilju procene kvaliteta vode koja bi dospevala u podzemlje prilikom deponovanja ovog sedimenta na odabrani lokalitet, ali i ispitivanja eventualne mogućnosti vraćanja ove vode u vodotok ukoliko bi postojao hidroizolacioni sloj. U tabeli 23 prikazane su koncentracije Ni i Cu u ocednoj vodi nakon tretmana e7, e8, e9, e10, e11 i e12.

Tabela 23. Koncentracije Ni i Cu u ocednoj vodi nakon sprovedenih eksperimenata

Metal	e7	e8	e9	e10	e11	e12
Ni($\mu\text{g/l}$)	19,2	32,1	23,9	24,5	29,7	26,3
Cu($\mu\text{g/l}$)	75,3	92,2	124	64,4	48,2	61,8

Generalno, prisutne količine rastvorenih teških metala u ocednoj vodi su znatno niže u poređenju sa njihovim koncentracijama u sedimentu (Ogunfowokan i dr., 2013).

Detektovane koncentracije Ni u ocednoj vodi nakon primene tretmana heksagonalnog dvodimenzionalnog sistema i tehnike dve anode prema Uredbi o graničnim vrednostima prioritetnih i prioritetnih

hazardnih supstanci koje zagađuju površinske vode i rokovima za njihovo dostizanje (Sl. glasnik RS, br. 24/2014) kreću se između prosečne godišnje i maksimalno dozvoljene koncentracije (klasa III i IV). Opis klase odgovara umerenom ekološkom statusu prema klasifikaciji datoj u pravilniku kojim se propisuju parametri ekološkog i hemijskog statusa za površinske vode. Površinske vode koje pripadaju ovoj klasi obezbeđuju na osnovu graničnih vrednosti elemenata kvaliteta uslove za život i mogu se koristiti u sledeće svrhe: snabdevanje vodom za piće uz prethodni tretman koagulacijom, flokulacijom, filtracijom i dezinfekcijom, kupanje i rekreaciju, navodnjavanje, industrijsku upotrebu (procesne i rashladne vode) (Sl. glasnik RS br., 50/12).

Prema Uredbi o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje (Sl. glasnik RS br., 50/12), prisutne koncentracije Cu nakon svih šest sprovedenih tretmana u ocednoj vodi odgovaraju klasi II, zbog čega kvalitet ocedne vode odgovara umerenom ekološkom statusu i može da se koristi za snabdevanje vodom za piće uz prethodni tretman koagulacijom, flokulacijom, filtracijom i dezinfekcijom, za kupanje i rekreaciju, navodnjavanje i industrijsku upotrebu (procesne i rashladne vode).

Na osnovu dobijenih rezultata možemo zaključiti da ocedna voda nakon heksagonalnih dvodimenzionalnih tretmana (e7, e8, e9) i tretmana sa dve anode (e10, e11, e12) ima zadovoljavajući kvalitet i da može biti vraćena nazad u vodotok.

4.2.5. Vremenski uslovi i promene struje u toku tretmana primene heksagonalnog dvodimenzionalnog sistema i tehnike dve anode

Snaga koju solarne ćelije generišu zavisi od dela dana (od izlaska do zalaska sunca) i vremenskih uslova, a samim tim od toga zavisi i efikasnost tretmana (Hassan i Mohamedelhassan, 2012; Jeon i dr., 2015; Souza i dr., 2016). Vremenski uslovi za maj i jun mesec 2015 godine, kada su sprovedeni eksperiment prikazani su na slici 35.

e9

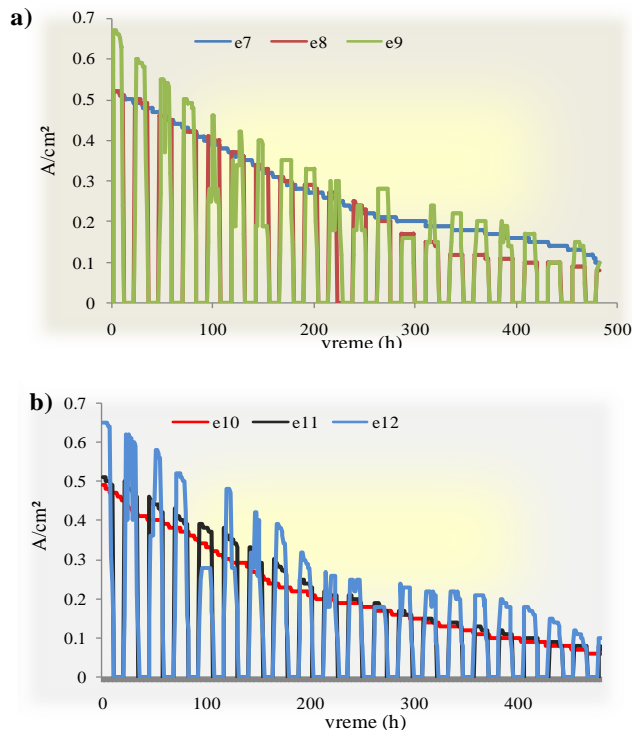


e12



Slika 35. Vremenski uslovi za maj (e9) i jun (e12) mesec 2015, godine

Jačina struje na početku eksperimenata za koje je korišćena električna energija bila $\sim 0,5A$, dok je u eksperimentu u kome je primenjena solarna energija početna jačina struje bila nešto viša $\sim 0,65A$. Kada uporedimo promene struje tokom tretmana heksagonalnog dvodimenzionalnog sistema (slika 36a) i tehnike dve anode (slika 36b) možemo videti da je u tretmanima e7, e8 i e9 vrlo brzo posle svog postignutog maksimuma struja naglo opala u prvih 72h i to na $0,3A$, a zatim se postepeno smanjivala do kraja sprovedenih tretmana. Generalno, smanjivanje struje tokom tretmana elektrokinetičke remedijacije je očekivano, jer se povećava otpornost sedimenta (Kim i dr., 2012), i to kao rezultat taloženja čestica i iscrpljivanju mobilnih jona tokom vremena. Dakle, sa opadanjem jačine struje, proces elektromigracije se usporava (Hahladakis i dr., 2014). Ova zapažanja objašnjavaju bržu migraciju dostupnih metala u prvoj polovini tretmana (odjeljak 4.2.2).



Slika 36. Promena gustine struje tretmana a) e7, e8, e9, b) e10, e11, e12

Napon tokom eksperimenta uz primenu uz primenu konstantne struje je održavan konstantnim (80V), dok je u slučaju primene solarnih panela varirao zavisno od vremenskih uslova, odnosno u sunčanim vremenskim intervalima kretao se od 75V do 77V, a u slučaju oblaka od 50V do 65V.

Izračunavanje potrošnje energije je od suštinskog značaja za izbor najefikasnije tehnike za sanaciju. Čak i ako je efikasnost jedne tehnike viša nego druge, ne može biti bolje rešenje za primenu na realni kontaminirani sediment ako troši više energije, a samim tim pokazuje manju efikasnost. Ukupna potrošnja energije po jedinici mase sedimenta je izračunata korišćenjem sledeće jednačina:

$$Eu = \frac{1}{ms} \int VI dt \quad (12)$$

gde je **Eu** potrošnja energije (KWh/kg), **ms** masa tretiranog medijuma, **V** napon između elektroda i **I** struja. Kumulativna potrošnja energije za e7 je 1,38KWh/kg, za e8 0,77KWh/kg, za e9 0,74KWh/kg, za e10 1,26KWh/kg, za e5 0,76KWh/kg i e6 0,76KWh/kg.

Na osnovu dobijenih rezultata možemo videti da su tokom e9 i e12 u kojima je primenjena solarna energija kako bi se smanjio utrošak energije, a samim tim i troškovi remedijacije zagađenog medijuma postignuti zadovoljavajući rezultati na većini lokacija (e9), odnosno rastojanja od anode (e12) prema Srpskoj uredbi (Sl. glasnik RS, br. 50/12) i u pogledu Ni (klasa 0) i u pogledu Cu (klasa2). S toga, se e9 i e12 mogu smatrati pogodnim rešenjem za sanaciju odabranog sedimenta.

4.3. Procena primenljivosti odabranih tretmana elektrokinetičke remedijacije na sediment Velikog Bačkog kanala

U okviru projektnog zadatka „Prethodna studija opravdanosti sa generalnim projektom izmuljivanja, deponovanja i remedijacije sedimenta kanala Vrbas – Bezdani u Vrbasu km 0+000 do km 6+000“, 2015. godine ispitan je kvalitet sedimenta VBK na 10 profila (slika 37) (Anon, 2015). Na osnovu postignutih efikasnosti sprovedenih tretmana (e1, e2, e3, e4, e5, e6, e7, e8, e9, e10, e11, e12) procenjena je mogućnost revitalizacije sedimenta na ugroženoj deonici VBK (prilog 1-4). U cilju procene primene tretmana elektrokinetičke remedijacije odabran je profil 34 na kome su zabeležene prekomerne koncentracije Ni, Cu i Cr koji su ispitivani u sklopu doktorske disertacije. Na odabranom profilu ispitan je kvalitet sedimenta sa leve i desne obale (uzeti su površinski, srednji i dubinski uzorci). Na osnovu koncentracija detektovanih sa obe strane kanala izračunato je kolika bi bila početna koncentracije metala, gline i organske materije nakon izmuljivanja i homogenizacije sedimenta (tabela 24).



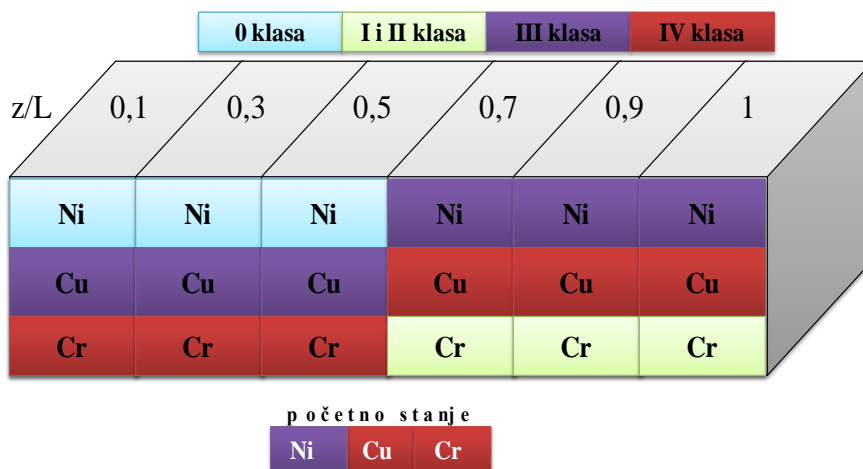
Slika 37. Mesta uzorkovanja sedimenta Velikog Bačkog kanala

Tabela 24. Koncentracije metala, sadržaj gline i organske materije nakon izmuljivanja i homogenizacije sedimenta na profilu 34

Metal	Koncentracija	Korigovana vrednost	Klasa
Ni (mg/kg)	93,6	90,0	3
Cu (mg/kg)	369	311	4
Cr (mg/kg)	811	789	4
Glina %		26,4	
Organska materija %		19,8	

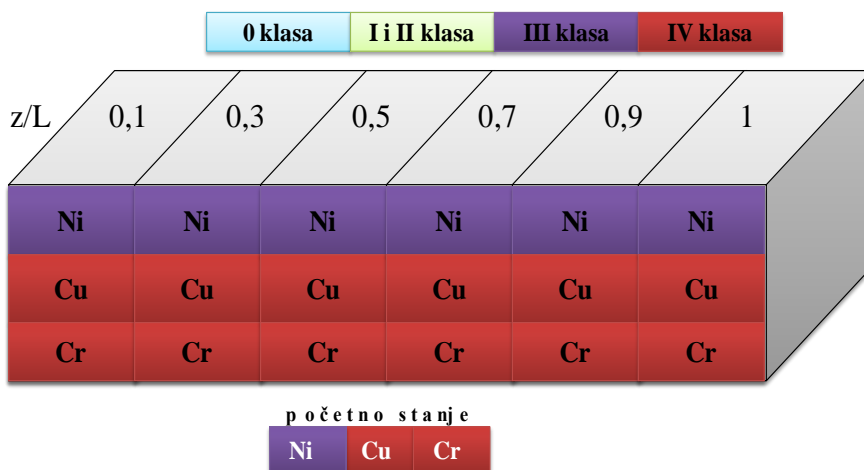
Ukupne efikasnosti konvencionalnih tretmana (e1, e2, e3) uz izostajanje z/L 1 za Ni i Cu kretale su se od 21% do 24%, a za Cr od 15% do 20%, zbog čega se sediment sa profila 34 ne bi mogao prečistiti u dovoljnoj meri. Međutim, ovakav način tretmana bi ispunio očekivanja u pogledu Ni na prvoj polovini tretirane zone, čije bi koncentracije odgovarale prirodnom fonu, jer je i na rastojanjima od anode 0,1, 0,3 i 0,5 sadržaj ovog metala bio ukupno uklonjen za ~63% nakon e1, e2 i e3. Ovakvim posmatranjem tretmana sadržaj Cu bi bio snižen za 61% do 65%, što je za ovaj metal ipak nedovoljno zbog izuzetno visoke početne koncentracije. Obzirom da je u odeljku 4.1.2. dokazano da se Cr akumulirao u anodnom regionu (z/L 0,1, 0,3, 0,5), u pogledu ovog metala neophodno je posmatrati tretman iz drugog ugla. U skladu sa tim, sadržaj Cr u sediment profila 34 bi bio značajno smanjen u drugoj polovini

tretirane zone, jer se na z/L 0,7, 0,9 i 1 sprovedenih tretmana sadržaj Cr smanjio za ~60%, što je dovoljno da se sediment smatra ne zagađenim od strane ovog metala. Klasifikacija metala u sedimentu (profil 34) nakon 20 dana e1, e2, e3 prikazana je na slici 38.



Slika 38. Klasifikacija metala u sedimentu profila 34 nakon 20 dana e1, e2, e3

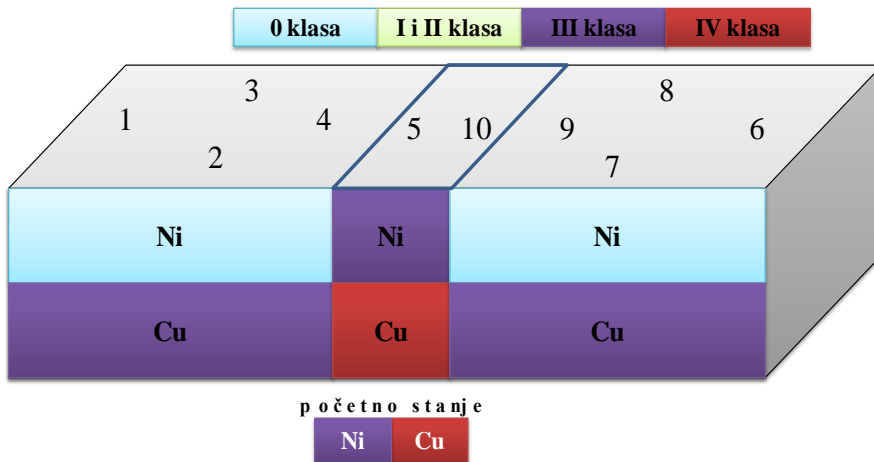
U tretmanima izmene polariteta (e4, e5, e6) na z/L 0,1, 0,3, 0,9 i 1 koncentracije Ni, Cu i Cr su se smanjivale, odnosno na središnjem delu elektrokinetičke ćelije (z/L 0,5 i 0,7) došlo je do njihovog koncentrovanja. U skladu sa navedenim procenjeno je da se sadržaj Ni može smanjiti za 40% do 45%, Cu za ~35%, a Cr za 36% do 39% na perifernim delovima tretirane zone, što je nedovoljno u pogledu sva tri metala. Klasifikacija metala u sedimentu (profil 34) nakon 20 dana e4, e5, e6 prikazana je na slici 39.



