

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Milica M. Karanac

**PRIMENA ELEKTROFILTERSKOG PEPELA
MODIFIKOVANOG KALCIJUM-
HIDROKSIDOM I OKSIDIMA ŽELEZA ZA
UKLANJANJE JONA TEŠKIH METALA IZ
VODE**

doktorska disertacija

Beograd, 2018.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Milica M. Karanac

**THE UTILIZATION OF FLY ASH MODIFIED
BY CALCIUM HYDROXIDE AND FERRIC
OXIDE FOR THE REMOVAL OF HEAVY-
METAL IONS FROM WATER**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2018

Mentor: Dr Vladimir Pavićević, docent
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Član komisije: Dr Aleksandar Marinković, vanredni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Član komisije: Dr Maja Đolić, naučni saradnik
Univerziteta u Beogradu, Institut za nuklearne nauke Vinča

Član komisije: Dr Zlate Veličković, docent
Univerziteta odbrane u Beogradu, Vojna akademija

Član komisije: Dr Đorđe Veljović, docent
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Član komisije: Dr Vladana Rajaković-Ognjanović, vanredni profesor
Univerziteta u Beogradu, Građevinski fakultet

Datum odbrane: _____

ZAHVALNICA

Eksperimentalna istraživanja ove doktorske disertacije obavljena su na Katedri za hidrotehniku i vodno ekološko inženjerstvo na Građevinskom fakultetu (GF) Univerziteta u Beogradu, Laboratorija za kvalitet vode, Katedri za organsku hemiju i Katedri za organsku hemijsku tehnologiju na Tehnološko-metalurškom fakultetu (TMF) Univerziteta u Beogradu. Analitička merenja vršena su u akreditovanoj laboratoriji Anahem d.o.o. u Beogradu, karakterizacija materijala u Institutu za nuklearne nauke Vinča (INNV) Univerziteta u Beogradu i na TMF-u, a ispitivanja mehaničkih svojstava građevinskog materijala u Institutu za materijale.

Veliku zahvalnost dugujem cenjenom dr Jovanu Despotoviću, redovnom profesoru GF-a u penziji na idejama za primenu pepela. Posebno zahvaljujem dr Miodragu Mitriću, naučnom savetniku INNV-a, dr Slavici Lazarević, naučnom saradniku TMF-a i dr Veljku Đokiću, naučnom saradniku TMF-a na izvršenim strukturnim i površinskim analizama, dr Ljiljani Janković Mandić, naučnom saradniku INNV-a na γ spektrometrijskim merenjima. Dr Valentinu Ivanovskom, naučnom saradniku INNV-a, dr Ani Kapidžić naučnom saradniku INNV-a, i dr Ani Umićević, višem naučnom saradniku INNV-a, na izvršenim MS analizama i temeljnosti u interpretaciji dobijenih rezultata.

Naročitu zahvalnost dugujem mentoru dr Vladimiru Pavićeviću, docentu TMF-a, za savete, zalaganje i podršku tokom celokupnih akademskih i doktorskih studija, kao i za prave smernice u vođenju i izradi ove doktorske disertacije. Za ideje mog naučnoistraživačkog rada posebno zahvaljujem dr Aleksandru Marinkoviću, vanrednom profesoru TMF-a, osobito za veliku posvećenost i pomoć, za pruženo znanje, savete i podršku prilikom celokupne pripreme i realizacije istraživanja u vezi sa izradom ove disertacije. Najveću zahvalnost dugujem mom velikom prijatelju, saborcu, dr Maji Đolić, naučnom saradniku INNV-a, za posebnu posvećenost i pomoć u svim segmentima izrade ove disertacije, za bezrezervnu podršku, strpljenje, stalni podsticaj, veru, ohrabrivanje, a pre svega joj zahvaljujem što je za mene uvek bila tu tokom svih studentskih dana. Zahvaljujem i dr Zlateu Veličkoviću, docentu Vojne akademije, na

svesrdnoj pomoći prilikom obrade i tumačenja rezultata, na vrlo korisnim stručnim i praktičnim sugestijama. Posebno zahvaljujem dr Đorđu Veljoviću, docentu TMF-a, na prijateljskim savetima i nesebičnoj pomoći, na podstreku kada je bilo teško, kao i na merenjima i analizi SEM-a. Veliku zahvalnost dugujem srdačnu podršku, konstruktivne savete i saradnju dugujem uvaženoj dr Vladani Rajaković Ognjanović, vanrednom profesoru GF-a, koja je i zaslužna za početak realizacije ideje.

Sa velikim uvažavanjem zahvaljujem na sveukupnom zalaganju, saradnji i podršci profesorima TMF-a dr Željku Kamberoviću i dr Mići Jovanoviću, rukovodiocima projekata 34033 i 34009. Veliku zahvalnost dugujem dragim kolegama i koleginicama TMF-a, posebno onima iz kancelarije 531a – Ani, Dimitriju, Marini, Stefanu i Julijani – za prijateljsku i profesionalnu pomoć, podstrek i razumevanje. Zahvaljujem i svim saradnicima i kolegama koji su na bilo koji način doprineli ovom radu.

Na kraju, veliko hvala mojim prijateljima na strpljenju, ohrabrivanjima i razumevanju. A najveću zahvalnost za bezrezervnu ljubav, podršku i veru dugujem mojim roditeljima, Miroslavu i Slavici i bratu Marku.

Vaša Milica

PRIMENA ELEKTROFILTERSKOG PEPELA MODIFIKOVANOG KALCIJUM-
HIDROKSIDOM I OKSIDIMA ŽELEZA ZA UKLANJANJE JONA TEŠKIH
METALA IZ VODE

REZIME

Cilj ove disertacije bio je ispitivanje mogućnosti primene modifikovanih oblika elektrofilterskog pepela sa kalcijum-hidroksidom (Ca(OH)_2) i oksidima železa za efikasno uklanjanje jona metala iz otpadne vode. U okviru rada sintetizovani su novi adsorpcioni materijali i ispitana je ponovna upotreba iskorišćenog adsorbenta za proizvodnju građevinskog materijala (GM) čime se ostvaruje nova upotrebna vrednost i zaokružuje životni ciklus pepela. Prvi postupak modifikacije pepela (eng. *Fly Ash*, FA) bio je suvo mešanje sa Ca(OH)_2 , a drugi siteza u koloni sa železo(II, III)-oksidom (Fe_3O_4) u obliku magnetita (M) i železo(III)-hidroksidom ($\alpha\text{-FeOOH}$) u obliku getita (G). Dobijeni adsorbenti ispitivani su i označeni kao: FA/ Ca(OH)_2 -MFA, FA/M-FAM i FA/G-FAG. Karakterizacija sirovih uzoraka pepela i dobijenih adsorbenata izvršena je primenom sledećih tehnika: granulometrijska i elementarna analiza, gama spektrometrija (eng. γ -*Spectrometry*), tačka nultog naelektrisanja (eng. *The Point of Zero Charge*, pH_{pzc}), rendgenska difrakciona analiza (eng. *X-Ray Diffraction*, XRD), metoda adsorpciono/desorpcione izoterme adsorpcije gasa (eng. *Brunauer-Emmett-Teller*, BET), skenirajuća elektronska mikroskopija (eng. *Scanning Electron Microscopy*, SEM), infracrvena spektrometrija sa Furijeovom transformacijom (eng. *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR) i Mosbauerova spektroskopija (eng. *Mössbauer Spectroscopy*, MS). Ispitana je efikasnost uklanjanja Zn^{2+} , Pb^{2+} i As(V) primenom MFA i As(V) primenom FAM i FAG adsorbenata. Efikasnost adsorpcije ispitivana je varijacijom mase adsorbenta, temperature, vremena trajanja procesa i pH vrednosti rastvora. Adsorpcija je ispitivana u laboratorijskim uslovima u šaržnom sistemu. Za pripremu adsorbenta za izradu GM adsorpcioni eksperimenti izvedeni su na poluindustrijskom postrojenju. Primenom metode odziva površina određeni su optimalni parametri primenjeni za sintezu adsorbenata i izvođenje adsorpcionih procesa. Maksimalni adsorpcioni kapacitet MFA za uklanjanje jona Zn^{2+} , Pb^{2+} i As(V), izračunati primenom Lengmirovog (eng. *Langmuir*) modela, iznosili su 33,13, 26,06 i 29,71 mg g^{-1} , redom. Kinetički i termodinamički parametri ukazali su da je u pitanju

spontan i endoterman proces adsorpcije. Maksimalni adsorpcioni kapacitet FAM adsorbenta za uklanjanje As(V), izračunat primenom Lengmirovog modela, iznosio je $19,14 \text{ mg g}^{-1}$, a za FAG $32,35 \text{ mg g}^{-1}$. Termodinamički parametri adsorpcije za FAM/As(V) i FAG/As(V) ukazali su da su procesi adsorpcije spontani i endotermni. Kinetika adsorpcije opisana je kinetičkim modelom pseudo-drugog reda (PSO), a rezultati dobijeni primenom Veber-Morrisovog modela (eng. *Weber-Morris*) ukazali su da unutarčestična difuzija određuje ukupnu brzinu adsorpcije. Zbog niske desorpcije iskorišćenih adsorbenata (MFA/As(V) i FAM/As(V)), ispitana je mogućnost ponovne upotrebe ovih materijala. Iskorišćeni adsorbent FAM/As(V) upotrebljen je za sintezu novog adsorbenta, a potom za proces adsorpcije As(V), primenom metode višestepene adsorpcije/(re)impregnacije magnetitom. Razvoj i primena ovakvih materijala imaju brojne prednosti: i) optimizaciju metode modifikacije FA sa M ili G (dobijanje FAM i FAG), ii) primenu FAM i FAG u adsorpcionim procesima, iii) unapređenje i ponovo korišćenje FA, kao i FAM/As(V) primenom višestepene adsorpcije i (re)impregnacije iskorišćenog adsorbenta, iv) smanjenje stvaranja otpada, v) smanjenje koncentracije arsena u vodenim rastvorima. Primenom uzastopnih adsorpcija na FAM i usled impregnacije M ostvaren je kapacitet iskorišćenog adsorbenta od $65,78 \text{ mg g}^{-1}$. Valorizacija MFA/As(V) i FAM/As(V) ostvarena je zamenom zgure za izradu maltera. Dobijeni materijali izloženi su standardnim testovima izluživanja (TCLP i EN 12457) i rezultati su ukazali na bezbednu i pouzdanu upotrebu za proizvodnju GM. Ispitivanja mehaničkih svojstava GM uz dodatak MFA/As(V) pokazala su zanemarljive promene čvrstoće na zatezanje pri savijanju i pritisku u odnosu na malter. Rezultati ove disertacije ukazuju na mogućnosti dvostruke valorizacije FA u praktičnoj primeni u oblasti inženjerstva zaštite životne sredine i u građevinskoj industriji.

Ključne reči: elektrofilterski pepeo, hemijska aktivacija, magnetit, getit, teški metali, arsen, adsorpcija, (re)valorizacija otpada, građevinski materijal.

Naučna oblast: Tehničko-tehnološke nauke

Uža naučna oblast: Inženjerstvo zaštite životne sredine

UDK:

THE UTILIZATION OF FLY ASH MODIFIED BY CALCIUM HYDROXIDE AND FERRIC OXIDE FOR THE REMOVAL OF HEAVY-METAL IONS FROM WATER

ABSTRACT

The aim of this dissertation is to investigate the utilization of fly ash modified by calcium hydroxide and iron oxides in the efficient removal of metal ions from wastewater. Within this paper, both the effects of new materials on adsorption properties as well as the reuse of the exhausted adsorbent incorporated into construction material (CM) are explored. This, thereby, not only delivers a new usable value of the waste material, but also provides a defined end for the fly ash lifecycle. The first modification process of the fly ash (FA) was to dry mix it with calcium hydroxide. The second was done in a column reactor in order to modify the FA with iron (II, III)oxide (Fe_3O_4) in the form of a magnetite (M) and iron(III)hydroxide ($\alpha\text{-FeOOH}$) in the form of a goethite (G). The obtained adsorbents were thoroughly investigated and labeled as: FA/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -MFA, FA/M-FAM, and FA/G-FAG, respectively. The characterization of raw FA and the obtained adsorbents was carried out using the following techniques: granulometric and elemental analysis, gamma spectrometry, point of zero charge (pH_{pzc}), X-ray diffraction (XRD), gas adsorption/desorption isotherms (BET), scanning electron microscopy (SEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and Mössbauer spectroscopy (MS). Investigations were carried out for the effective removal of Zn^{2+} , Pb^{2+} and As (V) using MFA and As(V) removal through the FAM and FAG adsorbents. The adsorption efficiency was tested influencing the adsorbent dose, temperature, time, and pH. The adsorption experiments were carried out under laboratory conditions in a batch system. Further adsorption experiments at a semi-industrial plant were conducted to generate a satisfactory quantity of the adsorbent to be used in the production of CM. The optimal conditions and key parameters for the adsorbents' synthesis and the performance of the adsorption processes were assessed using the response surface method (RSM). The maximum adsorption capacities of the MFA for Zn^{2+} , Pb^{2+} , and As(V) ions, calculated according to the Langmuir model, were 33.13, 26.06, and 29.71 mg g^{-1} , respectively. The thermodynamic parameters indicated a spontaneous and endothermic adsorption process. The maximum adsorption capacities as calculated according to the Langmuir model for the As(V) removal of the FAM and

FAG adsorbents were 19.14 mg g^{-1} and 32.35 mg g^{-1} , respectively. The thermodynamic parameters for the FAM/As(V) and the FAG/As(V) also show that the adsorption processes are spontaneous and endothermic. The fitting of the kinetic data following the pseudo-second order kinetic model (PSO) and Weber-Morris model indicate that the intraparticle diffusion was a rate limiting step. Alternatives to the low desorption of the exhausted adsorbents (the MFA/As(V) and FAM/As(V) were found and their reuse was tested. A utilization of the FAM/As(V) adsorbent was found for the synthesis of the new adsorbent and then for the As(V) adsorption process by using the consecutive adsorption/(re)impregnation magnetite. The results of the development and application of this methodology bear the following advantages: i) an optimization of the FA modification method using M or G (obtaining FAM and FAG); ii) application of the FAM and FAG in the adsorption process; iii) improvement and reuse of the FA as well as the FAM/As(V) by applying consecutive adsorption and (re)impregnation of the exhausted adsorbent; iv) reducing waste generation, and v) reducing the concentration of arsenic in aqueous solutions. The successive five-cycle adsorption process was used on the FAM. By impregnating the exhausted adsorbent with M, a total capacity of the exhausted layer adsorbent of 65.78 mg g^{-1} was achieved. The (re)use of the exhausted adsorbents of the MFA/As(V) and the FAM/As(V) was extended through their incorporation into the production of CM which was then tested according to the toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) and EN 12457 Standard. The obtained results related to the mechanical properties of the CM with the addition of the MFA/As(V) and leaching properties prove that these same materials are ecofriendly and safe to be used in the construction. The results of this study indicate the potential of utilizing a double valorization of fly ash in its practical application within environmental engineering and construction.

Scientific field: Applied Science

Scientific discipline: Environmental Engineering

Key words: fly ash, chemical activation, magnetite, goethite, heavy metals, arsenic, adsorption, (re)valorization of waste, construction material.

SPISAK SLIKA

Slika 1. Fotografija termoelektrane	4
Slika 2. Spektar mogućnosti upotrebe pepela.....	9
Slika 3. Fotografija brane čija konstrukcija se bazira na pepelu	9
Slika 4. Životni ciklus upotrebe pepela	10
Slika 5. Fotografije uzoraka pepela i adsorpcioni eksperimenti za preliminarana ispitivanja	52
Slika 6. Prikaz uklanjanja As(V) na MFA - poluindustrijsko ispitivanje.....	56
Slika 7. Prikaz ispitivanja mehaničkih svojstava građevinskog materijala CM-MFA/As(V)	57
Slika 8. Aparatura za sintezu FAM i FAG adsorbenata	59
Slika 9. Fotografije sintetisanih adsorbenata a) FAM i b) FAG.....	60
Slika 10. Desorpcioni kapaciteti za jone metala Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} i Cd^{2+}	70
Slika 11. Dijagram zavisnosti q_e od T i sadržaja $\text{Ca}(\text{OH})_2$ za optimizaciju MFA.....	72
Slika 12. Dijagram zavisnosti q_e od t i m MFA za jone a) Pb^{2+} , b) Zn^{2+} i c) As(V)	75
Slika 13. Dijagram zavisnosti promene pH vrednosti i vremena za a) MFA i b)MFA/As(V) (sa dodatkom 5 % i 7 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$, redom).....	76
Slika 14. Adsorpciona/desorpciona izoterma, zapremina i raspodela mezopora za FA182	
Slika 15. Adsorpciona/desorpciona izoterma, zapremina i raspodela mezopora za MFA	82
Slika 16. XRD spektri FA1 i MFA adsorbenata.....	84
Slika 17. SEM mikrografije adsorbenata FA1 a) i b) i MFA c) i d).....	86
Slika 18. Hrapavost a) FA i b) MFA adsorbenata	87
Slika 19. Kvantifikacija hrapavosti adsorbenata FA i MFA	87
Slika 20. SEM mikrografije MFA posle adsorpcije Zn^{2+} a) i d), Pb^{2+} b) i e), As(V) c) i f)	88
Slika 21. FTIR spektri FA1 pre i nakon adsorpcije As(V), Pb^{2+} i Zn^{2+}	89
Slika 22. FTIR spektri MFA pre i nakon adsorpcije As(V), Pb^{2+} i Zn^{2+}	90
Slika 23. Rezultati t -testa za uklanjanje Pb^{2+} jona na FA1 i MFA	94
Slika 24. Rezultati t -testa za uklanjanje Zn^{2+} jona na FA1 i MFA.....	94
Slika 25. Rezultati t -testa za uklanjanje As(V) jona na FA1 i MFA.....	95

Slika 26. Model pseudo-prvog reda za adsorpciju Zn^{2+} , Pb^{2+} i $As(V)$ na MFA.....	96
Slika 27. Model pseudo-drugog reda za adsorpciju Zn^{2+} , Pb^{2+} i $As(V)$ na MFA.....	97
Slika 28. Model drugog reda za adsorpciju Zn^{2+} , Pb^{2+} i $As(V)$ na MFA	97
Slika 29. Uticaj pH vrednosti na uklanjanje Zn^{2+} , Pb^{2+} i $As(V)$ na FA1.....	101
Slika 30. Uticaj pH vrednosti na uklanjanje Zn^{2+} , Pb^{2+} i $As(V)$ na MFA.....	104
Slika 31. Dijagram zavisnosti q_e od pH i C_{FeSO_4} za optimizaciju $FA[M_1/As(V)_1]$	112
Slika 32. XRD spektri FA i FAM adsorbenata.....	114
Slika 33. XRD spektri FA i FAG adsorbenata	114
Slika 34. SEM mikrografije FA, FAM i FAG adsorbenata pre a), b) i c) i nakon adsorpcije FA/ $As(V)$, FAM/ $As(V)$ i FAG/ $As(V)$ d), e) i f)	116
Slika 35. FTIR spektri FA i FAM pre i nakon adsorpcije FA/ $As(V)$ i FAM/ $As(V)$	118
Slika 36. FTIR spektri FA i FAG pre i nakon adsorpcije FA/ $As(V)$ i FAG/ $As(V)$	118
Slika 37. Dekonvolucija FTIR spektra FA i FAM pre i nakon adsorpcije $As(V)$ u oblastima između a) 400 i 650 cm^{-1} i b) 820 i 1100 cm^{-1}	120
Slika 38. Spektri merenja Mosbauerovog efekta za FAM adsorbent.....	123
Slika 39. Spektri merenja Mosbauerovog efekta za FAG adsorbent.....	127
Slika 40. Uticaj pH vrednosti na uklanjanje $As(V)$ na FAM	128
Slika 41. Rezultati t -testa za uklanjanje $As(V)$ jona na FAM	136
Slika 42. Model pseudo-prvog reda za adsorpciju $As(V)$ na FAM.....	139
Slika 43. Model pseudo-drugog reda za adsorpciju $As(V)$ na FAM.....	140
Slika 44. Model drugog reda za adsorpciju $As(V)$ na FAM.....	140
Slika 45. Model unutarčestične difuzije W-M za adsorpciju $As(V)$ na FAM.....	141
Slika 46. Dijagram zavisnosti q_e od C_{FeSO_4} i pH vrednosti za optimizaciju $FA[M_5/As(V)_5]$	145

SPIŠAK TABELA

Tabela 1. Jedinjenja oksida, oksihidorksida i hidroksida železa	12
Tabela 2. Jednačine modela izoterma	23
Tabela 3. Frojndlihov eksponent, separacioni faktor i kriva	25
Tabela 4. Kinetički modeli adsorpcije	27
Tabela 5. Difuzioni modeli adsorpcije	30
Tabela 6. Eksperimentalni plan optimizacije za dve promenljive (koncentracija FeSO ₄ i pH vrednost) pri određivanju adsorpcionog kapaciteta FAM	61
Tabela 7. Eksperimentalni plan optimizacije za dve promenljive (koncentracija FeSO ₄ i pH vrednost) procesa sinteze adsorbenta FA[M ₅ /As(V) ₅] optimalnih svojstava nakon četvrtog ciklusa adsorpcije As(V) na FA[M ₄ /As(V) ₄] i (re)impregnacije.....	63
Tabela 8. Preliminarni rezultati adsorpcionih kapaciteta za jone Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ i Cd ²⁺	68
Tabela 9. Preliminarni rezultati desorpcije za jone Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ i Cd ²⁺	69
Tabela 10. Optimizacija dobijanja adsorbenta MFA u odnosu na q _e	71
Tabela 11. Analiza varijanse (ANOVA) za površinski kvadratni model odgovora na uklanjanje jona Pb ²⁺ , Zn ²⁺ i As(V) iz vode pomoću MFA	73
Tabela 12. Elementarni sastav FA1 i MFA, mg kg ⁻¹	77
Tabela 13. Rezultati testa izluživanja FA1 i MFA, mg L ⁻¹	78
Tabela 14. Specifična radioaktivnost prirodnih radionuklida u pepelu ⁴⁰ K, ²³² Th, ²²⁶ Ra, ¹³⁷ Cs u Bq kg ⁻¹	79
Tabela 15. Sadržaj policikličnih aromatičnih jedinjenja u FA1 i FA	80
Tabela 16. Sadržaj polihlorovanih bifenila u FA1 i FA	81
Tabela 17. Fizička svojstva i pH _{pzc} adsorbenata FA1 i MFA	81
Tabela 18. Strukturna analiza FA1 i MFA adsorbenata	84
Tabela 19. Parametri adsorpcionih izoterma za uklanjanje jona Zn ²⁺ , Pb ²⁺ i As(V) na MFA	91
Tabela 20. Odstupanje grešaka adsorpcionih izoterma za jone Pb ²⁺ , Zn ²⁺ i As(V) na MFA	93
Tabela 21. Kinetički parametri uklanjanja Zn ²⁺ , Pb ²⁺ i As(V) jona na MFA	96
Tabela 22. Parametri modela W-M, D-W i HSDM uklanjanja Zn ²⁺ , Pb ²⁺ i As(V) na MFA	98

Tabela 23. Parametri W-M, D-W i HSDM modela unutarčestične difuzije za adsorpciju Zn^{2+} , Pb^{2+} i $As(V)$ jona na MFA.....	99
Tabela 24. Termodinamički parametri za uklanjanje jona Zn^{2+} , Pb^{2+} i $As(V)$ na MFA100	
Tabela 25. Rezultati ciklusa adsorpcija/desorpcija za jone Zn^{2+} , Pb^{2+} i $As(V)$ na MFA	105
Tabela 26. Čvrstoća na zatezanje pri savijanju i pritisku građevinskih materijala CM-MFA i CM-MFA/ $As(V)$	108
Tabela 27. Parametri izluživanja za MFA/ $As(V)$ i CM-MFA/ $As(V)$, $mg L^{-1}$	108
Tabela 28. Usporedni prikaz adsorpcionih kapaciteta za adsorbente na bazi pepela.....	109
Tabela 29. Fizička svojstva i pH_{pzc} adsorbenata FA, FAM i FAG	113
Tabela 30. Strukturna analiza FA, FAM i FAG adsorbenata	115
Tabela 31. Dobijeni Mosbauerovi parametri hiperfinskih interakcija na 294 K za FAM	122
Tabela 32. Dobijeni Mosbauerovi parametri hiperfinskih interakcija na 294 K za FAG	126
Tabela 33. Parametri adsorpcionih izotermi uklanjanja jona $As(V)$ na FAM.....	131
Tabela 34. Parametri adsorpcionih izotermi uklanjanja jona $As(V)$ na FAG	132
Tabela 35. Usporedni prikaz adsorpcionih kapaciteta za $As(V)$	133
Tabela 36. Odstupanja grešaka za Frojndlihovu izotermu za jone $As(V)$ na FAM	135
Tabela 37. T -test za masu adsorbenta FAM u odnosu na adsorpcioni kapacitet.....	137
Tabela 38. Kinetički parametri uklanjanja $As(V)$ na FAM i FAG	137
Tabela 39. Parametri PSO modela za uklanjanje $As(V)$ na FAM i FAG	138
Tabela 40. Parametri modela W-M, D-W i HSDM uklanjanja $As(V)$ na FAM i FAG	138
Tabela 41. Termodinamički parametri za uklanjanje $As(V)$ na FAM i FAG.....	142
Tabela 42. Parametri izluživanja za FA i $FA[M_1/As(V)_1]$, $mg L^{-1}$	143
Tabela 43. Parametri izluživanja za $FA[M_5/As(V)_5]$, $mg L^{-1}$	147

Sadržaj

SPISAK SLIKA	v
SPISAK TABELA	vii
1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO.....	4
2.1. Elektrofilterski pepeo - nastajanje i upravljanje	4
2.2. Fizičko-hemijska svojstva i sastav pepela.....	7
2.3. Primena pepela i šljake	8
2.3.1. Tretman i modifikacija pepela	11
2.3.2. Modifikacija sa kalcijum hidroksidom i oksidima železa.....	11
2.4. Tretman otpadnih voda	13
2.5. Poreklo i toksičnost teških metala.....	14
2.6. Sorpcija	19
2.6.1. Adsorpcione izoterme	21
2.6.2. Kinetika adsorpcije.....	27
2.6.3. Termodinamika adsorpcije.....	32
2.6.4. Desorpcija – izluživanje teških metala.....	33
2.7. Uklanjanje teških metala i arsena adsorpcijom.....	34
2.7.1. Uklanjanje bakra	34
2.7.2. Uklanjanje cinka.....	36
2.7.3. Uklanjanje kadmijuma	37
2.7.4. Uklanjanje olova	38
2.7.5. Uklanjanje arsena	39
2.8. Metode karakterizacije.....	40
2.8.1. Teksturalna svojstva materijala – metoda adsorpcije gasa.....	40
2.8.2. Tačka nultog naelektrisanja – pH_{pzc}	41
2.8.3. Rendgenska difrakcija X-zraka na prahu – XRD	41

2.8.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija – SEM.....	42
2.8.5. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom – FTIR.....	42
2.8.6. Mosbauerova spektroskopija – MS.....	43
2.9. Modelovanje adsorpcije	44
2.9.1. Metoda odziva površina	44
2.9.2. Statistička analiza – funkcija greške	45
3. EKSPERIMENTALNI DEO	50
3.1. Materijali i reagensi	50
3.2. Preliminarna ispitivanja	51
3.3. Modifikacija pepela dodatkom $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – optimizacija dobijanja MFA adsorbenta	53
3.4. Statistička analiza – funkcija greške.....	53
3.5. Uticaj pH vrednosti	54
3.6. Adsorpcioni eksperimenti uklanjanja Pb^{2+} , Zn^{2+} i $\text{As}(\text{V})$ na MFA.....	54
3.7. Ponovna upotreba – regeneracija adsorbenta MFA i desorpcija	55
3.7.1. Poluindustrijska primena MFA adsorbenta.....	55
3.7.2. Građevinski materijal i mehanička svojstva	56
3.8. Test izluživanja MFA/ $\text{As}(\text{V})$ i CM-MFA/ $\text{As}(\text{V})$	57
3.9. Modifikacija pepela sa oksidima železa – sinteza FAM i FAG adsorbenata	58
3.10. Optimizacija sinteze FAM i FAG	60
3.11. Adsorpcioni eksperimenti uklanjanja $\text{As}(\text{V})$ na FAM i FAG.....	61
3.12. Ponovna upotreba – regeneracija adsorbenta FAM adsorbenta	62
3.13. Test izluživanja FAM/ $\text{As}(\text{V})$ iskorišćenog adsorbenta.....	64
3.14. Karakterizacija FA1, MFA, FA, FAM i FAG adsorbenata	64
3.14.1. Granulometrijski sastav.....	64
3.14.2. Elementarna analiza	65

3.14.3. Radioaktivnost.....	65
3.14.4. Sadržaj organskih jedinjenja	65
3.14.5. Teksturalna svojstva.....	65
3.14.6. Tačka nultog naelektrisanja – pH_{pzc}	66
3.14.7. Rendgenska difrakciona analiza – XRD	66
3.14.8. Skenirajuća elektronska mikroskopija – SEM.....	67
3.14.9. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom – FTIR.....	67
3.14.10. Mosbauerova spektroskopija – MS.....	67
4. REZULTATI I DISKUSIJA.....	68
4.1. Preliminarna ispitivanja	68
4.2. Optimizacija dobijanja MFA i procesa adsorpcije.....	71
4.3. Uticaj pH vrednosti	75
4.4. Karakterizacija FA1 i MFA adsorbenata	77
4.4.1. Granulometrijski sastav	77
4.4.2. Elementarna analiza	77
4.4.3. Izluživanje FA1 i MFA adsorbenata	78
4.4.4. Radioaktivnost.....	79
4.4.5. Sadržaj organskih jedinjenja	80
4.4.6. Teksturalna svojstva – BET i pH_{pzc} adsorbenata FA1 i MFA.....	81
4.4.7. Rendgenska difrakciona analiza – XRD za FA1 i MFA.....	83
4.4.8. Skenirajuća elektronska mikroskopija – SEM za FA1 i MFA.....	85
4.4.9. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom – FTIR za FA1 i MFA	88
4.5. Adsorpcione izoterme za uklanjanje jona Zn^{2+} , Pb^{2+} i As(V) na MFA	91
4.6. Statistička analiza – funkcija greške.....	92
4.7. Kinetika adsorpcije za jone Zn^{2+} , Pb^{2+} i As(V) na MFA.....	95

4.8. Termodinamika adsorpcije za jone Zn^{2+} , Pb^{2+} i $As(V)$ na MFA	100
4.9. Uticaj pH vrednosti na adsorpciju Zn^{2+} , Pb^{2+} i $As(V)$ na MFA.....	101
4.11. Ponovna upotreba – regeneracija adsorbenta MFA i desorpcija	105
4.12. Poluindustrijska primena iskorišćenog adsorbenta FA1/ $As(V)$ i MFA/ $As(V)$	107
4.13. Mehanička svojstva građevinskog materijala CM-MFA i CM-MFA/ $As(V)$..	107
4.14. Izluživanje za MFA/ $As(V)$ i CM-MFA/ $As(V)$	108
4.15. Uporedni prikaz adsorpcionih kapaciteta.....	109
4.16. Optimizacija sinteze FAM	110
4.17. Karakterizacija FAM i FAG adsorbenata	113
4.17.1. Teksturalna svojstva – BET i pH_{pzc} adsorbenata FAM i FAG.....	113
4.17.2. Rendgenska difrakciona analiza – XRD za FAM i FAG adsorbente	113
4.17.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija – SEM za FAM i FAG adsorbente	115
4.17.4. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom – FTIR za FAM i FAG adsorbente	117
4.17.5. Mosbauerov efekat FAM i FAG adsorbenata	121
4.18. Uticaj pH vrednosti na adsorpciju $As(V)$ na FAM i FAG	127
4.19. Adsorpcione izoterme uklanjanja $As(V)$ na FAM i FAG.....	131
4.20. Statistička analiza – funkcija greške.....	134
4.21. Kinetika adsorpcije za $As(V)$ na FAM i FAG	137
4.22. Termodinamika adsorpcije za jone $As(V)$ na FAM i FAG.....	142
4.23. Izluživanje za FA i FAM	143
4.24. Ponovna upotreba – regeneracija adsorbenta FAM.....	144
4.25. Poluindustrijska primena iskorišćenog adsorbenta.....	146
5. ZAKLJUČAK	148
6. LITERATURA	152
Biografija.....	170

Izjava o autorstvu	174
Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada	175
Izjava o korišćenju	176

1. UVOD

Demografski i ekonomski rast uslovljavaju porast za energetske potrebe, što istovremeno utiče na prekomerno stvaranje otpada i zagađivanje voda. Fosilna goriva, ugljik i nafta, i danas predstavljaju glavni izvor energije širom sveta. Otpadni materijali koji nastaju kao nusproizvodi sagorevanja ugljika, pored otpadnih gasova, su: elektrofilterski pepeo, kotlovski pepeo i šljaka. Najčešći način upravljanja pepelom i šljakom jeste deponovanje. Deponovanje trenutno u svetu predstavlja značajan problem zbog dokazano štetnih uticaja na životnu sredinu i zdravlje ljudi. U cilju smanjenja uticaja na životnu sredinu i troškova odlaganja, mnoga istraživanja usmerena su ka ispitivanju mogućnosti ponovne upotrebe i reciklaže pepela. Jedan od načina ponovne upotrebe elektrofilterskog pepela jeste da se u procesu adsorpcije koristi kao adsorbent za uklanjanje različitih zagađujućih materija iz vode. Hemijski sastav pepela (aluminijum-oksidi, silicijum-oksidi, železo-oksidi, kalcijum-oksidi, magnezijum-oksidi, nesagoreli ugljenik), i fizička svojstva (poroznost, raspodela i veličina čestica i aktivna površina) predstavljaju preduslov za dobra adsorpciona svojstva materijala. U cilju poboljšanja adsorpcionih svojstava pepela mogu se primeniti različiti načini tretmana, modifikacije i reciklaže.