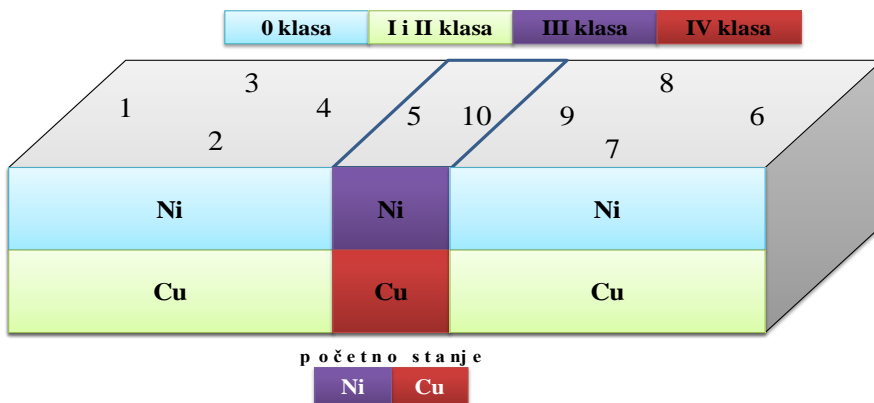
Slika 39. Klasifikacija metala u sedimentu profila 34 nakon 20 dana e4, e5, e6

Postignuta ukupna efikasnost uklanjanja Ni primenom tretmana heksagonalnog dvodimenzionalnog sistema (e7, e8, e9) kreće se od 60% do 70%, što je dovoljno da se već nakon 20 dana koncentracije Ni spuste na nivo prirodnog fona na svim lokacijama, osim u središnjem delu do same katode (slika 40). Ukupne efikasnosti za Cu su nešto niže i kreću se od 55% do 65% tokom e7, e8 i e9. Primenom ovih rezultata na sadržaj Cu u sediment profila 34 možemo uvideti da preostali sadržaji i dalje nisu bezbedni po životnu sredinu. Međutim, daljim izračunavanjem uviđamo da kada bi tretman produžili za samo 5 dana, prisutne količine Cu bi bile smanjene za 70% do 80%, i u tom slučaju sediment profila 34 bi se smatrao ne zagađenim i od strane ovog metala (slika 41).

Nakon 20 dana dvoanodnih tretmana (e10, e11, e12) duž elektrokinetičke ćelije (z/L 0,1 0,3 0,5 0,7 0,9) koncentracije Ni su se ukupno smanjile za ~50%, a Cu za ~60%. Ovakvi rezultati ukazuju da u sediment profila 34 preostala koncentracija Ni ne bi ugrožavala životnu sredinu, dok bi se sediment i dalje smatrao zagađenim od strane Cu (slika 42). Kako bi se postigle zadovoljavajuće efikasnosti u pogledu oba

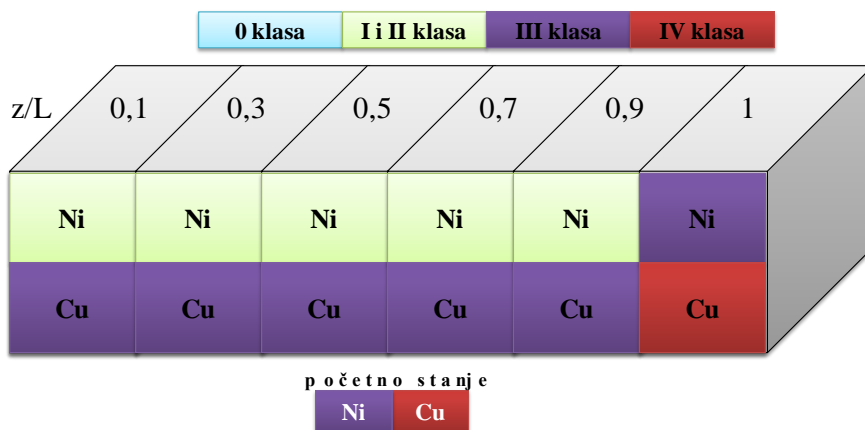


Slika 40. Klasifikacija metala u sedimentu profila 34 nakon 20 dana e7, e8, e9

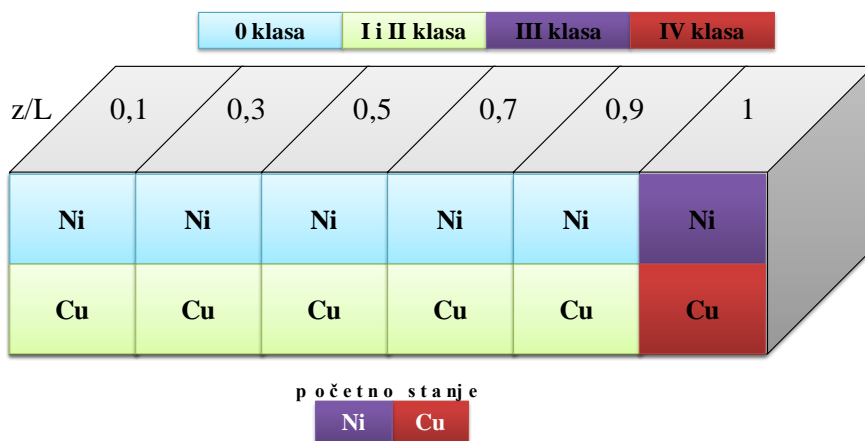


Slika 41. Klasifikacija metala u sedimentu profila 34 nakon 25 dana e7, e8, e9

metala neophodno je tretman produžiti za samo 5 dana, nakon čega možemo pretpostaviti da će koncentracije Ni odgovarati prirodnom fonu (koncentracija će biti smanjena za ~60%), a u pogledu Cu sediment će se smatrati nezagađenim (klasa 2) (koncentracija će biti smanjena za ~75%) (slika 43).

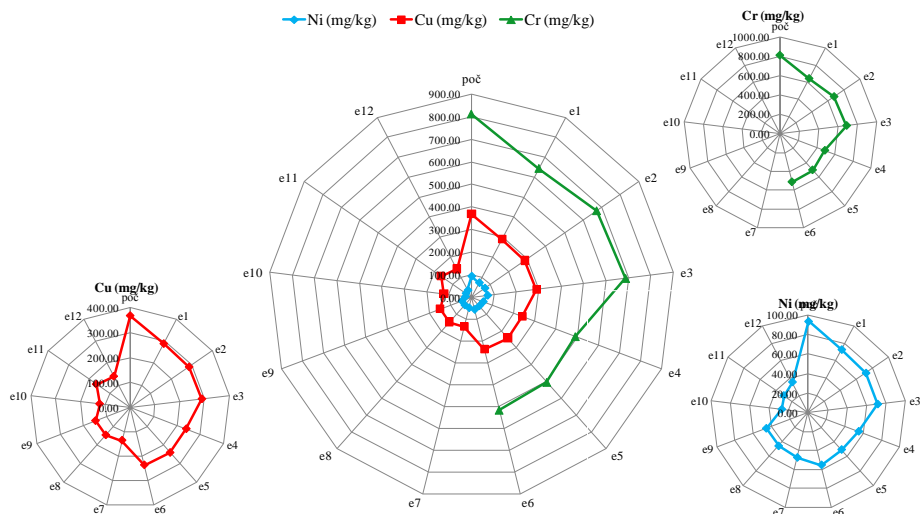


Slika 42. Klasifikacija metala u sedimentu profila 34 nakon 20 dana e10, e11, e12

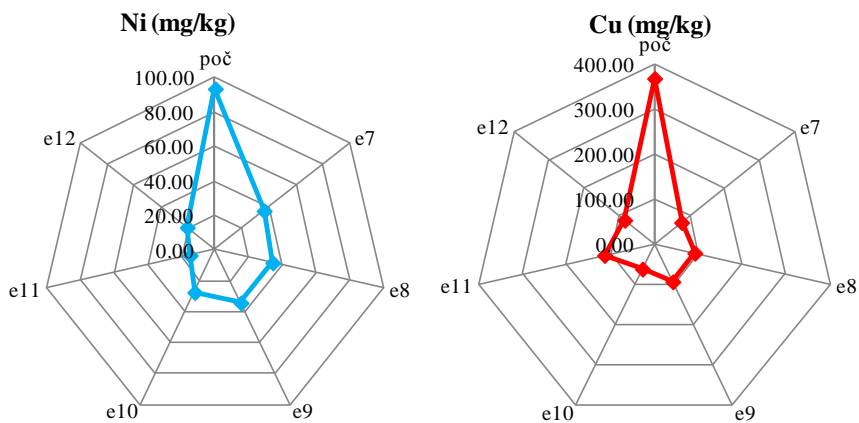


Slika 43. Klasifikacija metala u sedimentu profila 34 nakon 25 dana e10, e11, e12

Na slici 44 prikazane su promene koncentracija u sedimenta profila 34 nakon 20 dana tretmana e1, e2, e3, e4, e5, e6, e7, e8, e9, e10, e11, e12 za Ni i Cu i 20 dana tretmana e1, e2, e3, e4, e5, e6 za Cr, a na slici 45 prikazane su promene koncentracija Ni i Cu u tretman basenu nakon 25 dana tretmana e7, e8, e9, e10, e11, e12. Ukupne promene sadržaja metala za sediment sa profila 34 po uzoru na sprovedene tretmane prikazane su u prilogu 5-8.



Slika 44. Promene koncentracija Ni, Cu i Cr u tretman basenu nakon 20 dana tretmana



Slika 45. Promene koncentracija Ni i Cu u tretman basenu nakon 25 dana tretmana

Na osnovu prikazanih rezultata možemo utvrditi da osim što su tretmani elektrokinetičke remedijacije jednostavni (zahteva jednostavnu opremu) i fleksibilni, njima možemo prečistiti i značajne količine sedimenta. U ovom slučaju, prilikom primene sprovedenih tretmana na sediment profila 34 čija je količina iznosila ~73650t, možemo zaključiti

da se najbolji rezultati dobijaju primenom dvoanodnih tretmana (e7, e8, e9) u kojima bi bilo prečišćeno ~61375t sedimenta odnosno samo ~12275t bi bilo neophodno nakon 25 dana tretmana ukloniti i odložiti na deponiju opasnog otpada. Takođe, značajna prednost sa ekološkog, ali istovremeno i ekonomskog aspekta je to što diskontinuiteti struje tokom tretmana e8 i e9 nisu u značajnoj meri uticali na efikasnost tretmana, pa se najpogodnijom opcijom za rešavanje problema VBK smatra tretman e9 u kome se primenjuju solarne panele. Procena prečišćene količine sedimenta sa profila 34 za svaki sprovedeni tretman prikazana je u prilogu 9.

Na kraju, procenjena je mogućnost revitalizacije sedimenta na celokupnoj ugroženoj deonici VBK primenom odabranog tretmana e9. Prema podacima iz studije Anon (2015) ukupna količina zagađenog sedimenta (klasa 3 i 4) iznosila je ~545029t. Po završetku tretmana količina zagađenog sedimenta bi se smanjila na 90838t, odnosno količina nezagađenog sedimenta (I i II klasa) koji se sme odlagati bez tretmana, bez posebnih mera zaštite i koristiti za popunjavanje depresija bi bila 454191t.

Ovakvi rezultati ukazuju da primena unapređenih elektrokinetičkih tretmana remedijacije koji izuzimaju dodatak agenasa u tretirani sediment, kao što je dvoanodni tretman, mogu da budu dovoljno efikasni za remedijaciju sedimenta sa značajnim količinama gline i organske materije (izražena tendencija za vezivanje metala).

4.4. Matematički model - numerička simulacija transportnog fenomena

Matematički model, odnosno numerička simulacija transportnog fenomena primenjena je na eksperimente koji su pokazali zadovoljavajuće efikasnosti uklanjanja tj., na eksperimente heksagonalnog dvodimenzionalnog sistema (e7, e8, e9) i tretmane sa dve anode (e10, e11, e12). Primenom analitički dobijene jednačine (14) i eksperimentalno dobijenih rezultata (odjeljak 4.2.2.) numerički je simuliran transport za Ni i Cu. Pre same numeričke simulacije izračunate su ciljne koncentracije za Ni (49,46mg/kg) i za Cu (44,25mg/kg) koje kada se izkoriguju prema Srpskoj uredbi (Sl. glasnik RS, br. 50/12) na

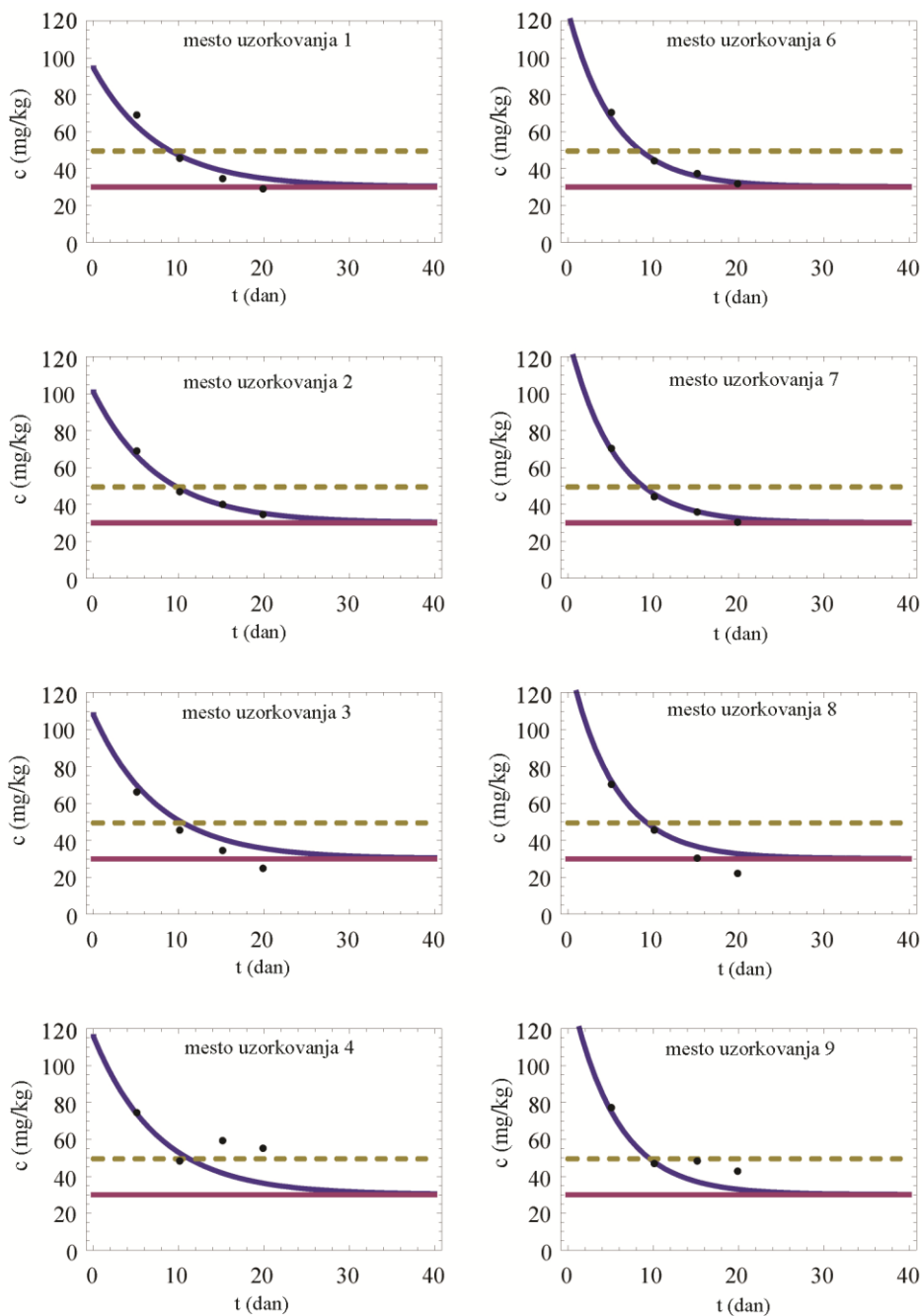
sadržaj gline i organske materije sedimenta VBK iznose 30mg/kg odnosno odgovaraju koncentracijama prirodnog fona.

Na slikama 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53 grafički su prikazane koncentracione promene Cu i Ni u zavisnosti od vremena za određene lokacije (e7, e8, e9 -1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9) odnosno rastojanja od anode (e10, e11, e12-z/L 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9) kao što je prikazano na slici 11. Na svim prikazanim slikama numeričke simulacije eksperimentalno dobijene koncentracije prikazane su tačkama na fitovanoj krivi c-t, isprekidane linije predstavljaju ciljne vrednosti Cu i Ni, a pune linije njihove korigovane koncentracije prema Srpskoj uredbi (Sl. glasnik RS, br. 50/12).