Usled povećanja broja stanovnika, razvoja industrije, rudarstva, poljoprivrede i drugih antropogenih aktivnosti nastaju sve veće količine otpadnih voda. Ispuštanjem otpadnih voda bez prethodnog tretmana pogoršava se kvalitet vodnih resursa. Zagađujuće materije iz otpadne vode kao što su teški metali imaju negativan uticaj na životnu sredinu i zdravlje ljudi. Uklanjanje teških metala privlači veliku pažnju naučnika. Najčešće prisutni teški metali i metaloidi u otpadnim vodama su živa, kadmijum, olovo, hrom, cink, bakar, nikal, kobalt, arsen, antimoni, itd. Veliki broj literaturnih radova bavi se istraživanjima o primeni otpadnih materijala i postupaka za uklanjanje teških metala. Proces adsorpcije ističe se zbog jednostavnosti, efikasnosti i ekonomičnosti. Modelovanje procesa adsorpcije i predviđanje potencijalnog zagađenja značajno je sa aspekta zaštite životne sredine.

Predmet istraživanja doktorske disertacije je razvoj novih materijala na bazi elektrofilterskog pepela modifikovanog sa kalcijum-hidroksidom (Ca(OH)_2) i oksidima železa ($\alpha\text{-FeOOH}$ i Fe_3O_4) radi poboljšanja adsorpcionih svojstava materijala za uklanjanje jona: Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} i As(V) iz vode.

Karakterizacija sirovih i modifikovanih materijala izvršena je primenom sledećih instrumentalnih tehnika: granulometrijska i elementarna analiza, gama spektrometrija (eng. *γ -Spectrometry*), tačka nultog naelektrisanja (eng. *The Point of Zero Charge*, pH_{pzc}), rendgenska difrakciona analiza (eng. *X-Ray Diffraction*, XRD), metoda adsorpciono/desorpcione izoterme adsorpcije gasa (eng. *Brunauer-Emmett-Teller*, BET), skenirajuća elektronska mikroskopija (eng. *Scanning Electron Microscopy*, SEM), infracrvena spektrometrija sa Furijeovom transformacijom (eng. *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR) i Mosbauerova spektroskopija (eng. *Mössbauer Spectroscopy*, MS).

Koncentracija jona teških metala određena je primenom optičke emisione spektrometrije sa induktivno spregnutom plazmom (eng. *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, ICP-OES) i masene spektrometrije sa induktivno spregnutom plazmom (eng. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, ICP-MS). Sadržaj organskih jedinjenja (polihlorovanih bifenila i poliaromatičnih ugljovodnika) određen je primenom gasne hromatografije sa masenom spektrometrijom (eng. *Gas Chromatography Mass Spectrometry*, GC-MS). Urađena je granulometrijska i elementarna analiza sirovih i modifikovanih materijala. Mogućnost primene iskorišćenog adsorbenta kao dodatak građevinskom materijalu ispitana je standardnim testom izluživanja (eng. *Toxicity Characteristic Leaching Procedure*, TCLP) i EN 12457 metodom, a određena su i mehanička svojstva dobijenog građevinskog materijala.

Za potpuniju analizu mehanizma adsorpcije teorijski je modelovan proces korišćenjem programskog paketa Mintek (eng. *Visual Minteq*). Primenom ovog programa analizira se uticaj pH vrednosti, prisutnih jona i poređenje sa eksperimentalnim rezultatima adsorpcije. Upotrebom softvera Dizajn ekspert (eng. *Design-Expert*, Software Version 9, Stat-Ease, Inc. 2021 E. Hennepin Ave. Suite 480 Minneapolis, USA) optimizovana je sinteza adsorbenata, a predviđanje rezultata

adsorpcije primenom statističke metode odziva površina (eng. *Response Surface Methodology*, RSM). Pri modelovanju adsorpcije korišćene su metode linearne i nelinearne regresije. Statistička metoda analiza varijanse (ANOVA) iz ovog programskog paketa korišćena je za proveru eksperimentalnih rezultata.

Ispitan je proces desorpcije, regeneracije adsorbenata i ponovna upotreba adsorpcionog materijala, za adsorpciju i za proizvodnju građevinskog materijala.

U okviru ove doktorske disertacije istovremeno se rešavaju odlaganje otpadnih materijala (elektrofilterskog pepela) koji dobija upotrebnu vrednost, prečišćavanje otpadnih voda i ušteda prirodnih resursa za proizvodnju građevinskih materijala. Istraživanjima u okviru ove disertacije uvažavaju se i primenjuju principi održivog razvoja i cirkularne ekonomije.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Elektrofilterski pepeo - nastajanje i upravljanje

Termoelektrane predstavljaju jedan od najvećih zagađivača životne sredine (Slika 1). Fosilna goriva predstavljaju glavni izvor energije širom sveta, naročito ugalj. Prema podacima Svetske asocijacije uglja oko 7,6 milijardi t uglja širom sveta koristi se godišnje za energetske potrebe. Procenjeno je da ima preko 861 milijardi t rezervi uglja u svetu, što omogućava eksploataciju uglja u narednih 112 godina. Korišćenjem uglja nastaju ogromne količine pepela. Utvrđeno je da 4,3–11 t pepela nastane prilikom proizvodnje 1 MW električne energije. U svetu godišnje nastane oko 800 miliona t pepela. Zbog velike količine nastalog pepela u svetu, leteći pepeo je sekundarna sirovina odnosno značajan resurs (Y. Wei et al., 2015). Iako se smatra vrednom sekundarnom sirovinom, u svetu se koristi manje od 30 % ukupne nastale mase pepela (Jayaranjan et al., 2014).



Slika 1. Fotografija termoelektrane

Pored različitih vrsta tretmana otpada, deponovanje je i dalje najčešće primenjen način upravljanja otpadom. Prema hijerarhiji upravljanja otpadom, sve veća pažnja

usmerava se ka smanjenju, ponovom iskorišćenju i na kraju bezbednom deponovanju otpadnih materijala (Karanac et al., 2015).

Najčešći način za upravljanje pepelom i šljakom jeste deponovanje. Deponovanje predstavlja značajan problem zbog dokazano štetnih uticaja na životnu sredinu i zdravlje ljudi (Spadoni et al., 2014). Prednost upotrebe i korišćenja pepela i šljake jeste u dostupnosti kao jeftine sirovine (Belviso, 2018). U cilju smanjenja uticaja na životnu sredinu i troškova odlaganja pepela, mnoga istraživanja bave se ispitivanjima ponovne upotrebe i reciklaže pepela. Tržišna vrednosti letećeg pepela u svetu tokom 2016. godine iznosila je 4,54 milijardi \$ (prosečna cena je 20 \$/t), a predviđeno je da će do 2021. godine dostići vrednost od 5,97 milijardi \$.

Otpadni materijali nakon sagorevanja uglja (eng. *Coal Combustion Products, CCP*) su pepeo, šljaka i otpad nakon odsumporavanja dimnih gasova. Prema Agenciji za zaštitu životne sredine SAD (eng. *Environmental Protection Agency, US EPA*) dugo su navedeni otpadni materijali bili okarakterisani kao opasni otpad. 19. decembra 2014. godine EPA je donela odluku prema kojoj pepeo ne spada u opasan otpad (EPA, 2015). Ovakva odluka usledila je nakon nekoliko akcidenata u Sjedinjenim Američkim državama (SAD) krajem 2008. god. U termoelektrani u Tenesiju nasip na deponiji pepela popustio je i pepeo se izlio u reku Emori i na 300 hiljada ha zemljišta. Izlilo se oko 39 000 t pepela sa deponije. Potom je 2014. god. u severnoj Karolini došlo do izlivanja pepela sa deponije u reku Dan. Utrošena su ogromna sredstva na sanaciju štete. Zahtev je bio da se do 2019. god. godine deponije zatvore.

Neppravilno odlaganje pepela može dovesti do štetnih posledica po životnu sredinu i zdravlje ljudi. Ukoliko pepeo dođe do zemlje blokira se prirodni drenažni sistem, zagađuju se podzemne vode, a čestice pepela nošene vetrom zagađuju vazduh. Pepeo u direktnom kontaktu može izazvati iritaciju očiju, kože, nosa, grla i respiratornog trakta, čak i trovanje arsenom (Connors, 2015). Procenjuje se da je trenutno iskorišćenje pepela oko 50 % u SAD, a preko 90 % u Evropskoj uniji (EU).

U Republici Srbiji (RS), proizvodnja uglja odvija se na površinskim kopovima rudarskih basena Kolubare (75 %) i Kostolca (25 %). Ugalj iz ovih površinskih kopova je lignit kod kojeg je sadržaj uglja nizak. 90 % tog uglja koristi se kao osnovno gorivo u

termoelektranama. U termoelektranama Javnog preduzeća „Elektroprivreda Srbije“ (JP EPS) nastaju velike količine pepela iz procesa sagorevanja lignita Kolubare i Kostolca. U RS godišnje nastane oko 6 miliona t pepela (Kisić et al., 2013). Do sada je u Srbiji odloženo preko 300 miliona t pepela i šljake, a od toga 3 % je iskorišćeno u industriji cementa. JP EPS u okviru svojih aktivnosti posebnu pažnju posvećuje poboljšanju održavanja, povećanju snage, sanaciji, revitalizaciji i modernizaciji postojećih proizvodnih kapaciteta u cilju povećanja energetske efikasnosti, pouzdanosti i raspoloživosti postrojenja termoelektrana. Godišnja taksa za deponovanje pepela i šljake, ne računajući troškove održavanja deponije, iznosi oko 12 miliona evra. Pepeo i šljaka, kao nusproizvodi, trebalo bi da se usaglase sa standardom SRPS EN 14227-4. Ocena usaglašenosti sprovodi se prema standardu SRPS ISO/IEC 17025.

Pepeo se nekad smatrao otpadnim materijalom, ali su istraživanja pokazala da njegova svojstva svrstavaju pepeo u resurs – sekundarnu sirovinu (Aakash Dwivedi, 2014). U cilju smanjenja troškova odlaganja i uticaja na životnu sredinu istraživanja su usmerena ka ispitivanju mogućnosti ponovne upotrebe i reciklaži pepela (Aakash Dwivedi, 2014; Belviso, 2018).

Prema Zakonu o upravljanju otpadom (“Sl. Glasnik RS”, broj 36/2009, 88/2010 i 14/2016) pepeo i šljaka nastali sagorevanjem uglja iz termoenergetskih objekata klasifikovani su kao sekundarna sirovina. Ponovna upotreba pepela podstaknuta i je donošenjem Uredbe o tehničkim i drugim zahtevima za pepeo, kao građevinski materijal namenjen za upotrebu u izgradnji, rekonstrukciji, sanaciji i održavanju infrastrukturnih objekata javne namene (“Sl. Glasnik RS”, broj 56/2015). Evropski standard za pepeo koji se koristi kao građevinski materijal je EN 450. U Srbiji je standard za pepeo donet još 1969. god. JUS B.C1.018.

Sagorevanjem uglja u kotlovima nastaje elektrofilterski (leteći) pepeo (eng. *Fly Ash*, FA) (oko 80 %) koji se zajedno sa dimnim gasovima izdvaja pomoću elektrostatičkih filtera, dok šljaka (eng. *Bottom Ash*, BA)(oko 20 %), kao krupnije čestice peska i šljunka, padaju na dno kotla. Nakon sakupljanja pepeo i šljaka transportuju se, na različite načine, do deponije gde se odlažu na propisan način. Podatke o proizvodnji i korišćenju proizvoda sagorevanja uglja ispituje i objavljuje

Američka asocijacija uglja i pepela (eng. *The American Coal Ash Association, ACAA*) (Yao et al., 2015).

2.2. Fizičko-hemijska svojstva i sastav pepela

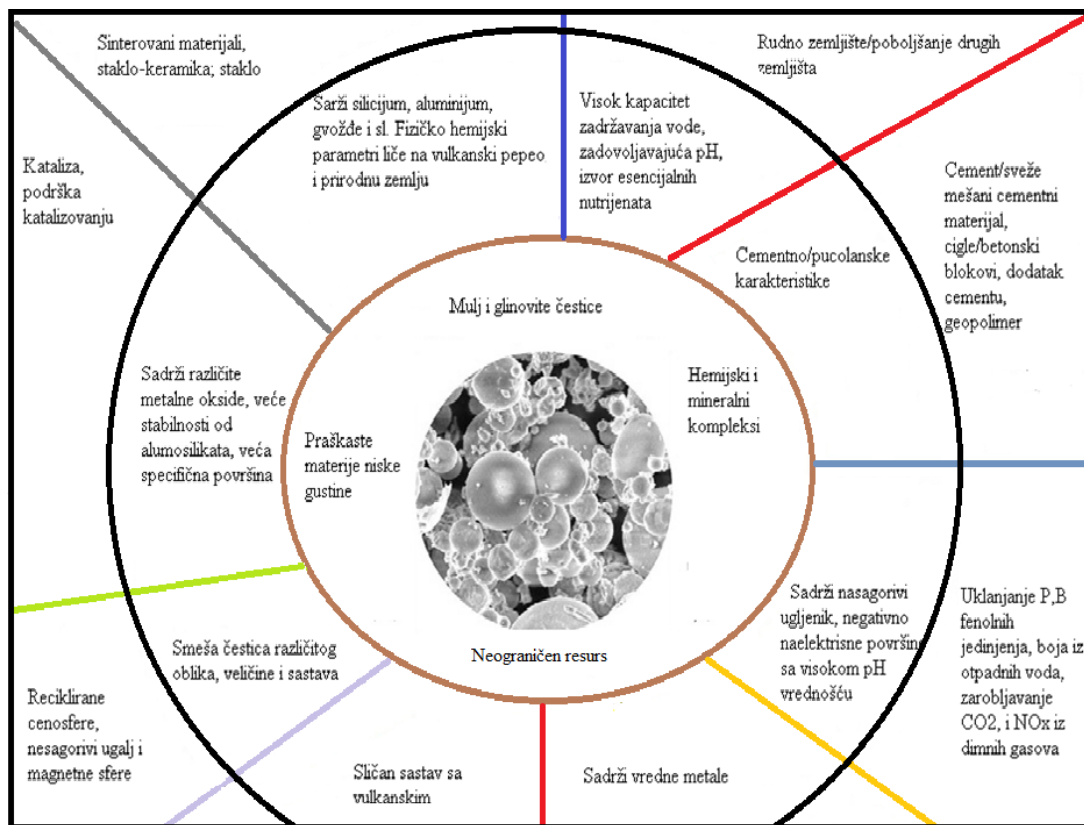
Sastav pepela, fizičko-hemijska svojstva zavise od: vrste uglja (antracit, kameni ugalj, lignit), uslova sagorevanja, sadržaja nesagorivog ugljenika, itd. (Jayaranjan et al., 2014; Yao et al., 2015; Zacco et al., 2014). Glavna svojstva pepela su specifična gustina, poroznost i raspodela veličine čestica. Pepeo se većim delom sastoji od oksida kao što su SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO i nesagorelog ugljenika (Belviso, 2018; Yao et al., 2015). Prema standardu Američkog udruženja za ispitivanje materijala (eng. *American Society for Testing and Materials, ASTM*) C618 postoje osnovne klase ugljeničnog pepela F i C kojima su definisana fizička, hemijska i mehanička svojstva. Navedene klase razlikuju se u sadržaju kalcijuma, silicijuma, aluminijuma i železa (Belviso, 2018). Pepeo sa visokim sadržajem CaO , više od 20 %, definisan je kao klasa C i nastaje sagorevanjem lignita ili delimično bituminiziranog uglja (Ram and Masto, 2014). Kao F klasa definisan je pepeo sa niskim sadržajem CaO , manje od 10 %, koji je nastao sagorevanjem bituminiziranog uglja ili antracita. Udeo minerala u sastavu pepela može biti do 60 %. Srpski pepeli su F klasa iako su nastali sagorevanjem lignita kao goriva, ali imaju nizak sadržaj CaO (Terzić et al., 2013; Terzić et al., 2015).

Pepeo može sadržati teške metale i metaloide (olovo, cink, nikal, bakar, mangan, kadmijum, hrom, arsen i selen) koji se mogu izlučiti i ugroziti okolno zemljište, površinske i/ili podzemne vode (Jegadeesan et al., 2008). Pored neorganskih jedinjenja može da sadrži i policiklične aromatične ugljenike (PAH), polihlorovane bifenile (PCB), kao i radioaktivne elemente (Yao et al., 2015). Stabilizacija arsena u letećem pepelu može se postići primenom različitih otpadnih materijala (Rodella et al., 2014), a pepeo se može koristiti za uklanjanje arsena jer sadrži kalcijumova jedinjenja, kao i okside aluminijuma i železa (Wang and Tsang, 2013).

2.3. Primena pepela i šljake

Postoje brojni literaturni radovi o širokoj primeni pepela u različitim oblastima (Ahmaruzzaman, 2010; Belviso, 2018; Blissett and Rowson, 2012; Jayaranjan et al., 2014; Ram and Mastro, 2014; Sua-Iam and Makul, 2015; Yao et al., 2015; Zacco et al., 2014) (Slika 2). Najčešća primena pepela je u građevinskoj industriji za izgradnju puteva, strukturnih ispuna, u proizvodnji cementa i betona kao dopuna vezivu (Bentz et al., 2015; Jayaranjan et al., 2014; Singh and Siddique, 2015), za stabilizovani noseći sloj, za izradu konstrukcionih materijala u vidu lakih agregata, betonskih blokova, za proizvodnju keramičkog stakla (Wang et al., 2014), sintezu zeolita (Bukhari et al., 2015), u poljoprivredi (Basu et al., 2009; Singh et al., 2010), za poboljšanje kvaliteta zemljišta (Shaheen et al., 2014), remedijaciju, tretman komunalnog otpadnog mulja (Chen et al., 2010), uklanjanje CO₂ (Siriruang et al., 2016; Wee, 2013), uklanjanje boje iz otpadnih voda tekstilne industrije (Cahan et al., 2013), za melioraciju zemljišta (Ram and Mastro, 2014).

Primena pepela u građevinskom sektoru počela je četrdesetih godina prošlog veka izgradnjom brane u SAD (Slika 3). Pepero se može koristiti za dobijanje teških metala (Meawad et al., 2010), proizvodnju porcelana i retkih materijala iz zemlje, za proizvodnju "zelenih materijala". Pepero koji je bogat sadržajem glinice može se koristiti za dobijanje Al što predstavlja dobar potencijal za zamenu boksita (Yao et al., 2014b). Dodatkom Ca(OH)₂ ili NaOH može se koristiti kao sredstvo za neutralizaciju (Gratchev et al., 2013). Primenom pepela i šljake kao aditiva u proizvodnji cementa može se smanjiti emisija CO₂, mogu se poboljšati uticaji na životnu sredinu, kao i mehanička svojstva maltera (Vargas and Halog, 2015). Upotrebom pepela u proizvodnji građevinskih materijala štede se prirodni resursi i energija, jer se smanjuje eksploatacija neobnovljivih resursa (šljunak, pesak, itd.). Smanjuje se potrošnja portland cementa, kao i emisija gasova sa efektom staklene bašte koji se emituju tokom proizvodnje cementa. Upotrebu pepela u građevinskoj industriji uslovljava količina nesagorivog ugljenika (nalazi se u opsegu 2–12 %). Takođe, nesagorivi deo ugljenika značajan je u procesima adsorpcije različitih zagađujućih materija, za dobijanje grafita, itd. (Bartoňová, 2015).



Slika 2. Spektar mogućnosti upotrebe pepela



Slika 3. Fotografija brane čija konstrukcija se bazira na pepelu

Pepeo se može koristiti kao vezivno sredstvo u tretmanu opasnog i radioaktivnog otpada postupkom solidifikacije i stabilizacije uz alkalnu aktivaciju (Shi and Fernandez-Jimenez, 2006). Mešavinom pepela klase F sa gumom i bentonitom može se dobiti kompozitna, vodonepropusna obloga za oblaganje dna deponije sa zadovoljavajućim koeficijentom vodopropusnosti (Cokca and Yilmaz, 2004). Pepeo i šljaka mogu imati i antibakterijsko dejstvo (Saikia et al., 2015).

Pepeo se često upotrebljava kao adsorbent za uklanjanje različitih zagađujućih materija iz otpadne vode (Hegazi, 2013; Koshy and Singh, 2016; Simate et al., 2016; Visa et al., 2012). Jedan od načina ponovne upotrebe elektrofilterskog pepela je za uklanjanje različitih zagađujućih materija iz vode (Ahmaruzzaman, 2010; Balsamo et al., 2010; Hegazi, 2013; Simate et al., 2016; Visa et al., 2012; Yao et al., 2015). Sastav pepela i svojstva kao što su: poroznost, raspodela i veličina čestica, kao i aktivna površina predstavljaju preduslov za dobra adsorpciona svojstva materijala (Visa, 2012).

Predmet istraživanja ove disertacije jeste razvoj novih adsorbenta na bazi elektrofilterskog pepela aktiviranog dodatkom $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ili oksidima železa. Takođe, upotreba iskorišćenog adsorbenta za proizvodnju građevinskog materijala bez opasnosti od izluživanja u životnu sredinu. Uveden je koncept ponovne upotrebe „dva u jedan“, prvo kao adsorbent za uklanjanje zagađujućih materija iz otpadne vode, teških metala i metaloida, potom kao dodatak za proizvodnju građevinskog materijala (Karanac et al., 2018b)(Slika 4).



Slika 4. Životni ciklus upotrebe pepela

2.3.1. Tretman i modifikacija pepela

U cilju poboljšanja adsorpcijskih svojstava pepela mogu se primeniti različiti načini tretmana, modifikacije i reciklaže (Balsamo et al., 2010; Li et al., 2009; Sun et al., 2017; Visa, 2016; Visa and Chelaru, 2014; Zacco et al., 2014). Termička obrada obuhvata sinterovanje na nižim temperaturama, topljenje i vitrifikaciju (ostakljivanje). Navedenim metodama eliminišu se organske zagađujuće materije, smanjuje se zapremina pepela, poboljšavaju se svojstva pepela koja omogućavaju ponovnu upotrebu u proizvodnji građevinskih materijala, a izdvajaju se teških metali (Pb, Cd i Zn) što omogućava primenu pepela kao đubriva. Primenom hidrotermičke metode poboljšava se adsorpcijski kapacitet pepela (2–25 puta) za uklanjanje teških metala (Nascimento et al., 2009). Hidrotermičkom obradom moguće je iz pepela, u prisustvu NaOH, dobiti zeolit. Odnos Si/Al koji određuje jonoizmenjivačka svojstva zeolita može se menjati dodatkom neke soli aluminijuma (Hui and Chao, 2006). Pepeo se može aktivirati i hemijskim tretmanom – alkalnom modifikacijom. Dosadašnja upotreba pepela ukazuje da se pepeo može svrstati u ekonomski isplativu i ekološki prihvatljivu sekundarnu sirovinu, kako zbog niske cene i smanjenja troškova deponovanja pepela, tako i zbog dobrih adsorpcijskih svojstava pepela.

2.3.2. Modifikacija sa kalcijum hidroksidom i oksidima železa

Pucolanska aktivnost materijala određuje sposobnost reaktivnosti materijala sa kalcijum-hidroksidom (Thomas et al., 2017). Pepeo ima pucolanska svojstva koja se dodatno mogu aktivirati dodatkom vezujućih agenasa kao što su kreč i cement pri čemu dolazi do stvaranja kalcijum-silikata (Yao et al., 2015).

Okside železa predstavljaju jedinjenja koja čine različiti oksidi železa, oksihidroksidi i hidroksidi prikazani u Tabeli 1. U svojoj strukturi sadrže Fe i O i/ili OH grupe. U ovoj doktorskoj disertaciji za modifikaciju pepela korišćeni su magnetit (Fe_3O_4) i getit ($\alpha\text{-FeOOH}$).

Tabela 1. Jedinjenja oksida, oksihidorksida i hidroksida železa

Oksihidroksidi i hidroksidi	Oksidi
Getit, α-FeOOH	Hematit, α -Fe ₂ O ₃
Lepidokrokit, γ -FeOOH	Magnetit, Fe₃O₄
Akaganeit, β -FeOOH	Maghemit, γ -Fe ₂ O ₃
Švertmanit, Fe ₁₆ O ₁₆ (OH) _y (SO ₄) _z ·nH ₂ O	β -Fe ₂ O ₃
δ -FeOOH	ε -Fe ₂ O ₃
Feroksihit, δ -FeOOH	Vistit, FeO
Ferihidrit, Fe ₅ HO ₈ ·4H ₂ O	
Bernalit, Fe(OH) ₃	
Fe(OH) ₂	

Magnetit (Fe₃O₄) je veoma rasprostranjen oksid železa crne boje koji sadrži Fe(II) i Fe(III). Termodinamički je nestabilan na atomosferskom pritisku. Sintetički magnetit može se dobiti na dva načina korišćenjem rastvora soli Fe(II) sa KNO₃ u baznoj sredini na 90 °C i taloženjem smeše rastvora Fe(II) i Fe(III). Primena magnetita u istraživanjima koja se bave zaštitom životne sredine je veoma česta i zastupljena (Su, 2017). Koristi se kao adsorbent za uklanjanje arsena zbog supermagnetičnih svojstava, može se jednostavno odvojiti od vodenog rastvora sa niskim magnetnim poljem (Darezereshki et al., 2018; Taleb et al., 2016a).

Getit (α -FeOOH) je takođe rasprostranjen mineral, nalazi se u zemljištu kao glavna komponenta mnogih ruda, sedimenata. Predstavlja termodinamički najstabilniji oksid železa. Getit ima veliku specifičnu površinu za primenu kao adsorbent. Može se koristiti za uklanjanje arsena (Jacobson and Fan, 2018; Moreira et al., 2017).

2.4. Tretman otpadnih voda

Usled porasta broja stanovnika, razvoja industrije, poljoprivrednih i drugih antropogenih aktivnosti, kao i prirodnih nepogoda nastaje velika količina otpadnih voda. Ispuštanjem otpadne vode, bez prethodnog tretmana, pogoršava se kvalitet vodnih resursa. U cilju zaštite životne sredine i zdravlja ljudi, pre upuštanja u recipijent, neophodno je prečistiti otpadne vode. Postoji veliki broj različitih tehnologija za tretman otpadnih voda kao što su: hemijsko taloženje, koagulacija, jonska izmena, ultrafiltracija, biološki sistemi, membranske filtracije, elektrolitički procesi, reverzna osmoza, oksidacija sa ozonom/vodonik peroksidom, fotokatalitička degradacija, itd. (Ahmaruzzaman, 2011; Ahmed and Ahmaruzzaman, 2016; Fu and Wang, 2011). Kao nusproizvod tretmana otpadnih voda nastaje otpadni mulj, koji je neophodno zbrinuti na adekvatan način. Industrijske otpadne vode sadrže različite organske i neorganske zagađujuće materije.

Zagađujuće materije iz otpadne vode kao što su teški metali imaju negativan uticaj na životnu sredinu i zdravlje ljudi, mogu da uđu u lanac ishrane što dovodi do genotoksičnih efekata na DNK (Ma et al., 2016; S. Shrivastava, 2015). Neki teški metali su kancerogeni, mutageni, teratogeni i endokrini disruptori, dok drugi mogu izazvati neurološke promene, mogu uticati na ponašanje posebno kod dece. Najčešći teški metali prisutni u otpadnim vodama su živa, kadmijum, olovo, hrom, cink, bakar, nikal, kobalt i metaloid arsen.

Glavni zdravstveni rizici povezani sa teškim metalima su: kardiovaskularne bolesti, hronična anemija, kognitivna oštećenja, rak, oštećenje bubrega i nervnog sistema, oboljenja kože, zuba, kostiju, itd. (S. Shrivastava, 2015). Uklanjanje teških metala iz životne sredine dovodi do smanjenja navedenih rizika po zdravlje i predstavlja imperativ (Ahmaruzzaman, 2011; Ahmed and Ahmaruzzaman, 2016; Lata and Samadder, 2016; Visa, 2016; Xiyili et al., 2017).

2.5. Poreklo i toksičnost teških metala

Teški metali veoma su rasprostranjeni u životnoj sredini i imaju negativan uticaj kako na životnu sredinu tako i zdravlje ljudi (Ma et al., 2016; Tchounwou et al., 2012). Dugotrajno izlaganje teškim metalima može izazvati brojna oboljenja: rak, oštećenje srca, respiratorna oboljenja, bolesti bubrega, reproduktivne probleme, gastrointestinalne bolesti, urođene defekte, oštećenja rasta kostiju kod dece, negativan uticaj na nervni sistem, smanjenje kognitivnih reakcija, probleme u razvoju i ponašanju (S. Shrivastava, 2015). Kako niske koncentracije teških metala predstavljaju rizik za zdravlje u fokusu naučnih istraživanja jeste njihovo uklanjanje. U fokusu ovog rada biće ispitivano uklanjanje Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) i As(V). Teški metali za razliku od nekih organskih zagađujućih materija nisu biorazgradivi.

Prema direktivi EU o zagađenju izazvanom ispuštanjem određenih opasnih materija u vodenu sredinu (Directive 2006/11/EC) kadmijum se nalazi na listi I prioriternih supstanci koje je potrebno u potpunosti eliminisati iz vodenih tokova. Olovo, cink, bakar i arsen nalaze se na listi II za koje se zahteva smanjenje.

Agencija za zaštitu životne sredine SAD (eng. *Environmental Protection Agency*, EPA) ustanovila je granične vrednosti Cd, Pb i Zn u otpadnim vodama za ispuštanje u recipijent: 0,01, 0,006 i 0,80 mg L⁻¹, redom.

Prema Uredbi o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo postizanje ("Sl. Glasnik RS", broj 67/2011 i 48/2012) granične vrednosti za termoenergetska postrojenja su 0,05 mg L⁻¹ za Pb, 0,05 mg L⁻¹ za Cd, 0,05 mg L⁻¹ za Cu 1,0 mg L⁻¹ za Zn i 0,01 mg L⁻¹ za As.

Bakar (Cu) je hemijski element IV grupe periodnog sistema, spada u poluplemenite metale sa atomskim brojem 29. Cu je esencijalni biološki element, odličan provodnik toplote i električne struje. Pri akutnoj izloženost višim koncentracijama veoma je toksičan i kancerogen. Mnoge studije pokazale su viši nivo Cu kod pacijenata obolelih od raka dojke, materice, jajnika, pluća, prostate, raka želuca, ili leukemije. Takođe, povišeno prisustvo Cu povezano je sa Alchajmerovom i Parkinsonovom bolešću, dijabetesom, aterosklerozom i kardiovaskularnim oboljenjima

(Lee et al., 2012). Emisije Cu potiču iz hemijske industrije, metalurgije, poljoprivrede, proizvodnje đubriva, baterija, pigmenta, katalizatora, stabilizatora, gume itd. Prilikom snabdevanja pitkom vodom prisutan je (u opsegu od $\leq 0,005$ do $> 30 \text{ mg L}^{-1}$) usled korozije bakarnih vodovodnih cevi. Preporučena vrednost prema Svetskoj zdravstvenoj organizaciji (eng. *World Health Organization*, WHO) za Cu je 2 mg L^{-1} . Granica detekcije $0,02\text{--}0,1 \text{ }\mu\text{g/L}$ – ICP/MS; $0,3 \text{ }\mu\text{g/L}$ – ICP/OES; $0,5 \text{ }\mu\text{g/L}$ – FAAS (World Health Organization, 2008). EPA je predložila maksimalne dozvoljene koncentracije u pitkim vodama od $1,3 \text{ mg L}^{-1}$ (Environmental Protection Agency and EPA, 2009).