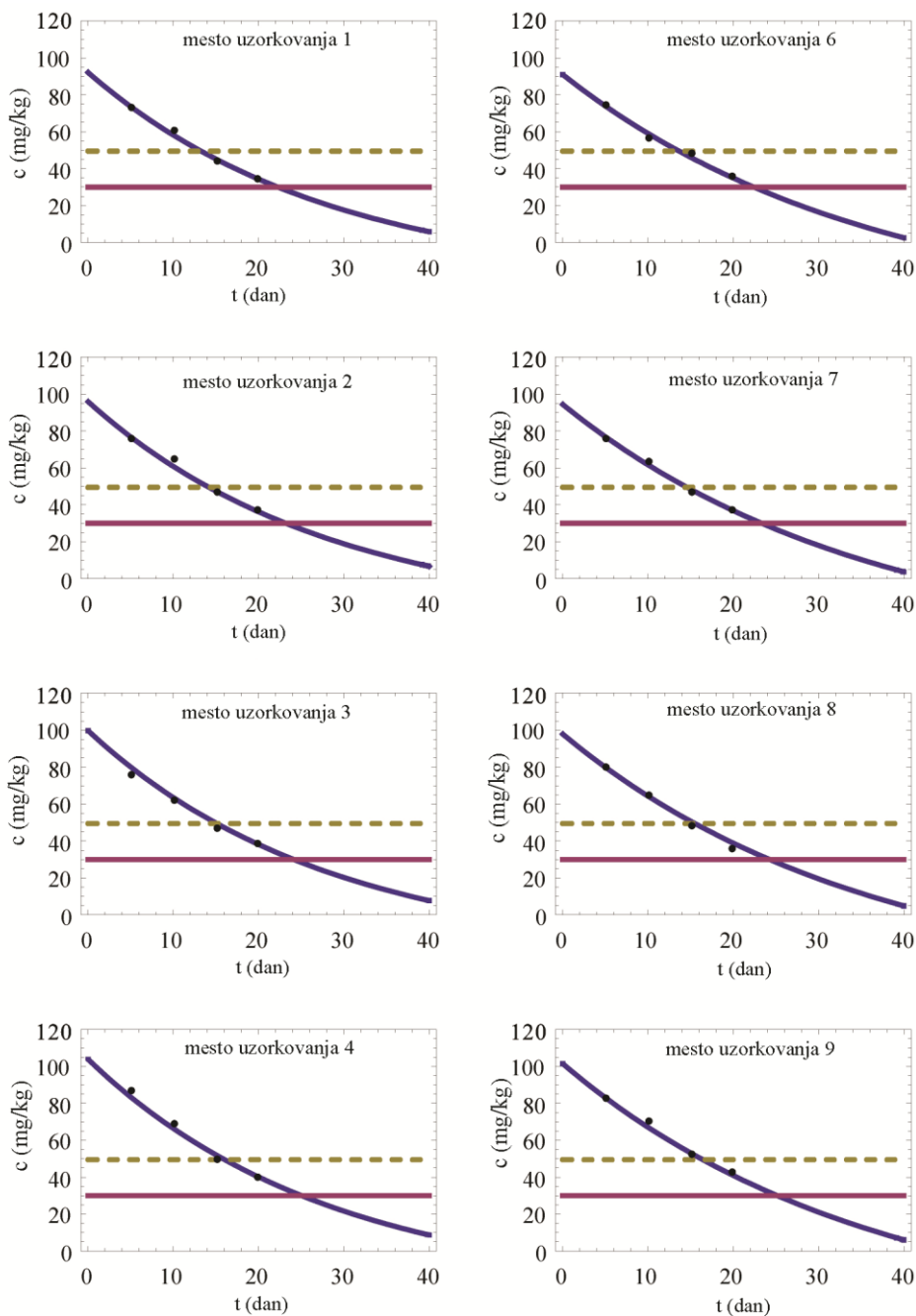
Nikl. Prema dobijenim rezultatima, neophodno vreme za postizanje ciljne vrednosti Ni u tretmanu e7 na svim prethodno navedenim lokacijama je 10 dana, u e8 15,5 dana. U tretmanu e9 potrebno vreme za postizanje ciljne vrednosti se razlikuje od lokacije do lokacije. Pa tako, u tretmanu e9 lokacije leva polovina elektrokinetičke ćelije će biti prečišćena za 20 dana, a desna za 16 dana. U drugom ciklusu eksperimenta (e10, e11, e12) numerička simulacija ukazuje da se potrebno vreme za postizanje ciljne vrednosti povećava sa udaljavanjem od anode. Ciljne koncentracije u e10 i e12 se postižu 32 dana, a u e11 za 29 dana.

Bakar. Prema numeričkoj simulaciji, za postizanje koncentracija Cu koje odgovaraju prirodnom fonu u e7 potrebno je 27 dana. U e8, na slici 39 možemo zapaziti da je došlo do rasipanja rezultata, a da će za prečišćavanje sedimenta trebati više od 40 dana. Koncentracije koje odgovaraju prirodnom fonu u e9 dobijene su nakon 31 dana, a u e10 i e11 za 34 dana. Dobijeni rezultati za e12 ukazuju da će sediment u pogledu Cu biti prečišćen za 40 dana na z/L 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, dok je za postizanje ciljne vrednosti na rastojanju od anode z/L 0,9 potrebno više od 40 dana. S obzirom na rezultate prikazane u odeljku 4.2.2., gde je pokazano da su koncentracije prirodnog fona za Ni postignute na svim lokacijama (e7, e8, e9) odnosno rastojanjima od anode (e10, e11, e12) u toku sprovedenih tretmana, za razliku od Cu koji je nakon tretmana bio prisutan u nešto višim koncentracijama od prirodnog fona (klasa 2), možemo zaključiti da nema velike razlike između eksperimentalnih i numeričkih rezultata. Ovakvi zaključci ukazuju da mi možemo predvideti

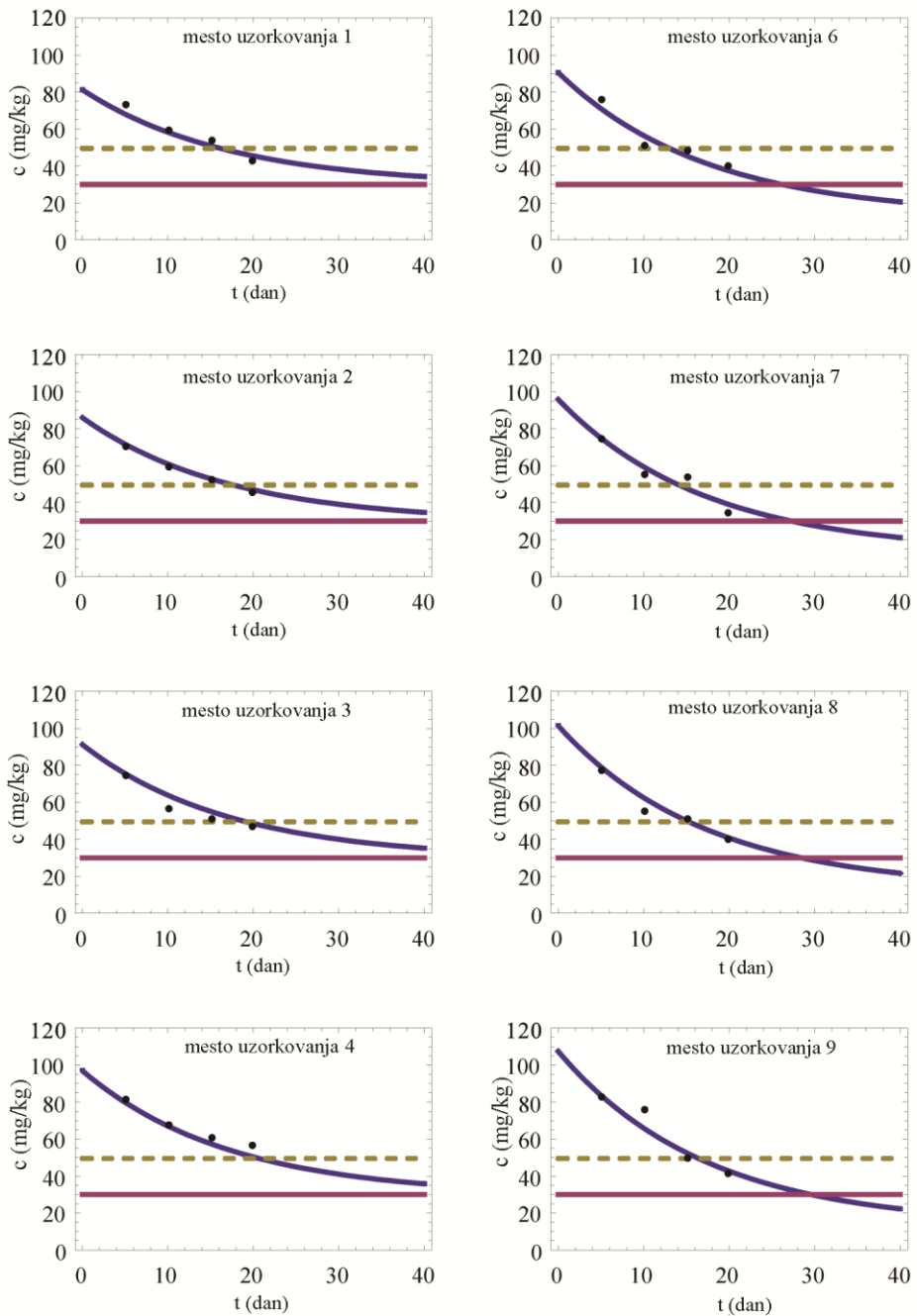
promene koncentracija metala na osnovu numeričke simulacije bez sprovođenja eksperimenata.



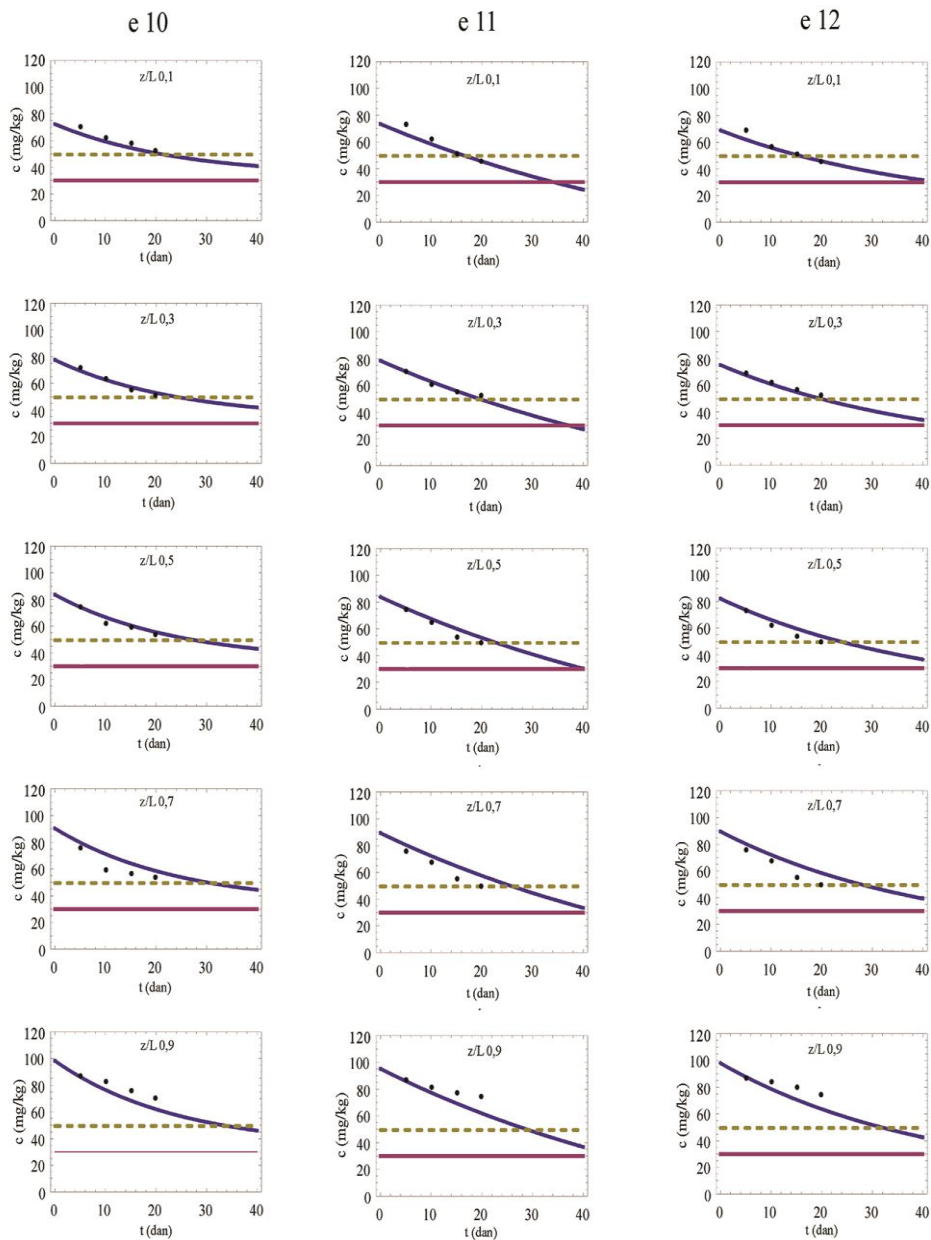
Slika 46. Numerička simulacija koncentracionih promena Ni u zavisnosti od vremena za tretman e7



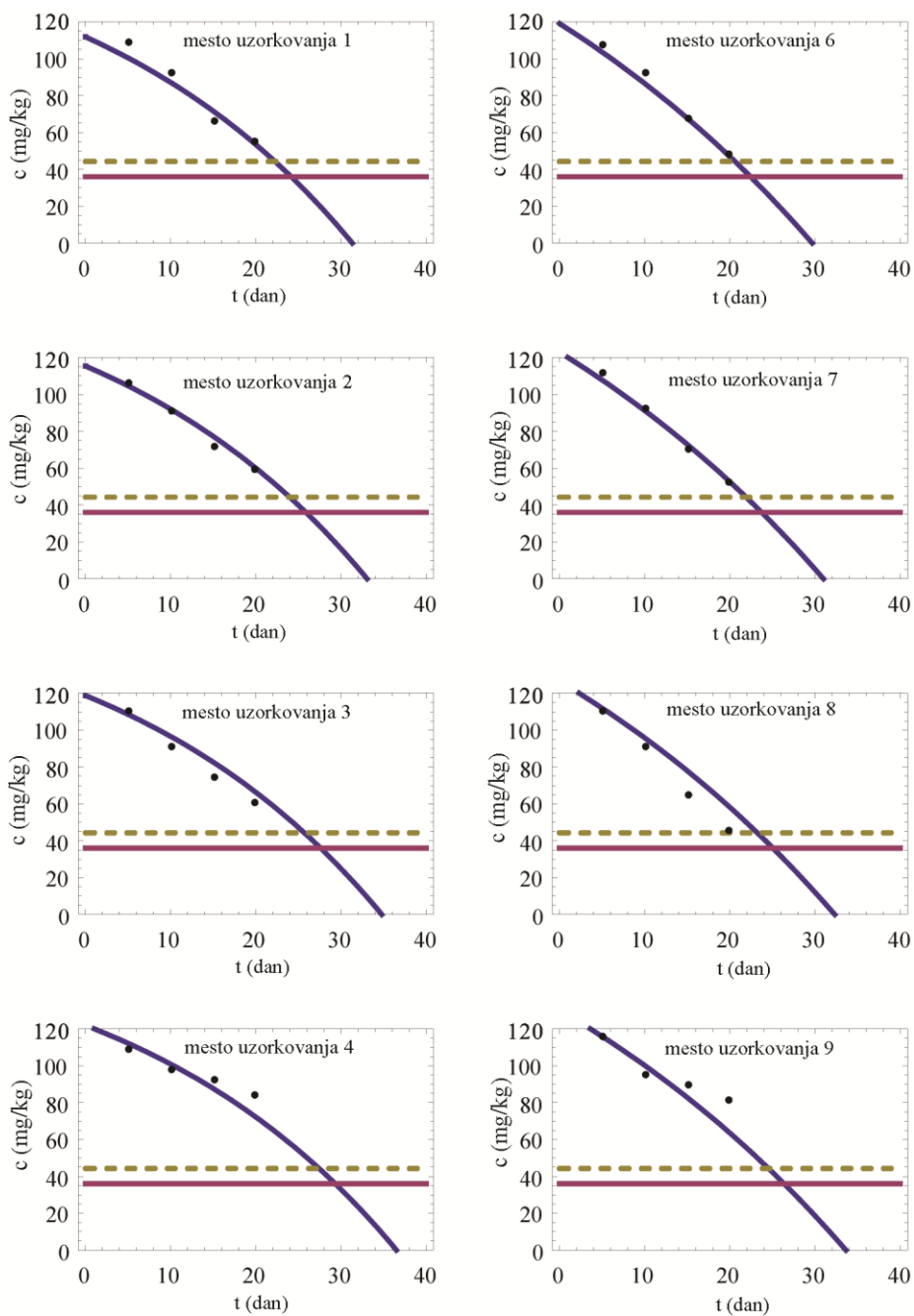
Slika 47. Numerička simulacija koncentracionih promena Ni u zavisnosti od vremena za tretman e8



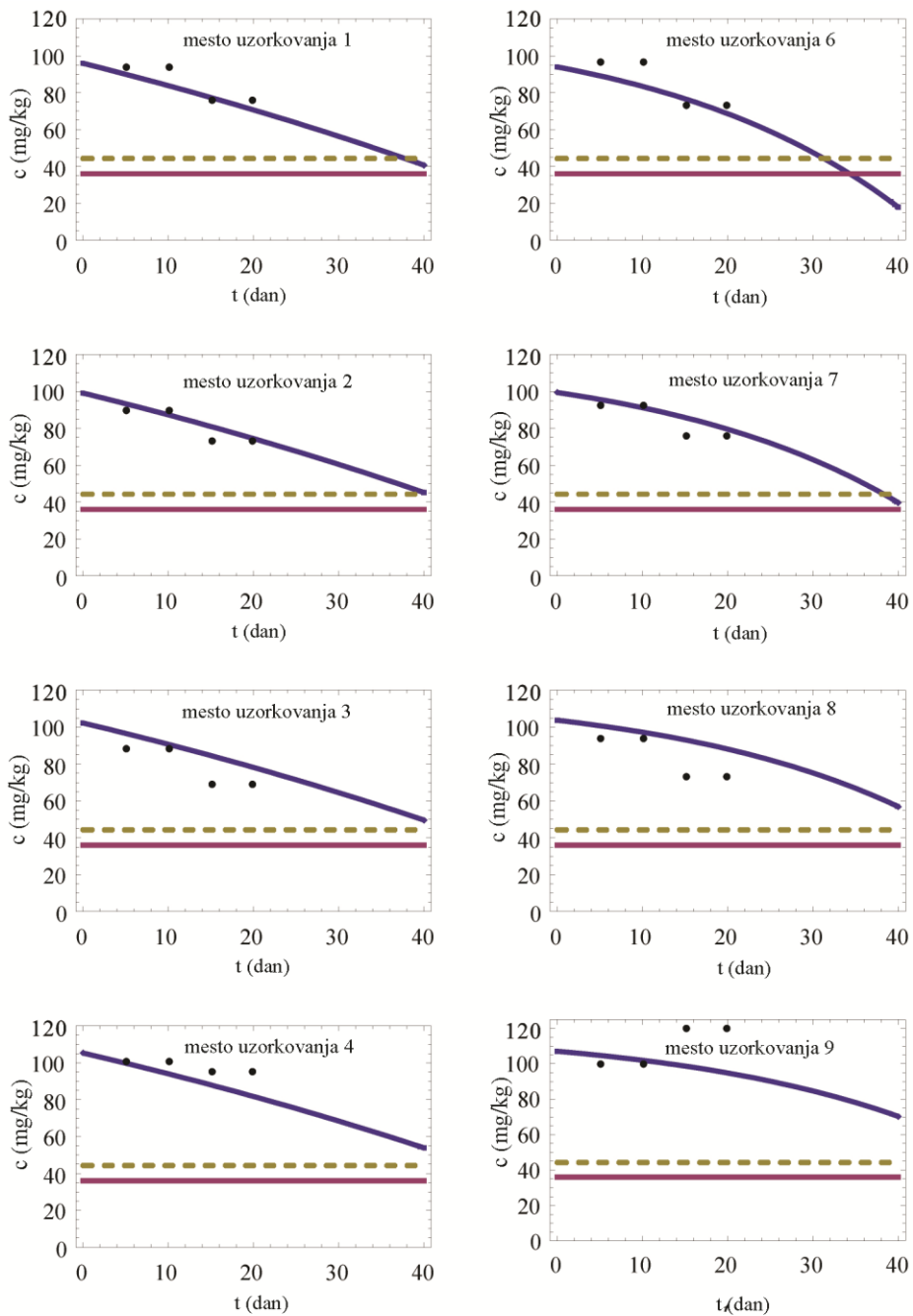
Slika 48. Numerička simulacija koncentracionih promena Ni u zavisnosti od vremena za tretman e9



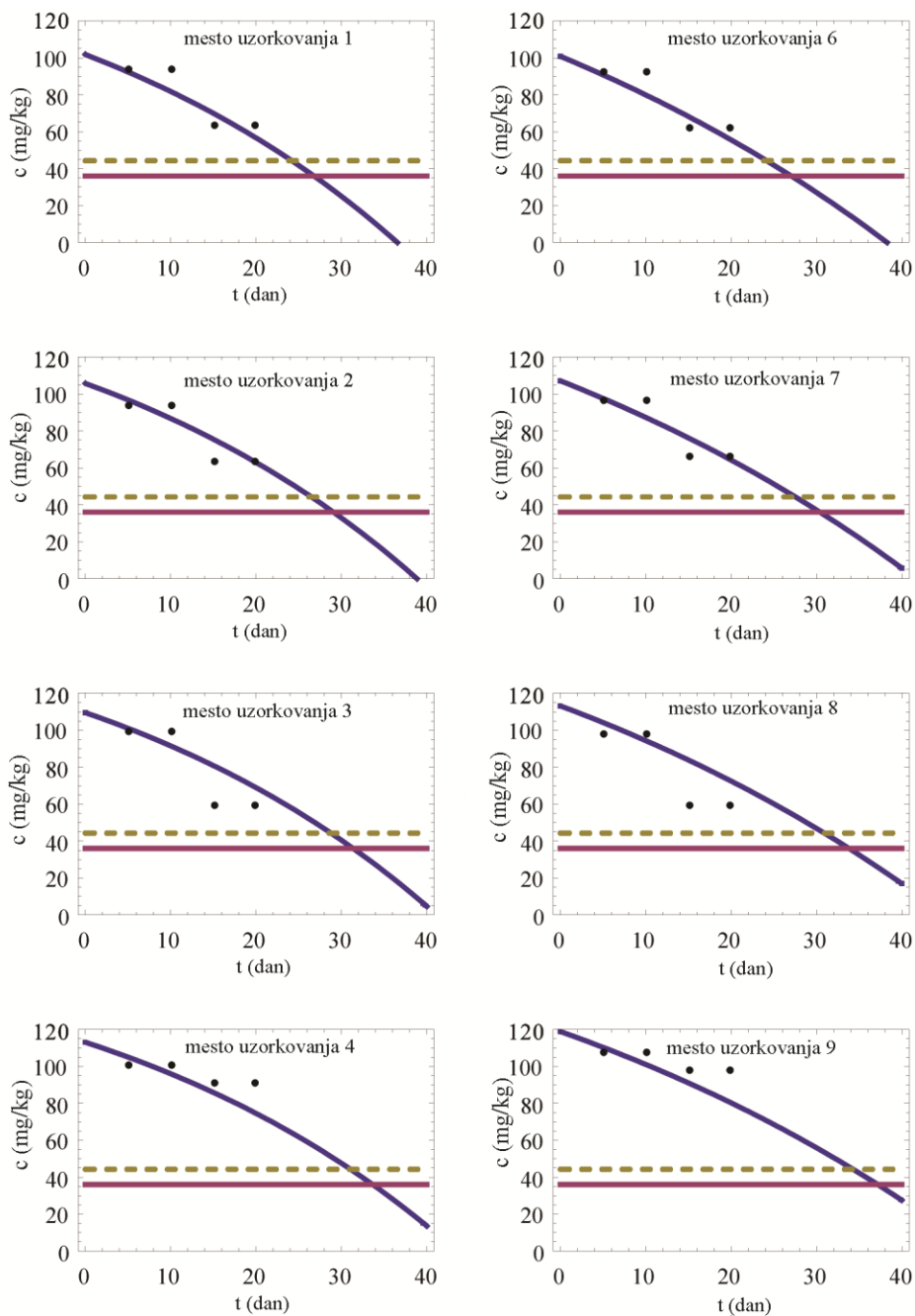
Slika 49. Numerička simulacija koncentracionih promena Ni u zavisnosti od vremena za tretmane e10, e11, e12



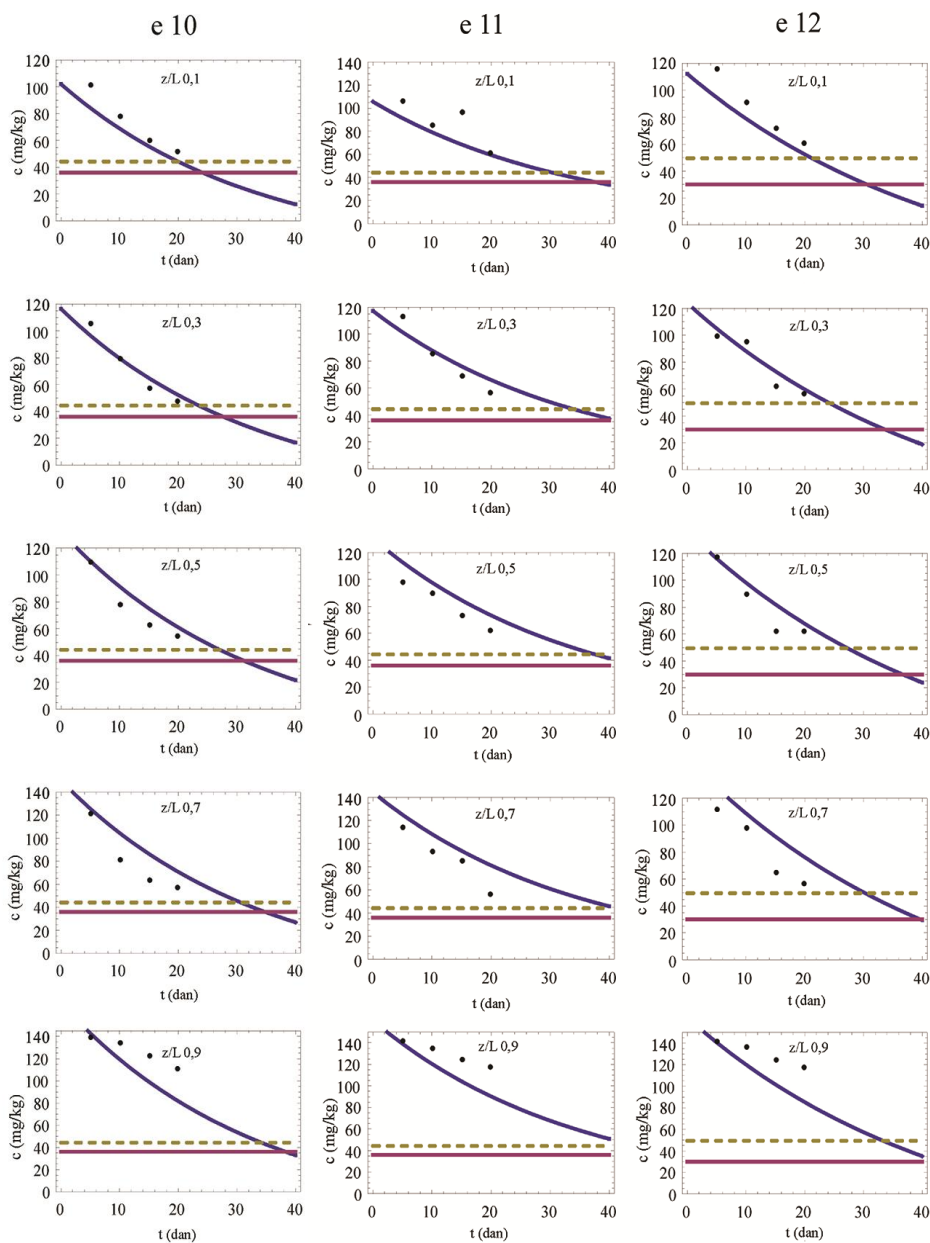
Slika 50. Numerička simulacija koncentracionih promena Cu u zavisnosti od vremena za tretmane e7



Slika 51. Numerička simulacija koncentracionih promena Cu u zavisnosti od vremena za tretmane e8



Slika 52. Numerička simulacija koncentracijskih promena Cu u zavisnosti od vremena za tretmane e9



Slika 53. Numerička simulacija koncentracionih promena Cu u zavisnosti od vremena za tretmane e10, e11, e12

5. ZAKLJUČAK

U radu je ispitana primena odgovarajućih tehnika koje poboljšavaju efikasnost elektrokinetičkog procesa za uklanjanje metala i koje ne zahtevaju dodavanje agenasa u sediment koji se tretira. Za sve tretmane korišćen je sediment iz Velikog Bačkog kanala, koji je tokom dužeg vremenskog perioda bio pod uticajem ispuštanja neprečišćenih otpadnih voda sa značajnim sadržajem toksičnih metala. Za prvi ciklus eksperimenata (konvencionalni i tretman sa izmenom polariteta) sediment je uzorkovan na proleće 2014. godine, a za drugi ciklus eksperimenata (heksagonalnog dvodimenzionalni elektrokinetički sistem i tehnika sa dve anode) na proleće 2015. Za svaki odabrani tretman ispitan je uticaj diskontinuiteta struje (tokom noći), kao i uticaj oscilacija električne energije prilikom primene solarnih panela na efikasnost tretmana. Istraživanje je obuhvatilo i ispitivanje uticaja geohemije sedimenta, kao i karakteristika prisutnog zagađenja (koncentracija i specijacija metala) na efikasnost elektrokinetičkog procesa, i primenu različitih metodologija procene rizika pre, za vreme i nakon elektrokinetičkog tretmana. Za procenu rizika sedimenta i efikasnost sprovedenih tretmana određivan je pseudo ukupan sadržaj metala sedimenta, specijacije metala (sadržaj metala u pojedinim fazama), sadržaj kiselo isparljivih sulfida (AVS), simultano ekstrahovanih metala (SEM), kao i sadržaj metala u ocednoj vodi ovog sedimenta. Numeričkom simulacijom transporta kontaminanata (metala) tokom primene elektrokinetičke remedijacije predviđeno je potrebno vreme za tretman da bi se koncentracija metala spustila na koncentraciju prirodnog fona.

Sediment primenjen za prvi ciklus eksperimenata (konvencionalni i tretman sa izmenom polariteta) na osnovu sadržaja gline i veličine specifične površine (BET) karakteriše se kao sediment niskog adsorpcionog kapaciteta, a prema mineralnom sastavu 55% sedimenta čine minerali koji se teško razaraju usled fizičko-hemijskih promena sedimenta i teško oslobađaju vezane metale. Na osnovu pseudo-ukupnog sadržaja metala prema Uredbi o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje (Sl. glasnik RS, br. 50/12) početni sediment je

izuzetno zagađen bakrom, hromom (klasa 4) i niklom (klasa 3). S toga, su ovi metali i odabrani za praćenje efikasnosti elektrokinetičkih tretmana.

Postignuta smanjenja sadržaja ispitivanih metala na određenim rastojanjima od anode možemo pripisati procesima elektroosmoze i elektromigracije, ali i procesu difuzije tokom tretmana e2, e3, e5 i e6 koji poboljšava desorpciju metala tokom izostanka struje. Na kraju konvencionalnih tretmana možemo zaključiti da se Cr akumulirao u anodnom regionu i to u vidu znatno toksičnijeg Cr^{6+} , a sa druge strane Ni i Cu su se akumulirali u katodnom regionu u vidu hidroksida, karbonata ili oksida koji se formiraju pri alkalnim uslovima. Tokom tretmana izmene polariteta i Cr i Cu i Ni su bili najzastupljeniji u središnjem delu elektrokinetičkog reaktora. Korigovane vrednost prema Srpskom standardu (Sl. glasnik RS, br. 50/12) ukazuju da je sadržaj Cr dovoljno smanjen samo na z/L 0,9 na kraju e1 i na z/L 0,1 na kraju e4, zbog čega se smatra da je sediment na ovim lokacijama neznatno zagađen (klasa 1) u pogledu ovog metala. Na svim ostalim lokacijama na kraju sprovedenih tretmana koncentracije Cr su prevazilazile remedijacionu vrednost (klasa 4). Detektovane koncentracije Cu i Ni nakon tretmana ukazuju da sadržaj Cu i dalje odgovara klasi 4, a Ni klasi 3 na svim rastojanjima od anode.

Primena sekvencijalne ekstrakcione procedure dokazuje da vezivne forme metala mogu prelaziti iz jedne u drugu frakciju sedimenta tokom sprovođenja tretmana elektrokinetičke remedijacije. Takve promene se pripisuju reakcijama između jona metala i čestica sedimenta koje uključuju kompleksiranje, adsorpciju, precipitaciju i rastvaranje. Prema Kodu procene rizika (Jain, 2004), rizik po životnu sredinu po završetku sprovedenih tretmana (e1, e2, e3, e4, e5, e6) je ostao nepromenjen, osim u e3 na z/L 0,1 gde je dostupan procenat Cu iznosio 11,1% što ukazuje na umeren rizik od strane ovog metala.