Cink (Zn) je hemijski element XII grupe periodnog sistema sa atomskim brojem 30, spada u neplemenite metale. Esencijalni element kod ljudi, ima važnu ulogu u razvoju i održavanju imunog sistema. Nedostatak Zn može uzrokovati retardaciju, dermatitis, oslabljenu reprodukciju, sporo zarastanje rana (Lee et al., 2012). U površinskim i podzemnim vodama obično se nalazi $0,01$ i $0,05 \text{ mg L}^{-1}$, redom (retko $> 0,1 \text{ mg L}^{-1}$). Pitke vode retko sadrže Zn u koncentracijama iznad $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, međutim usled pocinkovanih vodovodnih cevi sadržaj može biti veći. Preporučena vrednost prema WHO u pitkoj vodi je $< 3 \text{ mg L}^{-1}$ (World Health Organization, 2008). Iznad te vrednosti ne sme se koristiti za tu namenu. Preporučena vrednost za cink prema EPA koji ne može izazvati promene na koži i alergijske reakcije je 5 mg L^{-1} (Environmental Protection Agency and EPA, 2009).

Olovo (Pb) spada u IV grupu metala. Usled antropogenih aktivnosti Pb je postalo najrasprostranjeniji toksični metal širom sveta. Zagađenje olovom dobija veliku pažnju sedamdesetih godina prošlog veka. Pb može dospeti u ljudski organizam iz različitih izvora. Ima izuzetno štetan uticaj na razvoj dece, mentalnih sposobnosti, akumulira se u posteljici trudnica u 12 nedelji trudnoće, akumulira se u bubrezima i kostima. Pri veoma niskim koncentracijama Pb ima visok uticaj na neurotoksične efekte, razvoj kancera i leukemije. Emisije Pb potiču iz hemijske industrije za proizvodnju akumulatora, baterija, legura, pesticida, štamparija, itd. U prirodnim vodama sadržaj Pb se retko nalazi, uglavnom je posledica izluživanja olova iz vodovodnih cevi. Valentno stanje olova je +2 i u zavisnosti od vrednosti pH nalazi se kao slobodni Pb^{2+} jon na pH oko 4,0, između pH 4,0 i 6,0 kao Pb^{2+} jon i Pb(OH)^+ , a na pH $> 7,0$ do 8,0 dominiraju Pb(OH)^+ joni; iznad pH 8,0 nerastvorni Pb(OH)_2 .

Koncentracija olova u atmosferskim vodama kreće se od 1 do 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, a u gusto naseljenim i industrijskim zonama može dostići i 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$. Koncentracije u krvi od 0,48 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ili više smatraju se toksičnim i mogu dovesti do pojave raka, kardiovaskularnih bolesti, neuroloških poremećaja, kognitivnih oštećenja, hipertenzije, itd. (Lee et al., 2012). Prema WHO preporučena vrednost je 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ olova (World Health Organization, 2008). U pitkim vodama koncentracija Pb je $< 5 \mu\text{g L}^{-1}$, prema našim propisima MDK je 10 $\mu\text{g L}^{-1}$. Granica detekcije iznosi 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ AAS. Preporučena vrednost prema EPA je 15 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Environmental Protection Agency and EPA, 2009).

Kadmijum (Cd) je veoma opasan po živi svet zbog svoje toksičnosti i akumulacije. Kadmijum se koristi u industriji čelika, pigmenata, plastike i baterija. Adsorpcija jedinjenja Cd zavise od rastvorljivosti jedinjenja. Kadmijum se akumulira u plućima, jetri, pankresu, bubrezima i koži (Lee et al., 2012). Prema EPA klasifikovan je u B1 grupu kancerogenih materija (Environmental Protection Agency and EPA, 1999). Nivo Cd u pitkoj vodi obično je $< 1 \mu\text{g L}^{-1}$ (World Health Organization, 2008). WHO odredila je maksimalnu dozvoljenu koncentraciju Cd u pitkoj vodi od 3 $\mu\text{g L}^{-1}$. Prema EPA MDK Cd u pitkoj vodi je 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Environmental Protection Agency and EPA, 2009).

Arsen (As) je hemijski element V grupe periodnog sistema, spada u metaloide i veoma je rasprostranjen element u prirodi. Arsen spada u I grupu kancerogenih jedinjenja (Tiwari et al., 2015b). Njegova svojstva su između metala i nemetala. Valentna stanja arsena su -3, 0, +3 i +5. As(III) je 25–60 puta toksičniji od As(V) (Grossl et al., 1997a). As potiče iz različitih prirodnih ili antropogenih izvora. Ima široku primenu u industiji poluprovodnika i elektornici (Grossl et al., 1997a). Sagorevanje uglja je jedan od glavnih izvora As u životnoj sredini (Largitte and Pasquier, 2016). Njegovo prisustvo u životnoj sredini ima toksičan, kancerogen i mutagen uticaj na zdravlje ljudi (Inglezakis and Grigoropoulou, 2001; M. et al., 1997; Siddiqui and Chaudhry, 2017b; Tiwari et al., 2015b). Nakon dugotrajnog izlaganja vidljive su promene na koži, utiče na pigmentaciju, izaziva neurološke poremećaje, rak, itd. (Grossl et al., 1997a). Dominatne vrste u vodama su rastvorni neorganski As(III) i As(V). Predmet ove disertacije je As(V), a njegovi dominantni oblici su AsO_4^{3-} ,

HAsO_4^{2-} , H_2AsO_4^- (M. et al., 1997). Prema WHO, preporučena vrednost u pitkim vodama je $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (Osmari et al., 2013). Od 60 do 100 miliona ljudi širom sveta živi u oblastima gde je ova koncentracija nekoliko puta veća. Najugroženije zemlje su: Argentina, Čile, Bolivija, Meksiko, Mađarska, Bangladeš, Indija, Kina, Pakistan, Tajland, Kambodža, Vijetnam i Tajvan (Diamadopoulos et al., 1993). Na osnovu navedenih štetnih uticaja odabranih elemenata, sve više pažnje posvećuje se razvoju naprednih tehnologija za smanjenje količine teških metala u životnoj sredini.

U naučnim radovima mogu se naći brojne metode za uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora (Barakat, 2011; Fu and Wang, 2011; Kurniawan et al., 2006b; Tran et al., 2017). Standardne fizičko-hemijske metode su: taloženje, elektrohemije metode (Al-Shannag et al., 2015), adsorpcija i jonska izmena, koagulacija i flokulacija, bioremedijacija, fitoremedijacija (Ullah et al., 2015), reverzna osmoza i filtracija. Izbor tehnika za tretman zavisi od početne koncentracije metala, sastava otpadnih voda, kapitalnih investicija i operativnih troškova, pouzdanosti i uticaja na životnu sredinu, itd (Kurniawan et al., 2006a).

Sorpcija se izdvaja kao jednostavan način za uklanjanje teških metala zbog svoje efikasnosti, jednostavnosti i niske cene (Fu and Wang, 2011; Huo et al., 2017; Randelovic et al., 2012; Reddy and Yun, 2016). Veliki broj radova bavi se ispitivanjem sorpcionih svojstava različitih prirodnih, veštačkih i otpadnih materijala (Ahmed and Ahmaruzzaman, 2016; Huo et al., 2017; Inglezakis and Zorpas, 2012; Kurniawan et al., 2006a; Ma et al., 2018; Monárrez-Cordero et al., 2016). Poslednjih godina težnja je da se razviju metode ponovne upotrebe ili reciklaže otpadnih materijala kao što su: leteći pepeo, šljaka, škriljci, čvrsti komunalni otpad, otpadni mulj nakon prerade otpadnih voda, crveni mulj, itd. Savremeni koncept „otpad za tretman otpadnih voda“ (eng. *Waste for wastewater treatment*) sve više je prisutan kako bi se produžio životni ciklus otpadnih materijala i pospešila upotreba u adsorpcionim procesima (Visa, 2016).

Sa aspekta prečišćavanja voda, površinskih ili otpadnih, od najvećeg značaja je sorpcija na čvrstim sorbentima, za šta se koriste različiti prirodni ili veštački sorbenti. Prednost primene sorbentata je što se voda ne zagađuje novim materijama, što je inače slučaj kod primene drugih hemijskih metoda, kada se u sistem za prečišćavanje unesu

razna hemijska sredstva i kao nusproizvod nastaje otpadni mulj koji često ima karakteristike opasnog otpada.

Novija istraživanja bave se biosorpcijom koja ima veliku potencijalnu primenu za uklanjanje teških metala (Febrianto et al., 2009; Fomina and Gadd, 2014). Za procese biosorpcije aktuelni su sledeći biosorbenti (Kim et al., 2013): alge, školjke, lokvanj, paprat, šećerne trske, buđi kvasca i drugih mikroba, kao i poljoprivredni otpadni materijali (Al-Jabari, 2016; Areco et al., 2013; Hegazi, 2013), ljuške pirinča, pšenična slama, celuloza, otpadi od drveta, mahovine treseta, ljuške kikirikija, listova čaja. Pored biosorpcije istraživanja u oblasti adsorpcije ukazuju na visoku efikasnost u primeni magnetnih sorbenata (Bunmahotama et al., 2017; Hua et al., 2012; Tran et al., 2017), bentonita (Largitte and Pasquier, 2016), grafena (Bunmahotama et al., 2017), adsorbenata na bazi uglja (Simate et al., 2016), kao i adsorbenata na bazi oksida železa (Ajoy et al., 2017; Fendorf et al., 1997a; Goldberg and Johnston, 2001; Inglezakis and Pouloupoulos, 2006; Karami, 2013; Markovski et al., 2014b; Siddiqui and Chaudhry, 2017a). Pored navedenih materijala, uklanjanje teških metala iz otpadnih voda veoma često vrši se primenom prirodnih, sintetičkih ili modifikovanih zeolita (Delkash et al., 2015; Inglezakis and Grigoropoulou, 2001; Koukouzas et al., 2010; Visa et al., 2012). Najčešće korišćeni sorbenti kao što su aktivni ugalj, kvarcni pesak i zeolit imaju visoku cenu ili ograničeni kapacitet sorpcije. Novija generacija sorbenata zasniva se na primeni nanomaterijala (Ajoy et al., 2017; Inglezakis and Pouloupoulos, 2006; Kundu and Gupta, 2006; Lata and Samadder, 2016) kao što su ugljenične nanocevi (Naiya et al., 2009; Rao et al., 2007), nanoprahovi metalnih oksida, itd (Hua et al., 2012).

Adsorpcija može biti reverzibilna tako što se adsorbent regeneriše procesom desorpcije. Regeneracija adsorbenta (ispiranje, hemijske, elektrohemijske i termičke metode) i ponovna upotreba imaju veliki značaj sa ekološkog i ekonomskog aspekta (S. Kulkarni, 2014).

2.6. Sorpcija

Sorpcija je prvi put korišćena (u medicinske svrhe) 1500 god. p.n.e. u Egiptu kada se ugalj koristio za uklanjanje mirisa iz gnojnih rana i unutar crevnog trakta i za adsorpciju Cu i Zn iz ruda. Proučavanje mehanizama sorpcije datira još od 1819. god., a 1930-ih uspešno je razvijena proizvodnja zrnastog uglja na bazi aktivnog uglja sa dobrim svojstvima (Dąbrowski, 2001).

Sorpcija predstavlja promenu koncentracije neke komponente na granici dve faze. Princip sorpcije zasniva se na kontaktu rastvora ili gasa sa čvrstom fazom pri čemu dolazi do separacije komponenata sorbata na površini ili unutar sorbenta. U zavisnosti od vrste veza koje se uspostavljaju između sorbata i sorbenta razlikuju se: fizička sorpcija (fizisorpcija), hemijska sorpcija (hemisorpcija) i elektrostatička (jonska izmena) sorpcija. Fizička adsorpcija (fizisorpcija) uslovljena je Van der Valsovim (eng. *Van der Waals*) silama između adsorbata i površine adsorbenta. Kada su privlačne sile između molekula adsorbata i adsorbenta veće od privlačnih sila između adsorbata i rastvarača doći će do adsorpcije adsorbata na površinu adsorbenta. U slučaju fizičke adsorpcije promena entalpije iznosi 5–40 kJ mol⁻¹ (Inglezakis and Pouloupoulos, 2006), pa može da se formira višemolekulski sloj adsorbata po površini adsorbenta. Adsorbovane čestice zadržavaju svoja hemijska svojstva i desorpcijom se mogu vratiti u svoje početno stanje u rastvoru. Fizička adsorpcija najčešće je reverzibilan proces i odvija se na nižim temperaturama. Kod hemijske adsorpcije (hemisorpcija) dolazi do hemijske reakcije između adsorbenta i adsorbata, pri čemu se formiraju hemijske veze (kovalentne i/ili jonske) i gradi se monosloj adsorbata, tj. stvaranje kompleksa na površini i taloženje hidratizanih oksida po površini adsorbenta. Aktivni centri na adsorbentu formiraju jaku vezu sa adsorbatom, pri čemu se menjaju sastav i svojstva površine adsorbenta. Može se odigrati na visokim temperaturama, promena entalpije u opsegu 40–80 kJmol⁻¹ (Inglezakis and Pouloupoulos, 2006). Elektrostatička adsorpcija je proces u kojem dolazi do elektrostatičkog privlačenja između naelektrisanih mesta na površini adsorbenta i jona adsorbata. Intenzitet privlačenja zavisi od polarnosti, kako adsorbata, tako i adsorbenta. U odsustvu drugih specifičnih adsorpcionih efekata, naelektrisanje jona je ograničavajući faktor (joni većeg naelektrisanja biće brže

adsorbovani). Za jone jednakog naelektrisanja veličina molekula dolazi do izražaja (manji joni su favorizovani, jer mogu da priđu bliže adsorpcionom mestu na površini adsorbenta) (Uwamariya, 2013). U literaturi se može naći vrednost promene entalpije za elektrostatičku adsorpciju 20–80 kJmol⁻¹ koja se često klasifikuje kao fizička adsorpcija (Bergmann and Machado, 2015). U ovoj disertaciji za proces uklanjanja jona primenom pepela koristiće se termin adsorpcija.

Adsorpcioni mehanizmi uglavnom su složeni usled reakcija između funkcionalnih grupa adsorbenta i metalnih jona, jonske izmene ili formiranja kompleksa. Mogu se odrediti primenom analitičkih metoda određivanja hemijske strukture adsorbenta i adsorbata, površine adsorbenta i određivanjem interakcije (hemijaska/fizička) između adsorbenta i adsorbata. Jonska izmena jeste proces u kome dolazi do razmene jona između čvrste faze i rastvora. Adsorpcija se odnosi na elektrostatičke interakcije i formiranje površinskih kompleksa između adsorbenta i adsorbata. Model površinskog kompleksiranja određuje površinske vrste, hemijske reakcije, ravnotežne konstante, bilans mase i bilans naelektrisanja. Značajan je za određivanje adsorpcionog ponašanja jona na površinama oksida u funkciji parametara sredine kao što su: pH vrednost rastvora, jonska jačina rastvora i površinska prekrivenosti adsorbenta. Na osnovu debljine adsorbovanog sloja može se zaključiti da li se radi o fizičkoj ili hemijskoj adsorpciji.

Veoma bitan faktor za adsorpciju je pH vrednost rastvora koji reguliše uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora. Povećanjem pH vrednosti dolazi do formiranja kompleksnih jona i taloženja jona metala u vidu hidroksida, karbonata i oksida. Smanjenjem pH vrednosti dolazi do rastvaranja karbonata, sulfida, alumosilikata i hidroksida i povećava se desorpcija metalnih katjona zamenom sa H⁺ jonima. Uticaj pH vrednosti može se objasniti tako što su joni metala (M²⁺) i H⁺ jona konkurentni. Pri višoj pH vrednosti veća je koncentracija jona metala nego H⁺ što oslobađa dodatni broj aktivnih mesta za adsorpciju jona metala. Pri niskoj vrednosti pH površina adsorbenta je pozitivna. Dolazi do formiranja i adsorpcije kompleksa [M(OH)₄]²⁻ na površini adsorbenta koji ima veći afinitet prema adsorpciji nego hidratizirani jon metala. Pri višoj pH površina adsorbenta je negativna i afinitet prema M²⁺ je veći.

Kapacitet adsorpcije nekog materijala i kinetika adsorpcije metala zavisi od fizičko-hemijskih parametara: pH rastvora, početne koncentracije metala u rastvoru, mase adsorbenta, prisustva drugih katjona (kompetitivna adsorpcija), jonske izmene, temperature, tipa rastvora, dodirne površine, dimenzije, oblika i broja pora adsorbenta, tipa adsorbenta i brzine mešanja (Malamis and Katsou, 2013). Orijentacija čestica važna je za adsorpciju. Idealni adsorbent je sfernog oblika. Za asimetrične jonske i molekulske vrste orijentacija na površini čvrste faze određuje broj čestica koji se vezuju za jedinicu površine. Vreme kontakta adsorbenta i adsorbata utiče na efikasnost procesa adsorpcije. Bržu fazu adsorpcije karakteriše veći broj aktivnih centara na adsorbentu, dok u sporijoj fazi sa postepenim zauzimanjem ovih mesta, adsorpcija postaje manje efikasna. Razvojem matematičkih modela može da se pokaže odnos parametara adsorpcije kao odnos različitih nezavisnih parametara (početna koncentracija metala, pH vrednost rastvora, vreme i masa adsorbenta) sa zavisnim (kapacitet adsorpcije) (Visa et al., 2012).

2.6.1. Adsorpcione izoterme

Adsorpciona izoterma predstavlja vezu između ravnotežne koncentracije adsorbata u rastvoru i količine adsorbata na adsorbentu, kao i prirodu interakcija između adsorbata i adsorbenta na konstantnoj temperaturi (Tran et al., 2017). Na granici čvrste faze i rastvora dolazi do prenosa molekula, jona ili atoma dok se adsorbent ne zasiti, kada se uspostavlja ravnoteža između koncentracije rastvorene supstance u rastvoru i adsorbovane supstance na površini čvrste faze, tj. adsorbenta. Ravnotežni proces adsorpcije pri konstantnoj temperaturi opisuje se krivom-izotermom (Malamis and Katsou, 2013).

Adsorpcioni kapacitet adsorbenta, tj. masa teškog metala koja je adsorbovana po jedinici mase uzorka, izračunava se prema sledećoj jednačini:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (1)$$

gde je: q_e – masa teškog metala adsorbovana po jedinici mase adsorbenta (mg g^{-1}); C_0 i C_e – masene koncentracije teškog metala na početku i na kraju eksperimenta (mg L^{-1}); V – zapremina rastvora (L) i m – masa adsorbenta (g).

Postoje različite ravnotežne izoterme za opisivanje adsorpcije: Lengmir (eng. *Langumir*), Frojndlih (eng. *Freundlich*), Temkin (eng. *Temkin*), Dabinin–Raduškevič (eng. *Dubinin–Radushkevich*), Jovanović (eng. *Jovanovich*), Sips (eng. *Sips*), Kan (eng. *Khan*), Ridlih–Peterson (eng. *Redlich–Peterson*), Tot (eng. *Toth*), Hil (eng. *Hill*), Flori–Hagins (eng. *Flory–Huggins*) i Ratke–Prausnic (eng. *Radke–Prausnitz*) (Tabela 2) (Foo and Hameed, 2010; Tran et al., 2017).

U ovoj disertaciji korišćeni su modeli: Lengmir, Frojndlih, Temkin i Dubinin–Raduškevič.

Tabela 2. Jednačine modela izoterma

Model izoterme	Nelinearan oblik	Linearan oblik	Jednačina
Lengmir	$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$ $q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m b}$ $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \cdot \frac{1}{C_e}$	(2)
Frojndlih	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	(3)
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e)$	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T) + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e$	(4)
Dabini–Raduškevič	$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2)$	$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$	(5)
Jovanović	$q = q_m (1 - e^{-K_j C})$	$\ln\left(\frac{q - q_m}{q_m}\right) = K_j C$	(6)
Sips	$q = \frac{K_s a_s C^{\beta_s}}{1 + a_s C^{\beta_s}}$	$\ln\left(\frac{q}{K_s - q}\right) = \ln a_s + \beta_s \ln C$	(7)
Kan	$q_e = \frac{q_s b_k C_e}{(1 + b_k C_e)^{\alpha_K}}$	-	(8)
Ridlih–Peterson	$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + \alpha_R C_e^g}$	$\ln K_R \frac{C_e}{q_e} - 1 = g \ln(C_e) + \ln(\alpha_R)$	(9)
Toth	$q_e = \frac{K_T C_e}{(\alpha_t + C_e)^{1/t}}$	$\ln \frac{q_e}{K_T} = \ln(C_e) - \frac{1}{t} \ln(\alpha_t + C_e)$	(10)
Hill	$q_e = \frac{q_{sH} C_e^{n_H}}{K_D + C_e^{n_H}}$	$\log\left(\frac{q_e}{q_{sH} - q_e}\right) = n_H \log(C_e) - \log(K_D)$	(11)
Flori–Hagins	$\frac{\theta}{C_{0e}} = K_{FH} (1 - \theta)^{n_{FH}}$	$\log\left(\frac{\theta}{C_0}\right) = \log(K_{FH}) + n_{FH} \log(1 - \theta)$	(12)
Ratke–Prausnic	$q_e = \frac{\alpha_{RP} r_R C_e^{\beta_R}}{\alpha_{RP} + r_R C_e^{\beta_R - 1}}$	-	(13)

Lengmirova izoterma predstavlja monoslojnu adsorpciju, jer se smatra da postoji određeni broj mesta na površini adsorbenta na koja mogu da se vežu molekuli adsorbata, svi aktivni centri na površini adsorbenta su energetski jednaki, nema interakcije između adsorbovanih molekula, čestice adsorbata ne mogu da se kreću po površini sorbenta. Adsorbent ima određeni adsorpcioni kapacitet za adsorbat. Kada se dostigne ravnoteža proces adsorpcije je završen (Dąbrowski, 2001). Adsorpcija je povratan proces. Može se prikazati jednačinom 2, u tabeli 2, gde je: q_e masa adsorbovanog adsorbata po jedinici mase adsorbenta (mg g^{-1}), C_e ravnotežna masena koncentracija adsorbata u rastvoru (mg L^{-1}), a q_m (mg g^{-1}) maksimalna količina adsorbata po jedinici mase adsorbenta potrebna za formiranje monosloja na površini adsorbenta i b (L mg^{-1}) Lengmirova konstanta. K_L koeficijent adsorpcije, koji predstavlja odnos konstanti brzine adsorpcije i desorpcije adsorbata, zavisi od temperature i brojno je jednak recipročnoj vrednosti molariteta pri kome je zauzeta polovina od ukupnog broja adsorpcionih centara na površini adsorbenta. Zavisnost q_e od C_e je linearna, kada je $K_L C_e \ll 1$, tj. $q_e = q_m K_L C_e$ kao i kada je $K_L C_e \gg 1$, kada q_e dostiže graničnu vrednost q_m . Konstante q_m i K_L određuju se korišćenjem linearnog oblika Lengmirove jednačine. Na dijagramu zavisnosti $\frac{1}{q_e} - \frac{1}{C_e}$ iz odsečka dobija se q_m , a zatim iz nagiba K_L .

Frojdliihova izoterma primenjuje se kada je površina adsorbenta heterogena i ima različite energije adsorpcije, usled eksponencijalne raspodele aktivnih centara, i kada dolazi do formiranja višeslojnog adsorbata. Predstavlja se empirijskom jednačinom 3, iz tabele 2, gde je q_e masa adsorbovanog adsorbata po jedinici mase adsorbenta (mg g^{-1}), C_e ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru (mg L^{-1}), a K_F Frojdliihova konstanta ($(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$) i n bezdimenzioni Frojdliihov eksponent. Frojdliihove konstante i eksponenti karakteristični su za dati sistem adsorbat, adsorbent i rastvarač, tabela 3 (Tran et al., 2017). Za ovaj model značajan parametar je bezdimenzioni separacioni faktor, R_L , koji se izračunava kao:

$$R_L = \frac{1}{(1+bC_0)} \quad (14)$$

gde je C_0 početna koncentracija adsorbata u rastvoru (mg L^{-1}). Vrednost separacionog faktora, R_L , pokazuje da li je adsorpcija favorizovana ($0 < R_L < 1$), nefavorizovana ($R_L > 1$), linearna ($R_L = 1$) ili ireverzibilna ($R_L = 0$).

Tabela 3. Frojndlihov eksponent, separacioni faktor i kriva

Frojndlihov eksponent, n	Separacioni faktor, R_L		Izotermna kriva
$n = 0$	$R_L = 0$	ireverzibilna	horizontalna
$n < 1$	$R_L < 1$	favorizovana	konkavna
$n = 1$	$R_L = 1$	linearna	linearna
$n > 1$	$R_L > 1$	nefavorizovana	konveksna

Kada je vrednost $1/n$ bliža 0 površina adsorbenta je heterogenija, dok je pri $1/n = 1$ reč o linearnoj adsorpciji i adsorpcionim centrima jednake energije. Ukoliko je $1/n < 1$ to ukazuje na Lengmirov adsorpcioni model, dok je u slučaju $1/n > 1$ u pitanju kooperativna adsorpcija. Takođe, više vrednosti $1/n$ ukazuju na veću adsorpciju pri nižim koncentracijama, kao i postojanje velikog udela aktivnih centara sa visokom energijom. Osnovni nedostatak Frojndlihovog adsorpcionog modela je to što jednačina nema teorijsku zasnovanost i što ne predviđa postojanje maksimuma, iako je eksperimentalno dokazano da on postoji, tj. da adsorbovana količina adsorbata ne raste neograničeno sa porastom koncentracije adsorbata u rastvoru. Logaritmovanjem jednačine 3 dobija se linearni oblik jednačine. U koordinatnom sistemu $\ln q_e - \ln C_e$ jednačina predstavlja pravu liniju. Iz nagiba te prave dobija se konstanta n , a iz odsečka K_F .

Temkinova izoterma pretpostavlja da se površina adsorbenta sastoji od mesta sa različitim energijama adsorpcije, dok je kod Lengmirovog modela pretpostavka bila da je cela površina homogenog energetskog sadržaja. U sloju adsorbenta energija svih adsorbovanih molekula linearno se smanjuje pokrivanjem usled interakcije adsorbent – adsorbat. Pri vrlo niskim koncentracijama adsorbata dolazi do potpune adsorpcije na mestima sa vrlo visokim energijama. Može se prikazati jednačinom 4, tabela 2, gde je q_e adsorbovana masa adsorbata po jedinici mase adsorbenta (mg g^{-1}), C_e ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru (mol L^{-1}), R univerzalna gasna konstanta ($\text{J mol}^{-1} \text{K}$),

A i b Temkinove konstante. Konstanta A i izraz RT/B određuju se iz dijagrama zavisnosti $q_e - \ln C_e$.

Dubin–Raduškevičova izoterma opisuje mehanizam i prirodu adsorpcionog procesa, pre svega na poroznim adsorbentima. Bazira se na Polanijevoj (eng. *Polanyi*) potencijalnoj teoriji adsorpcije i Polani-Dubininovoj teoriji koja pretpostavlja da je mehanizam adsorpcije u mikroporama „zapreminsko punjenje” pre nego „sloj po sloj” formiranje filma na zidovima pora (Febrianto et al., 2009). Prema ovoj teoriji koncentracija adsorbovane supstance koja odgovara svakoj koncentraciji adsorbata je Gausova (eng. *Gauss*) funkcija Polanijevog potencijala, a adsorpciona izoterma može se predstaviti jednačinom 5, tabela 2, gde je: q_e adsorbovana masa adsorbata po jedinici mase adsorbenta (mg g^{-1}), q_m DRK jednoslojni kapacitet (mg g^{-1}), β parametar povezan sa energijom adsorpcije i ε Polanijev potencijal, definisan kao:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (15)$$

gde je: R univerzalna gasna konstanta ($8,314 \text{ J (K mol)}^{-1}$), T apsolutna temperatura (K) i C_e ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru (mg L^{-1}), Iz parametra β lako se izračunava srednja vrednost slobodne energije adsorpcije adsorbata iz beskonačne udaljenosti u rastvoru do površine sorbenta, E (J mol^{-1}):

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (16)$$

Pogodan oblik jednačine 5 za grafičko određivanje parametara q_m i β dobija se njenim logaritmovanjem. Dijagram zavisnosti $\ln q_e - \varepsilon^2$ predstavlja pravu liniju, pa se iz nagiba određuje parametar β , a iz odsečka q_m .

2.6.2. Kinetika adsorpcije

Postoje brojni matematički modeli koji opisuju mehanizam odvijanja procesa adsorpcije analizom eksperimentalnih podataka. Kinetika adsorpcije određuje mehanizam i brzinu uklanjanja zagađujućih materija iz vodenih rastvora, tj. najsporiji stupanj koji određuje brzinu procesa adsorpcije. Ona predstavlja jedan od ključnih faktora za projektovanje adsorpcionih procesa i njihovu praktičnu primenu.

Na efikasnost adsorpcije utiče i vreme kontakta adsorbenta sa tečnom fazom. Adsorpciona kinetika zavisi od prirode adsorbenta i adsorbata, eksperimentalnih uslova (temperature, pH vrednosti, hidrodinamičkih uslova, kontaktnog vremena) (Sen Gupta and Bhattacharyya, 2011). Za određivanje reda reakcije i konstante brzine adsorpcije koriste se različiti matematički modeli: pseudo-prvog reda – Lagergrenov (eng. *Lagergeren*), pseudo-drugog reda – Hoov (eng. *Ho*), Jelovičev (eng. *Elovich*), model unutarčestične difuzije i Bengamov (eng. *Bangham*) model (Sen Gupta and Bhattacharyya, 2011). U ovom radu za ispitivanje kinetike adsorpcije jona metala na pepelu korišćeni su modeli prikazani u tabeli 4.

Tabela 4. Kinetički modeli adsorpcije

Kinetički model	Nelinearan oblik	Linearan oblik	Jednačina
Pseudo-prvi red	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	(17)
Pseudo-drugi red	$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}}$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	(18)
Drugi red	$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}}$	$\frac{t}{C_t} = k_2 t + \frac{1}{C_0}$	(19)

Kinetički model pseudo-prvog reda opisuje brzinu adsorpcije koja je proporcionalna broju slobodnih mesta na površini adsorbenta za vezivanje adsorbata. Izražava se na osnovu jednačine za adsorpcioni sistem čvrsto–tečno:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (20)$$

gde je:

k_1 (min^{-1}) konstanta brzine adsorpcije pseudo-prvog reda;

q_e (mg g^{-1}) količina adsorbata po jedinici mase adsorbenta u stanju ravnoteže,

q_t (mg g^{-1}) količina adsorbata po jedinici mase adsorbenta u vremenu t .

Integriranjem prethodne jednačine za granične uslove kada je $t = 0$, $q_t = 0$ i $t = t$ i $q_t = q_t$ dobija se preuređen linearni oblik – Lagergrenova jednačina. Model pseudo-prvog reda najbolje opisuje rane faze adsorpcionih procesa, za prvih 20-30 min interakcije. Vrednost k_1 može se dobiti iz nagiba, linearnom regresijom, a zavisi od početne koncentracije.

Model pseudo-drugog reda podrazumeva da je stepen zauzetosti adsorpcionih centara proporcionalan kvadratu broja slobodnih i zauzetih mesta koji su proporcionalni delu adsorbovanih jona metala. Koristi se za opisivanje perioda adsorpcije. Kada se dostigne ravnoteža brzina adsorpcije je veoma mala. Model pseudo-drugog reda obično je izražen sledećom jednačinom (Sen Gupta and Bhattacharyya, 2011):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (21)$$

gde je:

k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) konstanta brzine adsorpcije pseudo-drugog reda,

Integriranjem jednačine za granične uslove kada je $q_t = 0$ do $q_t = q_t$ i $t = 0$ do $t = t$ dobija se pojednostavljeni, linearni oblik. Parametri k_2 i q_e dobijaju se prema eksperimentalnim podacima fitovanjem jednačine metodom najmanjih kvadrata, što se najlakše postiže linearizacijom krive, potom linearnom regresijom. Vrednosti k_2 i ravnotežni adsorpcioni kapacitet q_e izračunate su na osnovu odsečka i nagiba na

delovima krive t/q_t do t , redom. Početna brzina adsorpcije ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) može se dobiti na osnovu vrednosti parametara pseudo-drugog reda:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (22)$$

Jelovičev model, primarno je korišćen za ispitivanje hemisorpcije gasova na čvrstim adsorbentima, može da se izrazi na sledeći način:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (23)$$

gde je: α početna brzina sorpcije ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$), β (g mg^{-1}) koeficijent desorpcije.

Model unutarčestične difuzije koristi se kada difuzija čestica adsorbata u strukturi adsorbenta ograničava brzinu adsorpcije:

$$q_t = k_i t^{1/2} \quad (24)$$

gde je: k_i konstanta brzine unutarčestične difuzije ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$), dobija se sa grafika zavisnosti q_t od $t^{1/2}$.

Procesi adsorpcije metala kontrolisani prenosom mase

Kada se procesi odvijaju na granici faza ili obuhvataju proces prenosa kroz jednu ili više faza brzina prenosa mase je kontolišući stepen ukupne brzine procesa. Proces adsorpcije ima tri stupnja (Tiwari et al., 2015b). Prvi je prenos mase adsorbata iz rastvora na spoljašnju površinu adsorbenta, potom unutrašnja difuzija adsorbata i adsorpcija na aktivnim mestima u unutrašnjoj površini adsorbenta. Pojedini modeli

zasnivaju se na činjenici da je adsorpcija ograničavajući stepen za određivanje brzine procesa.