Rezultati odnosa $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS}$ i razlike $\Sigma\text{SEM}-\text{AVS}$ za konvencionalne tretmane (e1, e2, e3) nam govore da je nakon svih tretmana samo u anodnom regionu došlo do povećanja odnosa $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS}$ i razlike $\Sigma\text{SEM}-\text{AVS}$, što ukazuje na povećanje dostupnosti metala. Sa udaljavanjem od anode odnos $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS}$, kao i razlika $\Sigma\text{SEM}-\text{AVS}$ se smanjivala, što pokazuje da su metali u katodnom regionu prisutni u obliku teško rastvorenih sulfida, odnosno rezervoar sulfida je

dovoljan da svi metali budu nedostupni. Prema dobijenim rezultatima za tretmane izmene polariteta (e4, e5, e6) možemo zaključiti da je došlo do minornih fizičko-hemijskih promena u sedimentu, zbog kojih se u ovom slučaju rezervoar sulfida smatra dovoljnim da svi metali budu nedostupni, odnosno da je opasnost po životnu sredinu od strane dostupnih metala svedena na minimum. Ovi rezultati su u skladu sa rezultatima sekvencijalne ekstrakcije katodnog regiona.

Na osnovu dobijenih rezultata ocedne vode možemo zaključiti da ona nakon konvencionalnih tretmana (e1, e2, e3) i tretmana izmene polariteta (e4, e5, e6) zahteva tretman pre vraćanja u recipijent, jer u pogledu Ni ova voda odgovara lošem ekološkom statusu.

Dobijeni rezultati prvog ciklusa eksperimenta ukazuju da nijedan od tretmana nije bio dovoljno efikasan za uklanjanje Cr, Ni i Cu, ali i da su rezultati prilikom primene konstante struje i prilikom primene solarnih panela identični, zbog čega možemo zaključiti da primena solarnih panela ima budućnost i da predstavlja dobru alternativu za sprovođenje ove vrste remedijacije.

Sediment VBK primenjenog za drugi ciklus eksperimenata (heksagonalnog dvodimenzionalni elektrokinetički sistem i tehnika sa dve anode) karakteriše izrazito visok sadržaj gline (47,7%) zbog čega je i specifična površina značajno veća u odnosu na sediment primenjen za prvi ciklus eksperimenata. Na osnovu tih zapažanja možemo zaključiti i da je adsorpcioni kapacitet sedimenta primenjenog za drugi ciklus eksperimenata veći. Takođe, mineralan sastav sedimenta VBK ukazuje da je više od 60% prisutnih minerala podložno sorbovanju odnosno desorbovanju metala usled fizičko-hemijskih promena sedimenta. Prema Srpskom standardu (Sl. glasnik RS, br.50/12) sediment je pre početka tretmana najugroženiji sa aspekta sadržaja Cu i Ni, jer su prisutni u količinama koje odgovaraju klasi 3. S toga, su ovi metali i odabrani za praćenje efikasnosti elektrokinetičkih tretmana tokom drugog ciklusa eksperimenata.

Postignute efikasnosti uklanjanja Cu i Ni pripisuju se prvenstveno značajnoj količini frakcija koje lakše migriraju (karbonatna i reducibilna frakcija) i koje podležu procesima elektromigracije, elektroosmoze, ali i difuzije u tretmanima e8, e9, e11 i e12 koji poboljšava desorbciju metala tokom izostanka struje. Na osnovu prikazanih rezultata primene

heksagonalnog dvodimenzionalnog sistema i tehnike dve anode, takođe, možemo zaključiti i da je procenat uklanjanja Ni i Cu u prvoj polovini sprovedenih eksperimenata znatno viši (prvih 10 dana), nego u drugoj polovini. Takođe, obzirom da su se sadržaji Ni i Cu na svim lokacijama elektrokinetičke ćelije značajno smanjile tokom e7, e8, e9, e10, e11 i e12 osim u katodnom regionu, možemo zaključiti da je došlo i do elektrosorpcije metala na same elektrode i direktne degradacije teških metala. Prema Srpskoj uredbi (Sl. glasnik RS, br. 50/12) sediment na lokacijama 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9 nakon e7, e8 i e9, odnosno na rastojanjima od anode 0,1, 0,3, 0,5, 0,7 nakon e10, e11 i e12 može biti dislociran bez posebnih mera zaštite u pogledu Ni, jer su njegove koncentracije smanjene na nivo prirodnog fona (klasa 0). Preostale lokacije (5 i 10-e7, e8, e9 i z/L 0,9 i 1-e10, e1, e12) i dalje se smatraju zagađenim od strane Ni (klasa 3). Korigovane vrednosti Cu ukazuju da je sediment neznatno zagađen (klasa 2) na lokacijama 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9 nakon e7, e8 i e9, kao i na rastojanjima od anode 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9 nakon e10, e11 i e12. Znači da su samo detektovane količine Cu nakon e7, e8, e9, e10, e11 i e12 u katodnom regionu prekomerne (lokacije 5 i 10-e7, e8, e9 i z/L 1-e10, e1, e12), jer odgovaraju klasi 3.

Prikazani rezultati sekvencijalne ekstrakcije dokazuju da u toku sprovedenih tretmana dolazi do reakcija između jona metala i čestica sedimenta koje uključuju kompleksiranje, površinsku adsorpciju/desorpciju, jonoizmenjivačke reakcije, precipitaciju metalnih jona na površinu čestica, ili difuziju u mezo- i makropore sedimenta što dovodi do konverzije rastvornih oblika u manje rastvorne i obrnuto. Prema Kodu procene rizika (Jain, 2004) na lokacijama u blizini anoda (e7, e8 i e9 -lokacije 1, 2, 3, 6, 7, 8; e10, e11, e12- z/L 0,1, 0,3, 0,5, 0,7) rizik po životnu sredinu je umeren u pogledu Ni. U pogledu Cu dobijene vrednosti ukazuju da je rizik umeren na ovim rastojanjima samo nakon tretmana e10, dok je u slučaju preostalih tretmana rizik nizak. U blizini katode, na lokacijama 5 i 10 nakon e7, e8 i e9 i z/L 0,9 i 1 nakon e10, e11, e12 dostupna količina Ni i Cu se smanjla na <10%, zbog čega je rizik po akvatične sisteme nizak.

Na osnovu dobijenih rezultata možemo utvrditi da ocedna voda nakon heksagonalnih dvodimenzionalnih tretmana (e7, e8, e9) i tretmana

sa dve anode (e10, e11, e12) ima zadovoljavajući kvalitet i može biti vraćena u recipijent.

Izračunata ukupna potrošnja energije po jedinici mase sedimenta za svaki tretman ukazuje da se tokom e9 i e12 u kojima je primenjena solarna energija postižu zadovoljavajući rezultati na većini lokacija (e9), odnosno rastojanja od anode (e12) prema Srpskoj uredbi (Sl. glasnik RS, br. 50/12) i u pogledu Ni (klasa 0) i u pogledu Cu (klasa 2). S toga, se e9 i e12 mogu smatrati pogodnim rešenjem za sanaciju odabranog sedimenta.

Na osnovu izvršene procene primenljivosti tretmana elektrokinetičke remedijacije na realan problem VBK zaključeno je, da je najbolja opcija za rešavanje problema VBK dvoanodni tretman u kome se primenjuju solarne panele (e9). Primenom tretmana e9 na ukupnu količinu zagađenog sedimenta (klasa 3 i 4) koja je iznosila ~545029t, nakon 25 dana prečistilo bi se 454191t sedimenta (I i II klasa), dok bi se količina zagađenog sedimenta smanjila na 90838t. Ovakvi rezultati ukazuju da primena unapređenih elektrokinetičkih tretmana remedijacije koje izuzimaju dodatak agenasa u tretirani sediment, kao što je dvoanodni tretman mogu da budu dovoljno efikasni za remedijaciju sedimenta sa značajnim količinama gline i organske materije.

Matematički model, odnosno numerička simulacija transportnog fenomena primenjena je na eksperimente koji su pokazali zadovoljavajuće efikasnosti uklanjanja tj., na eksperimente heksagonalnog dvodimenzionalnog sistema (e7, e8, e9 - lokacije 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9) i tretmane sa dve anode (e10, e11, e12 - z/L 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9). Na osnovu dobijenih rezultata numeričke simulacije možemo zaključiti da će sediment u pogledu Ni biti prečišćen nakon 10 dana tretmana e7, nakon 15,5 dana tretmana e8, nakon 20 dana tretmana e9, nakon 32 dana tretmana e10, nakon 29 dana tretmana e11 i nakon 32 dana tretmana e12. Dobijene vrednosti za Cu ukazuju da će se koncentracije prirodnog fona postići nakon 27 dana tretmana e7, nakon 34 dana tretmana e9, e10 i e11, dok je u tretmanima e8 i e12 za postizanje ciljne koncentracije potrebno >40 dana. Obzirom da su koncentracije prirodnog fona za Ni postignute na svim lokacijama (e7, e8, e9) odnosno rastojanjima od anode (e10, e11, e12) u toku sprovedenih tretmana, za razliku od Cu koji je nakon tretmana bio

prisutan u nešto višim koncentracijama od prirodnog fona (klasa 2), možemo zaključiti da nema velike razlike između eksperimentalnih i numeričkih rezultata. Ovakvi zaključci ukazuju da se mogu predvideti promene koncentracija metala na osnovu numeričke simulacije bez sprovođenja eksperimenata, što je od krucijalnog značaja za buduća istraživanja.

Obzirom da se elektrokinetička remedijacija smatra relativno novom i inovativnom tehnologijom koja može da se koristi kao in-situ ili ex-situ remedijacioni sistem istraživanja u ovoj oblasti su veoma značajna. Dobijeni podaci ukazuju da geohemija sedimenta ima snažan uticaj i da upravo ona određuje fizičko-hemijske promene koje se događaju u sedimentu tokom sprovođenja tretmana elektrokinetičke remedijacije. S druge strane, pokazalo se da konfiguracija elektroda predstavlja glavnu pokretačku silu za uklanjanje teških metala pre svega, jer one određuju obim i pravac elektrokinetičkog procesa, a samim tim i transport metala. Ključ uspeha ovih tretmana sedimenta jeste i zadržavanje metala u frakcijama (karbonatna i reducibilna) koje lakše migriraju. Takođe, dobijeni rezultati ukazuju da se znatna ušteda ukupnih troškova može postići primenom solarne-zelene energije. Od velike pomoći za buduća istraživanja je i numerička simulacija koja omogućava predviđanje ishoda elektrokinetičkih tretmana.

6. LITERATURA

- Adewuyi, G.O., Osobamiro, M.T., 2016. Chemical speciation and potential mobility of some toxic metals in tropical agricultural soil. *Res. J. Environ. Toxicol.* 10, 159–165. doi:10.3923/rjet.2016.159.165
- Ahlf W, Drost W, Heise S., 2009. Incorporation of metal bioavailability into regulatory frameworks—metal exposure in water and sediment. *J Soil Sediment.* 9, 411–9. <http://dx.doi.org/10.1007/s11368-009-0109-6>
- Akkajit, P., Tongcumpou, C., 2010. Fractionation of metals in cadmium contaminated soil: relation and effect on bioavailable cadmium. *Geoderma.* 156, 126–132.
- Al-Hamdan, A.Z., Reddy, K.R., 2008. Geochemical assessment of metal transport in glacial till during electrokinetic remediation. *Environ. Monit. Assess.* 139, 137–149. doi:10.1007/s10661-007-9821-0
- Alshawabkeh, N.A., 2001. Basics and applications of electrokinetic remediation, dostupno na <http://www1.coe.neu.edu/~aalsha/shortcourse.pdf>
- Amato, E.D., Simpson, S.L., Jarolimek, C.V., Jolley, D.F., 2014. Diffusive gradients in thin films technique provide robust prediction of metal bioavailability and toxicity in estuarine sediments. *Environ Sci Technol.* 48, 4485–94. <http://dx.doi.org/10.1021/es404850f>
- Amrate S., Akretche D. E., In Ocent C., 2006. Use of cation-exchange membranes for simultaneous recovery of lead and EDTA during electrokinetic extraction. *Desalination*, 193, 1-3, 405-410.
- Ammami, M. T., a. Benamar, F. Koltalo, H. Q. Wang, and F. LeDerf. 2013. “Heavy Metals Removal from Dredged Sediments Using Electro Kinetics.” *E3S Web of Conferences* 1: 1004. doi:10.1051/e3sconf/20130101004.
- Ankley, G.T., Di Toro, D.M., Hansen, D.J., 1996. Technical basis and proposal for deriving sediment quality criteria for metals, *Environmental Toxicology and Chemistry.* 15, 2056–2066.
- Anon, 2015. „Prethodna studija opravdanosti sa generalnim projektom izmulljivanja, deponovanja i remedijacije sedimenta kanala Vrbas – Bezdani u Vrbasu km 0+000 do km 6+000“, 2015 godine ispitan je kvalitet sedimenta VBK na 10 profila (slika 37). Naručilac projekta: Vode Vojvodine.

- Anovitz, L.M., Cole, D.R., 2015. Characterization and Analysis of Porosity and Pore Structures. *Rev. Mineral. Geochemistry* 80, 61–164. doi:10.2138/rmg.2015.80.04
- Arfania, H., Asadzadeh, F., 2015. Mobility of heavy metals after spiking in relation to sediment and metal properties: leaching column study. *J. Soils Sediments* 15, 2311–2322. doi:10.1007/s11368-015-1166-7
- Ashraf, M.A., Maah, M.J., Yusoff, I., 2012. Study of chemical forms of heavy metals collected from the sediments of tin mining catchment. *Chem. Speciat. Bioavailab.* 24, 183–196. doi:10.3184/095422912X13406425859315
- Ashraf, M.A., Maah, M.J., Yusoff, I., 2012. Chemical Speciation and Potential Mobility of Heavy Metals in the Soil of Former Tin Mining Catchment. *Sci. World J.* 2012, 1–11. doi:10.1100/2012/125608
- Baek, K., Kim, D., Park, S., Ryua, B., Bajargal, T., Yang, J., 2009. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 457–462.
- Besser, John M, Bill Brumbaugh, and Chris Ingersoll. 2009. “Ecotoxicology Studies with Sediment , Pore Water , and Surface Water from the Palmerton Zinc Site Ecotoxicology Studies with Sediment , Pore Water , and Surface Water from the Palmerton Zinc Site John M . Besser *, Bill Brumbaugh , and Chris Ingersoll.”
- Campana, O, Rodríguez, A, Blasco, J., 2005. Bioavailability of heavy metals in the Guadalete River Estuary (SW Iberian Peninsula) (Biodisponibilidad de metales pesados en el Estuariodel Río Guadalete (SO Península Ibérica). 31, 135–47. [doi: 01853880, <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&d=aph&AN=17210143&lang=zchn&site=ehost-live>]
- Campana, O., Simpson, S.L., Spadaro, D.A., Blasco, J., 2012. Sub-lethal effects of copper to benthic invertebrates explained by sediment properties and dietary exposure. *Environ Sci Technol* .46, 6835–42. <http://dx.doi.org/10.1021/es2045844>
- Cedex, N., Abdelouahabderrag, R., 2015. Speciation of four heavy metals in agricultural soils around DraaLasfarmine area in Marrakech (Morocco) 1, 257–264.
- Chakraborty, P., Sarkar, A., Vudamala, K., Naik, R., Nath, B.N., 2015. Organic matter — A key factor in controlling mercury distribution in estuarine sediment. *Mar. Chem.* 173, 302–309. doi:10.1016/j.marchem.2014.10.005