Difuzioni prenos u procesima adsorpcije na poroznim adsorbentima odvija se u četiri stupnja (Tran et al., 2017): i) prenos adsorbata u masi rastvora, ii) difuzija preko tečnog filma na spoljašnju površinu adsorbenta (spoljašnja ili film difuzija), iii) difuzija adsorbata kroz pore i/ili duž zidova pora unutar čestica (unutarčestična difuzija) i iv) hemijska reakcija (adsorpcija/desorpcija, jonska izmena, taloženje, kompleksiranje) adsorbata sa aktivnim mestima na površini adsorbenta. Difuzija kroz film ili pore adsorbenta, ili njihova kombinacija, najčešće određuje ukupnu brzinu adsorpcije, jer se pretpostavlja da su najsporiji stupnjevi. Brzina difuzije zavisi od vrednosti koeficijenta difuzije i prostorne oblasti u kojima se difuzija odigrava. Kako bi se identifikovao mehanizam difuzije, kinetički rezultati mogu da se analiziraju Veber-Morisovim (eng. *Weber-Morris*, W-M), Damvald-Vagnerovim (eng. *Dumwald-Wagner*, D-W) modelom i modelom difuzije na homogenoj površini (eng. *Homogenous Surface Diffusion Model*, HSDM), Tabela 5 (Budimirović et al., 2017).

Tabela 5. Difuzioni modeli adsorpcije

Model	Nelinearan oblik	Jednačina
Veber-Moris	$q_t = k\sqrt{t} + C$	(25)
Damvald-Vagner	$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp[-n^2 K t]$ $\log \left(1 - \left(\frac{q_t}{q_e} \right)^2 \right) = -\frac{K}{2.303} t$	(26)
Difuzija na homogenoj površini	$\frac{\partial q_t}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q_t}{\partial r} \right)$ $\frac{q_t}{q_s} = 1 + \frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi r}{R} \exp \left[\frac{-D_s t \pi^2 n^2}{R^2} \right]$	(27)

Veber-Morisov model ili model unutarčestične difuzije razmatra se kada je difuzija adsorbata kroz adsorbent stupanj koji ograničava brzinu adsorpcije. Model se

zasniva se na teoriji da je adsorpcioni kapacitet skoro proporcionalan vrednosti $t^{1/2}$. Različiti mehanizmi prenosa mase prikazani su kao zavisnost q_t od $t^{1/2}$. Ako je zavisnost linearna i prolazi kroz koordinatni početak, unutarčestična difuzija je ograničavajući stupanj reakcije adsorpcije. Nagib može odgovarati različitim stupnjevima adsorpcije i tada neće prolaziti kroz koordinatni početak ili neće biti linearna zavisnost već izlomljena linija. Veber-Morisov model predstavljen je jednačinom 25 gde je q_t kapacitet adsorpcije u vremenu t (mg g^{-1}), k konstanta brzine unutarčestične difuzije ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$), C konstanta koja je direktno proporcionalna debljini graničnog sloja - veća vrednost konstante ukazuje na veću debljinu graničnog sloja što znači da je uticaj film difuzije na brzinu procesa veći.

Damvald-Vagnerov model se koristi da bi se proverilo da li unutarčestična difuzija jedino određuje brzinu procesa adsorpcije. Predstavljen je jednačinom 26 gde je K – konstanta brzine adsorpcije (min^{-1}) koja se može dobiti iz linearne zavisnosti na dijagramu $\log\left(1 - \left(\frac{q_t}{q_e}\right)^2\right) - t$; ako prolazi kroz koordinatni početak, onda model unutarčestične difuzije jedino kontroliše brzinu procesa adsorpcije.

Model difuzije na homogenoj površini čijom primenom se može opisati prenos mase na amorfnoj i homogenoj sferi. Prikazan je jednačinom 27 u tabeli 5, gde je: q_t – kapacitet adsorpcije u vremenu t , D_s – koeficijent unutarčestične difuzije i r – radijalna pozicija.

Uticaj temperature na brzinu hemijske reakcije svodi se na uticaj temperature na konstantu brzine reakcije. U slučaju kinetičkog modela pseudo-drugog reda energija aktivacije izračunata je upotrebom Arenijusove (eng. *Arrhenius*) jednačine:

$$k' = k_0 \exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right] \quad (28)$$

gde je k' ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) konstanta brzine adsorpcije pseudo-drugog reda, k_0 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) faktor proporcionalnosti nezavisan od temperature, E_a (J mol^{-1}) energija aktivacije, R univerzalna gasna konstanta ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) i T apsolutna temperatura

adsorpcije (K). Grafik zavisnosti $\ln k' - \frac{1}{T}$ daje pravu liniju sa nagibom $\frac{-E_a}{R}$ odakle se izračunava energija aktivacije.

2.6.3. Termodinamika adsorpcije

Priroda i obim (granice) adsorpcionih procesa mogu se odrediti izračunavanjem termodinamičkih parametara kao što su: promena Gibsove slobodne energije (ΔG^0), promena standardne entalpije (ΔH^0) i promena standardne entropije (ΔS^0). Ovi parametri mogu se izračunati korišćenjem ravnotežnih konstanti koje se menjaju sa temperaturom pomoću Vant Hofovih (eng. *Van't Hoff*) termodinamičkih jednačina (Xiyili et al., 2017):

$$\Delta G^0 = -R T \ln K_c \quad (29)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R T} \quad (30)$$

gde je T apsolutna temperatura (K), R univerzalna gasna konstanta ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) i K_c standardna konstanta ravnoteže. Umesto vrednosti K_c može se koristiti Lengmirova konstanta b (L mol^{-1}) koja se množi sa brojem mol vode u 1 L ($55,5 \text{ mol L}^{-1}$) u cilju dobijanja bezdimenzionog parametra, jer je ispitivanje vršeno u vodenom rastvoru.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (31)$$

Kada su vrednosti ΔG^0 negativne proces adsorpcije se odigrava spontano. Gibsova energija adsorpcije uvek je negativna. Za vrednosti $\Delta H^0 > 0$ adsorpcioni proces je endoterman, a za $\Delta H^0 < 0$ je egzoterman. Za vrednosti ΔH^0 između 20 i 80 kJ mol^{-1} u pitanju je fizička adsorpcija. Kod hemisorpcije ΔH^0 je između 100 i 400 kJ mol^{-1} , jer dolazi do vezivanja čestica adsorbata za adsorbent kovalentnim vezama.

Spontani ireverzibilni procesi praćeni su porastom entropije. Entropija služi da se kvantitativno odredi stepen (mera) neuređenosti sistema. Kada je vrednost $\Delta S^0 > 0$, sistem teži većem stepenu neuređenosti između površine adsorbenta i adsorbata.

2.6.4. Desorpcija – izluživanje teških metala

Nakon adsorpcije, ispituje se mogućnost regeneracije adsorbenta, ponovna upotreba ili zbrinjavanje. Kako bi se sprećilo izluživanje metala iz adsorbenta može se primeniti inkapsulacija zagađujuće materije kroz postupak solidifikacije/stabilizacije materijala. Time se postiže pretvaranje potencijalno opasnog otpada u neopasan ili inertan koji se može odložiti na deponiju i koji zadovoljava propisane zahteve u pogledu maksimalno dozvoljenih koncentracija nakon testa izluživanja (Mohan and Pittman, 2007). Postoje različiti načini solidifikacije/stabilizacije materijala korišćenog za uklanjanje arsena kao što su: cement, smeša cementa i oksida železa, cementa i kalcijum-hidroksida, cementa i letećeg pepela, itd. (Camacho et al., 2009; McBride, 1997; Mohan and Pittman, 2007).

Izluživanje teških metala iz pepela i šljake može se odrediti različitim metodama (Ghanashyam Neupane, 2013; Hassett et al., 2005; Tiwari et al., 2015a). Standardni test metod za izluživanje iz ćvrstih materijala je ASTM D4874-95 (ASTM, 2014). Izluživanje teških metala iz pepela je malo i zavisi od vlažnosti pepela, pH vrednosti, temperature, pritiska, vremena i koncentracije elemenata (Izquierdo and Querol, 2012). Sadržaj teških metala i njihovo izluživanje je pod uticajem pH, u kiseloj sredini izluživanje metala je povećano (Dutta et al., 2009; Izquierdo and Querol, 2012). U pepelu se mogu pojaviti policiklični aromatićni ugljovodonici (eng. *Polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH*) obićno do 25 mg kg^{-1} . Izluživanje PAH-ova je takođe malo usled male rastvorljivosti pepela (Ahmaruzzaman, 2010). Da bi se imitirali prirodni uslovi za analizu izluživanja teških metala iz pepela i šljake primenjuje se odnos uzorak / dejonizovana voda = 1 : 5 (Sarode, 2010).

Izgradnja puteva i nasipa kod kojih se koristi pepeo podrazumeva inkapsulaciju pepela u zemljanom jezgru. Kako nema curenja kišnice u jezgru pepela, tako je

izluživanje teških metala onemogućeno. Kada se pepeo koristi za proizvodnju betona, hemijskom reakcijom sa cementom, smanjuje se izluživanje zagađujućih materija.

Poslednjih godina aktuelna je primena mikroorganizama (Ahluwalia and Goyal, 2007; Singh et al., 2012), bioekstrakcija metala iz različitih otpadnih materijala (Karwowska et al., 2015; Lee and Pandey, 2012), sedimenta (Zhu et al., 2014), uglja (Singh et al., 2012). Primena biotehnoloških procesa koji uključuju interakcije između mikroorganizama i metala, kao i minerala koji sadrže metale veoma je prisutna. Otpadni materijali mogu biti izvor pojedinih teških metala (Areco et al., 2013; Meawad et al., 2010; Zhuang et al., 2015). Takođe, otpadne vode mogu se posmatrati kao izvor energije i resursa, te su skorašnja istraživanja upravo usmerena na obnavljanje tih resursa (Gao et al., 2014). Pepeo sa visokim sadržajem nesagorivog ugljenika može se efikasno primeniti kao reaktivna barijera za sanaciju zagađenih podzemnih voda. Morar i saradnici vršili su ispitivanje izluživanja teških metala u šaržnom i protočnom sistemu, u koloni (Morar et al., 2012). Kod otpadnog pepela nastalog spaljivanjem komunalnog čvrstog otpada izluživanje teških metala vršeno je primenom zračenja. Izluživanje Zn i Pb linearno se povećava sa povećanjem adsorbovanog zračenja, dok kod Cu nije primećena promena (Nam and Namkoong, 2012). Desorpcija olova može se vršiti iz prirodnih materijala (Đolić et al., 2015).

2.7. Uklanjanje teških metala i arsena adsorpcijom

2.7.1. Uklanjanje bakra

Bakar (Cu) se iz vodenih rastvora može ukloniti različitim metodama kao što su: taloženje, jonska izmena, reverzna osmoza, elektrohemijski tretman, isparavanje, adsorpcija (Bilal et al., 2013; Dong and Lin, 2015; Fu and Wang, 2011; Hegazi, 2013). Adsorpcija Cu može se vršiti različitim materijalima (Osmari et al., 2013). Kod istraživanja koja se bave uklanjanjem Cu adsorpcijom na letećem pepelu utvrđeno je da uklanjanje zavisi od koncentracije bakra, pH vrednosti rastvora i temperature. Kinetika reakcije ukazuje da je proces difuziono kontrolisan. Kod letećeg pepela kod kog je

sadržaj ugljenika i minerala izražen uklanjanje bakra je efikasnije. Specifični adsorpcioni kapacitet ugljenika menjao se od 2,2 do 2,8 mg Cu/g ugljenika, dok je adsorpcioni kapacitet minerala bio od 0,63 do 0,81 mg Cu/g minerala (Ahmaruzzaman, 2010). U radu Šljivić-Ivanović (Šljivić-Ivanović et al., 2013) praćeni su parametri adsorpcije Cu^{2+} jona klinoptilolitom (početna pH rastvora, početna koncentracija metala, masa i veličina čestica adsorbenta) sa ciljem definisanja matematičkog modela koji opisuje proces adsorpcije. Uočeno je da su početna koncentracija metala i masa adsorbenta najuticajniji parametri, dok je efekat početne pH vrednosti, kao i granulacije adsorbenta zanemarljiv. Puferska svojstva adsorbenta doprinosila su smanjenju efekta promene početne pH na finalnu pH vrednost, a time i na adsorbovanu količinu. Veća količina adsorbenta vezuje veću količinu jona metala. Maksimalni kapaciteti adsorpcije za uklanjanje jona Cu ugljениčnim nanocevima je $12,34 \text{ mg g}^{-1}$, Lengmirova izoterma opisuje proces adsorpcije, određeni su termodinamički parametri, prema kojima je uklanjanje Cu jona spontan i endoterman proces. Kinetika adsorpcije prati drugi red reakcije, energija aktivacije iznosi $27,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Mobasherpour et al., 2014). Jovanović i saradnici uklanjali su Cu sintetizovanim zeolitom polazeći od pepela u fluidizovanom sloju. Maksimalni kapacitet adsorpcije zeolita bio je $23,3 \text{ mg g}^{-1}$ na $20 \text{ }^\circ\text{C}$, a adsorpciju opisuje Lengmirova izoterma (Jovanovic et al., 2014). Uklanjanje Cu iz vodenih rastvora ispitano je primenom sintetizovanog geopolimera od pepela. Alkalnom aktivacijom sa NaOH (može da se koristi i KOH, ali je stepen rastvaranja sa NaOH veći). Uklanjanje Cu sirovim pepelom je $25,15 \%$ ($12,6 \text{ mg g}^{-1}$), a geopolimerom $87,7 \%$ ($43,9 \text{ mg g}^{-1}$), efikasnost adsorpcije povećava se sa porastom pH (više aktivnih mesta za adsorpciju Cu jona kada je manje H^+ jona). Optimalna doza adsorbenta je 2 g L^{-1} , do zasićenja dolazi kada je početna koncentracija Cu iznad 140 mg L^{-1} . Najveći kapacitet uklanjanja, $152,0 \text{ mg g}^{-1}$, bio je na $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,0$ i optimalna doza adsorbenta je 2 g. Adsorpcija prati Lengmirov model što ukazuje da je adsorpcija monoslojna. Ravnoteža se dostiže nakon 120 min, energija aktivacije iznosi $34,9 \text{ kJ mol}^{-1}$. Kinetika reakcije je pseudo-drugog reda, proces je spontan i endoterman (Al-Harashsheh et al., 2015). Wang i saradnici, takođe su vršili uklanjanje Cu geopolimerom i utvrđeno je da efikasnost adsorpcije zavisi od koncentracije (veća početna koncentracija, manja je efikasnost uklanjanja). Temperatura nije imala mnogo uticaja na adsorpciju, povećanje doze adsorbenta povećava efikasnost uklanjanja Cu

(Wang et al., 2007). Uklanjanje Cu koristeći pepeo menja se od 37,38 do 98,54 % sa promenom doze adsorbenta (Hegazi, 2013). Na pH 8,0–10,0 uklanjanje Cu je 98–98,4 %. Povećanjem početne koncentracije jona u rastvoru povećava se uklanjanje jona Cu (Sočo and Kalembkiewicz, 2013). Maksimalno uklanjanje Cu (99,6 %) pepelom je na pH = 6,0, adsorpcioni kapacitet pepela je $0,98 \text{ mg mg}^{-1}$, a početna koncentracija je 50 mg L^{-1} . Dolazi do adsorpcije i taloženja Cu jona u vidu $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (J. Luo, 2011). Uklanjanje bakra primenom modifikovanog pepela (NaOH) početne koncentracije u opsegu $50\text{--}400 \text{ mg L}^{-1}$ rastvora Cu i pH = 5,0. Promenom T od 30 do $60 \text{ }^\circ\text{C}$ dobijeni maksimalni adsorpcioni kapaciteti iznose $178,5\text{--}259,1 \text{ mg g}^{-1}$ za CFA, $76,7\text{--}137,1 \text{ mg g}^{-1}$ za CFA-NaOH, za CFA-600 $126,4\text{--}214,1 \text{ mg g}^{-1}$. Proces je endoterman, prati kinetiku reakcije pseudo-drugog reda. Adsorpcija se može opisati Lengmirovom, Frojndlihovom i Dubinin-Raduškevičovom adsorpcionom izotermom, mehanizam reakcije je jonska izmena. Nakon adsorpcionih procesa, uzorci pepela na kojima je adsorbovan Cu^{2+} mogu biti bezbedno zbrinuti solidifikacijom, vitrifikacijom ili spaljivanjem nakon sušenja (Hsu et al., 2008). Adsorpcija Cu uglavnom prati Lengmirov model i zavisi od veličine čestica, pH vrednosti, mešanja. Primarni mehanizam uklanjanja Cu je elektrostatičko privlačenje, formiranje kompleksa, katjonska izmena. Prosečni adsorpcioni kapacitet uklanjanja Cu za nekoliko adsorbenata je: aktivni ugalj > alge > bakterije > poljoprivredni otpad i šume > biomasa kvasca (Bilal et al., 2013). Zeolit modifikovan jonima Cu i granulirani aktivni mulj impregniran jonima Cu korišćeni su za ispitivanje antibakterijskog dejstva uklanjanja E. Coli (Li et al., 2014).

2.7.2. Uklanjanje cinka

Cink (Zn) se u vodenim rastvorima, pri pH 6,7 nalazi u obliku $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ jona. Pri pH 7,0–7,5 hidrolizuje uz stvaranje relativno stabilnog $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Cink-oksidi, ZnO, kao i cink-hidroksid, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ amfoternog su karaktera, i rastvaraju se u kiselinama i bazama, dajući odgovarajuća jedinjenja. Uklanjanje Zn može se vršiti različitim materijalima (Abdel Salam et al., 2011; Miller et al., 2013; Tran et al., 2017), bentonitom (Zhang et al., 2011) i zeolitom (Stojakovic et al., 2011). Hong i saradnici ispitivali su efikasnost uklanjanja Zn iz podzemnih voda primenom sirovog i

modifikovanog pepela. Vršena su šaržna ispitivanja i u koloni. Na $\text{pH} > 7,0$, došlo je do uklanjanja Zn usled taloženja, dok na $\text{pH} < 7,0$, uklanjanje Zn je kao posledica adsorpcije. Primećeno je da se uklanjanje Zn povećava sa smanjenjem početne koncentracije Zn, povećanjem vremena reakcije i povećanjem količine adsorbenta (Hong et al., 2009). U šaržnom sistemu ispitivana je adsorpcija Zn smešom pepela, bentonita i melase. Optimalna doza sa efikasnošću uklanjanja Zn od 90 % je 10 g pepela, bez bentonita, 0,25 mL melase, vreme reakcije je 2,5 h, $\text{pH} = 5,0$, $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, mešanje je sa brojem obrtaja 300 rpm. Vršena je karakterizacija pepela primenom XRF, SEM i FTIR tehnike. Nakon adsorpcije uzorci su analizirani pomoću ICP-OES instrumenta. Ispitivane su Lengmirova, Frojndliхова i Temkinova izoterma. Frojndliхова izoterma odgovara adsorpciji Zn, kinetički model je pseudo–drugog reda (Kolemen et al., 2012).

2.7.3. Uklanjanje kadmijuma

Kadmijum (Cd) je u vodama za piće prisutan u obliku rastvornog Cd^{2+} jona, pri $\text{pH} > 8,0$ gradi se nerastvorni beli kadmijum-hidroksid, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ koji se lako rastvara u kiselinama. Njegovim rastvaranjem u amonijaku i cijanidima nastaju kompleksni joni: tetraaminkadmijum(II)-jon $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$ i tetracijanokadmijat(II)-jon $[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]$. Udeo slobodnih Cd^{2+} jona u otpadnim vodama se kreće od 67 do 71 %. Rastvara se u HCl, H_2SO_4 i HNO_3 . Ne rastvara se u bazama. Visok sadržaj karbonata ili sulfida uzrokuju taloženje Cd^{2+} jona. Kadmijum nalazi primenu u proizvodnji baterija (naročito Ni-Cd), pigmenata, prevlaka, oplata i plastike. CdO, kadmijum-oksidi nastaju sagorevanjem metala na vazduhu. Uklanjanje kadmijuma može se postići različitim metodama (Antić et al., 2015; Purkayastha et al., 2014; Zhang et al., 2013). Kod istraživanja koja se bave uklanjanjem Cd adsorpcijom na letećem pepelu utvrđeno je da sadržaj CaO ima značajan uticaj na efikasnost adsorpcije Cd. U nekim drugim istraživanjima analiziran je uticaj kontaktnog vremena, temperature i pH vrednosti na uklanjanje Cd. Svi ispitivani parametri značajni su za efikasnost adsorpcije kadmijuma. Utvrđeno je da je uklanjanje Cd proces kome odgovara kinetika prvog reda, a odlučujući stupanj za brzinu reakcije je unutarčestična difuzija u porama letećeg pepela.

Temperaturna zavisnost adsorpcije Cd na letećem pepelu ukazuje da je u pitanju egzotermna reakcija (Ahmaruzzaman, 2010).

2.7.4. Uklanjanje olova

Olovo (Pb) se rastvara u zavisnosti od sastava vodenih rastvora. Najveći deo olova se taloži i kompleksira sa organskim i neorganskim ligandima. Na pH = 4,0 nalaze se slobodni Pb^{2+} joni, na pH između 4,0 i 6,0 Pb^{2+} i $Pb(OH)^+$, 7,0–8,0 $Pb(OH)^+$ i > 8,0 $Pb(OH)_2$. Pb^{2+} jon sa Ca^{2+} , SO_4^{2-} ili OH^- jona u višku gradi teško rastvorne karbonate, sulfate ili hidrokside. Olovo se ne rastvara u slabim kiselinama (sirćetna), hlorovodoničnoj i sumpornoj, a rastvara se u koncentrovanoj azotnoj kiselini. Obrazuje komplekse PbX^+ i PbX^3- . Olovo se koristi kao zaštita od radijacije, jer ima sposobnost da zaustavlja jonizujuća zračenja (rendgenske, alfa-, beta- i gama-zrake). Olovo može biti uklonjeno različitim materijalima (Gorme et al., 2010; Gunay et al., 2007; Salem and Akbari Sene, 2011; Taşar et al., 2014; Yang et al., 2010; Yari et al., 2015), biosorpcijom (Wang et al., 2015), prirodnim zeolitom (Karatat, 2012), bentonitom (Zhang et al., 2012), mešavinom bentonita sa Fe i Mg hidroksidom (Randelovic et al., 2012). Olovo se može ukloniti primenom savremenih nanomaterijala i ugljeničnih cevi (Gupta et al., 2011; Sheshmani et al., 2015). Mehanička i alkalna aktivacija poboljšavaju svojstva pepela za imobilizaciju jona Pb (Nikolić et al., 2014). Uklanjanje jona Pb pomoću sintetizovanog zeolita postignuto je u neutralnom i kiselom pH (oko 99,9 % pri pH = 5,5 i 99,5 % na pH = 2,2). Efikasnost uklanjanja Zn i Cd je 93,6 % i 85,8 % pod slabim kiselim uslovima i 23,4 % i 21 % pod jako kiselim uslovima, redom (Delkash et al., 2015). Primenom aktiviranog aktivnog uglja pomoću piljevine i H_3PO_4 pokazana je najveća efikasnost adsorpcije za uklanjanje Pb na pH = 4,0 (95,8 %). Adsorpcija Pb jona predstavljena je Lengmirovom izotermom, kinetika reakcije je pseudo–drugog reda. Maksimalni kapacitet adsorpcije je 80 mg g^{-1} (Ghasemi et al., 2014). Uklanjanje Pb primenom šljake vršili su Gorme i saradnici. Adsorpciju Pb prati kinetika reakcije pseudo–drugog reda, Frojndlihova izoterma opisuje adsorpciju (šljaka ima heterogenu površinu, pogodno za višeslojnu adsorpciju), maksimalni kapacitet adsorpcije iznosio je $0,315 \text{ mg g}^{-1}$. Smanjenjem veličine čestica raste kapacitet adsorpcije šljake (Gorme et al., 2010). Muñoz i Aller ispitivali su uklanjanje Pb pomoću

modifikovanog pepela uz optimizaciju vremena zadržavanja olova. Praćeni su sledeći parametri: kinetika, izoterme, termodinamički parametri. Visoka efikasnost za uklanjanje je pri endotermnim uslovima. Pepeo je modifikovan sa različitim organskim jedinjenjima pri različitim koncentracijama tokom vremena 0–24 h. Kapacitet adsorpcije je $0,045 \text{ mg g}^{-1}$. Primećena je efikasna funkcionalizacija pepela merkaptotanolom i merkaptacetatom koji je tretiran sa 1 M HNO_3 . Kinetika reakcije je pseudo-drugog reda, Jelovičev model (Muñoz and Aller, 2012). Joni Pb uklanjaju se selektivnom adsorpcijom primenom pepela. Selektivna adsorpcija nastaje usled pojave kristalnog minerala – etringita koji nastaje hidratacijom letećeg pepela. Koristeći različite koncentracije rastvora Pb ($20\text{--}60 \text{ mg L}^{-1}$) uklanjanje menja se od 21,79 do 76,06 % (Hegazi, 2013).

2.7.5. Uklanjanje arsena

Postoji mnogo načina za uklanjanje ili imobilizaciju arsena, uključujući membranske tehnologije, adsorpciju, filtraciju peščanim filtrom, jonsku izmenu i kapacitivnu dejonizaciju (Al-Jabari, 2016; Fendorf et al., 1997a; Goldberg and Johnston, 2001; Grossl et al., 1997a; M. et al., 1997). Uklanjanje arsena može se vršiti taloženjem (Inglezakis and Grigoropoulou, 2001), elektrokoagulacijom (Foo and Hameed, 2010). Mogu se koristiti različiti jeftini adsorbenti (Mohan and Pittman, 2007) kao što su: poljoprivredni otpad, smole, silika, nanomaterijali (Budimirović et al., 2017; Grossl et al., 1997a; Kundu and Gupta, 2006), oksidi železa (Darezereshki et al., 2018; Izquierdo and Querol, 2012; Jacobson and Fan, 2018; Markovski et al., 2014b; Montalvo et al., 2018; Taleb et al., 2016a), getit (Moreira et al., 2017), magnetit (Chowdhury et al., 2010; Diamadopoulos et al., 1993; Jegadeesan et al., 2008; Li et al., 2009; Zhang et al., 2010), leteći pepeo (Wang et al., 2008a; Wang and Tsang, 2013). Optimalna vrednost pH za uklanjanje As sa Ca je 10,5 (Inglezakis and Grigoropoulou, 2001). Efikasno uklanjanje As(V) može se postići primenom getita i ostalih oksida železa. Adsorpcija arsena na oksidima železa postiže se formiranjem kompleksa sa hidroksilnim gupama kao monodentni mononuklearni kompleksi kao i bidentatni kompleksi sa nižim stepenom adsorpcije kroz razmenu liganda (Al-Jabari, 2016; Luong et al., 2018; Siddiqui and Chaudhry, 2017b).

Uklanjanje arsena iz vode u velikoj meri zavisi od vrsta arsena prisutnog u životnoj sredini, mobilnosti, a naročito od različitih hemijskih vrsta arsena (stabilnih anjonskih oblika arsena). U oksidacionim uslovima, u zavisnosti od Eh (elektrodni potencijal) i pH vrednosti, arsen se najčešće javlja u obliku jednog od petovalentnih arsenatnih vrsta (H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , AsO_4^{3-}). Značajan faktor koji kontroliše ponašanje arsena u sistemima za tretman voda je naelektrisanje jona koje utiče na stepen i jačinu adsorpcije. U opsegu pH vrednosti koji je karakterističan za većinu prirodnih voda (pH 6,5–8,5) dominantni joni arsena su H_2AsO_4^- i HAsO_4^{2-} . U redukcionoj vodenoj sredini, arsen je prisutan u trovalentnom obliku koji u reakcijama disocijacije daje pet formi: $\text{H}_4\text{AsO}_2^{3+}$, H_3AsO_3 , $\text{H}_2\text{AsO}^{3+}$, HAsO_3^{2-} i AsO_3^{3-} . Pod neoksidujućim uslovima As(III) je stabilan u obliku nejonizovane arsenitne kiseline (H_3AsO_3) i arsenitnog anjona (H_2AsO_3^-).

2.8. Metode karakterizacije

Za karakterizaciju uzoraka korišćene su sledeće metode: infracrvena spektrometrija sa Furijeovom transformacijom (FTIR), rendgenska difrakciona analiza (XRD), skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), određivanje specifične površine metodom adsorpcije gasa Brunauer-Emet-Teler (Brunauer-Emmett-Teller) (BET), gama spektrometrija (γ) i Mosbauerova (Mössbauer) spektroskopija (MS).

2.8.1. Teksturalna svojstva materijala – metoda adsorpcije gasa

Za određivanje teksturalnih svojstava praškastih, poroznih materijala primenjena je BET metoda adsorpcije gasa (uglavnom azota). Metoda omogućava određivanje specifične površine, zapremine i prečnika pora praškastih materijala. Određena specifična površina uključuje i površinu pora unutar materijala. Određivanje specifične površine zasniva se na utvrđivanju količine gasa koji se kondenzuje na površini uzorka pri ravnotežnom pritisku pare uz primenu odgovarajućih teorija za opisivanje podataka

adsorpcije/desorpcije. BET metodom određuje se adsorpciono–desorpciona izoterma azota na ispitivanom materijalu, koja predstavlja grafički prikaz promene količine adsorbovane komponente po jedinici mase adsorbenta u funkciji relativnog pritiska (odnos ravnotežnog pritiska adsorbovane komponente gasa prema naponu pare čiste komponente na datoj temperaturi).

2.8.2. Tačka nultog naelektrisanja – pH_{pzc}

Tačka nultog naelektrisanja pH_{pzc} vodenog rastvora predstavlja vrednost pH na kojoj je naelektrisanje površine dispergovane čestice neutralno, tj. jednako je nuli. Vrednost pH_{pzc} zavisi od svojstva dispergovanih čestica i koncentracije vodenog rastvora. Na vrednostima pH koje su ispod pH_{pzc} ukupno naelektrisanje je pozitivno, a iznad vrednosti pH_{pzc} ukupno naelektrisanje je negativno.

2.8.3. Rendgenska difrakcija X-zraka na prahu – XRD

Metoda difrakcije X-zraka na prahu (eng. *X-ray diffraction*, XRD) uspešno se koristi za identifikaciju monofaznih i višefaznih kristalnih jedinjenja, identifikaciju smeša jednog ili više kristalnih jedinjenja, određivanje kristalne strukture prethodno identifikovanih materijala, određivanje stepena kristaliničnosti, kvantitativno određivanje prisutnih faza na osnovu odnosa intenziteta pikova, određivanje veličine kristala i određivanje oblika kristalita. XRD metoda zasniva se na interakciji ispitivanog materijala i rendgenskog zračenja. Prolaskom rendgenskog zraka kroz uzorak dolazi do njegovog sudara sa atomima ili jonima koji postaju izvor novog rendgenskog zračenja. X-zraci određene talasne dužine λ biće upotrebljivo reflektovani sa paralelnih ravni kristala kada na ravni padnu pod određenim uglom θ . Pri datoj talasnoj dužini X-zraka doći će do pojave maksimalne refleksije samo pri određenim uglovima upadnih zraka. Merenje intenziteta difraktovanog zračenja, određenim korakom i ekspozicijom u različitom opsegu ugla 2θ dobijaju se različite vrednosti refleksije zračenja sa kristalne

rešetke usled stohastičke orijentacije kristala u sprašenom uzorku. Svako kristalno jedinjenje ima karakteristične položaje refleksija na osnovu kojih može da se identifikuje iz podataka dobijenih merenjem i upoređivanjem sa bazom podataka (M.Dragojević et al., 1994).

2.8.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija – SEM

Skenirajuća elektronska mikroskopija (eng. *Scanning electron microscop*, SEM) predstavlja metodu na osnovu koje se dobijaju informacije o morfologiji, sastavu i drugim svojstvima površine ispitivanog uzorka. Upotrebom skenirajućeg elektronskog mikroskopa dobijaju se mikrofotografije površine uzorka uz pomoć snopa elektrona visoke energije koji interaguju sa površinom uzorka dajući signal. SEM mikrofotografije imaju karakterističan trodimenzionalni izgled koji pruža mogućnost za bolje otkrivanje strukture površine. Opseg uvećanja je čak do 1 000 000 puta. Rezolucija posmatrane površine je reda veličine 1 nm. Uzorci koji ne provode struju prevlače se ultratankim slojem elektroprovodnog materijala (obično zlata i ugljenika) čime se povećava provodljivosti površine, pojačavaju signal i rezolucija. Metoda je nedestruktivna.