- Chen X.J., Shen Z. M., Yuan T., Zheng S.S., Ju B.X., Wang W. H., 2006. Enhancing electrokinetic remediation of cadmium contaminated soils with sterwise moving anode method. *Journal of Environmental science and health, part A*, 41, 2517-2530.
- Chen, C., Mu, C.-L., Zhou, K.-K., Liang, W., Ge, X.-Y., Wang, X.-P., Wang, Q.-Y., Zheng, B.-S., 2016. The geochemical characteristics and factors controlling the organic matter accumulation of the Late Ordovician-Early Silurian black shale in the Upper Yangtze Basin, South China. *Mar. Pet. Geol.* 76, 159–175. doi:10.1016/j.marpetgeo.2016.04.022
- Colacicco, A., De Gioannis, G., Muntoni, A., Pettinao, E., Polettini, A., Pomi, R., 2010. Enhanced electrokinetic treatment of marine sediments contaminated by heavy metals and PAHs. *Chemosphere* 81, 46–56. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.07.004
- Dellens D.A., 2007. Green Remediation and the Use of Renewable Energy Sources for Remediation Projects. U.S. Environmental Protection Agency Office of Solid Waste and Emergency Response Office of Superfund Remediation and Technology Innovation Washington, D.C. www.epa.gov, www.clu-in.org
- Demirbas, E., Dizge, N., Sulak M.T., Kobya, M., 2009. Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon *Chem. Eng. J.* 148, 480–487.
- De Jonge, M., Eyckmans, M., Blust, R., Bervoets, L., 2011. Are accumulated sulfide-bound metals metabolically available in the benthic oligochaete *Tubifex tubifex*? *Environ Sci Technol.* 45, 3131–7. <http://dx.doi.org/10.1021/es1037595>
- Di Toro, D. M., Mahony, J. D., Hansen, D. J., Scott, K. J., Hicks, M. B., Mayr, S. M., Redmond, M.S., 1990. Toxicity of cadmium in sediments: The role of acid-volatile sulfide. *Environmental Toxicology and Chemistry* 9, 1487-1505.
- Đukić, A.B., 2015. Adsorpcija jona teških metala iz vodenih rastvora na kompozitu montmorionit/kaolinit glina- titan(IV) oksid. Doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet Beograd.
- Elijah, L., Junior, H., Ibuteme, S.A., 2015. Speciation of Some Heavy Metals in Sediments of the Pennington River, Bayelsa State, Nigeria. *Am. Chem. Sci. J.* 5, 238–246. doi:10.9734/ACSJ/2015/14696
- Elliott, D.E., and Zhang, W.X., 2001. Field Assessment of Nanoscale

- Bimetallic Particles for Groundwater Treatment. *Environ. Sci. Technol.*,35 (24), 4922–4926. DOI:10.1021/es0108584
- Essa, M.H., Mu'azu, N.D., Lukman, S., Bukhari, A., 2013. Integrated electrokinetics-adsorption remediation of saline-sodic soils: Effects of voltage gradient and contaminant concentration on soil electrical conductivity. *Sci. World J.* 2013. doi:10.1155/2013/618495
- Fernandes, A., Hlavackova, P., Pomesa, V., Sardin, M., 2009. *Chem Eng J*, 145, 355- 361.
- Fernandes, L., Nayak, G.N., Ilangovan, D., Borole, D.V., 2011. Accumulation of sediment, organic matter and trace metals with space and time, in a creek along Mumbai coast, India. *Estuar Coast Shelf Sci.* 91,388–99. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecss.2010.11.002>.
- Ferronato, C., Antisari, L.V., Modesto, M., Vianello, G., 2013. Speciation of Heavy Metals At Water-Sediment Interface. *Environ. Qual.* 10, 51–64. doi:10.6092/issn.2281-4485/3932
- Gao, J., Luo, Q.S., Zhu, J., Zhang, C.B., Li, B.Z., 2013. Effects of electrokinetic treatment of contaminated sludge on migration and transformation of Cd, Ni and Zn in various bonding states. *Chemosphere* 93, 2869–2876. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.08.079
- Garcia, J.M.P., 2012. Physicochemical and numerical modeling of electrokinetics in inhomogeneous matrices. pHd 276.
- Giannis, A., Pentari, D., Wang, J.Y., Gidarakos, E., 2010. Application of sequential extraction analysis to electrokinetic remediation of cadmium, nickel and zinc from contaminated soils. *J. Hazard. Mater.* 184, 547–554. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.08.070
- Gustavsson, J., Yekta, S.S., Karlsson, A., Skyllberg, U., Svensson, B.H., 2013. Potential bioavailability and chemical forms of Co and Ni in the biogas process—an evaluation based on sequential and acid volatile sulfide extractions. *Eng Life Sci-* 13, 572–9. <http://dx.doi.org/10.1002/elsc.201200162>
- Güven, D.E., Akinci, G., 2013. Effect of sediment size on bioleaching of heavy metals from contaminated sediments of Izmir Inner Bay. *J Environ Sci.* 25,1784–94.
- Hahladakis, J.N., Lekkas, N., Smpontias, A., Gidarakos, E., 2014. Sequential application of chelating agents and innovative surfactants for the enhanced electroremediation of real sediments from toxic

- metals and PAHs. *Chemosphere* 105, 44–52. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.11.022
- Hansen, H.K., Rojo, A., 2007. Estimating pulsed electric fields in electroremediation of copper mine tailings, *Electrochimica Acta*, 52, 3399-3405.
- Hassan, I.A., 2011. “Integrated Solar Electrokinetic Remediation of Soil Contaminated with Copper,” no. November: 266
- Hassan, I., Mohamedelhasan, E., 2012. Electrokinetic Remediation with Solar Power for a Homogeneous Soft Clay Contaminated with Copper. *Int. J. Environ. Pollut. Remediat.* 1. doi:10.11159/ijepr.2012.010
- Hassan, I., Mohamedelhasan, E., Yanful, E.K., Yuan, Z., 2016. A Review Article : Electrokinetic Bioremediation Current Knowledge and New Prospects 57–72.
- He, J, Lü, C, Fan, Q, Xue, H, Bao, J., 2011. Distribution of AVS-SEM, transformation mechanism and risk assessment of heavy metals in the Nanhai Lake in China. *Environ Earth Sci.* 64, 2025–37. <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-011-1022-z>
- Hernandez-Luis, F., Lemus, M., Grandoso, D., Vazquez, M. V., Arbelo, C.D., 2004. Electroremediation: A study of the influence of buffering behavior in contaminated soils. *Remediat. J.* 14, 105–112. doi:10.1002/rem.20015
- Hernández, Crespo C., Martín, M., Ferrís, M., Oñate, M., 2012. Measurement of acid volatile sulphide and simultaneously extracted metals in sediment from Lake Albufera (Valencia, Spain). *Soil Sediment Contam Int J.* 21, 176–91. <http://dx.doi.org/10.1080/15320383.2012.649374>
- Hong, S.W., Kim, H.S., Chung, T.H., 2010. Alteration of sediment organic matter in sediment microbial fuel cells. *Environ Pollut.* 158.185–91. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2009.07.022>
- Hou, D., He, J., Lu, C., Ren, L., Fan, Q., Wang, J., 2013. Distribution characteristics and potential ecological risk assessment of heavy metals (Cu, Pb, Zn, Cd) in water and sediments from Lake Dalinouer, China. *Ecotoxicol Environ Saf.* 93, 135–44.

<http://rs.westernbalkansenvironment.net/content/view/25/187/lang,sr/>

<http://www.rgf.bg.ac.rs/predmet/RO/II%20semestar/Lezista%20mineralnih%20sirovina%20i%20osnovi%20petrografije/Predavanja/Petrologija.pdf>).

<http://www.rgf.bg.ac.rs/predmet/RO/II%20semestar/Lezista%20mineralnih%20sirovina%20i%20osnovi%20petrografije/Predavanja/Petrologija.pdf>

<http://www.gef.bg.ac.rs/wp-content/uploads/Minerali-2.pdf>)

Huang, J.Z., Ge, X., Wang, D., 2012. Distribution of heavy metals in the water column, suspended particulates and the sediment under hydrodynamic conditions using an annular flume. *J Environ Sci.* 24, 2051–9. [http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)61042-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742(11)61042-5)

Huang, T., Li, D., Kexiang, L., Zhang, Y., 2015. Heavy metal removal from MSWI fly ash by electrokinetic remediation coupled with a permeable activated charcoal reactive barrier. *Sci. Rep.* 1–16. doi:10.1038/srep15412

Istrate, I.A., Cocarta, D.M., Bulmau, C., Badea, A., 2013. The Influence of pH and ORP for the Efficiency of Electrochemical Treatment Applied for Organic Polluted Soils The Influence of pH and ORP for the Efficiency of Electrochemical Treatment Applied for Organic Polluted Soils.

J.M. Paz-Garcia, K. Baek, J.D. Alshwabkeh, A.N.A., 2012. A generalized model for transport of contaminants in soil by electric fields. *J. Emiss. Sci. Heal. A Tox Hazard Subst. Emiss. Eng.* 47, 1–23. doi:10.1080/10934529.2012.640911.of

Jamshidi-Zanjani, A and Khodadadi, A., 2017. A review on enhancement techniques of electrokinetic soil remediation. *Pollution* 3, 157–166. doi:10.7508/pj.2017.01.014

Jeon, E.K., Ryu, S.R., Baek, K., 2015. Application of solar-cells in the electrokinetic remediation of As-contaminated soil. *Electrochim. Acta* 181, 160–166. doi:10.1016/j.electacta.2015.03.065

Jiao, J., 2014. *Scanning Electron Microscopy* 53711.

Jingchun, L., Chongling, Y., Spencer, K.L., Ruifeng, Z., Haoliang, L., 2010. The distribution of acid-volatile sulfide and simultaneously extracted metals in sediments from a mangrove forest and adjacent mudflat in Zhangjiang Estuary, China. *Mar. Pollut. Bull.* doi:10.1016/j.marpolbul.2010.03.029

- Juwarkar A.a., Singh S.K., Mudhoo A., (2010) A comprehensive overview of elements in bioremediation. *Rev. Environ. Sci. Bio/Technol.* **9**, 215-288.
- Kalamković S.S., 2015. Razvoj hemijske proizvodnje u doba antike na teritoriji današnje Srbije., doktorska disertacija, Prirodno – matematički fakultet u Novom Sadu.
- Kalantzi, I., Black, K.D., Pergantis, S.A., Shimmield, T.M., Papageorgiou, N., Sevastou, K., 2013. Metals and other elements in tissues of wild fish from fish farms and comparison with farmed species in sites with oxic and anoxic sediments. *Food Chem.* **141**, 680–94. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.04.049>
- Karim, M. a., 2014. Electrokinetics and soil decontamination: concepts and overview (Review). *J. Electrochem. Sci. Eng.* **4**, 297–313. doi:10.5599/jese.2014.0054
- Kim SO. 2001 Electrokinetic remediation of heavy metal contaminated soils and sludges. PhD Thesis, Kwangju Institute of Science and Technology, Gwangju, Republic of Korea
- Kim, B.K., Baek, K., Ko, S.H., Yang, J.W., 2011. Research and field experiences on electrokinetic remediation in South Korea. *Sep. Purif. Technol.* **79**, 116–123. doi:10.1016/j.seppur.2011.03.002
- Kim, D.H., Jo, S.U., Choi, J.H., Yang, J.S., Baek, K., 2012. Hexagonal two dimensional electrokinetic systems for restoration of saline agricultural lands: A pilot study. *Chem. Eng. J.* **198–199**, 110–121. doi:10.1016/j.cej.2012.05.076
- Kim, K.J., Kim, D.H., Yoo, J.C., Baek, K., 2011. Electrokinetic extraction of heavy metals from dredged marine sediment. *Sep. Purif. Technol.* **79**, 164–169. doi:10.1016/j.seppur.2011.02.010
- Kim, W.S., Park, G.Y., Kim, D.H., Jung, H.B., Ko, S.H., Baek, K., 2012. In situ field scale electrokinetic remediation of multi-metals contaminated paddy soil: Influence of electrode configuration. *Electrochim. Acta* **86**, 89–95. doi:10.1016/j.electacta.2012.02.078
- Kimball, B.E., Foster, A.L., Seal, R.R., Piatak, N.M., Webb, S.M., Hammarstrom, J.M., 2016. Copper Speciation in Variably Toxic Sediments at the Ely Copper Mine, Vermont, United States. *Environ. Sci. Technol.* **50**, 1126–1136. doi:10.1021/acs.est.5b04081
- Kirkelund, G.M., Ottosen, L.M., and Villumsen, A., 2010. Investigations of Cu, Pb and Zn partitioning by sequential extraction in harbour

- sediments after electro-dialytic remediation. *Chemosphere*, 79, 997.
- Korfali, S.I., Jurdi, M.S., 2011. Speciation of metals in bed sediments and water of Qaraoun Reservoir, Lebanon. *Environ. Monit. Assess.* 178, 563–579. doi:10.1007/s10661-010-1713-z
- Lageman, R., Consult, L., 2011. *Electrokinetic Remediation in Practice Experiences with Field Applications.*
- Landner, L., Reuther, R., 2005. Speciation, mobility and bioavailability of metals in the environment. *Met. Soc. Environ. - a Crit. Rev. Curr. Knowl. fluxes, speciation, bioavailability risk Advers. Eff. copper, chromium, nickel zinc* 139–274. doi:10.1007/1-4020-2742-7_6
- Lei, H., Chen, K., Li, Y., Li, H., Yu, Q., Zhang, X., Yao, C., 2012. Electrokinetic Recovery of Copper, Nickel, and Zinc from Wastewater Sludge: Effects of Electrical Potentials. *Environ. Eng. Sci.* 29, 472–478. doi:10.1089/ees.2010.0467
- Li, D., Tan, X.Y., Wu, X. Da, Pan, C., Xu, P., 2014. Effects of electrolyte characteristics on soil conductivity and current in electrokinetic remediation of lead-contaminated soil. *Sep. Purif. Technol.* 135, 14–21. doi:10.1016/j.seppur.2014.07.048
- Lin, Y.C., Chang-Chien, G.P., Chiang, P.C., Chen, W.H., Lin, Y.C., 2013. Multivariate analysis of heavy metal contaminations in seawater and sediments from a heavily industrialized harbor in Southern Taiwan. *Mar Pollut Bull.* 76, 75–266. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.08.027>
- Liu W., Wang Z., Wen X., Tang. H., 1999. The application of preliminary sediment quality criteria to metal contamination in the Le An River. *Environmental Pollution* 105, 355-366.
- Long, E.R., Field L.J., Mac Donald D.D., 1998. Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines. *Environmental Toxicology and Chemistry.* 17, 714-727.
- Lu, P., Feng, Q., Meng, Q., Yuan, T., 2012. Electrokinetic remediation of chromium- and cadmium-contaminated soil from abandoned industrial site. *Sep. Purif. Technol.* 98, 216–220. doi:10.1016/j.seppur.2012.07.010
- Mao, X., Han, F.X., Shao, X., Guo, K., McComb, J., Arslan, Z., Zhang, Z., 2016. Electro-kinetic remediation coupled with phytoremediation to remove lead, arsenic and cesium from contaminated paddy soil. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 125, 16–24.

doi:10.1016/j.ecoenv.2015.11.021

- Marathe, R.B., 2012. XRD and SEM Analysis of Tapti River Sediment : A Case Study. *Arch. Appl. Sci. Res.* 4, 78–84.
- Méndez E., Bustos E., Feria R., García G., Te M., 2012. Electrode Materials a Key Factor to Improve Soil Electro remediation. *Electrochemical Cells- New Advances in Fundamental Researches and Applications.*
- Moghadam, M.J., Moayedi, H., Sadeghi, M.M., Hajiannia, A., 2016. A review of combinations of electrokinetic applications. *Environ. Geochem. Health* 1–11. doi:10.1007/s10653-016-9795-3
- Mosavat, N., Oh, E., Chai, G., 2014. Laboratory investigation on physico-chemical changes in kaolinite during electro-kinetic treatment subjected to enhancement solutions. *Electron. J. Geotech. Eng.* 19 E, 1215–1233.
- Mosavat, N., Oh, E., Chai, G., 2012. A Review of Electrokinetic Treatment Technique for Improving the Engineering Characteristics of Low Permeable Problematic Soils. *Int. J. GEOMATE* 2, 266–272.
- Nham, Hang Thuy Thi, Janek Greskowiak, Karsten N??dler, Mohammad Azizur Rahman, Thomas Spachos, Bernd Rusteberg, Gudrun Massmann, Martin Sauter, and Tobias Licha. 2015. “Modeling the Transport Behavior of 16 Emerging Organic Contaminants during Soil Aquifer Treatment.” *Science of the Total Environment* 514. Elsevier B.V.: 450–58. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.01.096
- Nasr, S.M, Khairy, M.A, Okbah, M.A, Soliman, N.F., 2013. AVS–SEM relationships and potentialbioavailability of trace metals in sediments from the Southeastern Mediterraneansea, Egypt. *Chem Ecol.* 30, 15–28. <http://dx.doi.org/10.1080/02757540.2013.831080>
- Nizoli, E.C., Luiz-Silva, W., 2012. Seasonal AVS–SEM relationship in sediments and potential bioavailability of metals in industrialized estuary, southeastern Brazil. *Environ Geochem Health.* 34, 263–72. <http://dx.doi.org/10.1007/s10653-011-9430-2>
- Nobi E.P., Dilipan E., Thangaradjou T., Sivakumar K., Kannan L.,2010. Geochemical and geostatistical assessment of heavy metal concentration in the sediments of different coastal ecosystems of Andaman Islands, India. *Estuar Coast Shelf Sci.* 87, 253–64.
- Ottosen, L.M., Jensen, P.E., 2005. Electro-remediation of heavy-metal

contaminated soil, u: Soil and sediment remediation: mechanisms, technologies and applications (Eds. Lens, P., Grotenhuis, T.), 265-288.

- Ogunfowokan, A.O., Oyekunle, J.A.O., Olutona, G.O., Atoyebi, A.O., Lawal, A., 2013. Speciation Study of Heavy Metals in Water and Sediments from Asunle River of the. *Int. J. Environ. Prot.* 3, 6–16.
- Okoro, H.K., Fatoki, O.S., 2012. A review of sequential extraction procedures for heavy metals speciation in soil and sediments. *J. Environ. Anal. Toxicol.* 01, 1-16.
- Pazos, M., Sanroman, M.A., Cameselle, C., 2006. Improvement in electrokinetic remediation of heavy metal spiked kaolin with the polarity exchange technique. *Chemosphere*, 62, 817-822.
- Peng, J.,F., Song, Y.,H., Yuan, P., Cui, X., Y., Qin, G. L., 2009. The remediation of heavy metals contaminated sediment. *Journal of Hazardous Materials.* 161 (2-3), 633-640.
- Perrodin, Y., Donguy, G., Bazin, C., Volatier, L., Durrieu, C., Bony, S., Devaux, A., Abdelghafour, M., Moretto, R., 2012. Ecotoxicological risk assessment linked to infilling quarries with treated dredged seaport sediments. *Sci. Total Environ.* 431, 375-384.
- Rajić Lj., 2010. Unapređivanje elektrokinetičke remedijacije sedimenta zagađenog teškim metalima. Doktorska disertacija. Prirodno – matematički fakultet, Univerzitet Novi Sad.
- Rajić, Lj., Ugarčina Perović, S., 2011. Unapređivanje elektrokinetičkog uklanjanjaPb, Zn i Ni iz jalovine u: Rudarski radovi, Bor, 3, 141-152.
- Rajić Lj., 2013. Osnovne i pravci razvoja elektrokinetičke remedijacije, Zadužbina Andrejević, Beograd.
- Raymond A., Wuana, Felix E., 2011. HeavyMetals in Contaminated Soils: A Review of Sources,Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation, International Scholarly Research Network ISRN Ecology.
- Reddy K.R, Saichek R.E., 2004. Enhancedelectrokinetic removal of phenanthrene from clay soil by periodic electric potential application. *J. Environ. Sci. Heal. A.* 39, 1189–1212.
- Reddy, K.R., 2013. Electrokinetic remediation of soils at complex contaminated sites: Technology status, challenges, and opportunities. *Coupled Phenom. Environ. Geotech.* 131–147. doi:10.1201/b15004-14
- Reddy, K.R., Maturi, K., Cameselle, C., 2009. Sequential Electrokinetic

Remediation of Mixed Contaminants in Low Permeability Soils. *J. Environ. Eng.* 135, 989–998. doi:10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000077

- Reddy, K.R., Cameselle, C., and Ala, P.R., 2010. Integrated electrokinetic-flushing to remove mixed organic and metal contaminants. *J. App. Electrochem.* 40(6):1269–1279.
- Reddy, K.R., Xu, C.Y., Chinthamreddy, S., 2001. Assessment of electrokinetic removal of heavy metals from soils by sequential extraction analysis. *J. Hazard. Mater.* 84, 279–296.
- Reis, E., Lodolo, A., Miertus, S., 2007. Survey of sediment remediation technologies, [dostupno na www.ics.trieste.it/media/117892/df5310.pdf](http://www.ics.trieste.it/media/117892/df5310.pdf)
- Reis, L.S., Gonçalves, É.C.B. de A., 2015a. Chemical speciation: an instrument for evaluation of mineral bioavailability. *Ciência Rural* 45, 1126–1132. doi:10.1590/0103-8478cr20131596
- Relić, D., J., 2012. Novi pristup u ispitivanju mobilnosti metala i metaloida u sedimentima primenom sekvencijalne ekstrakcije. Doktorska disertacija. University of Belgrade faculty of chemistry.
- Ribeiro, A.P., Figueiredo, A.M.G., Santos, J.O. dos, Dantas, E., Cotrim, M.E.B., Cesar Lopes Figueira, R., V. Silva Filho, E., Cesar Wasserman, J., 2013. Combined SEM/AVS and attenuation of concentration models for the assessment of bioavailability and mobility of metals in sediments of Sepetiba Bay (SE Brazil). *Mar. Pollut. Bull.* 68, 55–63. doi:10.1016/j.marpolbul.2012.12.023
- Risco, C., Rodrigo, S., López-Vizcaíno, R., Yustres, A., Sáez, C., Cañizares, P., Navarro, V., Rodrigo, M.A., 2015. Electrochemically assisted fences for the electroremediation of soils polluted with 2,4-D: A case study in a pilot plant. *Sep. Purif. Technol.* 1. doi:10.1016/j.seppur.2015.10.006
- Rutigliano, L., Fino, D., Saracco, G., Spdcchia, V., Spinelli, P., 2008. Electrokinetic remediation of soils contaminated with heavy metals. *Journal of Applied Electrochemistry*, 38(7), 1035-1041.
- Ryan, P.C., Hillier, S., Wall, A.J., 2008. Stepwise effects of the BCR sequential chemical extraction procedure on dissolution and metal release from common ferromagnesian clay minerals: A combined solution chemistry and X-ray powder diffraction study. *Sci. Total Environ.* 407, 603–614. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.09.019

- Ryan, P.C., Wall, A.J., Hillier, S., Clark, L., 2002. Insights into sequential chemical extraction procedures from quantitative XRD: A study of trace metal partitioning in sediments related to frog malformities. *Chem. Geol.* 184, 337–357. doi:10.1016/S0009-2541(01)00390-4
- Ruy, B.G., Park, S.W., Baek, K., Yang, J.S., 2009. *Journal of Separation and Purification Tehnology*, 44, (10):2421.
- Sabra N., Dubourguier H.C., Hamieh T., 2011. Sequential Extraction and Particle Size Analysis of Heavy Metals in Sediments Dredged from the Deûle Canal, France.
- Sadeghi, S.H.R., Harchegani, M., Younesi, H.A., 2012. Suspended sediment concentration and particle size distribution, and their relationship with heavy metal content. *J Earth Syst Sci.* 121, 63–71. <http://dx.doi.org/10.1007/s12040-012-0143-4>
- Saeedi, M., Li, L.Y., Karbassi, A.R., Zanjani, A.J., 2013. Sorbed metals fractionation and risk assessment of release in river sediment and particulate matter. *Environ Monit Assess.* 185, 1737–54. <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-012-2664-3>
- Saleem, M., Chakrabarti, M.H., Irfan, M.F., Hajimolana, S.A., Hussain, M.A., Diya'uddeen, B.H., Daud, W.M.A.W., 2011. Electrokinetic remediation of nickel from low permeability soil. *Int. J. Electrochem. Sci.* 6, 4264–4275.
- Saussaye, L., Hamdoun, H., Leleyter, L., van Veen, E., Coggan, J., Rollinson, G., Maherzi, W., Boutouil, M., Baraud, F., 2016. Trace element mobility in a polluted marine sediment after stabilisation with hydraulic binders. *Mar. Pollut. Bull.* 110, 401–408. doi:10.1016/j.marpolbul.2016.06.035
- Shafie, N.A., Aris, A.Z., Puad, N.H.A., 2013. Influential factors on the levels of cation exchange capacity in sediment at Langat river. *Arab. J. Geosci.* 6, 3049–3058. doi:10.1007/s12517-012-0563-0
- Shang, J.Q., Lo, K.Y., Incullet, I.I., 2004. Polarization and conduction of clay-water-electrolyte systems, *Journal of Geotechnical Engineering*, 121, (3), 243-248.
- Sharma, B.B., Sarma, H.P., Borah, L., 2015. Chemical speciation of copper and cadmium in Kameng river sediments using sequential extraction procedure 6, 88–96. doi:10.6088/ijes.6010
- Shenbagavalli, S., Mahimairaja, S., 2010. Electro kinetic remediation of

- contaminated habitats. *African J. Environ. Sci. Technol.* 4, 930–935.
- Shin, S.-Y., Park, S.-M., Baek, K., 2016. Electrokinetic Removal of As from Soil Washing Residue. *Water, Air, Soil Pollut.* 227, 223. doi:10.1007/s11270-016-2918-8
- Simpson, S.L., Spadaro, D.A., O'Brien, D., 2013. Incorporating bioavailability into management limits for copper in sediments contaminated by antifouling paint used in aquaculture. *Chemosphere.* 93, 2499–506. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.08.100>
- Songhu Y., Zhonghua Z., Jing C., Xiaohua L., 2009. Use of solar cell in electrokinetic remediation of cadmium-contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 1583–1587.
- Souza, F.L., Saéz, C., Llanos, J., Lanza, M.R. V, Cañizares, P., Rodrigo, M.A., 2016. Solar-powered electrokinetic remediation for the treatment of soil polluted with the herbicide 2,4-D. *Electrochim. Acta* 190, 371–377. doi:10.1016/j.electacta.2015.12.134
- Strom D., Simpson S.L., Batley G.E., Jolley D.F., 2011. The influence of sediment particle size and organic carbon on toxicity of copper to benthic invertebrates in oxic/suboxic surface sediments. *Environ Toxicol Chem.* 30,1599–610. <http://dx.doi.org/10.1002/etc.531>.
- Sungur, A., Soylak, M., Ozcan, H., 2014. Investigation of heavy metal mobility and availability by the BCR sequential extraction procedure: Relationship between soil properties and heavy metals availability. *Chem. Speciat. Bioavailab.* 26, 219–230. doi:10.3184/095422914X14147781158674
- Teuchies, J., Singh, G., Bervoets, L., Meire, P., 2013. Land use changes and metal mobility: Multi-approach study on tidal marsh restoration in a contaminated estuary. *Sci. Total Environ.* 449, 174–183. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.01.053
- Trajković N.I., 2014. Akumulacija Ni i Cr u organima vinove loze uslovljena ishranom azotom pri rekultivaciji peskovitih deposola, doktorska disertacija. Poljoprivredni fakultet, Beograd
- Tričković, J., 2009. Primena sorpcionih parametara odabranih hidrofobnih organskih polutanata na organskoj materiji sedimenta za procenu njihove dostupnosti u sistemima sediment-voda, doktorska disertacija. Prirodno - matematički fakultet, Novi Sad.
- Turki, a., 2007. Metal Speciation (Cd, Cu, Pb and Zn) in Sediments from

- Al Shabab Lagoon, Jeddah, Saudi Arabia. *J. King Abdulaziz Univ. Sci.* 18, 191–210. doi:10.4197/mar.18-1.11
- Umar, B.A., 2014. Chemical and Mineralogical Evidence for Solubility and Mobility of Lead from Lead Mine-Affected Soils to Aqueous Environments. *Am. J. Environ. Prot.* 3, 185. doi:10.11648/j.ajep.20140304.13
- United States Environmental Protection Agency (US EPA), 2001 The incidence and Severity of Sediment Contamination in Surface Waters of the United States (National Sediment Quality Survey: Second Edition). EPA 823-R-01-01. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC.
- Villen-Guzman, M., Paz-Garcia, J.M., Rodriguez-Maroto, J.M., Garcia-Herruzo, F., Amaya-Santos, G., Gomez-Lahoz, C., Vereda-Alonso, C., 2015. Scaling-up the acid-enhanced electrokinetic remediation of a real contaminated soil. *Electrochim. Acta* 181, 139–145. doi:10.1016/j.electacta.2015.02.067
- Violante, a, Cozzolino, V., Perelomov, L., Caporale, a., Pigna, M., 2010. Mobility and Bioavailability of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments. *J. soil Sci. plant Nutr.* 10, 268–292. doi:10.4067/S0718-95162010000100005
- Virkutyte, J., Sillanpaa, M., Latostenmaa, P., 2002. Electrokinetic soil remediation—Critical overview. *Sci. Total Environ.* 289, 97.
- Wang, X., Li, Y., 2011. Measurement of Cu and Zn adsorption onto surficial sediment components: New evidence for less importance of clay minerals. *J. Hazard. Mater.* 189, 719–723. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.03.045
- Wojtkowska, M., 2013. Migration and forms of metals in bottom sediments of Czerniakowskie Lake. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 90, 165–169. doi:10.1007/s00128-012-0881-7
- Woo, S. K., Geun- Yong, P., Do-Hyung, K., Hong-Bae, J., Sung-Hwan, K., Kitae, B., 2012. In situ field scale electrokinetic remediation of multi-metals contaminated paddy soil: Influence of electrode configuration, *Electrochimica Acta.* 86, 89– 95.
- Wuana, R. a., Okieimen, F.E., 2011. Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. *ISRN Ecol.* 2011, 1–20. doi:10.5402/2011/402647

- Yang, J., Cao, L., Wang, J., Liu, C., Huang, C., Cai, W., Fang, H., Peng, X., 2014. Speciation of metals and assessment of contamination in surface sediments from Daya Bay, South China Sea. *Sustain.* 6, 9096–9113. doi:10.3390/su6129096
- Yeung, A.T., 2011. Milestone developments, myths, and future directions of electrokinetic remediation. *Sep. Purif. Technol.* 79, 124–132. doi:10.1016/j.seppur.2011.01.022
- Yeung, A.T., Gu, Y.Y., 2011. A review on techniques to enhance electrochemical remediation of contaminated soils. *J. Hazard. Mater.* 195, 11–29. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.08.047
- Yoo, J.-C., Yang, J.-S., Jeon, E.-K., Baek, K., 2015. Enhanced-electrokinetic extraction of heavy metals from dredged harbor sediment. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 9912–9921. doi:10.1007/s11356-015-4155-x
- Yuan, S., Wu, C., Wan, J., Lu, X., 2009. In situ removal of copper from sediments by a galvanic cell. *J. Environ. Manage.* 90, 421–427. doi:10.1016/j.jenvman.2007.10.009
- Zhang, P., Jin, C., Zhao, Z., Tian, G., 2010. 2D crossed electric field for electrokinetic remediation of chromium contaminated soil. *J. Hazard. Mater.* 177, 1126–1133. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.01.038
- Zhang, C., Yu, Z., Zeng, G., Jiang, M., Yang, Z., Cui, F., Zhu, M., Shen, L., Hu, L., 2014. Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. *Environ. Int.* 73, 270–81. doi:10.1016/j.envint.2014.08.010
- Zhang, P., Jin, C., Sun, Z., Huang, G., She, Z., 2016. Assessment of Acid Enhancement Schemes for Electrokinetic Remediation of Cd/Pb Contaminated Soil. *Water, Air, Soil Pollut.* 227, 217. doi:10.1007/s11270-016-2879-y
- Zheng, C., Wang, P., 1999. MT3DMS: A modular three-dimensional multispecies transport model for simulation of advection, dispersion, and chemical reactions of contaminants in groundwater systems. Technical report, Waterways Experiment Station, US Army Corps of Engineers. A Modul. three-dimensional multi-species ... 239
- Zhuang, W., Gao, X., 2014. Assessment of heavy metal impact on sediment quality of the Xiaoqinghe estuary in the coastal Laizhou Bay, Bohai Sea: Inconsistency between two commonly used criteria. *Mar. Pollut. Bull.* 83, 352–357. doi:10.1016/j.marpolbul.2014.03.039

Zimmerman, A.J., Weindorf, D.C, 2010. Heavy Metal and Trace Metal Analysis in Soil by Sequential Extraction: A Review. *International Journal of Analytical Chemistry*. Doi:10.1155/2010/387803

PRILOG

Tabela P-1. Ukupna promena sadržaja metala tokom e1, e2, e3 posmatrajući z/L 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9