2.8.5. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom – FTIR

Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (eng. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR) koristi se za kvalitativnu analizu funkcionalnih grupa, kao i za strukture različitih molekula i materije organskog i neorganskog porekla. FTIR analiza omogućava identifikaciju prisustva funkcionalnih grupa na površini adsorbenta, slabljenje ili jačanje veze, kao i interakcije između površinskih funkcionalnih grupa adsorbenta i adsorbata. Ova tehnika primenjuje se u infracrvenoj oblasti elektromagnetnog spektra talasne dužine zračenja između 2,5 i 400 μm , odnosno

talasnih brojeva između 4000 i 400 cm^{-1} . Molekule karakterišu specifične frekvencije infracrvene oblasti, koje su direktno povezane sa njihovim vibracionim oscilacijama. Apsorpcija elektromagnetnog zračenja, koja je posledica vibracija molekula, registruje se u vidu pikova koji čine infracrveni spektar nekog jedinjenja. Pikovi odgovaraju određenim funkcionalnim grupama koje se potvrđuju na osnovu tabličnih podataka i iskustva u tumačenju IR spektara.

2.8.6. Mosbauerova spektroskopija – MS

Spektroskopija Mosbauerovog efekta zasniva se na kvantnomehaničkom efektu rezonancijske apsorpcije γ -zračenja primenom Doplerovog efekta. Metoda omogućava ispitivanje lokalnih, strukturnih i mikrodinamičkih karakteristika posmatranog uzorka. Takođe omogućava tačno merenje promena energije jezgra probe ^{57}Fe nastalih kao promena delovanja elektrona i susednih atoma. Međusobno dejstvo ogleda se u hiperfinim interakcijama električnih i magnetnih veličina okolnih jezgara sa električnim i magnetnim momentima jezgra probe i koje se Mosbauerovim efektom mogu izmeriti. Sa druge strane, proučavanjem hiperfinih interakcija dobijaju se podaci o nuklearnim spinovima osnovnih i pobuđenih stanja jezgra, kao i njihovim nuklearnim magnetnim dipolnim momentima i nuklearnim električnim kvadrupolnim momentima (Karanac et al., 2018a). Najčešći režim rada MS je u transmisionoj geometriji. Uzorak, koji ima ulogu apsorbera i sadrži određenu količinu Mosbauerovog izotopa u osnovnom stanju, je nepokretan i nalazi se u kolimisanom snopu odgovarajućih γ -zraka. Iako postoje desetine radioizotopa podesnih za MS, najčešće se kao izvor γ -zračenja koristi izotop ^{57}Fe .

Koncentracije metala pre i nakon procesa adsorpcije određivane su pomoću instrumentalnih metoda: masena spektrometrija sa induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS) i optička emisiona spektrometrija sa induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES).

2.9. Modelovanje adsorpcije

Modelovanje adsorpcije koristi se za podešavanje vrednosti procesnih promenljivih što je značajno sa aspekta zaštite životne sredine (Aniceto et al., 2016; Xiyili et al., 2017). Modelovanje se izvodi radi optimizacije procesa i rada postrojenja, kao i za postizanje maksimalnog iskorišćenja i kapaciteta adsorbenta. Moguće je izraditi modele simulacije za predviđanje procesa kojima bi se mogle predvideti ravnotežne koncentracije i raspodele komponentata čvrste faze i rastvora.

2.9.1. Metoda odziva površina

Metoda odziva površina (eng. *Response Surface Methodology*, RSM) primenjuje se za optimizaciju: sinteze adsorbenta (Bajić et al., 2016; Budimirović et al., 2017), adsorpcionih eksperimenata (Chung et al., 2016; Murugesan et al., 2014), definisanja optimalnih uslova i predikciju/pretpostavljanje rezultata adsorpcije (Aniceto et al., 2016; Lin et al., 2018; Shojaimehr et al., 2014; Te et al., 2018; Xiyili et al., 2017). Za primenu metode neophodno je odabirati promenljive (varijable) koje imaju najveći uticaj na proces adsorpcije ili na dobijanje adsorbenta sa najboljim adsorpcionim svojstvima. Za svaku promenljivu definiše se opseg promene (minimum i maksimum), kao i broj promena (od 3 do 5). Potom se pravi eksperimentalni plan prema kojem se izvode eksperimenti. Definisanim planom trebalo bi da se dobije što bolji model za opisivanje procesa uz izvođenje manjeg broja eksperimenata. Eksperimentalni plan dobija se pomoću softvera Dizajn ekspert (eng. *Design-Expert*, Software Version 9, Stat-Ease, Inc. 2021 E. Hennepin Ave. Suite 480 Minneapolis, USA), kome su zadate kranje vrednosti (minimalna i maksimalna) promenljivih (Jafari et al., 2015). Rezultat primene RSM metoda je odziv (veza) između ulaznih nezavisno promenljivih (varijable, parametri ili faktori) i izlazne zavisno promenljive (jedne ili više).

Primenom RSM metode dobija se aproksimativna kriva koja sadrži neizbežnu grešku, ε_i :

$$y_i = g(x_{1i}, x_{2i}, \dots, \dots, x_{ki}) + \varepsilon_i \quad (32)$$

gde je $i = 1, 2, \dots, N$, a N predstavlja broj podataka u okviru eksperimenta. Kao rezultat statističke obrade podataka dobija se jednačina koja se može upotrebiti za predviđanje odziva procesa za bilo koju kombinaciju promenljivih u ispitivanom opsegu, kao i definisanje maksimalnih i minimalnih vrednosti odziva. Značaj primene RSM metoda ogleda se u izvođenju manjeg broja eksperimenata čime se postiže smanjenje stvaranja otpadnih materijala i time se sprečava zagađivanje živote sredine. Modelovanje procesa vršeno je primenom adsorpcionih izoterma i programskog paketa Mintek u cilju jasnijeg razumevanja adsorpcionog procesa.

2.9.2. Statistička analiza – funkcija greške

Statistički testovi korišćeni za procenu značajnosti razlike su: analiza varijanse ANOVA, regresiona analiza, Fišerov (eng. *Fisher*) test, t -test i Hi-kvadrat test slaganja.

Analiza varijanse – ANOVA (eng. *Analysis of Variance*) je statistička metoda koja se koristi za ispitivanje efekta jedne ili više nezavisnih promenljivih (faktora) na jednu zavisnu promenljivu, odnosno za definisanje uticaja promene ulaznih promenljivih na odgovor sistema. Koristi se za poređenje srednjih vrednosti. U zavisnosti od broja ispitivanih faktora može biti jednofaktorska ili višefaktorska. Svaki faktor može da sadrži više nivoa, grupa ili parametara. Pomoću ANOVA testa dobijaju se vrednosti parametara kojima se definišu statistički značajni članovi koji predstavljaju ulazne promenljive čija promena utiče na promenu odgovora sistema (izlazna promenljiva).

Regresiona analiza predstavlja statističku analizu odnosa/povezanosti zavisne promenljive od jedne ili više nezavisno promenljivih, odnosno model procene i

predikcije vrednosti zavisne promenljive za određene vrednosti nezavisne promenljive. Koeficijent determinacije (određenosti) (R-kvadrat, R^2), je relativna mera reprezentativnosti regresionog modela koji pokazuje koliko varijacije zavisno promenljive mogu da se objasne nezavisnom promenljivom. Predstavlja proporciju zajedničkog varijabiliteta dve promenljive, tj. odnos protumačene sume kvadrata (SP) i ukupne sume kvadrata (ST):

$$R^2 = \frac{SP}{ST} \quad (33)$$

Može imati vrednost između 0 i 1 ($0 \leq R^2 \leq 1$). Model je reprezentativan kada je koeficijent determinacije (R^2) bliži jedinici. Kada je jednak jedinici uticaj drugih faktora na ponašanje zavisno promenljive ne postoji (može se objasniti na osnovu nezavisne promenljive). Ako su varijansa između grupa (SP) i varijansa unutar grupa (SR) približno jednake, nulta hipoteza¹ se prihvata i zaključak je da nema efekta ispitivanog faktora uticaja, tj. da nezavisno promenljiva ne utiče na zavisno promenljivu. Ako je varijansa između grupa značajno veća od slučajne varijanse nulta hipoteza se ne prihvata, već se prihvata neka od alternativnih hipoteza i zaključak je da ispitivani faktor uticaja ima efekta. Odstupanja protumačena modelom treba da budu veća od neprotumačenih odstupanja ili varijansa greške (varijansa unutar grupa ili slučajna varijansa) mora biti što manja. Što su ta odstupanja manja, reprezentativnost regresionog modela je bolja.

Parametri modela adsorpcionih izotermi određeni su metodama linearne i nelinearne regresije. Linearna regresija je u poslednjih nekoliko decenija primenjivana kao efikasan alat za proveru slaganja eksperimentalnih podataka i modela izotermi. Razvojem računarskih tehnologija model nelinearne regresije je sve više primenjivan uz odgovarajuće softvere, a njegova prednost je u pogledu minimiziranja greške na osnovu kriterijuma konvergencije (Foo and Hameed, 2010). Kao posledica transformacije, odnosno linearizacije dolazi do većeg odstupanja rezultata zbog čega je potrebno korišćenje kompleksnije matematičke analize za odabir najboljeg modela (Osmari et al., 2013).

¹Nezavisno promenljiva (faktor uticaja) nema efekta na zavisno promenljivu

Srednja kvadratna greška (MSE) i Hi-kvadrat test slaganja (χ^2) su najčešće matematičke funkcije grešaka za određivanje najboljeg slaganja podataka primenom nelinearnih adsorpcionih modela, jer su odstupanja u rezultatima minimalna (Bajić et al., 2016; Tran et al., 2017). Najbolje slaganje eksperimentalnih podataka sa pretpostavljenim modelom procenjeno je na osnovu vrednosti koeficijenta determinacije (R^2).

Postoje mnogobrojne funkcije greške koje se koriste za procenu slaganja eksperimentalnih podataka sa teorijskim modelima: koeficijent determinacije (R^2), aritmetička srednja vrednost apsolutne greške (eng. *Mean of Absolute Relative Error*, MARE), aritmetička srednja vrednost relativne kvadratne greške (eng. *Root Mean Squared Relative Error*, RMRSE), Markjuardovo procentno standardno odstupanje (eng. *Marquardt's Percent Standard Deviation*, MPSD), funkcija hibridne frakcione greške (eng. *Hybrid Fractional Error Function*, HYBRID), prosečna relativna greška (eng. *Verage Relative Error*, ARE), prosečna relativna standardna greška (eng. *Average Relative Standard Error*, ARS), zbir kvadrata grešaka (eng. *Sum Squares Errors*, ERRSQ/SSE), relativno standardno odstupanje grešaka (eng. *Standard Deviation of Relative Errors*, S_{RE}), Spirmanov koeficijent korelacije (eng. *Spearman's Correlation Coefficient*, r_s), nelinearni Hi-kvadrat test (eng. *Nonlinear Chi-square test*, χ^2) (Bajić et al., 2016; Legodi and de Waal, 2007; Veličković et al., 2013). Vrednosti grešaka izračunate su primenom sledećih jednačina (34–42) (Foo and Hameed, 2010):

$$\text{ARS} \quad \sqrt{\sum_{i=1}^n [(q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})/q_{\text{exp}}]_i^2 / (n-1)} \quad (34)$$

$$\text{ERRSQ/SSE} \quad \sum_{i=1}^n (q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})_i^2 \quad (35)$$

$$\text{MPSD} \quad 100 \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})}{q_{\text{exp}}} \right]_i^2} \quad (36)$$

$$\text{HYBRID} \quad \frac{100}{n-p} \sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})}{q_{\text{exp}}} \right]_i^2 \quad (37)$$

$$\text{ARE} \quad \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})}{q_{\text{exp}}} \right]_i \quad (38)$$

$$\text{NSD} \quad 100 \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})}{q_{\text{exp}}} \right]_i^2} \quad (39)$$

$$\text{SRE} \quad \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n [(q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})_i - \text{ARE}]_i^2} \quad (40)$$

$$r_s \quad 1 - \frac{1}{n(n-1)^2} \sum_{i=1}^n (q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})_i^2 \quad (41)$$

$$\chi^2 \quad \sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})}{q_{\text{exp}}} \right]_i^2 \quad (42)$$

gde je q_{exp} adsorpcioni kapacitet dobijen iz eksperimentalnih podataka, q_{cal} je adsorpcioni kapacitet dobijen korišćenjem odgovarajućeg modela, p je broj parametara u regresionom modelu i n je broj eksperimentalnih podataka.

Fišerov test predstavlja statistički test apsolutne verovatnoće nulte hipoteze i koristi se u analizi nepredviđenih slučajeva. Značaj odstupanja od nulte hipoteze može tačno da se izračuna. Izračunata F -vrednost (Fišerova) upoređuje se sa vrednošću iz tablice za odabrani nivo značajnosti i broj stepena slobode. Kada je izračunata F -vrednost veća od tablične, zaključuje se da se nulta hipoteza ne prihvata, što znači da nezavisno promenljiva utiče na zavisno promenljivu. Nivo značajnosti definiše se pomoću tzv. p -vrednosti (verovatnoća). Cilj je da se utvrdi da li je promena vrednosti zavisne promenljive uzrokovana uticajem nezavisne promenljive ili je do toga došlo pod uticajem drugih nekontrolisanih, slučajnih okolnosti. Vrednost p predstavlja verovatnoću da je do neke od promena vrednosti zavisno promenljive došlo slučajno, pod uticajem nekih drugih okolnosti. Vrednost broja p se kreće od 0 do 1 i određuje gornju granicu do koje se smatra da je do promene vrednosti zavisno promenljive došlo slučajno. Nulta hipoteza je negativno definisana i tvrdi da neki određeni uticaj ne postoji, odnosno da su veličina uticaja ili razlika jednake nuli. Što je manja vrednost p , dokazi protiv nulte hipoteze su održiviji.

Uporedni t -test je statistički test za testiranje značajnosti razlike u istraživanjima sa dva uzorka. Koristi se za poređenje srednje vrednosti rezultata dobijenih eksperimentalnim putem (vrednosti adsorpcionih kapaciteta) korišćenjem jednačine:

$$t = \frac{\bar{d}\sqrt{N}}{S_d} \quad (43)$$

gde su: \bar{d} – srednja vrednost razlike između dve metode, S_d – standardno odstupanje dobijenih razlika, N – broj eksperimenata.

Ukoliko je izračunata vrednost parametra t manja od vrednosti navedene u tablici (kritične vrednosti) nema značajne razlike. Ako je vrednost parametra veća od tablične, nulta hipoteza se odbacuje i kaže se da se \bar{d} značajno razlikuje od nule, odnosno da je razlika u parovima statistički značajna. Statistička analiza značajnosti razlike između adsorbenata određena je komercijalnim softverom (Microcal Origin 8.0) u programu statističke analize.

Svi kinetički i termodinamički adsorpcioni parametri i analize njihovih grešaka izračunate su korišćenjem linearne i/ili nelinearne metode najmanjih kvadrata primenom komercijalnog softvera Microcal Origin 8.0.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Materijali i reagensi

Tokom izrade eksperimentalnog dela ove doktorske disertacije korišćene su sledeće hemikalije analitičke čistoće:

- za pripremu standardnih rastvora korišćeni su: bakar-sulfat – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Zorka Šabac, Srbija); cink-sulfat – $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Hopkin&Williams LTD St. Cross Street, London E.C.I); kadmijum-hlorid – $\text{CdCl}_2 \cdot 2(1/2)\text{H}_2\text{O}$ (Made in Poland); olovo-nitrat – $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Pliva, Zagreb), natrijum-arsenat – $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA),
- za podešavanje pH vrednosti: natrijum-hidroksid – NaOH i azotna kiselina HNO_3 (Trace Select, Sigma-Aldrich),
- kalcijum-hidroksid – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Carmeuse, Jelen Do),
- za konzerviranje filtrata: azotna kiselina – HNO_3 (Trace Select, Sigma-Aldrich),
- za desorpciju: natrijum-hidroksid – NaOH , sirćetna kiselina – CH_3COOH , etilendiamintetrasirćetna kiselina EDTA (Sigma-Aldrich), koncentrovana hlorovodonična kiselina – HCl (Sigma-Aldrich) i oksalna kiselina – $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (Sigma-Aldrich),
- za modifikaciju pepela i sintezu magnetita: železo(II)-sulfat heptahidrat $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Darmstadt, Germany),
- natrijum-hidrogen karbonat NaHCO_3 (Zorka Pharma, Srbija),
- kalijum-nitrat – KNO_3 (Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA),
- kalijum-hidroksid – KOH (Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA),
- za modifikaciju i sintezu getita: kalijum-nitrat – KNO_3 (Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA),
- dejonizovana voda (DI) (otpornosti manje od $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) korišćena je za ispiranje uzoraka, pripremu rastvora za adsorpcione i desorpcione eksperimente.

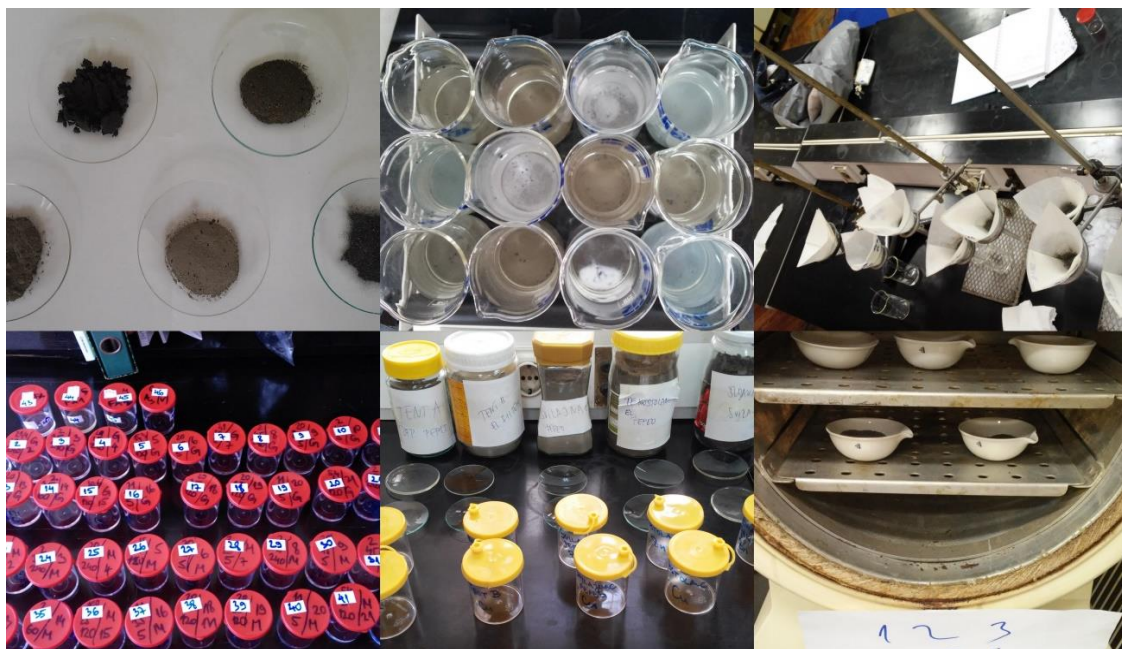
Koncentracija jona metala pre i nakon adsorpcije određena je korišćenjem optičke emisije spektrometrije sa induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES) (tip

uređaja: Thermo iCAP 6500 system, opremljen sa Thermo iTEVA softverom, koncentričnim raspršivačem i komorom za raspršivanje uzorka). Eksterna kalibracija izvršena je sa Certipur Merck standardima od 1000 mg L⁻¹. Pripremani su standardni rastvori za svaki element pojedinačno. Kalibraciona slepa proba, kalibracioni standardi i svi uzorci kondicionirani su sa 65 % HNO₃ (Trace Select, Sigma-Aldrich). Detekcioni limit za Pb²⁺ jone je 0,01 mg L⁻¹ i za Zn²⁺ jone 0,05 mg L⁻¹, na talasnim dužinama od 220,353 i 206,200 nm, redom. Tačnost i preciznost merenja provereno je korišćenjem NIST 2711a referentnog materijala. Koncentracija As(V) nakon procesa adsorpcije određena je primenom masene spektrometrije sa induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS) na uređaju Agilent 7500ce ICP-MS system (Waldbronn, Germany). Korišćeni ICP-MS analizator opremljen je sa oktopol CRC (eng. *Collision Reaction Cell*), Agilent 7500 ICP-MS softverom, MicroMist raspršivačem i Skot duplom prolaznom (eng. *Scott-type double pass*) sprej komorom sa Peltie (*fran. Peltier*) hlađenjem. Granica detekcije arsena je 0,03 µg L⁻¹ i relativna standardna devijacija (RSD) u opsegu od 1,3 do 5,1 %.

3.2. Preliminarna ispitivanja

Preliminarnim ispitivanjima obuhvaćeni su adsorpcioni eksperimenti uklanjanja Cu²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺ i As(V) primenom pepela iz termoelektrana (TENT A, TENT B, Kolubara, Kostolac i Morava). U okviru preliminarnih ispitivanja, napravljena je selekcija adsorbenata za dalja istaživanja. Pripremljeni su standardni rastvori teških metala, merenjem 1 g soli u 1 L destilovane vode. Eksperimentalna ispitivanja adsorpcionih svojstava izvedena su u šaržnom sistemu na sobnoj temperaturi (Slika 5). Kao adsorbenti korišćeni su sirovi uzorci ili uzorci pripremljeni mešanjem elektrofilterskog pepela uz dodatak cementa ili kalcijum-hidroksida (gašenog kreča), Ca(OH)₂. Nakon pravljenja smeša, po 10 g adsorbenta sušeno je 2 h na 105 °C. Uzorci su potom homogenizovani u avanu sa tučkom. U laboratorijskim čašama sjedinjeni su 1 g adsorbenta i 100 mL standardnog rastvora. Proces je podstaknut mešanjem na orbitalnom šejkeru (tip uređaja: Rotamax 120, Heidolph Instruments), uz kontinualno mešanje na 170 rpm, na sobnoj temperaturi tokom 24 h. Nakon mešanja svaka

suspenzija ostavljena je da se istaloži, nakon čega je rastvor pažljivo dekantiran i filtriran na filterskom papiru (MF – Millipore membrane filter, 0,45 μm). Filterski papir i uzorak osušeni su tokom 24 h na ambijentalnom vazduhu, a potom 2 h u sušnici na 105 °C, nakon čega je merena masa na analitičkoj vagi (tip uređaja: Radwag model mza5.3y, Radom, Poland).



Slika 5. Fotografije uzoraka pepela i adsorpcioni eksperimenti za preliminarana ispitivanja

Nakon procesa adsorpcije, osušeni i izmereni uzorci korišćeni su za desorpciju. Kontaktna zapremina od 100 mL destilovane vode korišćena je za desorpciju izmerenih uzoraka. Desorpcija je podstaknuta mešanjem na orbitalnoj mešalici (tip uređaja: Heidolph ROTAMAX 120) pri 50 rpm tokom 24 h. Nakon toga suspenzija je filtrirana, a uzorci su osušeni, istim postupkom kao kod procesa adsorpcije, i izmereni.

3.3. Modifikacija pepela dodatkom $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – optimizacija dobijanja MFA adsorbenta

Optimizacija pripreme i dobijanja najefikasnijeg adsorbenta (MFA) izvršena je u cilju određivanja optimalne količine $\text{Ca}(\text{OH})_2$ za modifikaciju FA1, u odnosu na promenljive koje utiču na efikasnost procesa adsorpcije (sadržaj $\text{Ca}(\text{OH})_2$, temperatura i pH vrednost). Metoda odziva površina (RSM) korišćena je za ispitivanje uticaja odabranih promenljivih na dobijanje najefikasnijeg adsorbenta. Za eksperimentalni plan korišćen je centralni kompozitni dizajn (rotabilni), tri odabrane promenljive sa zadatim intervalom vrednosti. Svaki eksperiment rađen je u duplikatu osim u centralnoj tački. Izlazna promenljiva (odgovor sistema) je kapacitet adsorpcije. Interakcije između promenljivih i odgovora sistema određene su analizom varijansi (ANOVA). Opseg promena odabranih promenljivih definisan je u odnosu na efikasnost procesa adsorpcije (najveći adsorpcioni kapacitet) i kinetiku procesa. Dobijeni podaci obrađeni su polinomom drugog reda, a koeficijent odziva funkcije kao i njihov statistički značaj procenjeni su metodom najmanjih kvadrata korišćenjem softvera Dizajn ekspert (eng. *Design-Expert*, Software Version 9, Stat-Ease, Inc. 2021 E. Hennepin Ave. Suite 480 Minneapolis, USA).

3.4. Statistička analiza – funkcija greške

Statistička analiza – funkcija greške korišćena je za proveru slaganja odabranih teorijskih modela sa dobijenim eksperimentalnim podacima, kao i vrednosti koeficijenata determinacije iz regresione analize (R^2). Parametri modela adsorpcionih izoterma određeni su metodama linearne i nelinearne regresije. Najbolje slaganje eksperimentalnih podataka sa pretpostavljenim modelom procenjeno je na osnovu vrednosti koeficijenta determinacije (R^2) dobijenog linearnom regresijom. Za procenu validnosti nelinearne regresije pogodnije su vrednosti MPSD, HYBRID, ERRSQ/SSD. Svi eksperimenti izvedeni su u triplikatu, a prikazane su srednje vrednosti.

3.5. Uticaj pH vrednosti

Modelovanje nastanka kompleksa na površini materijala i analiza procesa adsorpcije rađena je korišćenjem programskog paketa Mintek (eng. *Minteq*). Ovaj program kombinuje najbolje karakteristike dva modela: matematički model iz programa Mintek (Schecher, 2001) i termodinamičku bazu podataka, temperaturnu korekciju ravnotežnih konstanti odnos Van Hofove (eng. *Van't Hoff*) jednačine i korekciju jonske jačine korišćenjem proširene jednačine Debaj-Hikla (eng. *Debye-Hückel*) ili jednačine Dejvisa (eng. *Davies*) dobijene iz programa WATEQ3 (Gustafsson, 2011).

3.6. Adsorpcioni eksperimenti uklanjanja Pb^{2+} , Zn^{2+} i As(V) na MFA

Adsorpcioni eksperimenti uklanjanja jona Pb^{2+} , Zn^{2+} i As(V) rađeni su u laboratorijskim uslovima u šaržnom sistemu. Vrednosti početnih koncentracija iznosile su: 20 mg L^{-1} za Zn^{2+} i Pb^{2+} , 5 mg L^{-1} za As(V). Ispitivani su uticaji mase adsorbenta, vreme mešanja, pH vrednost suspenzije u cilju određivanja optimalnih uslova procesa adsorpcije. Kako bi se ispitao uticaj mase adsorbenta menjane su korišćene doze FA1 i MFA za uklanjanje jona Pb^{2+} i Zn^{2+} i iznosile su: 2, 4, 6, 8, 10, 15 i 20 mg, a za uklanjanje jona As(V): 0,5, 1, 2, 4, 6, 8 i 10 mg. Izmerene količine adsorbenata sjedinjene su sa 10 mL pripremljenih standardnih rastvora. Alikvoti od 1 mL uzorkovani su na 3, 5, 10, 15 i 30 min od početka procesa adsorpcije, kao i nakon 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 12 i 24 h. Suspenzija je podstaknuta procesom mešanja u ultrazvučnom kupatilu (tip uređaja: Euromax ultrasonic cleaner) u trajanju od 5 do 90 min. Po završetku procesa adsorpcije suspenzija je filtrirana na filtarskom papiru (MF – Millipore membrane filter, $0,45 \mu\text{m}$). Nakon razdvajanja faza adsorbenti su sušeni 2 h na $105 \text{ }^\circ\text{C}$. Kinetika adsorpcije rađena je na temperaturama od 25, 35 i $45 \text{ }^\circ\text{C}$.

Kinetički parametri pseudo-prvog, pseudo-drugog (PSO) i drugog reda za uklanjanje Zn^{2+} , Pb^{2+} i As(V) na adsorbentu MFA određeni su pri sledećim uslovima: $C_i(Zn^{2+}) = C_i(Pb^{2+}) = 20 \text{ mg L}^{-1}$ na $pH_i = 8,0$, a $C_i(As(V)) = 5 \text{ mg L}^{-1}$ na $pH_i = 11,1$, na $T = 298 \text{ K}$.

Desorpcioni eksperimenti izvedeni su u ravnotežnom sistemu adsorbent/rastvor tokom vremena, nakon čega je centrifugiranjem odvojen analit i merena je koncentracija jona metala. Vreme potrebno za dostizanje ravnoteže određeno je ispitivanjem zavisnosti vremena u tački konstantne koncentracije zagađujuće materije.

3.7. Ponovna upotreba – regeneracija adsorbenta MFA i desorpcija

Regeneracija MFA adsorbenta izvedena je korišćenjem redisperzije FA⁻ i MFA/zagađujuća materija i rastvora NaOH (0,2 i 0,5 mol L⁻¹), smeša NaOH/NaCl (1/1)(0,2/0,2 i 0,5/0,5 mol L⁻¹), i NaOH/NaCl/oksalatna kiselina (0,5/0,2/0,01 mol L⁻¹). Nakon procesa mešanja u trajanju od 24 h izmeren je procenat desorbovanih (otpuštenih) jona Zn²⁺, Pb²⁺ i As(V).

3.7.1. Poluindustrijska primena MFA adsorbenta

Poluindustrijsko ispitivanje uklanjanja As(V) na MFA izvedeno je na uzorku od 1 kg adsorbenta MFA. Nakon procesa adsorpcije iskorišćeni adsorbent MFA/As(V) primenjen je za proizvodnju građevinskog materijala (zamenom zgure za izradu maltera) koji je podvrgnut testu izluživanja i analizi mehaničkih svojstava (Slika 6).



Slika 6. Prikaz uklanjanja As(V) na MFA - poluindustrijsko ispitivanje

3.7.2. Građevinski materijal i mehanička svojstva

Građevinski materijali CM-MFA i CM-MFA/As(V) dobijeni su korišćenjem MFA i MFA/As(V), redom. Materijali su pripremljeni prema proceduri opisanoj u literaturi (Terzić et al., 2013) i korišćeni su za ispitivanje mehaničkih svojstava i testa izluživanja. Uzorci građevinskog materijala pripremljeni su prema standardnoj metodi JUS B.C1.017 : 2001 dodatkom hidratisanog kalcijum-hidroksida ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), iskorišćenog adsorbenta (zamena zgure za izradu maltera), standardnog peska i vode, u odnosu 2:1:9:1.8, redom. Napravljeni su uzorci u dimenzijama 40 x 40 x 160 mm prema standardu JUS EN 196–1 t. koji su termostatorani 7 dana u vlažnim uslovima (najmanje relativne vlažnosti 90 %) na temperaturi od 20 ± 2 °C. Testovi čvrstoće na zatezanje pri savijanju i pritisku materijala ispitani su prema standardu SRPS EN 196–1:2008. Mehanička svojstva materijala ispitana su primenom uređaja TONI TECHNIC, Germany, snage 1/10/30/300 kN i rezolucije 0.1/1/10/100 N (Slika 7).



Slika 7. Prikaz ispitivanja mehaničkih svojstava građevinskog materijala CM-MFA/As(V)

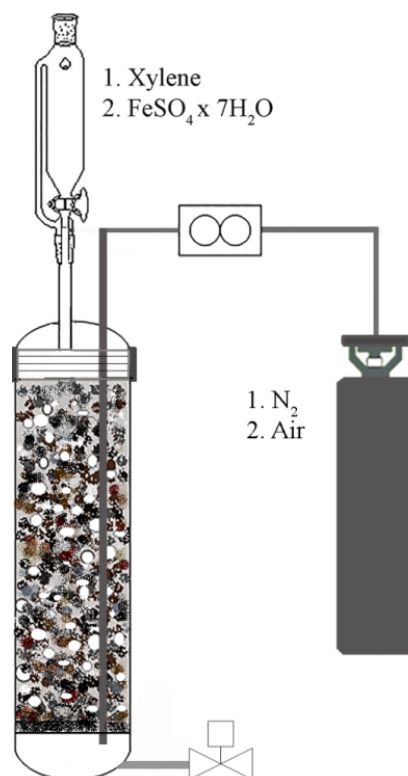
3.8. Test izluživanja MFA/As(V) i CM-MFA/As(V)

Testom izluživanja ispituje se moguće otpuštanje zagađujućih materija iz materijala. Mogućnost ponovne upotrebe iskorišćenog adsorbenta MFA/As(V) kao aditiva u građevinskom materijalu (zamenom zgure za izradu maltera) ispitana je primenom testa izluživanja. Eksperimentalna procedura izvedena je prema testu izluživanja (eng. *Toxicity Characteristic Leaching Procedure*, TCLP) i standardu EN 12457 koji su opisani u literaturi (Tiwari et al., 2015a). Kao fluidi za ekstrakciju korišćeni su sirćetna kiselina, CH_3COOH (uzorak 1) i dejonizovana voda, DW (uzorak 2) (Ivšić-Bajčeta et al., 2013). Uzorci građevinskog materijala pripremljeni su prema detaljno opisanoj proceduri u poglavlju 3.7.2.

3.9. Modifikacija pepela sa oksidima železa – sinteza FAM i FAG adsorbenata

Elektrofilterski pepeo (FA) iz TE Kostolac korišćen je za sintezu novih adsorbenata modifikovanih oksidima železa. Pre sinteze FA je pripremljen tako što je podvrgnut procesu sušenja na 105 C° tokom 24 h, uzorak je potom homogenizovan u avanu sa tučkom. Korišćena aparatura za sintezu prikazana je na slici 8. Sintezom novog materijala, modifikacijom FA taloženjem oksida železa u obliku magnetita (M) dobijen je FAM, i u obliku getita (G) pri čemu je adsorbent FAG.

Sinteza FAM sprovedena je kroz tri faze prema postupku opisanom u literaturi (Taleb et al., 2016a). Da bi se dobili materijali optimalnih svojstava, u postupku sinteze menjane su pH vrednosti, dodatkom KOH i koncentracija FeSO₄·7H₂O u opsegu 0,5–2,0 mol L⁻¹. U prvoj fazi, taloženja, pH vrednost menjana je od 6,0 do 10,0, a u drugoj i trećoj od 7,0 do 9,0. Kriterijum kojim se određuju optimalna svojstva adsorbenta jeste adsorpcioni kapacitet. Za optimizaciju sinteze adsorbenta primenjena je RSM metoda opisana u poglavlju 3.10.

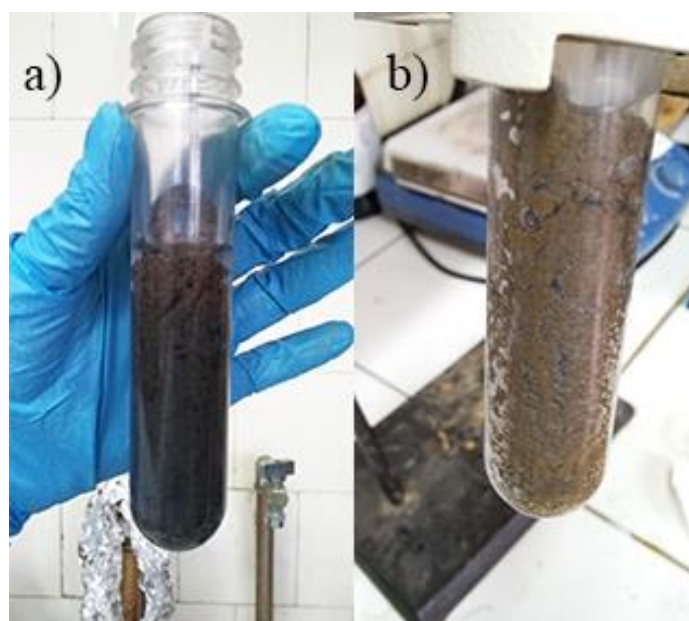


Slika 8. Aparatura za sintezu FAM i FAG adsorbenata

Optimizacija je izvedena u reaktoru (Slika 8) dodatkom dispergovanog (10 g) FA u rastvoru $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (napravljenom od 1,6 g soli u 3,3 mL DW). U kolonu je dodat ksilen (hidrofobni medijum) kako bi se obezbedio kontinualni medijum vlažnosti FA za izvođenje sinteze. Mešanje disperzije obezbeđeno je uvođenjem azota, a potom vazduha (sa ciljem oksidacije) tokom 30 min u perforiranoj koloni sa ventilima za ulaz/izlaz gasa i sa izlaznim ventilom za rastvarač (Slika 8). Kontinualno uvođenje azota obezbeđuje mešanje disperzije i formiranje uniformnog filma na površini FA. Reakciona smeša je zagrevana do 90 C° , potom je u nju postepeno (tokom 5 min) dodato 0,14 g KNO_3 i rastvor od 0,65 g KOH u 1 mL DW kako bi se podstaklo taloženje oksida železa u formi magnetita (M). Zagrevanje disperzije nastavljeno je na 90 C° u trajanju od 60 min, nakon čega je ostavljena preko noći da se istaloži. Dobijen adsorbent FAM izdvojen je kao crni talog (Slika 9 (a)). Nakon filtracije, materijal je ispran dejonizovanom vodom (200 mL) i bez sušenja korišćen u daljim adsorpcionim eksperimentima.

Prethodno opisana procedura primenjena je u drugoj i trećoj fazi modifikacije FA sa M, osim što je za taloženje M korišćeno 0,94 g KOH. Sadržaj vlage od 34 % FAM određen je sušenjem na 105 °C tokom 6 h. Dobijeni materijal je filtriran, ispran dejonizovanom vodom (200 mL) i bez sušenja korišćen u daljim adsorpcionim eksperimentima.

Analogno, postupak sinteze FAM primenjen je za modifikaciju FA sa getitom (G) i dobijanje adsorbenta FAG (Slika 9 (b)). Talozženjem železo(III)-oksidhidroskida u obliku G uz dodatak 4,3 g NaHCO₃.



Slika 9. Fotografije sintetisanih adsorbenata a) FAM i b) FAG

3.10. Optimizacija sinteze FAM i FAG

Optimizacija sinteze FAM vršena je primenom RSM metode odabirom dve promenljive za D-optimalni dizajn dobijanja materijala sa visokim adsorpcionim svojstvima koji značajno utiču na sintezu FAM. Odabrane su pH vrednost i koncentracija FeSO₄ pri čemu je početna pH vrednost iznosila 6,0–12,0, a početna koncentracija FeSO₄ od 0,5 do 3,0 mol L⁻¹. Operativne vrednosti odabranih

promenljivih u eksperimentalnom planu, koja uključuje 16 eksperimenata i 5 ponavljanja u centralnoj tački, prikazan je u tabeli 6. Svaki eksperiment rađen je u triplikatu. Izlazna promenljiva je adsorpcioni kapacitet. Dobijeni podaci obrađeni su jednačinom polinomom drugog reda, a koeficijent odziva funkcije kao i njihov statistički značaj procenjeni su metodom namanjih kvadrata korišćenjem softvera Dizajn ekspert (eng. *Design-Expert*, Software Version 9, Stat-Ease, Inc. 2021 E. Hennepin Ave. Suite 480 Minneapolis, USA).

Tabela 6. Eksperimentalni plan optimizacije za dve promenljive (koncentracija FeSO₄ i pH vrednost) pri određivanju adsorpcionog kapaciteta FAM

Redni br.	C _{FeSO₄} (mol L ⁻¹)	pH	Odziv, q _e (mg g ⁻¹)
1.	1,25	8,25	13,2
2.	1,85	8,50	18,6
3.	0,50	10,0	7,90
4.	1,25	8,25	13,2
5.	0,50	8,00	7,40
6.	1,25	8,00	13,2
7.	2,00	10,0	14,0
8.	2,00	8,00	16,6
9.	1,85	8,50	18,6
10.	1,25	8,00	13,2
11.	0,50	6,00	6,40
12.	1,25	9,00	12,8
13.	1,25	9,00	12,8
14.	1,25	6,00	8,00
15.	2,00	6,00	8,10
16.	1,25	10,0	12,0

3.11. Adsorpcioni eksperimenti uklanjanja As(V) na FAM i FAG

Svi eksperimenti u laboratorijskim uslovima u šaržnom sistemu izvedeni su korišćenjem mešalice (tip uređaja: Memmert GmbH&Co. D-91126 Scwabach FRG)

imali su sledeću proceduru: u laboratorijskoj čaši pripremljena je suspenzija od 2 do 20 mg adsorbenta i 10,0 mL rastvora arsena početnih koncentracija standardnog rastvora As(V) od $C_i(\text{As(V)}) = 5,0$ i $20,0 \text{ mg L}^{-1}$, na pH vrednosti $6,0 \pm 0,1$. Eksperimenti su izvođeni na 25, 35 i 45 °C u vremenskom periodu od 5 do 240 min. Nakon procesa adsorpcije suspenzija je filtrirana korišćenjem standardnog membranskog filtera od celuloze (*MF-Millipore*) veličine pora od 0,45 μm . Alikvoti su zakiseljeni koncentrovanom HNO_3 (30 μl) i analizirani na uređaju ICP-MS. Na osnovu izmerene koncentracije arsena u analitu i početne koncentracije standardnog rastvora arsena primenom jednačine (1) izračunati su adsorpcioni kapaciteti za FAM. Eksperimenti su izvođeni pod kontrolisanim uslovima u kojima su korišćene četiri promenljive: temperatura, pH vrednost, masa adsorbenta i vreme zadržavanja.

Uticao pH vrednosti ispitan je na sledećim uslovima: početna koncentracija rastvora arsena $C_i(\text{As(V)}) = 5,0 \text{ mg L}^{-1}$, odnos mase adsorbenta prema zapremini rastvora je $m/V = 200 \text{ mg L}^{-1}$ na $t = 25 \text{ °C}$. Za izračunavanje parametara adsorpcionih izoterma uklanjanja As(V) korišćeni su sledeći uslovi:

- za FAM - $C_i(\text{As(V)}) = 5,00 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 120 \text{ min}$, $V = 0,01 \text{ L}$, $m_{\text{ads}} = 2, 4, 6, 8, 10, 15$ i 20 mg , pH = 6,0, na temperaturama od 25, 35 i 45 °C, i
- za FAG - $C_i(\text{As(V)}) = 5,00 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 70 \text{ min}$, $V = 0,01 \text{ L}$, $m_{\text{ads}} = 2, 4, 6, 8, 10, 15$ i 20 mg , pH = 6,0, na temperaturama od 25, 35 i 45 °C.

3.12. Ponovna upotreba – regeneracija adsorbenta FAM adsorbenta

Eksperimenti desorpcije vršeni su sa ciljem ispitivanja mogućnost ponovne upotrebe adsorbenta. Menjani su koncentracija, vreme i način regeneracije adsorbenta. U cilju smanjenja uticaja troškova zbrinjavanja materijala, dobijanje visokog adsorpcionog kapaciteta i uspešne regeneracije adsorbenta korišćene su mogućnosti praktične primene adsorbenta. Efikasnost regeneracije adsorbenta, odnosno mogućnost njegove ponovne upotrebe doprinose ekonomičnosti procesa adsorpcije. Razvoj postupka visoko efikasne regeneracije adsorbenta pospešuje primenu procesa adsorpcije i utiče na sprečavanje stvaranja otpadnog materijala od iskorišćenog adsorbenta.

Regeneracija iskorišćenog adsorbenta ispitana je optimizacijom višestepenog ponavljanja impregnacije iskorišćenog adsorbenta FAM sa ciljem da se ispituju mogućnosti ponovne upotrebe adsorbenta FAM za adsorpciju. Na ovaj način adsorbent FAM je korišćen u pet ponovljenih ciklusa adsorpcija/impregnacija FA sa M kako bi se dobio FA[M_n/As(V)_m] adsorbent (n je broj 1–5 koji označava taloženje/(re)impregnaciju M, a m je broj 1–5 koji označava stepen adsorpcije). Prema tome prvi postupak adsorpcije As(V) na FAM adsorbentu označen je kao FA[M₁/As(V)₁] (n, m = 1 jer je u pitanju prva impregnacija FA sa M i prva adsorpcija). Ponovljeni postupak primenjen je radi povećanja efikasnosti ponovne upotrebe FAM i smanjenja mogućnost izluživanja zagađujućih materija kao što su teški metali (primarno kao otpadnog materijala FA, potom kao iskorišćenog adsorbenta FAM/As(V)) u slučaju odlaganja otpada. Poslednji tretman, odnosno stabilizacija iskorišćenog adsorbenta dodatno opterećenim sa M u prethodna četiri stupnja primenjena je sa ciljem smanjenja izluživanja metala, ujedno radi poboljšanja efikasnosti procesa. Na taj način postignut je veći adsorpcioni kapacitet krajnjeg iskorišćenog višeslojnog adsorbenta FA[M₅/As(V)₅]. (Re)impregnacija iskorišćenog adsorbenta sa novim slojem M u svakom ciklusu izvršena je prema prethodno opisanoj proceduri u poglavlju 3.10. Za optimizaciju (re)impregnacije iskorišćenog adsorbenta korišćena je RSM metoda. Eksperimentalni plan za impregnaciju/taloženje M na FA[M₄/As(V)₄] kojim će se dobiti FA[M₅/As(V)₅] adsorbent za korišćenje u petom ciklusu adsorpcije prikazan je u tabeli 7.

Tabela 7. Eksperimentalni plan optimizacije za dve promenljive (koncentracija FeSO₄ i pH vrednost) procesa sinteze adsorbenta FA[M₅/As(V)₅] optimalnih svojstava nakon četvrtog ciklusa adsorpcije As(V) na FA[M₄/As(V)₄] i (re)impregnacije

Redni br.	C _{FeSO₄} , mol L ⁻¹	pH	Odziv, q _e , mg g ⁻¹
1.	1,25	8,25	6,90
2.	1,85	8,50	3,80
3.	0,50	10,0	2,50
4.	1,25	8,25	6,90
5.	0,50	8,00	4,05
6.	1,25	8,00	6,55
7.	2,00	10,0	2,80

8.	2,00	8,00	3,22
9.	1,85	8,50	3,80
10.	1,25	8,00	6,55
11.	0,50	6,00	3,20
12.	1,25	9,00	4,75
13.	1,25	9,00	4,75
14.	1,25	6,00	3,10
15.	2,00	6,00	2,20
16.	1,25	10,0	3,40

3.13. Test izluživanja FAM/As(V) iskorišćenog adsorbenta

Testom izluživanja ispitana je mogućnost ponovne upotrebe iskorišćenog adsorbenta FAM/As(V). Eksperimentalna procedura izvedena je prema postupku opisanom u poglavlju 3.8. primenom TCLP testa i standarda EN12457-2003 koji su opisani u literaturi (Tiwari et al., 2015a). Korišćena je CH₃COOH (uzorak 1) i DW (uzorak 2). Takođe, testom izluživanja ispitana je i građevinski materijal dobijen dodatkom FAM i FAM/As(V) kako bi se utvrdila mogućnost izluživanja zagađujućih materija i sprečio njihov štetan uticaj na životnu sredinu. Uzorci građevinskog materijala sa dodatkom FAM i FAM/As(V) pripremljeni su prema prethodno opisanom postupku (poglavlje 3.7.2).

3.14. Karakterizacija FA1, MFA, FA, FAM i FAG adsorbenata

3.14.1. Granulometrijski sastav

Granulometrijski sastav uzoraka je određen kombinovanom metodom sejanja i hidrometrisanja prema standardu SRPS U.B1.018:2005. Kao disperzivno sredstvo korišćen je rastvor vodenog stakla.

3.14.2. Elementarna analiza

Za određivanje sadržaja elemenata u sirovom uzorku pepela, korišćen je postupak mikrotalasne digestije (tip uređaja: MW CEM MARS 5 system) opisan u literaturi (Đolić et al., 2015). Čvrsti uzorak mase 0,5 g digestiran je rastvorom 6,0 mL HNO₃, 4,0 mL HCl i 2,0 mL HF (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA). Mikrotalasno zagrevanje obuhvatilo je postizanje pritiska do 250 psi tokom 15 min i dodatnih 15 min u tim radnim uslovima. Nakon digestije, smeša rastvora filtrirana je od ostatka čvrstog uzorka u centrifugalne kivete. Razdvajanje faza postignuto je centrifugiranjem na 1200 obrtaja min⁻¹ (tip uređaja: IE Centra CI3, Thermo Scientific) tokom 5 min. Koncentracija jona metala u eluatu određena je korišćenjem ICP-OES tehnike.

3.14.3. Radioaktivnost

Analiza radioaktivnosti uzoraka izvršena je korišćenjem gamaspektrometra ORTEC - AMETEK (PA, USA) sa 8192 kanala, rezolucije 1,95 i relativne efikasnosti 46 % na 1,33 MeV za ⁶⁰Co. Za obradu spektara korišćen je softver Gamma Vision-32. Uzorci su homogenizovani u posude koje su hermetički zatvorene i ostavljene da stoje 40 dan da bi se postigla radioaktivna ravnoteža post-radonskih članova niza ²³⁸U, pre gamaspektrometrijske analize. Merenje je vršeno u trajanju od 60 000 s.

3.14.4. Sadržaj organskih jedinjenja

Koncentracije polihlorovanih bifenila, PCB i policikličnih aromatičnih jedinjenja, PAH u pepelu određene su GC-MS tehnikom (tip uređaja: Varian model 3400cx), prema procedurama iz literature (Bhattacharya and Kim, 2016; Sremac et al., 2008).

3.14.5. Teksturalna svojstva

Analiza specifične površine, zapremine pora i raspodela veličine čestica određena je na Micrometrics ASAP 2020 korišćenjem adsorpciono/desorpcione

izoterme. Uzorci su degazirani u vakuumu, na temperaturi od 150 °C u trajanju od 10 h. Ukupna zapremina pora određena je iz desorpcione izoterme pri $p/p_0 = 0,998$, zapremina mezopora na osnovu desorpcione izoterme po metodi BJH. D_{max} (najveću zapreminu zauzimaju pore dimenzije D_{max}) očitava se iz zavisnosti dV/dW ($\text{cm}^3 (\text{g nm})^{-1}$) kao maksimum krive. Zapremina mikropore određena je primenom metode Alfa plot (eng. *Alpha s-plot*).

3.14.6. Tačka nultog naelektrisanja – pH_{pzc}

Vrednost pH_{pzc} određena je pomoću multipH-metra (tip uređaja: WTW Multi340i/Set instrument, Weilheim, Germany), preciznost instrumenta je $\pm 0,01$. pH vrednost suspenzije podešena je na: 2,0, 4,0, 6,0, 8,0, i 10,0 dodavanjem 0,6 M rastvora HCl ili 0,1 M rastvora NaOH. Nakon degazacije rastvora u 20 mL dodato je 0,06 g adsorbenta. Suspenzija je ostavljena 24 h u cilju dostizanja revnoteže, nakon čega je izmerena pH vrednost suspenzije (pH_f). Vrednost pH_{pzc} određena je kao tačka preseka dijagonale koja prolazi kroz koordinatni početak, u dijagramu zavisnosti od početne vrednosti pH (pH_i) i pH_f , i linije pH_f/pH_i .

3.14.7. Rendgenska difrakciona analiza – XRD

Primenom rendgenske difrakcione analize izvršeno je merenje strukturne i fazne analize na instrumentu BRUKER D8 ADVANCE ENRAF NONIUS FR590 XRD (Bruker AXS, MA, USA) sa Vario 1 monohromatorom (Cuk α 1 radiation, $\lambda=1,54059 \text{ \AA}$). Podaci su prikupljeni u rasponu 2θ ugla od 10 do 80°, sa korakom od 0,05° i vremenom od 8 s. Korišćene kartice (PDF2) iz baze podataka su: kvarc ($\alpha\text{-SiO}_2$) (79-1906), hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (79-0007), mulit *syn*-Al($\text{Al}_{0,83}\text{Si}_{1,8}\text{O}_{4,85}$) (089-2645), kalcit $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ (83-0578), kalijum oksid (KO_2) (77-0211), magnezijum aluminijum železo oksid $\text{MgAl}_{0,8}\text{Fe}_{1,2}\text{O}_4$ (71-1235), kalcijum natrijum aluminijum silikat $\text{Ca}_{0,8}\text{Na}_{0,2}\text{Al}_{1,8}\text{Si}_{2,2}\text{O}_8$ (76-0766), portlandit *syn*- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (72-0156), magnetit *syn*- Fe_3O_4 (89-3845) i getit *syn*- $\text{FeO}(\text{OH})$ (81-0464).

3.14.8. Skenirajuća elektronska mikroskopija – SEM

Primenom skenirajuće elektronske mikroskopije određena su morfološka svojstva adsorbenata na TESCAN MIRA3 elektronskom mikroskopu. Uzorci su prethodno napareni tankim slojem zlata na uređaju tipa Polaron SC502 Sputter Coater. Uzorci su posmatrani elektronskim mikroskopom pri radnom naponu od 20 keV.

3.14.9. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom – FTIR

FTIR analiza urađena je na BOMEM (Hartmann & Braun) spektrometru, na sobnoj temperaturi i u opsegu $500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ sa rezolucijom 4 cm^{-1} . Za snimanje FTIR spektara vršena je priprema KBr pastila tako što su sprašeni uzorci pomešani sa kalijum bromidom (KBr, Sigma-Aldrich, Nemačka) u odnosu 1:100, a zatim komprimovani na hidrauličnoj presi. Nakon dobijanja KBr pastila, vršeno je snimanje FTIR spektara u uzorcima pre i posle adsorpcije.

3.14.10. Mosbauerova spektroskopija – MS

Informacije o pozicijama, valentnom stanju i spinovima Fe jona u uzorcima FAM i FAG dobijene su Mosbauerovom spektroskopijom. Merenja Mosbauerovog efekta vršena su u transmisionom modu pomoću izvora zračenja $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ na sobnoj temperaturi pomoću Wissel spektrometra. Spektar je kalibrisan na osnovu spektra $\alpha\text{-Fe}$. Vrednosti izmerenog pomaka (δ) prikazane su u odnosu na metalni α železo ($\delta = 0$). Spektar je analiziran primenom programskog paketa WinNormos-Site na osnovu metode najmanjih kvadrata (Brand, 2008).

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Preliminarna ispitivanja

Rezultati preliminarnih ispitivanja primene sirovih uzoraka pepela i modifikovanih sa $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ili cementom prikazani su u tabeli 8 (Karanac et al., 2016; M. Karanac et al., 2017). Adsorpcioni eksperimenti vršeni su u sledećim uslovima: $C_i(\text{Cu}^{2+}) = 222 \text{ mg L}^{-1}$, $C_i(\text{Zn}^{2+}) = 372,5 \text{ mg L}^{-1}$, $C_i(\text{Pb}^{2+}) = 248,0 \text{ mg L}^{-1}$, $C_i(\text{Cd}^{2+}) = 480,0 \text{ mg L}^{-1}$, $m_{\text{ads}} = 1,00 \text{ g}$, $V = 100 \text{ mL}$, $\text{pH}_i(\text{Cu}^{2+}) = 5,16$, $\text{pH}_i(\text{Zn}^{2+}) = 5,99$, $\text{pH}_i(\text{Pb}^{2+}) = 4,91$, $\text{pH}_i(\text{Cd}^{2+}) = 5,85$, $\text{pH}_f = 5,80$.

Tabela 8. Preliminarni rezultati adsorpcionih kapaciteta za jone Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} i Cd^{2+}

Metal	Cu^{2+}		Zn^{2+}		Pb^{2+}		Cd^{2+}		
	$q_e, \text{ mg g}^{-1}$								
Parametar	pH_i^*	pH_f^*	q_e	pH_f	q_e	pH_f	q_e	pH_f	q_e
FA, TENT A	9,78	5,10	2,90	6,30	2,50	4,50	2,40	5,90	2,30
FA, TENT B	9,66	5,20	2,00	6,10	2,80	4,80	3,90	6,20	6,80
FA1, Morava	9,58	5,50	13,0	6,60	12,8	5,20	16,4	6,30	13,4
FA, Kolubara	10,2	5,00	10,3	6,30	5,80	4,90	12,9	6,10	10,5
FA/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 7 %, Kolubara	11,9	7,60	22,1	7,50	28,4	7,20	24,7	6,90	35,2
FA/cement 5 %, Kolubara	10,8	5,50	14,0	6,80	15,8	5,50	22,8	6,10	16,5
FA/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 7 %, Morava	11,8	7,50	21,4	7,40	28,7	7,10	24,7	6,50	29,8
FA/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 5 %, Morava	11,1	7,50	22,0	7,20	32,1	6,80	24,5	6,10	31,9

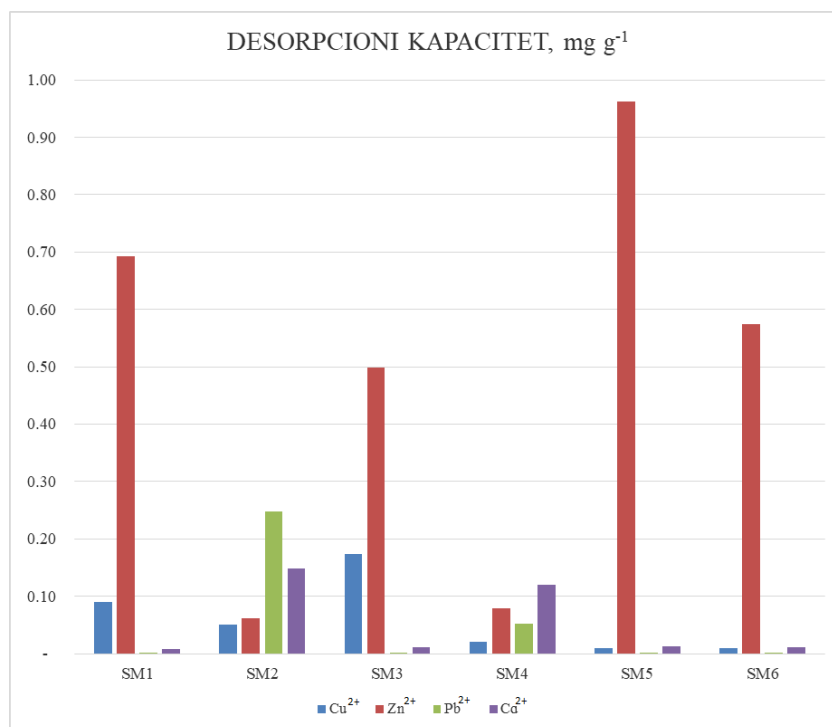
Rezultati preliminarnih istraživanja (Karanac et al., 2016; M. Karanac et al., 2017), pokazali su da se pri visokim početnim koncentracijama katjona dobijaju veći adsorpcioni kapaciteti primenom jednačine (1). Proporcionalno smanjenje pH_f u odnosu na visok afinitet uklanjanja zagađujućih materija pri visokim C_i potvrđen je analognim ispitivanjem za $C_i(\text{Zn}^{2+}) = C_i(\text{Pb}^{2+}) = C_i(\text{As}(\text{V})) = 200 \text{ mg L}^{-1}$. Izračunate vrednosti adsorpcionih kapaciteta su za 30–50 % povećane sa istovremenim smanjenjem vrednosti pH_f (Tabela 9). Međutim, s obzirom na to da nema smisla koristiti tako visoke koncentracije jona teških metala, dalja razmatranja nisu rađena.

Tabela 9. Preliminarni rezultati desorpcije za jone Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} i Cd^{2+}

Metal	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}
Parametar	pH_f			
FA, TENT A	6,70	7,10	7,10	5,90
FA, TENT B	7,10	7,40	6,00	6,20
FA1, Morava	7,50	7,50	6,90	6,30
FA, Kolubara	6,60	7,40	7,40	7,80
FA/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 7 %, Kolubara	7,90	7,90	7,40	7,50
FA/cement 5 %, Kolubara	7,90	7,90	9,40	9,60
FA/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 7 %, Morava	8,00	8,00	7,80	7,60
FA/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 5 %, Morava	7,90	8,00	7,60	7,40

Adsorpcioni i desorpcioni kapaciteti nakon 24 h trajanja procesa adsorpcije i desorpcije jona teških metala Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} i Cd^{2+} na uzorcima mešavina prikazani su na slici 10, gde su SM1 – TE Kolubara, leteći pepeo/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Jelen Do 7 %, SM2 – TE Kolubara, leteći pepeo/cement 32,5 5 %, SM3 – TE Kostolac, leteći pepeo/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Jelen Do 6,8 %, SM4 – TE Kostolac, leteći pepeo/cement 32,5 5 %, SM5 – TE Morava, šljaka/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Jelen Do 7 % i SM6 – TE Morava, šljaka/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Jelen Do 5 %.

Na osnovu vrednosti prikazanih na slici 9, najveći adsorpcioni kapacitet za sve ispitivane jone metala Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} i Cd^{2+} postignut je primenom letećeg pepela iz TE Kostolac uz dodatak $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (21,81; 30,45; 24,73 i 34,7 mg g^{-1} , redom). Najmanji stepen uklanjanja svih ispitivanih jona zabeležen je na uzorku letećeg pepela iz TE Kostolac uz dodatak cementa (12,30; 13,55; 14,90 i 6,5 mg g^{-1} , redom za ispitivane jone metala).



Slika 10. Desorpcioni kapaciteti za jone Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺ i Cd²⁺

Na osnovu vrednosti desorpcionih kapaciteta prikazanih na slici 10, najveće izluživanje jona Cu²⁺ zabeleženo je testiranjem uzorka FA iz TE Kostolac uz dodatak Ca(OH)₂ (0,17 mg g⁻¹). Najveća desorpcija jone Zn²⁺ (0,96 mg g⁻¹) izražena je na uzorku FA iz TE Morava uz dodatak Ca(OH)₂ od 7 %, a jona Pb²⁺ i Cd²⁺ na uzorku FA iz TE Kolubara uz dodatak cementa (0,25 i 0,15 mg g⁻¹, redom). Najmanji stepen izluživanja jona Cu²⁺ zabeležen je na uzorku FA iz TE Morava uz dodatak Ca(OH)₂ od 7 % i od 5 % (0,01 i 0,01 mg g⁻¹, redom), za jone Zn²⁺ na uzorku FA iz TE Kostolac uz dodatak cementa (0,06 mg g⁻¹). Najniže vrednosti desorpcionih kapaciteta, odnosno najmanje izluživanje jona Pb²⁺ imale su mešavine FA iz TE Kolubara i Kostolac uz dodatak Ca(OH)₂, kao i uzorak FA iz TE Morava uz dodatak Ca(OH)₂ od 7 % i 5 %.

Preliminarna ispitivanja pokazala su da se pepeo može koristiti kao adsorbent i za dalja ispitivanja odabrani su pepeo iz TE Morava i TE Kostolac.

4.2. Optimizacija dobijanja MFA i procesa adsorpcije

Veza između odabranih promenljivih, sadržaja Ca(OH)_2 i pH_i , u funkciji adsorpcionog kapaciteta, prikazana je u tabeli 10. Početna vrednost pH_i za suspenziju voda/FA iznosila je 9,78, dok se dodatkom Ca(OH)_2 vrednost pH_i menjala u opsegu 2–7 %, kako je prikazano u tabeli 10. Upadljivo je sledeće, uticaj temperature je zanemarljiv, dok je uticaj sadržaja dodatog Ca(OH)_2 značajan za veću vrednost adsorpcionog kapaciteta (Slika 11).

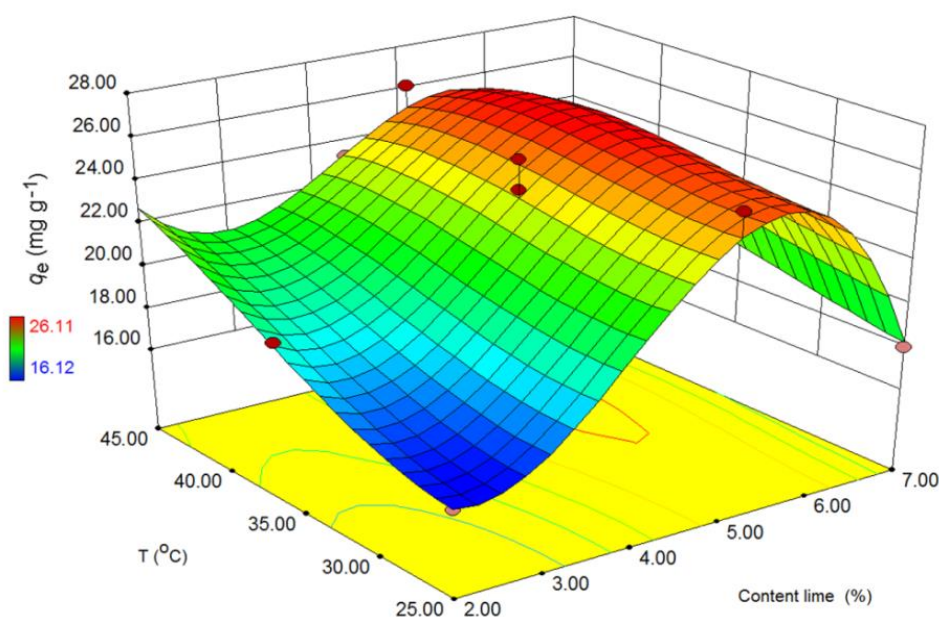
Tabela 10. Optimizacija dobijanja adsorbenta MFA u odnosu na q_e

Redni br.	Sadržaj Ca(OH)_2 , %	pH_i^*	Temperatura, °C	Odgovor, q_e (mg g ⁻¹)
1.	2,00	9,78	25,0	16,12
2.	2,00	9,78	35,9	19,90
3.	7,00	11,8	34,0	24,18
4.	4,28	10,2	45,0	23,84
5.	7,00	11,8	34,0	24,18
6.	3,25	9,89	40,0	21,40
7.	3,55	9,98	28,8	19,11
8.	5,45	11,4	28,8	25,72
9.	7,00	11,8	25,0	23,60
10.	4,50	10,3	35,0	24,42
11.	5,78	11,5	39,9	26,11
12.	7,00	11,8	45,0	24,80
13.	2,00	9,78	35,9	20,00
14.	3,55	9,98	28,8	19,81
15.	4,28	10,2	45,0	23,34
16.	5,00	11,1	25,0	25,40
17.	5,00	11,1	45,0	26,11
18.	4,50	10,3	35,0	25,80

* Izmerena vrednost u odnosu na dodatku količinu Ca(OH)_2

Maksimalni adsorpcioni kapacitet, 25,40–26,11 mg g⁻¹, za uklanjanje As(V) dobijen je pri dodatku 5 % Ca(OH)_2 u FA1, čija je vrednost pH_i iznosila 11,1. Analiza sadržaja CaO u FA1 od 10 %, ukazuje na doprinos prirodno prisutnog CaO u FA1, u ukupnom sadržaju od približno 28 % Ca(OH)_2 , kao posledica rastvaranja FA u vodi. Ukupni sadržaj Ca ima sinergistički efekat u adsorpcionim procesima. Viši sadržaj Ca(OH)_2 doprinosi malom povećanju adsorpcionog kapaciteta što nema uticaja na iskorišćenje FA kao adsorbenta. Adsorbent optimalnih svojstava dobijen je primenom jednostavnog, suvog mešanja FA/ Ca(OH)_2 u odnosu 95/5 mas %. Na početku dodavanja

FA/Ca(OH)₂ u vodu vrednost pH_i iznosila je 9,78, nije primećena značajna promena pH vrednosti prilikom postizanja ravnoteže sistema (tabela 10). Sličan uticaj uočen je za adsorbent MFA tako da je za određivanje optimalnog adsorpcionog kapaciteta neophodno izračunati optimalni sadržaj Ca(OH)₂. Isti postupak optimizacije urađen je za uklanjanje jona Zn²⁺ i Pb²⁺, pri čemu je optimalni sadržaj dodatog Ca(OH)₂ iznosio 4,2 % (pH_i=9,92; q_e je 29,0–33,0 mg g⁻¹ za Zn²⁺ i 24,0–26,0 mg g⁻¹ za Pb²⁺). Ova činjenica ukazuje na ograničeni uticaj pH_i vrednosti na efikasnost uklanjanja jona. Tokom procesa adsorpcije dolazi i do pojave drugih reakcija kao što su taloženje i kompleksiranje.