Tretman		e1	e2	e3	e1*	e2*	e3*
Ni	poč mg/kg	113,0	113,0	113,0	113,0	113,0	113,0
	mg u reaktoru	746,0	746,0	746,0	746,0	746,0	746,0
	uklonjeno mg u reaktoru	163,9	175,5	178,4	469,4	466,2	472,1
	uklonjeno mg/kg	24,84	26,89	27,04	71,12	70,64	71,52
	uklonjeno ukupno %	21,96	23,79	23,92	62,92	62,50	63,28
Cu	poč mg/kg	294,5	294,5	294,5	294,5	294,5	294,5
	mg u reaktoru	1944	1944	1944	1944	1944	1944
	uklonjeno mg u reaktoru	417,6	432,1	418,3	1260	1199	1189
	uklonjeno mg/kg	63,27	65,47	63,38	190,9	181,7	180,1
	uklonjeno ukupno %	21,48	22,23	21,52	64,83	61,69	61,16
Cr	poč mg/kg	400,4	400,4	400,4	400,4	400,4	400,4
	mg u reaktoru	2642	2642	2642	2642	2642	2642
	uklonjeno mg u reaktoru	544,7	446,6	400,1	1184	1212	1167
	uklonjeno mg/kg	82,52	67,66	15,14	179,5	183,6	176,8
	uklonjeno ukupno %	20,61	16,90	60,62	44,82	45,85	44,16

* Ukupna promena sadržaja metala na prvoj polovini elektrokinetičke ćelije (z/L 0,1, 0,3 0,5)

Tabela P-2. Ukupna promena sadržaja metala tokom e4, e5, e6 na perifernim delovima elektrokinetičke ćelije (z/L 0,1, 0,3 0,9, 1)

tretman		e4	e5	e6
Ni	poč mg/kg	113,0	113,0	113,0
	mg u reaktoru	746,0	746,0	746,0
	uklonjeno mg u reaktoru	220,4	242,1	215,9
	uklonjeno mg/kg	46,89	51,51	45,94
	uklonjeno ukupno %	41,48	45,57	40,64
Cu	poč mg/kg	294,5	294,5	294,5
	mg u reaktoru	1944	1944	1944
	uklonjeno mg u reaktoru	482,0	478,8	493,9
	uklonjeno mg/kg	102,5	101,9	105,1
	uklonjeno ukupno %	34,82	34,59	35,69
Cr	poč mg/kg	400,4	400,4	400,4
	mg u reaktoru	2642,4	2642,4	2642,4
	uklonjeno mg u reaktoru	739,2	712,8	685,8
	uklonjeno mg/kg	157,3	151,7	145,9
	uklonjeno ukupno %	39,28	37,88	36,45

Tabela P-3. Ukupna promena sadržaja metala tokom e7, e8, e9 posmatrajući lokacije 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9

Tretman		e7	e8	e9
Ni	poč mg/kg	92,31	92,31	92,31
	mg u reaktoru	609,3	609,3	609,3
	uklonjeno mg u reaktoru	430,3	409,5	379,1
	uklonjeno mg/kg	65,19	62,05	57,44
	uklonjeno ukupno %	70,62	67,22	62,23
Cu	poč mg/kg	146,2	146,2	146,2
	mg u reaktoru	965,0	965,0	965,0
	uklonjeno mg u reaktoru	642,2	533,1	594,1
	uklonjeno mg/kg	97,31	80,77	90,01
	uklonjeno ukupno %	66,55	55,24	61,56

Tabela P-4. Ukupna promena sadržaja metala tokom e10, e11, e12 posmatrajući z/L 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9

Tretman		e10	e11	e12
Ni	poč mg/kg	92,31	92,31	92,31
	mg u reaktoru	609,3	609,3	609,3
	uklonjeno mg u reaktoru	298,8	309,6	308,9
	uklonjeno mg/kg	45,28	46,91	46,81
	uklonjeno ukupno %	49,05	50,82	50,71
Cu	poč mg/kg	146,2	146,2	146,2
	mg u reaktoru	965,0	965,0	965,0
	uklonjeno mg u reaktoru	611,2	580,1	576,5
	uklonjeno mg/kg	92,61	87,89	87,34
	uklonjeno ukupno %	63,34	60,11	59,74

Tabela P-5. Izračunata ukupna promena sadržaja metala u tretman basenu za sediment sa profila 34 po uzoru na tretmane e1, e2, e3

Tretman		e1	e2	e3	e1*	e2*	e3*
Ni	poč mg/kg	93,63	93,63	93,63	93,63	93,63	93,63
	t u tretman basenu	6896	6896	6896	6896	6896	6896
	uklonjeno t u tretman basenu	1515	1640	1649	4339	4310	4363
	uklonjeno mg/kg	20,56	22,27	22,40	58,91	58,52	59,25
	uklonjeno ukupno %	21,96	23,79	23,92	62,92	62,50	63,28
Cu	poč mg/kg	369	369	369	369	369	369
	t u tretman basenu	27189	27189	27189	27189	27189	27189
	uklonjeno t u tretman basenu	5842	6045	5852	17627	16774	16630
	uklonjeno mg/kg	79,32	82,08	79,45	239,3	227,8	225,8
	uklonjeno ukupno %	21,49	22,23	21,52	64,83	61,69	61,16
Cr	poč mg/kg	811	811	811	811	811	811
	t u tretman basenu	59730	59730	59730	59730	59730	59730
	uklonjeno t u tretman basenu	12311	10094	9044	37324	34307	33890
	uklonjeno mg/kg	167,2	137,1	122,8	506,8	465,8	460,2
	uklonjeno ukupno %	20,61	16,90	15,14	62,49	57,44	56,74

* Izračunata ukupna promena sadržaja metala za prvu polovinu tretman basena

Tabela P-6. Izračunata ukupna promena sadržaja metala u tretman basenu za sediment sa profila 34 po uzoru na tretmane e4, e5, e6

Tretman		e4	e5	e6
Ni	poč mg/kg	93,63	93,63	93,63
	t u tretman basenu	6896	6896	6896
	uklonjeno t u tretman basenu	2860	3143	2802
	uklonjeno mg/kg	38,84	42,67	40,64
	uklonjeno ukupno %	41,48	45,57	38,05
Cu	poč mg/kg	369	369	369
	t u tretman basenu	27189	27189	27189
	uklonjeno t u tretman basenu	9468	9406	9703
	uklonjeno mg/kg	128,6	127,7	131,8
	uklonjeno ukupno %	34,82	34,59	35,69
Cr	poč mg/kg	811	811	811
	t u tretman basenu	59730	59730	59730
	uklonjeno t u tretman basenu	23463	22625	21770
	uklonjeno mg/kg	318,6	307,2	295,6
	uklonjeno ukupno %	39,28	37,88	36,45

Tabela P-7. Izračunata ukupna promena sadržaja metala u tretman basenu za sediment sa profila 34 po uzoru na tretmane e7, e8, e9

Tretman		e7	e8	e9	e7*	e8*	e9*
Ni	poč mg/kg	93,63	93,63	93,63	93,63	93,63	93,63
	t u tretman basenu	6896	6896	6896	6896	6896	6896
	uklonjeno t u tretman basenu	4870	4635	4291	6087	5794	5364
	uklonjeno mg/kg	82,65	62,94	58,26	66,12	78,67	72,83
	uklonjeno ukupno %	70,62	67,22	62,23	88,28	84,02	77,79
Cu	poč mg/kg	369	369	369	369	369	369
	t u tretman basenu	27189	27189	27189	27189	27189	27189
	uklonjeno t u tretman basenu	18096	15020	16739	22620	18775	20924
	uklonjeno mg/kg	245,7	203,9	227,3	307,1	254,9	284,1
	uklonjeno ukupno %	66,55	55,24	61,56	83,19	69,05	76,96

* Izračunata ukupna promena sadržaja metala u tretman basenu nakon 25 dana tretmana

Tabela P-8. Izračunata ukupna promena sadržaja metala u tretman basenu za sediment sa profila 34 po uzoru na tretmane e10, e11, e12

Tretman		e10	e11	e12	e10*	e11*	e12*
Ni	poč mg/kg	93,63	93,63	93,63	93,63	93,63	93,63
	t u tretman basenu	6896	6896	6896	6896	6896	6896
	uklonjeno t u tretman basenu	3382	3504	3497	4228	4380	4371
	uklonjeno mg/kg	45,92	47,58	47,48	57,41	59,48	59,35
	uklonjeno ukupno %	49,05	50,82	50,71	61,31	63,52	63,39
Cu	poč mg/kg	369	369	369	369	369	369
	t u tretman basenu	27189	27189	27189	27189	27189	27189
	uklonjeno t u tretman basenu	17222	16345	16242	21527	20431	20303
	uklonjeno mg/kg	233,8	221,9	220,5	292,3	277,4	275,67
	uklonjeno ukupno %	63,34	60,11	59,74	79,18	75,1	74,67

* Izračunata ukupna promena sadržaja metala u tretman basenu nakon 25 dana tretmana

Tabela P-9. Procena prečišćene količine sedimenta sa profila 34 u tretman basenu

Tretman	e1, e2, e3	e4, e5, e6	e7, e8, e9*	e10, e11, e12*
Ukupna količina mulja 0 klase	-	-	58920t	61375t
Ukupna količina mulja 1 i 2 klase	-	-		
Ukupna količina mulja 3 klase	-	-	-	-
Ukupna količina mulja 4 klase	73650t	73650t	14730t	12275t
UKUPNO	73650t			

*tretman na osnovu koga je izračunata količina prečišćenog sedimenta

BIOGRAFIJA



Nataša Varga je rođena 14.05.1987.godine u Somboru. Osnovnu školu „Ivo Lola Ribar“ i Medicinsku školu "Dr. Ružica Rip" završila je u Somboru. Prirodno matematički fakultet u Novom Sadu, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, smer hemija- kontrola kvaliteta i upravljanje životnom sredinom upisala je 2006/2007 godine. Aktivnosti i obaveze predviđene studijskim programom završava u roku i upisuje master studije koje završava sa prosečnom ocenom 9,71. Nakon toga upisala je Doktorske akademske studije zaštite životne sredine na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Novom Sadu i položila sve predviđene ispite sa ocenom 10. Od 2012. godine, angažovana je kao istraživač-pripravnik na projektu Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije pod nazivom „Unapređenje tehnologija remedijacije sedimenta u cilju zaštite voda“ (TR37004), a od 2015.godine kao istraživač-saradnik na istom projektu. Pored naučnog rada, uključena je i u nastavu na Departmanu za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, i to na sledećim predmetima: Osnove hemijske tehnologije, Bezotpadna tehnologija, Zaštita zemljišta, Degradacija zemljišta, Opasan otpad i Čvrst otpad. Angažovana je i kao analitičar u akreditovanoj laboratoriji "Laboratorija za hemijska ispitivanja životne sredine dr Milena Dalmacija". Član je Srpskog hemijskog društva. Autor je i koautor 14 saopštenja sa domaćih naučnih skupova, 2 rada sa međunarodnih skupova, 1 saopštenja sa međunarodnog skupa štampano u izvodu, 2 saopštenja sa skupa nacionalnog značaja štampano u izvodu, 3 rada u međunarodnom časopisu, koautor je 1 rada u vrhunskom međunarodnom časopisu, i koautor jednog tehničkog rešenja.

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije: monografska dokumentacija

TD

Tip zapisa: tekstualni štampani materijal

TZ

Vrsta rada: doktorska disertacija

VR

Autor: msc Nataša Varga

AU

Mentor: dr Dejan Krčmar, vanredni profesor PMF-a u Novom Sadu

MN

Naslov rada: „Uticaj unapređenih tretmana elektrokinetičke remedijacije na mobilnost i uklanjanje metala u sedimentu“

NR

Jezik publikacije: srpski (latinica)

JP

Jezik izvoda: srpski/engleski

JI

Zemlja publikovanja: Republika Srbija

ZP

Uže geografsko područje: AP Vojvodina

ZGP

Godina: 2017.

GO

Izdavač: Autorski reprint

IZ

Mesto i adresa: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

MA

Fizički opis rada: (6/155/152/24/53/-/9)

(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, procena rizika

PO

UDK:

Čuva se: Biblioteka Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, PMF-a u Novom Sadu

Važna napomena:

VN

Izvod: U radu je: 1. Određena efikasnost elektrokinetičkih tretmana (konvencionalni tretman, tretman sa izmenom polariteta, tretman sa dve anode i heksagonalni dvodimenzionalni elektrokinetički tretman) koji izuzimaju dodatak agenasa u tretirani sediment, za uklanjanje metala; 2. Ispitan je uticaj diskontinuiteta napajanja strujom (tokom noći), kao i uticaj oscilacija jačine električne energije pri primeni solarnih panela na efikasnost tretmana; 3. Ispitan je uticaj geochemije sedimenta, fizičko-hemijskih promena u sistemu i karakteristika prisutnog zagađenja (oblici pojavljivanja metala, koncentracije) na efikasnost elektrokinetičkog procesa. 4. Izvršena je procena rizika u sistemu sediment/voda pre, tokom i nakon tretmana; 5. Primenjen je matematički model na dobijene rezultate. Na osnovu određene efikasnosti i procene rizika tretmana elektrokinetičke remedijacije na realan problem Velikog Bačkog kanala zaključeno je, da je najbolja opcija dvoanodni tretman u kome se primenjuju solarne panele (e9). Dobijeni rezultati tretmana ukazuju da diskontinuiteti napajanja strujom (tokom noći), kao i uticaj oscilacija jačine električne energije pri primeni solarnih panela nemaju značajnog uticaja na efikasnost procesa. Što se tiče, geochemije sedimenta, pokazalo se da ona ima snažan uticaj i da upravo ona određuje fizičko-hemijske promene koje se događaju u sedimentu tokom sprovođenja tretmana elektrokinetičke remedijacije. Ključ uspeha ovih tretmana sedimenta jeste i zadržavanje metala u frakcijama (karbonatna i reducibilna) koje lakše migriraju. Primenom matematičkog modela zaključeno je da se mogu predvideti promene koncentracija metala bez sprovođenja eksperimenata, što je od krucijalnog značaja za buduća istraživanja.

IZ

Datum prihvatanja teme od strane NN Veća: 2016.

DP

Datum odbrane: 2017.

DO

Članovi komisije:

(Naučni stepen/ime/zvanje/fakultet)

KO

Predsednik: dr Božo Dalmacija, redovan profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, predsednik

Član: dr Dejan Krčmar, vanredni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, mentor

Član: dr Srđan Rončević, vanredni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, član

Član: dr Marina Šćiban, redovni profesor Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, član

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF NATURAL SCIENCES & MATHEMATICS
KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type: monographic publication

DT

Type of record: Textual material, printed

TR

Contents code: thesis

CC

Author: Nataša Varga, Msc

AU

Mentor: dr Dejan Krčmar, Associate Professor

MN

Title: "Effect of improved electrokinetic remediation treatments on the mobility and removal of metals in sediment"

TI

Language of text: Serbian

LT

Language of abstract: Serbian/English

LA

Country of publication: Republic of Serbia

CP

Locality of publication: AP Vojvodina

LP

Publication year: 2017.

PY

Publisher: Authors reprint

PU

Publ.place: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

PP

Physical description: (6/155/152/24/53/-/9)

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

PD

Scientific field: Chemistry

SF

Scientific discipline: Environment protection

SD

Subject/Key words: electrokinetic remediation, sediment, heavy metals, risk assessment

SKW

UC:

Holding data: Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection (library), 21000 Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3HD

Note:

N

Abstract: This work includes: 1. An investigation into efficiency of various electrokinetic treatments (a conventional treatment, and treatments with changing polarity, two anodes and two-dimensional hexagonal electrodes) without the addition of agents to the treated sediment, for the removal of metals; 2. An investigation of the influence of discontinuous (off during the night) and oscillating power supplies on the application of solar panels and their effect on the efficacy of the treatment; 3. A study on the influence of sediment geochemistry, physico-chemical changes in the system and the characteristics of the pollution present (metals speciation and concentration) on the efficiency of the electrokinetic process; 4. A risk assessment of the sediment/water system before, during and after the treatment; 5. Mathematical modelling of the results obtained. Based on the risk assessment and the efficiency of the electrokinetic treatments in the Veliki Backa canal sediment, it was concluded that the best remediation option was a two anode treatment using solar panels (e9). The investigation into the influence of treatments using discontinuous (off during the night) and oscillating power supplies showed they did not have a significant impact on the efficiency of the process. Sediment geochemistry was shown to have a strong influence, determining the physical and chemical changes that occur in the sediment during the implementation of the electrokinetic remediation. The key to success for these treatments is the retention of metals in the fractions (carbonate and reducible) which more easily migrate. It is concluded that the mathematical model can be applied to successfully predict the

changes in the concentration of metals without experimentation, which is of crucial importance for future studies.

A

Accepted by the Scientific Board on: 2016.

ASB

Defended: 2017.

DE

Thesis defend board:

(Degree/name/surname/title/faculty)

DB

President: Dr. Božo Dalmacija, Full Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member: Dr. Dejan Krčmar, Associate Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad,

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

Member: Dr. Marina Šćiban, Associate Professor, Faculty of Technology, Novi Sad