Slika 11. Dijagram zavisnosti q_e od T i sadržaja Ca(OH)₂ za optimizaciju MFA

Preliminarnim ispitivanjima izvršena je procena uticaja ispiranja FA1 smešom voda/HCl (5 % HCl) na efikasnost adsorpcije i izluživanje. Dobijeni rezultati ukazali su da su oba procesa imala ograničenja u primeni zbog nižeg adsorpcionog kapaciteta i visoke koncentracije izluženih jona u rastvoru. Visa je u svom radu dala objašnjenje da je primena FA nakon ispiranja sa HCl imala nisku efikasnost za uklanjanje jona Cd²⁺ usled odbijanja pozitivno naelektrisanе površine FA1 i zagađujuće materije (Visa and

Duta, 2010). Iz tog razloga u ovom radu korišćen je FA1 bez ispiranja i prethodno postignutog ravnotežnog stanja.

Rezultati optimizacije primene adsorbenta MFA za uklanjanje jona Zn^{2+} , Pb^{2+} i $As(V)$ korišćenjem RSM metode prikazani su u tabeli 11. Verovatnoća, p -vrednost, označava najmanji nivo značajnosti koji omogućava odbacivanje nulte hipoteze. Kada je p -vrednost $< 0,05$, model ili uslovi modela imaju statistički značaj za interval poverenja od 95 %, a kada je p -vrednost $< 0,01$ imaju statistički značaj pouzdanosti od 99 % (Xiyili et al., 2017). Odabrane promenljive su m –masa adsorbenta, t –vreme trajanja adsorpcije i T –temperatura.

Tabela 11. Analiza varijanse (ANOVA) za površinski kvadratni model odgovora na uklanjanje jona Pb^{2+} , Zn^{2+} i $As(V)$ iz vode pomoću MFA

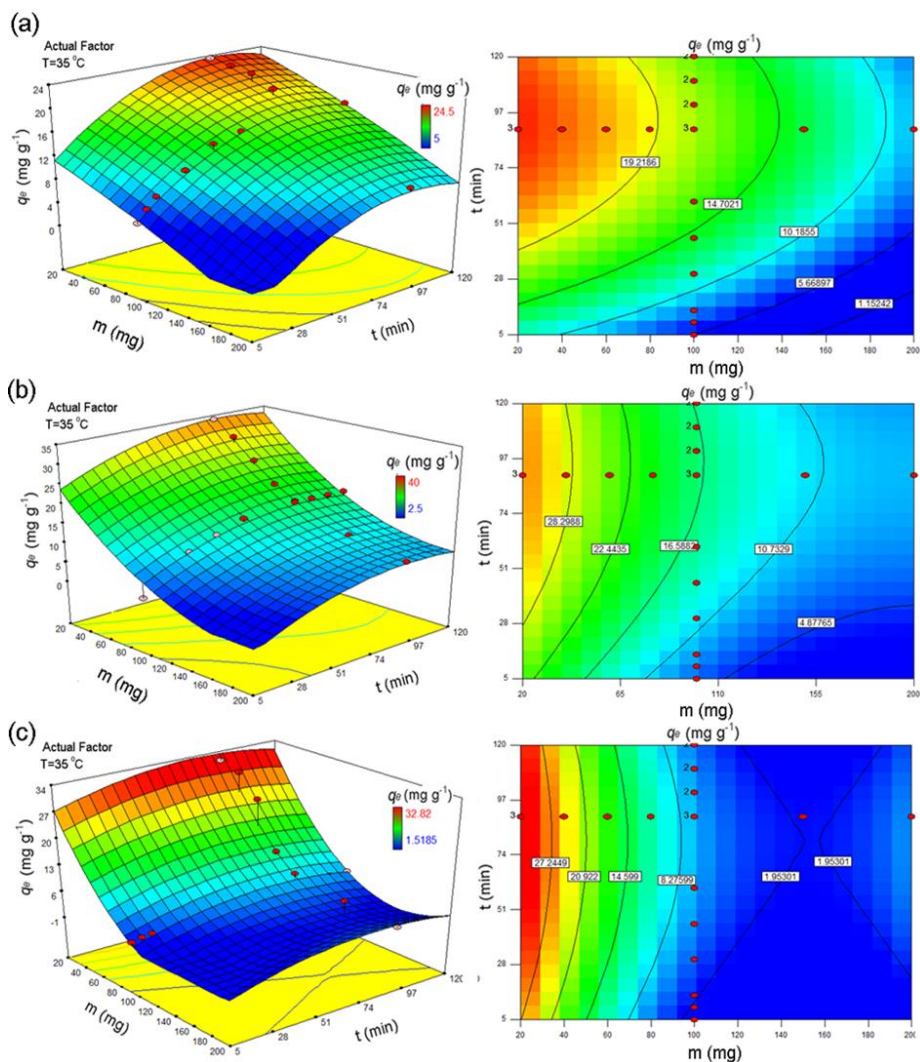
Promenljiva	p -vrednost	Srednji kvadrat	F -vrednost	Prob> F	R^2	Adj R^2	Pred R^2	Preciznost
Pb^{2+}								
Model	<0,0001	228,5	518,8	<0,0001	0,9850	0,9838	0,9800	80,30
m	<0,0001	608,2	1381,1	<0,0001				
t	<0,0001	714,1	1621,7	<0,0001				
T	<0,0605	1,611	3,659	0,0605				
Zn^{2+}								
Model	<0,0001	589,55	338,0	<0,0001	0,9780	0,9754	0,9644	75,64
m	<0,0001	1708,0	979,2	<0,0001				
t	<0,0001	513,2	294,2	<0,0001				
T	<0,0001	129,2	74,06	<0,0001				
$As(V)$								
Model	<0,0001	906,63	128,1	<0,0001	0,9450	0,9373	0,9314	35,17
m	<0,0001	2166,0	306,2	<0,0001				
t	0,0002	110,02	15,55	0,0002				
T	0,9084	0,094	0,013	0,9084				

Na osnovu dobijenih vrednosti ANOVA testom, definisani su statistički značajni članovi koji figurišu u jednačinama modela. Prema rezultatima predstavljenim u tabeli 11 za uklanjanje jona Pb^{2+} , Zn^{2+} i $As(V)$, F -vrednost iznosi 518,8; 338,0 i 128,1 redom, ukazuje da primenjeni model dobro opisuje rezultate. Postoji mogućnost da „Model F -vrednost“ ostupa 0,01 % zbog pojave šuma. Vrednosti „Prob> F“ manje od 0,0500 ukazuju da su parametri modela značajni. Promenljive m , t i T imaju značajan uticaj u procesu adsorpcije jona Zn^{2+} , a m i t za uklanjanje jona Pb^{2+} i $As(V)$. Za adsorpciju jona

Pb²⁺ i As(V) *T* nema značajan uticaj. Vrednosti *p* veće od 0,1000 ukazuju da parametar nije značajan. Sva tri modela „Pred R²“ saglasna su sa „Adj R²“. „Adeq Precision“ meri odnos signala i šuma, poželjan je odnos je > 4. Odnos adsorpcije za jone Pb²⁺, Zn²⁺ i As(V) od 80,30; 75,64 i 35,17 redom ukazuju na odgovarajući signal. Sve tri ulazne promenljive imaju značaj i mogu se koristiti za modelovanje procesa adsorpcije. Značajan uticaj promenljivih može se objasniti primenom kvadratnog modela za određivanje optimalnih vrednosti kapaciteta adsorpcije za sve ispitivane jone korišćenjem polinoma drugog reda. Promenljiva je dobro odabrana ukoliko se može predvideti. Kvalitet fitovanja eksperimentalnih rezultata sa izračunatim ocenjen je na osnovu vrednosti koeficijenta determinacije (*R*²) koji bi trebalo da bude > od 0,90. Vrednosti *R*² za Pb²⁺, Zn²⁺ i As(V) su 0,9850; 0,9780 i 0,9450 redom, pokazuju visoku korelaciju između eksperimentalnih i predviđenih rezultata.

Na osnovu dobijenih koeficijenata ANOVA analize pokazano je koje promenljive imaju značajan uticaj na izlaznu promenljivu i da one učestvuju u dobijanju statistički značajnog regresionog modela. Predviđeni modeli jednačina prikazani su grafički u obliku 3-D dijagrama uticaja zavisnosti tri ulazne promenljive (*m*, *t* i *T*) i izlazne promenljive (odziva) adsorpcionog kapaciteta MFA za jone Pb²⁺, Zn²⁺ i As(V) (Slika 12).

Modeli su dobijeni uzimajući u obzir *p*-vrednost i nivo pouzdanosti od 99 % za statistički značajne promenljive i interakcije uklanjanja jona na MFA. Uticaj promenljivih imali su skoro isti efekat na adsorpcioni kapacitet *q_m* (mg g⁻¹) za sve jone prema odzivu funkcije drugog reda. Kada je uticaj koncentracije jona negativan, onda je izražen pozitivan uticaj mase MFA na *q_m* (mg g⁻¹). Masa adsorbenta je obrnuto proporcionalna vrednosti *q_m* (mg g⁻¹), tako da se sa povećanjem početne mase adsorbenta, *q_m* (mg g⁻¹) smanjuje. Koeficijent mase je negativan. Ova analiza pruža bolje razumevanje uticaja promenljivih i njihove interakcije. Svaki dijagram pokazuje efekat obe promenljive koje su ispitivane u eksperimentalnom opsegu. Dvodimenzionalne konturne ploče pružaju informacije koje promenljive se mogu ili ne mogu smatrati eksperimentalnom kombinacijom. Oblik konture na dijagramu pokazuje svojstvo interakcije. Glavni i interakcioni efekti promenljivih takođe su prikazani na površini odziva. Modeli daju predviđeni adsorpcioni kapacitet uklanjanja *q_m* (mg g⁻¹) za ispitivane jone kao funkciju odabranih promenljivih.

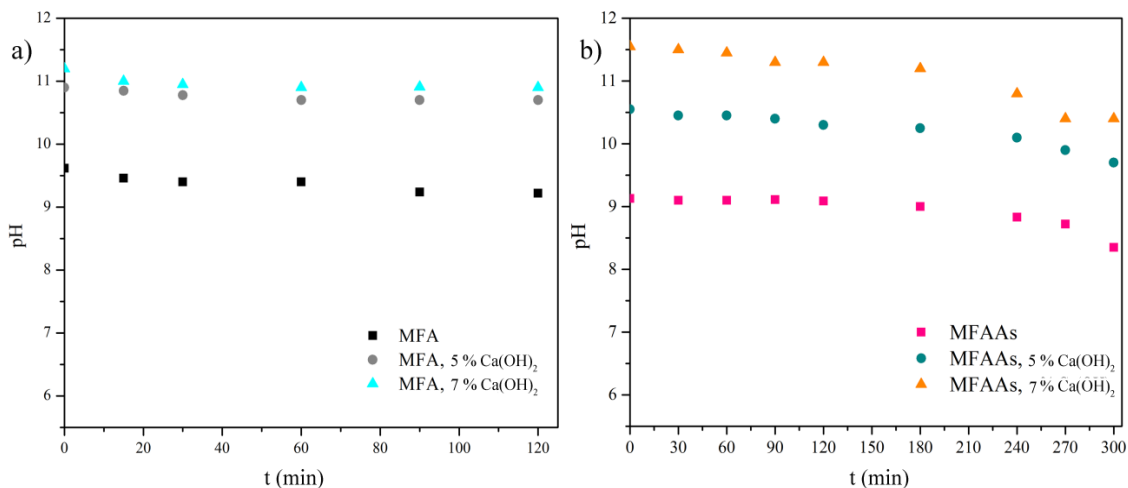


Slika 12. Dijagram zavisnosti q_e od t i m MFA za jone a) Pb^{2+} , b) Zn^{2+} i c) $As(V)$

4.3. Uticaj pH vrednosti

Složeni procesi i reakcije zavise od pH vrednosti tokom vremena. Odnos promene pH vrednosti sa vremenom (Slika 13) pokazuje sličan trend kao i tokom mehanizma adsorpcije. Malo smanjenje pH vrednosti utiče da adsorbenti, MFA (5 %) i MFA (7 %), pokažu odgovarajuću ravnotežu sistema kao rezultat protonске reakcije (oslobađanja) koja je dovela do ukupnog smanjenja pH vrednosti. Za ove adsorbente može se primetiti da je dominantno oslobađanje vodoničnih jona, a da mehanizam procesa adsorpcije zavisi od promena pH vrednosti. Efikasnost adsorpcije uzrokovana je

zavisnosti pH vrednosti i stepena jonizacije površine pri visokoj vrednosti pH, kao i vrsta (specijacija) As. Njihov međusobni odnos značajan je u elektrostatičkim interakcijama (privlačenja/odbijanja) između površine adsorbenta i prisutnih jonskih vrsta. U ovom slučaju razmena liganda i formiranje kompleksa je od manjeg značaja za nisku efikasnost procesa adsorpcije od procesa taloženja.



Slika 13. Dijagram zavisnosti promene pH vrednosti i vremena za a) MFA i b)MFA/As(V) (sa dodatkom 5 % i 7 % Ca(OH)₂, redom)

Promene pH vrednosti zavise od dodatka Ca(OH)₂ koje su skoro proporcionalne količini dodatog Ca(OH)₂ od 9,89 (FA1) do 9,98 (3 % Ca(OH)₂), 11,1 (5 % Ca(OH)₂), i 11,8 za 7 % Ca(OH)₂ (Tabela 10). Prema tome, u odnosu na dodatu količinu Ca(OH)₂ dolazi do određenih reakcija kao što su: neutralizacija, taloženje, kompleksiranje i hidroliza dok se ne dostigne ravnoteža nakon 2 h. Malo pomeranje pH_{pzc} nakon procesa adsorpcije As(V) ukazuje na specifičnu adsorpciju arsena koja je konkurentna elektrostatičkoj interakciji i koja se odigrava u toku pocesa adsorpcije na MFA. Niža promena pH_{pzc} nakon procesa adsorpcije za jone Pb²⁺ i Zn²⁺ indirektno ukazuje na veliki doprinos procesa taloženja/kompleksiranja u celokupnom procesu adsorpcije.

4.4. Karakterizacija FA1 i MFA adsorbenata

4.4.1. Granulometrijski sastav

Prema granulometrijskoj analizi, uzorci FA1 uglavnom su se sastojali od praškastih čestica, pri čemu je prosečan prečnik bio $d < 0,075$ mm, (preko 60–71 % uzorka). Ispitivana frakcija uzorka FA1 sadržala je 55–67 % finog peska ($0,002 < d < 0,060$) i 33–45 % sitnog šljunka ($0,060 < d < 2,00$). Pepeo spada u prašinasto peskovit neplastičan materijal.

4.4.2. Elementarna analiza

Elementarni sastav uzoraka FA1 i MFA prikazan je u tabeli 12.

Tabela 12. Elementarni sastav FA1 i MFA, mg kg⁻¹

Element	FA1	MFA
As	65,70	98,40
Ba	476,0	319,3
Ca	58700	41400
Co	18,20	12,80
Cr	74,20	68,60
Cu	60,10	49,20
Fe	37800	29900
Mg	8080	7200
Mn	389,3	311,9
Ni	83,80	71,60
Sr	375,8	217,2
V	102,5	73,0
Zn	107,1	58,60

Analizom rezultata uočen je veći sadržaj Ca, Fe i Mg u odnosu na ostale elemente. Visok sadržaj Ca u sirovom FA1 kao i u modifikovanom MFA uzorku ukazuje da je FA obogaćen sa Ca. Visok sadržaj As i Zn, a zanemarljiv sadržaj Pb i Cd ukazuju da nakon odlaganja FA pod dejstvom kiša/kiselih kiša može doći do ispiranja, odnosno otpuštanja u atmosfere otpadne vode/kanalizaciju. Takođe, može doći do

izluživanja tokom procesa adsorpcije primenom FA1 i MFA kao adsorbenta što bi uticalao na efikasnost adsorpcije. Prema ASTM FA1 i FA pripadaju klasi F pepela (Komljenović et al., 2010; Lakušić, 2015).

4.4.3. Izluživanje FA1 i MFA adsorbenata

Testom izluživanja korišćenjem različitih agenasa (voda ili sirćetna kiselina) utvrđeno je da dolazi do izluživanja zagađujućih materija iz FA1 i MFA (Tabela 13). Svojstva FA1 i MFA značajno su uticala na mogućnosti izluživanja teških metala. Poređenjem rezultata izluživanja FA1 sa MFA, primećena je povišena koncentracija izluživanja Al (2,97 mg kg⁻¹). Malo izluživanje Cd, Cr, Ni, Se, Hg, Sb i F može se pripisati većoj stabilnosti u kristalnoj strukturi, kao i nižoj rastvorljivosti u agensu za ispiranje.

Tabela 13. Rezultati testa izluživanja FA1 i MFA, mg L⁻¹

Element	FA1	MFA*
Pb	0,018	0,005
Cu	0,072	0,022
Zn	0,013	0,005
Cd	<0,005	<0,005
Cr	<0,010	<0,010
Ni	<0,010	<0,010
Fe	0,59	0,12
Al	2,97	0,27
Se	<0,020	<0,020
As	0,12	<0,020
Ba	0,042	0,009
Sb	<0,050	<0,050
SO ₄ ²⁻	45,0	9,40
F ⁻	<0,050	<0,050

*dodatak 5 % Ca(OH)₂ (agens za izluživanje – rastvor CH₃COOH)

Izluživanje iz MFA bilo je znatno niže, što ukazuje na prihvatljivu stabilizaciju dodatkom Ca(OH)₂ (Chaudhari and Biernacki, 2013). Vrednosti Pb i As su više od

maksimalno dozvoljenih koncentracija (MDK). Izluživanje As ispoljava drugačije ponašanje u poređenju sa ostalim oksianjonima. Ovakvi rezultati ukazuju da bi deponovanje pepela bila nepoželjna opcija zbog izluživanja navedenih elemenata u životnu sredinu nastajanjem veoma zagađenih procednih voda. Neophodno je razviti odgovarajući tretman za dalju upotrebu FA1. Pretpostavlja se da je manje izluživanje teških metala iz MFA posledica stvaranja C-S-H i CASH jedinjenja.

4.4.4. Radioaktivnost

Poznato je da uglj može sadržati prirodne radionuklide (radioaktivne izotope), što je važno za ispitivanje nivoa radioaktivnosti u FA nastalog sagorevanjem uglja (Yao et al., 2015). Analiza rezultata dobijenih primenom gama (γ) spektrometrije ukazuje da FA sadrži prirodne (^{40}K , ^{232}Th i ^{226}Ra) i veštačke radionuklide (^{137}Cs). Dobijene vrednosti specifičnih aktivnosti radionuklida prikazane su u tabeli 14.

Tabela 14. Specifična radioaktivnost prirodnih radionuklida u pepelu ^{40}K , ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{137}Cs u Bq kg⁻¹

Uzorak	^{40}K	^{232}Th	^{226}Ra	^{137}Cs
FA1, Morava	190±8	24±1	57±3	<1,00
FA, Kostolac	190±8	23±1	31±2	<1,00

Granične vrednosti specifične radioaktivnosti radionuklida za otpad iznose: za Kalijum-40 (^{40}K) je 10 000 Bq kg⁻¹, Torijum-232 (^{232}Th) 1000 Bq kg⁻¹ i za Radijum-226 (^{226}Ra) je 1000 Bq kg⁻¹. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da ispitivani materijali u pogledu radioaktivnosti zadovoljavaju kriterijume propisane Pravilnikom o granicama radioaktivne kontaminacije lica, radne i životne sredine i načinu sprovođenja dekontaminacije („Sl. glasnik RS”, br. 38/11). Dobijeni rezultati potvrđuju da se FA1 i FA mogu koristiti kao adsorbenti ili u građevinskim materijalima u svojim prirodnim oblicima (Kisić et al., 2013; Yao et al., 2015).

4.4.5. Sadržaj organskih jedinjenja

Sadržaj organskih zagađujućih materija u sirovim uzorcima FA1 i FA (policiklični aromatični ugljovodonici - PAH i polihlorovani bifenili - PCB) prikazani su u tabelama 15 i 16. Sadržaj jedinjenja PAH u ispitivanim uzorcima FA bio je ispod 6 mg kg^{-1} , što je ispod propisane granične vrednosti za PAH.

Tabela 15. Sadržaj policikličnih aromatičnih jedinjenja u FA1 i FA

Redni br.	Parametar	mg kg ⁻¹	Metoda
1.	Acenaften	<0,50	EPA 3550C/8270D
2.	Acenaftilen	<0,20	EPA 3550C/8270D
3.	Antracen	<0,01	EPA 3550C/8270D
4.	Benzo(a)antracen	<0,50	EPA 3550C/8270D
5.	Benzo(a)piren	<0,50	EPA 3550C/8270D
6.	Benzo(b)fluoranten	<0,50	EPA 3550C/8270D
7.	Benzo(g,h,i)perilen	<0,50	EPA 3550C/8270D
8.	Benzo(k)fluoranten	<0,50	EPA 3550C/8270D
9.	Krizen	<0,50	EPA 3550C/8270D
10.	Dibenzo(a,h)antracen	<0,10	EPA 3550C/8270D
11.	Fluoranten	<0,50	EPA 3550C/8270D
12.	Fluoren	<0,05	EPA 3550C/8270D
13.	Indeno(1,2,3-cd)piren	<0,50	EPA 3550C/8270D
14.	Naftalen	<0,50	EPA 3550C/8270D
15.	Fenantren	<0,03	EPA 3550C/8270D
16.	Piren	<0,50	EPA 3550C/8270D
17.	PAH (ukupno)	<6,00	EPA 3550C/8270D

Sadržaj PCB-a u ispitivanim uzorcima FA bio je ispod $0,04 \text{ mg kg}^{-1}$, što je takođe ispod granične vrednosti za PCB propisane Pravilnikom o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada („Sl. glasnik RS”, br. 56/2010). Dobijeni rezultati ukazuju primena FA1 i FA bezbedna sa stanovišta sadržaja PAH-a i PCB-a.

Tabela 16. Sadržaj polihlorovanih bifenila u FA1 i FA

Redni br.	Parametar	Sadržaj PCB, mg kg ⁻¹	Metoda
1.	PCB 28	<0,005	EN 15308
2.	PCB 52	<0,010	EN 15309
3.	PCB 118	<0,005	EN 15310
4.	PCB 101	<0,005	EN 15311
5.	PCB 138	<0,005	EN 15312
6.	PCB 153	<0,005	EN 15313
7.	PCB 180	<0,010	EN 15314
8.	PCBs (ukupno)	<0,040	EN 15315

4.4.6. Teksturalna svojstva – BET i pH_{pzc} adsorbenata FA1 i MFA

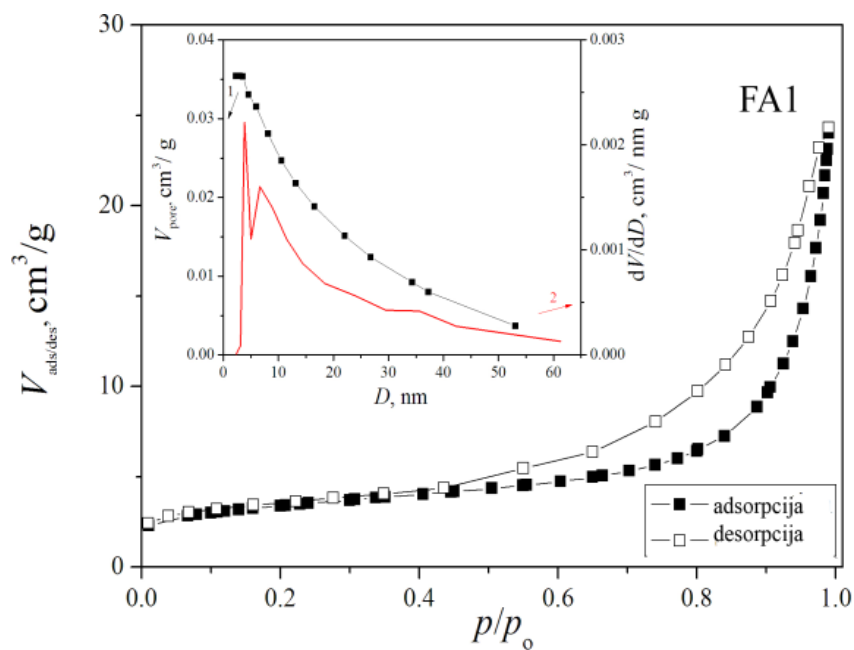
Fizička svojstva FA1 i MFA kao što su specifična površina (S_{BET}), zapremina pora (V_{pora}) i međupora ($V_{mezo-pora}$), srednji (D_{sr}) i maksimalni (D_{max}) prečnik pora, ako i vrednosti tačke nultog naelektrisanja (pH_{pzc}) predstavljeni su u tabeli 17.

Tabela 17. Fizička svojstva i pH_{pzc} adsorbenata FA1 i MFA

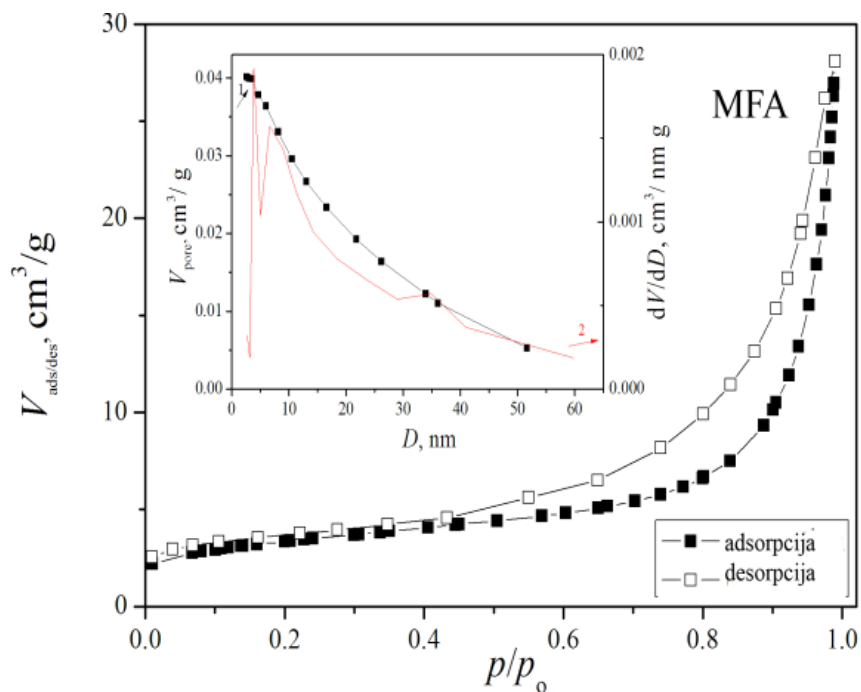
Uzorak	S_{BET} , m ² g ⁻¹	V_{pora} , mL g ⁻¹	$V_{mezo-pora}$, mL g ⁻¹	D_{sr} , nm	D_{max} , nm	pH _{pzc}
FA1	11,3	0,0359	0,0354	12,2	3,84*	5,54
MFA	13,2	0,0405	0,0402	13,2	3,83**	7,70

*Veliki udeo pora d = 6,65 nm; **Veliki udeo pora d = 6,62 nm

Specifična površina i ukupna zapremina pora FA1 su 11,3 m² g⁻¹ i 0,0359 mL g⁻¹, dok je srednji prečnik pore za FA1 iznosio 12,2 nm. Vrednosti specifične površine i ukupne zapremine pora za MFA od 13,2 m² g⁻¹ i 0,0405 mL g⁻¹, ukazuju na neznatno veću dostupnost površinski aktivnih mesta na MFA adsorbentu. Adsorpciona/desorpciona izoterma, zapremina i raspodela mezopora za FA1 i MFA prikazane su na slikama 14 i 15, redom.



Slika 14. Adsorpciona/desorpciona izoterma, zapremina i raspodela mezopora za FA1



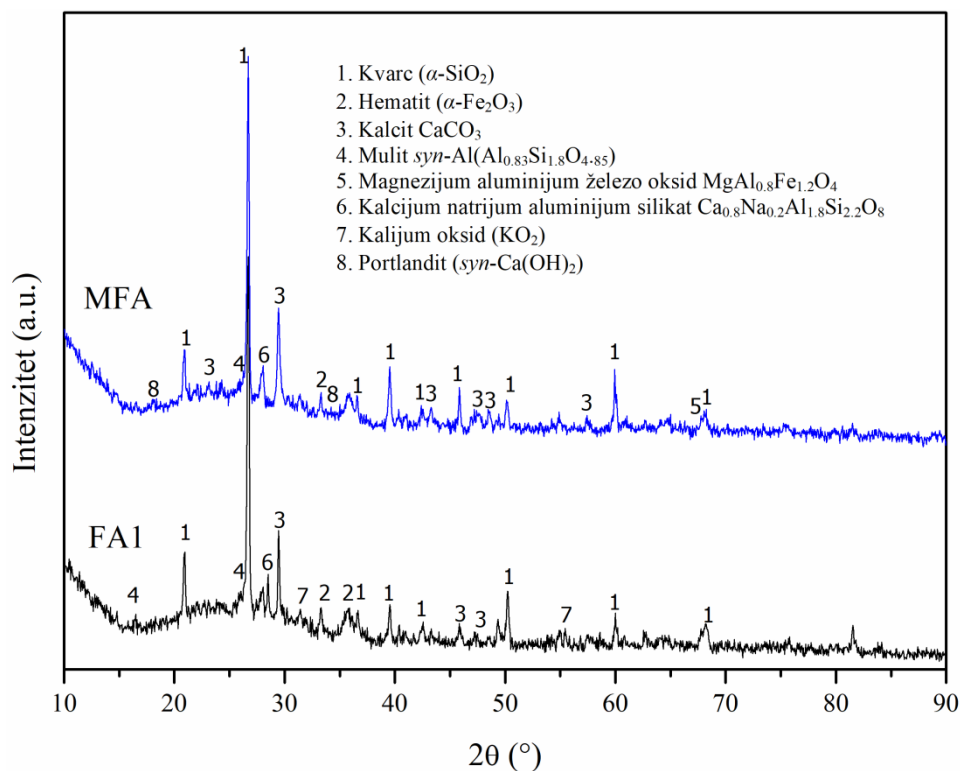
Slika 15. Adsorpciona/desorpciona izoterma, zapremina i raspodela mezopora za MFA

Kompleksna hemijska struktura FA1 može uticati na promenu vrednosti pH_{pzc} . Površinsko naelektrisanje adsorbenta, odnosno električni naboj, na površini adsorbenta razultira različitim vrednostima pH_{pzc} . Za sve adsorbente kada je $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$

usled negativno naelektrisanu površinu adsorbenta (oksidi se ponašaju kao Bronštedove (eng. Brønsted) baze i izmenjivači katjona, mogu da prihvate proton ili katjon vodonika) zbog deprotonacije hidroksilnih grupa (Taleb et al., 2016a). Dodavanjem FA u vodu utiče se na stanje ravnoteže sistema na pH vrednostima većim pH_{pzc} , što znači da je površina adsorbenta veoma pogodna za uklanjanje katjona. Niže vrednosti pH_{pzc} (5,54 za FA1 i 7,70 MFA) oba adsorbenta ukazuju da pozitivno naelektrisanu površinu adsorbenta može biti pokretačka sila za povećanje interakcije adsorbat/adsorbent sa negativno naelektrisanim jonima As ($H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-}). Imajući u vidu složenost mehanizma procesa adsorpcije, uz prisustvo određenog stepena elektrostatičkih interakcija, vrednost pH_{pzc} nije ključan faktor za određivanje efikasnosti uklanjanja zagađujućih materija. Ponekada proces taloženja ima ključnu ulogu.

4.4.7. Rendgenska difrakciona analiza – XRD za FA1 i MFA

Difrakcijom X-zraka izvršena je fazna i strukturna analiza uzoraka FA1 i MFA. Razlike u kristalnoj strukturi uzoraka FA1 i MFA prikazane su na slici 16. XRD analizom utvrđeno je da FA1 i MFA imaju mešovitu kristalnu strukturu i sastav minerala. Spektri XRD analize pokazuju da oba uzorka imaju heterogenu strukturu, da pretežno sadrže kvarc (SiO_2), kalcijum-natrijum-aluminijum-silikat ($Ca_{0,8}Na_{0,2}Al_{1,8}Si_{2,2}O_8$) i kalcit ($CaCO_3$). Pored ovih minerala identifikovani su: mulit ($syn-Al(Al_{0,83}Si_{1,8}O_{4,85})$), hematit ($\alpha-Fe_2O_3$), magnezijum-aluminijum-železo oksid ($MgAl_{0,8}Fe_{1,2}O_4$), kalijum oksid (KO_2) i portlandit ($syn-Ca(OH)_2$). Poređenje površina pod kristalnim i amornim pikovima vršeno je korišćenjem PickFit v.4.12 i dobijena kristaliničnost za MFA je 61 %, a za FA1 je 59 %. Sastav FA1 je karakterističan za pepele F klase (uglavnom sadrže aluminosilikatno staklo, kristalni kvarc i mulit) (Thomas et al., 2017).



Slika 16. XRD spektri FA1 i MFA adsorbenata

Sastav komponenta FA1 i MFA prikazan je u tabeli 18.

Tabela 18. Strukturna analiza FA1 i MFA adsorbenata

Osnovne komponente	FA1, %	MFA, %
Kvarc (α -SiO ₂)	43,9	36,3
Hematit (α -Fe ₂ O ₃)	4,20	3,30
Kalcit CaCO ₃	15,7	15,4
Mulit <i>syn</i> -Al(Al _{0.83} Si _{1.8} O _{4.85})	14,7	10,3
Magnezijum aluminijum železo oksid MgAl _{0.8} Fe _{1.2} O ₄	2,5	2,5
Kalcijum natrijum aluminijum silikat Ca _{0.8} Na _{0.2} Al _{1.8} Si _{2.2} O ₈	15,7	26,6
Kalijum oksid (KO ₂)	3,40	1,80
Portlandit (<i>syn</i> -Ca(OH) ₂)	-	3,50

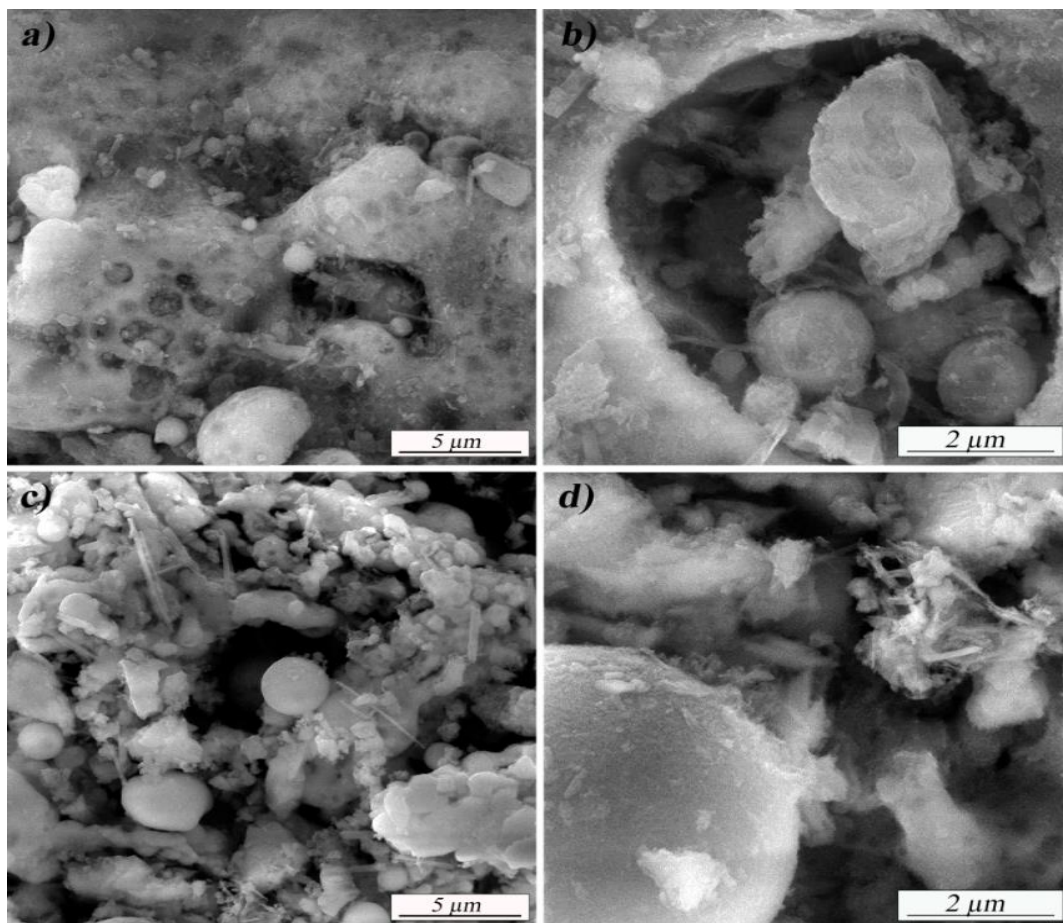
Poređenjem kristalne strukture uzoraka FA1 i MFA, uočen je dominantan sadržaj kvarca. Glavna razlika u strukturi FA1 i MFA je u sadržaju kalcijum natrijum aluminijum silikata (CSAS) – 15,7 i 26,6 %, redom. Osnovnu strukturu jedinjenja aluminijum silikata čine tetraedarski joni SiO₄⁴⁻ u kombinaciji sa oktaedarski koordinisanim Al³⁺ jonima koji imaju afinitet vezivanja sa jonima metala (Tiwari et al.,

2014; Visa and Chelaru, 2014). Sadržaj silicijuma iz FA reaguje sa Ca(OH)_2 koji se nastaje hidratacijom kalcijum oksida (CaO) pri čemu nastaje jedinjenje kalcijum-silikat-hidrat (CSH) koji poboljšava mehanička svojstva materijala (Saha et al., 2018). Slična zapažanja dobijena su prilikom korišćenja adsorbenta čija su svojstva poboljšana uz dodatak $((\text{SiO}_2)_x(\text{CaO})_y(\text{H}_2\text{O})_z)\text{-CSH}$ za uklanjanje jona bakra (Ricou-Hoeffler et al., 2001). Silicijum iz CSAS sadrži aktivna mesta koja učestvuju u procesu adsorpcije. Takođe, povećani sadržaj silicijuma i aluminijuma obezbeđuju da FA ima bolja pucolanska svojstva što pruža veću mogućnost primene FA u građevinskim materijalima (Thomas et al., 2017). Reakcijom portlandita (Ca(OH)_2) i CSH oslobađa se hidroksilni jon (OH^-) koji reaguje sa amorfnim silicijumom (Si-O-Si) i alkalnim silicijumom (Si-O-R , gde je R alkalni metal). Ispitivan pepeo je F klase (ima nizak sadržaj kalcijuma) i ima dominantan sadržaj amorfnog silicijuma koji može da reaguje, u pucolanskoj reakciji, sa portlanditom (Thomas et al., 2017). Usled pucolanske reakcije smanjuje se poroznost materijala (Saha et al., 2018).

4.4.8. Skenirajuća elektronska mikroskopija – SEM za FA1 i MFA

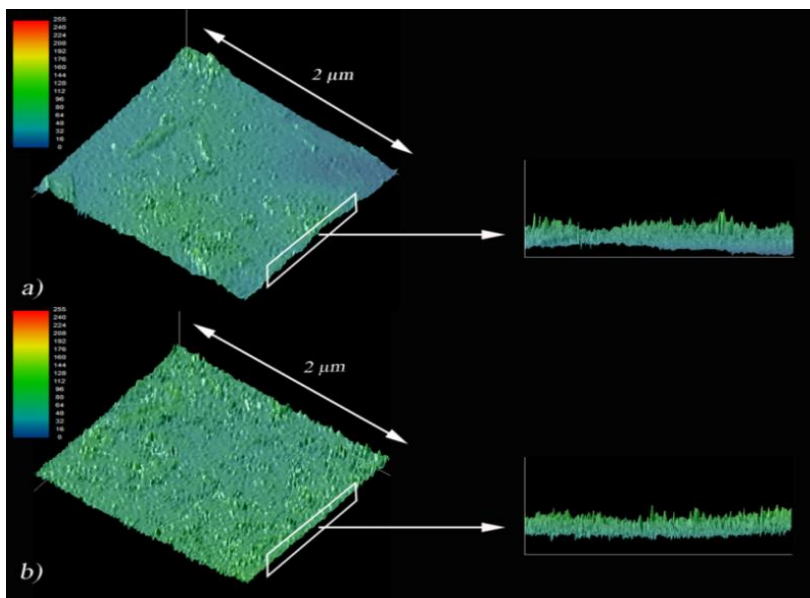
SEM mikrografije uzoraka FA1 i MFA prikazani su na dva različita uvećanja (Slika 17). Tipična mikrostruktura FA1 prikazan je na slici 17 (a) i (b). Slika 17 (b) prikazuje sferne čestice, stopljenu masu, kao i mali broj igličastih čestica.

SEM mikrografije prikazani na slikama 17 (c) i (d), pokazuju da je dodatak (5 % Ca(OH)_2) u FA1 inicirao povećanu hrapavost površine (Slika 17). Opšti utisak je da je struktura MFA pretežno neuniformna, uz prisustvo frakcija različitih po obliku i veličini. Hrapavosti uzoraka FA1 i MFA prikazane na slici 19, ukazuju na blago smanjenje dimenzija čestica. Na većim uvećanjima unutar sfernih pora na česticama nalaze se pravilne cenosfere, dok se po obodu, tj. na površini samih čestica primećuju vrlo fine čestice nepravilnih oblika, ponegde i manje od 200 nm.

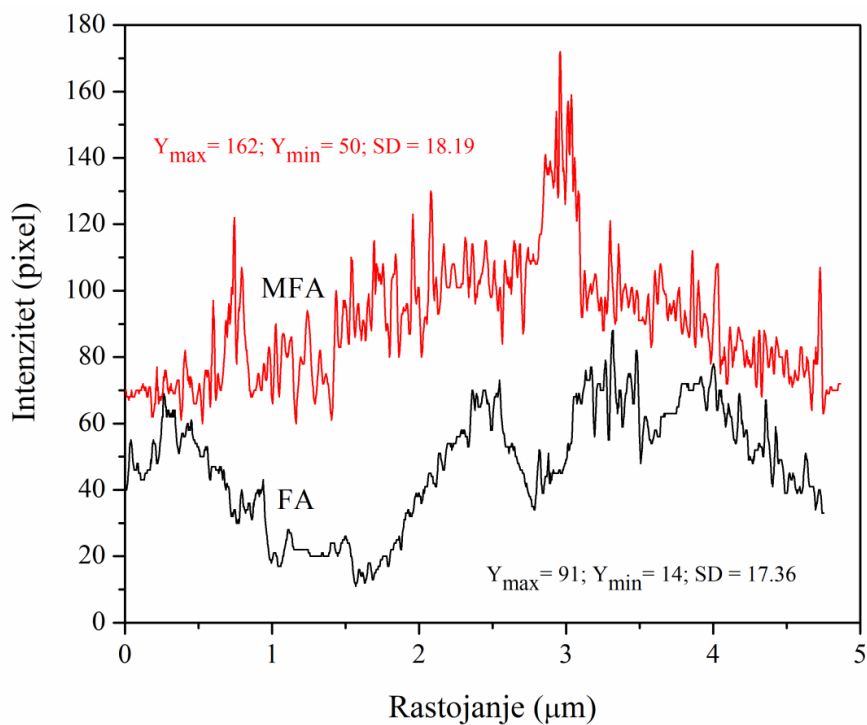


Slika 17. SEM mikrofografije adsorbenata FA1 a) i b) i MFA c) i d)

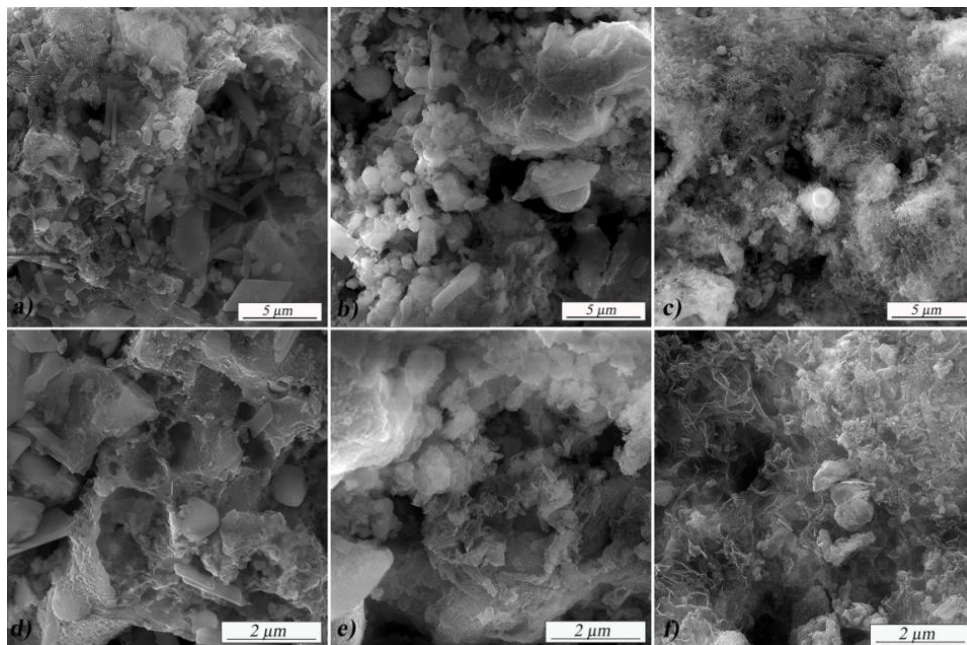
Na slici 17 (c) i (d) prikazane su mikrostrukture na istim uvećanjima kao na slici 17 (a) i (b) pri dodatku (5 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$) u FA1, pri čemu se uočavaju igličasti oblici koji najverovatnije potiču od dodatog $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Hidratizani oksid, kao što je etrignit često ima veću zapreminu nego reaktant (oksid). Etrignit je identifikovan u obliku igličastih čestica. Pojedine čestice prikazane na slici 17 (c) imaju prečnike manje od 5 mikrona. Aglomerati igličastih čestica, dimenzija manjih od 2 mikrona, predstavljaju deo čestica nepravilnog oblika poreklom iz pepela i $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Slika 17 (d)). Ispitivanje strukturnog sastava FA1 i MFA uzoraka primenom XRD metode potvrđen je sličan sastav minerala.



Slika 18. Hrapavost a) FA i b) MFA adsorbenata



Slika 19. Kvantifikacija hrapavosti adsorbenata FA i MFA



Slika 20. SEM mikrografije MFA posle adsorpcije Zn^{2+} a) i d), Pb^{2+} b) i e), $As(V)$ c) i f)

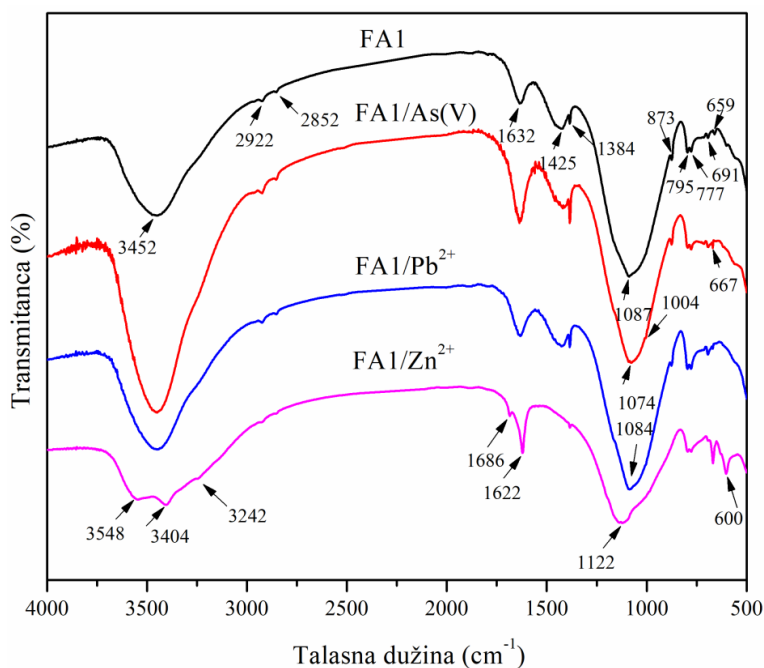
Na slici 20 prikazani su SEM mikrografije nakon procesa adsorpcije Zn^{2+} , Pb^{2+} i $As(V)$ jona na MFA, nisu uočene značajne promene u morfologiji MFA adsorbenta.

4.4.9. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom – FTIR za FA1 i MFA

FTIR analiza za uzorke FA1 i MFA urađena je pre i nakon procesa adsorpcije. Razlike u pikovima koje nastaju nakon adsorpcije ukazuju na interakcije između površinskih funkcionalnih grupa adsorbenta i adsorbovanog metala. Razlike se ogledaju u promeni intenziteta i položaju pikova, pojavljivanju novih i nestajanju starih pikova. Promena talasne dužine ukazuje na postojanje elektrostatičke interakcije. Pomeranje pikova ka manjim frekvencijama ukazuje na slabljenje, a ka većim na jačanje veza.

Na slikama 21 i 22 prikazani su rezultati FTIR analiza za uzorke FA1 i MFA pre i nakon adsorpcije za jone Zn^{2+} , Pb^{2+} i $As(V)$, redom. Složenost FTIR spektara uzrokovana je heterogenošću ispitivanog materijala. FTIR spektar FA1 i MFA pokazuje

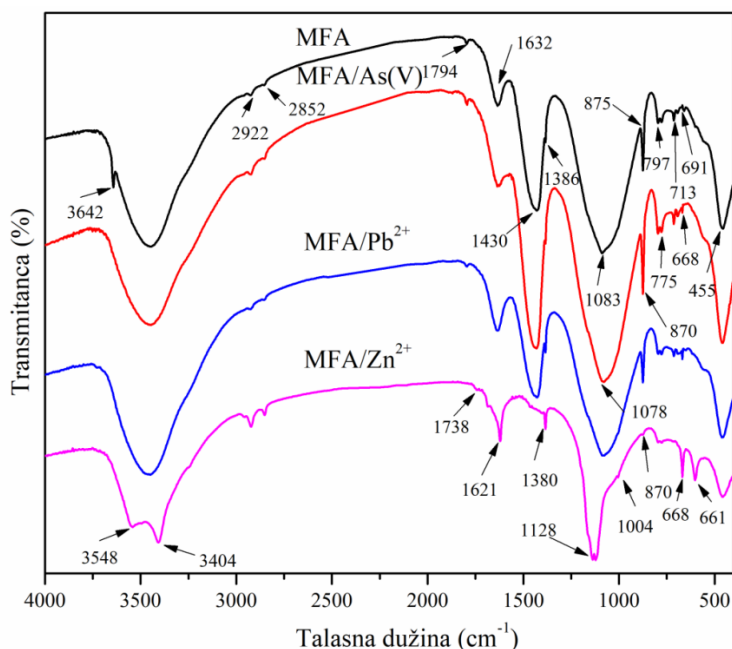
karakteristične pikove na 3452 i 1620 cm^{-1} , koji odgovaraju vibracionim istežanjima i savijanjima O–H grupa, redom kao rezultat prisustva hidroksilne grupe na površini i istežanja O–H veza koji potiču iz kristalnog $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Ul Haq et al., 2015).



Slika 21. FTIR spektri FA1 pre i nakon adsorpcije $\text{As}(\text{V})$, Pb^{2+} i Zn^{2+}

Široka traka na 1079 cm^{-1} odgovara vibracijama istežanja Si–O, dok traka na 1034 i 1012 cm^{-1} odgovara Si–O–Si i Si–O–Al vibraciji rešetke. Vibracije OH grupa na 875 cm^{-1} mogu odgovarati „površinskoj OH vibraciji“ i „unutrašnjem OH savijanju“ koje verovatno potiču od dodatog $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i preklapanja sa vibracijom Al–OH grupa sa simetričnom vibracijom istežanja Si–O veza. Upravo ove površinske grupe Al/Si učestvuju u adsorpciji jona metala. Trake u opsegu između 800 i 500 cm^{-1} odnose se na vibraciju nastalog tetraedarskog alumosilikata, kao različitih oblika Si–O i Al–O vibracija. Pik na 781 cm^{-1} može se pripisati Si–O–Al vibracijama (Ul Haq et al., 2015), dok pik na 456 cm^{-1} potiče od vibracije savijanja Si–O (Gao et al., 2017). Ove veze predstavljaju tipične dvostruke i jednostruke prstenove (u zavisnosti od strukture materijala) u tetraedarskim vezama SiO_4^{2-} (Si, Al) (Javadian et al., 2015). Vibracije istežanja oktaedarske $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6$ grupe uočavaju se na dva pika na 539 cm^{-1} i 806 cm^{-1} i odgovaraju vibracijama veza AlO_4 tetraedra u metakaolinitu.

Spektri koji potiču od dodatog $\text{Ca}(\text{OH})_2$, kao i netretiranog kalcita (CaCO_3) pokazuju karakteristične pikove na 713, 875 i 1446 cm^{-1} u saglasnosti sa tri karakteristična FTIR pika na 714 cm^{-1} (ν_4 veza u ravni), 879 cm^{-1} (ν_2 veza van ravni), 1425 cm^{-1} (ν_3 antisimetrično istežanje) i jednim neaktivnim na 1097 cm^{-1} (ν_1 simetrično istežanje) (Yao et al., 2014a). Široka traka koja se javlja na 1425 cm^{-1} može se pripisati C–O istežanju veze karbonata, a kao posledica adsorpcije ovaj pik postepeno slabi u spektrima $\text{FA1}/\text{Zn}^{2+}$ i $\text{MFA1}/\text{Zn}^{2+}$.



Slika 22. FTIR spektri MFA pre i nakon adsorpcije $\text{As}(\text{V})$, Pb^{2+} i Zn^{2+}

Između FTIR spektara FA1 i MFA nije došlo do značajnih promena. Dobijeni su slični spektri za $\text{FA}/\text{As}(\text{V})$ i FA/Pb^{2+} , kao i za $\text{MFA}/\text{As}(\text{V})$ i $\text{MFA}/\text{Pb}^{2+}$. Na uzorcima nakon procesa adsorpcije uočene su promene na talasnim dužinama od 3452 , 1384 i 1087 cm^{-1} , kao i u oblasti $691\text{--}659\text{ cm}^{-1}$ što ukazuje da je na vibracije veza uticala adsorpcija jona i stvaranje novih hemijskih veza. Pojava novih pikova u FTIR spektru za FA/Zn^{2+} ukazuje da dolazi do interakcija adsorbat–adsorbent kao što su površinsko kompleksiranje, građenje teško rastvornih soli i elektrostatičke interakcije.

Učestalost karakterističnih pikova MFA uočenih na 1635 i 1428 cm^{-1} , odgovaraju kristalnom CaCO_3 koji se povećavaju nakon procesa adsorpcije. Pikovi

uočeni na 1635 cm^{-1} potiču od O–H vibracije savijanja, a na 1428 cm^{-1} vibracije istežanja i odnose se na CO_3^{-2} jone iz strukture karbonata. Uočeno je određeno pomeranje traka u spektrima u opsegu talasnih dužina $800\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ koje mogu biti pripisane promenama u strukturi Si–O i Al–O veza.

4.5. Adsorpcione izoterme za uklanjanje jona Zn^{2+} , Pb^{2+} i As(V) na MFA

Ravnotežno stanje između rastvora i adsorbenta može se opisati korišćenjem adsorpcionih izotermi koje pokazuju uslove pri kojima je adsorpcioni kapacitet najveći. Za fitovanje eksperimentalnih podataka korišćeni su modeli prikazani u tabeli 2. Dobijeni parametri adsorpcionih izotermi predstavljeni su u Tabeli 19.

Tabela 19. Parametri adsorpcionih izotermi za uklanjanje jona Zn^{2+} , Pb^{2+} i As(V) na MFA

Model izoterme	Parametri modela	Zn^{2+}			Pb^{2+}			As(V)		
		25	35	45	25	35	45	25	35	45
Lengmir	Temperatura, °C	25	35	45	25	35	45	25	35	45
	$q_m/\text{mg g}^{-1}$	29,14	31,51	33,13	24,08	25,44	26,06	26,94	28,26	29,71
	$K_L/\text{L mg}^{-1}$	4352047551	50212171464	183462	216266	123780	133073	140386		
	$K_L/\text{L mol}^{-1}$	0,666	0,727	0,768	0,827	0,885	1,044	1,652	1,776	1,874
	R^2	0,971	0,955	0,939	0,995	0,998	0,999	0,981	0,983	0,985
Frojndlih	$K_F/\text{mg g}^{-1}$	11,41	12,43	13,03	11,20	11,99	12,97	14,84	15,23	15,57
	$1/n$	0,390	0,419	0,453	0,296	0,293	0,276	0,456	0,457	0,465
	R^2	0,992	0,989	0,998	0,791	0,838	0,864	0,985	0,986	0,991
	$A_T/\text{L g}^{-1}$	4,84	4,634	4,029	11,027	12,62	18,05	19,41	20,01	19,33
Temkin	b_T	7,04	8,15	9,50	4,66	4,80	4,64	5,70	5,80	6,02
	$B/\text{kJ mol}^{-1}$	351,9	314,5	278,5	532,3	533,6	570,6	435,2	441,8	439,3
	R^2	0,989	0,977	0,953	0,851	0,893	0,928	0,947	0,949	0,952
	$q_m/\text{mg g}^{-1}$	22,36	23,02	23,43	22,36	23,02	23,43	20,09	19,97	20,36
Dubinin-Raduškevič	$K_{ad}/\text{mol}^2\text{ kJ}^{-2}$	9,13	9,11	9,09	9,13	9,11	9,09	8,22	8,23	8,21
	$E_a/\text{kJ mol}^{-1}$	7,39	7,41	7,42	7,40	7,41	7,42	7,80	7,79	7,80
	R^2	0,992	0,984	0,989	0,992	0,989	0,989	0,886	0,855	0,851

Adsorpcioni kapacitet povećava se sa porastom temperature. Dobijeni rezultati adsorpcionih kapaciteta nakon modifikacije pepela MFA (Tabela 19) u poređenju sa rezultatima FA1 od 7,2 za Zn^{2+} , 9,1 za Pb^{2+} i 8,7 $mg\ g^{-1}$ za uklanjanje As(V) pokazuju značajno povećanje (u rasponu od dva do tri puta). Najbolje slaganje ravnotežnih podataka, u odnosu na vrednost R^2 , pokazali su Frojndlihoa i Lengmirova izoterma za uklanjanje Zn^{2+} i Pb^{2+} na MFA, redom. Adsorpcioni podaci za As(V) najbolje se slažu sa Frojndlihovom izotermom, u skladu sa literaturnim podacima (Ali et al., 2014). Poređenjem ravnotežnih podataka za adsorpciju jona Zn^{2+} i As(V) primećen je isti trend slaganja sa izotermnim modelima kako sledi: Frojndlih > Temkin > Dubinin-Raduškevič.

Razlike u adsorpcionim kapacitetima ne mogu se objasniti samo preko efekta jonskih radijusa metalnih jona. Pretpostavlja se da smanjenje hidratisanog jonskog radijusa i slabljenje veza doprinose povećanju efikasnosti adsorpcije. Veći jonski radijus hidratisanog Zn^{2+} u poređenju sa Pb^{2+} (0,430 prema 0,261 nm, redom) može biti razlog veće efikasnosti adsorpcije i većeg adsorpcionog kapaciteta. Kinetički parametri (Tabela 21) pokazuju brzinu prenosa katjona na površinu adsorbenta u odnosu na jonski radijus. Iako bi trebalo da manji katjoni zauzimaju više aktivnih mesta na površini adsorbenta, što rezultira povećanju adsorpcionog kapaciteta, rezultati predstavljeni u tabeli 19 ukazuju da veličina i struktura hidratisanih katjona metala nisu jedini faktori koji utiču na promenu kapaciteta. Takođe, tokom procesa adsorpcije mogu se javiti i druge reakcije kao što su taloženje i kompleksiranje na površini adsorbenta ili u rastvoru.

4.6. Statistička analiza – funkcija greške

Kvalitet primenjenih metoda linearne i nelinearne regresije ocenjen je na osnovu vrednosti funkcije grešaka (MPSD, HYBRID, ARE, ARS, ERRSQ/SSE, NSD, S_{RE} , r_s , χ^2 i R^2). U tabeli 20 prikazane su vrednosti izračunatih odstupanja grešaka i vrednosti koeficijenata determinacije uklanjanja jona Pb^{2+} , Zn^{2+} i As(V) na MFA za izabrane modele adsorpcionih izoterma koji su pokazali najbolje slaganje sa eksperimentalnim vrednostima na 25 °C.

Tabela 20. Odstupanje grešaka adsorpcionih izotermi za jone Pb²⁺, Zn²⁺ i As(V) na MFA

Greške	Pb ²⁺	Zn ²⁺	As(V)
MPSD	13,5215	4,018	7,490
HYBRID	19,897	3,911	11,227
ARE	7,582592	3,011	5,294
ARS	0,123434	0,037	0,068
ERRSQ/SSE	11,97233	5,148	20,137
NSD	12,34339	3,668	6,838
S _{RE}	8,276042	3,406	6,197
r _s	0,952491	0,980	0,920
χ ²	0,99485	0,196	0,561
R ²	0,995	0,993	0,995
Model izoterme	Lengmir	Frojdlih	Frojdlih

Lengmirov model pokazao je odlično slaganje sa eksperimentalnim podacima za uklanjanje jona Pb²⁺, a Frojdlihov za uklanjanje jona Zn²⁺ i As(V) primenom MFA adsorbenta .

T-test efikasnost adsorpcije korišćenjem FA1 i MFA

Statističkom analizom utvrđeno je da adsorbent MFA ima veći afinitet uklanjanja ispitivanih jona u odnosu na adsorbent FA1 (Slika 23–25).

Paired Sample t Test (04-Apr-18 09:57:05)

Notes

X-Function	Paired Sample t Test
User Name	Korisnik
Time	04-Apr-18 09:57:05

Input Data

	Data	Range
1st Data Range	[Book2]Sheet1!A	[1:8]
2nd Data Range	[Book2]Sheet1!B	[1:8]

Descriptive Statistics

	N	Mean	SD	SEM
A	8	7.62941	3.13679	1.10902
B	8	12.03376	4.94762	1.74925
Difference		-4.40436		

Test Statistics

	t Statistic	DF	Prob<t
	-6.87939	7	1.17829E-4

Null Hypothesis: mean1-mean2 >= 0
 Alternative Hypothesis: mean1-mean2 < 0
 At the 0.05 level, the difference of the population means is significantly less than the test difference(0)

Slika 23. Rezultati t -testa za uklanjanje Pb^{2+} jona na FA1 i MFA

Nulta hipoteza: $FA-MFA = 0$; Alternativna hipoteza: $FA-MFA < 0$. Na nivou statističke značajnosti od 0,05 ($p > 0,05$), razlika je značajno manja u odnosu na vrednost t -testa (0), afinitet adsorbenta MFA za uklanjanje Pb^{2+} jona je značajan u odnosu na FA1 adsorbent.

Paired Sample t Test (04-Apr-18 10:02:47)

Notes

X-Function	Paired Sample t Test
User Name	Korisnik
Time	04-Apr-18 10:02:47

Input Data

	Data	Range
1st Data Range	[Book3]Sheet1!A	[1:8]
2nd Data Range	[Book3]Sheet1!B	[1:8]

Descriptive Statistics

	N	Mean	SD	SEM
A	8	6.5025	3.54862	1.25463
B	8	10.8375	5.91437	2.09105
Difference		-4.335		

Test Statistics

	t Statistic	DF	Prob<t
	-5.18281	7	6.38465E-4

Null Hypothesis: mean1-mean2 >= 0
 Alternative Hypothesis: mean1-mean2 < 0
 At the 0.05 level, the difference of the population means is significantly less than the test difference(0)

Slika 24. Rezultati t -testa za uklanjanje Zn^{2+} jona na FA1 i MFA

Nulta hipoteza: $FA-MFA = 0$; Alternativna hipoteza: $FA-MFA < 0$. Na nivou statističke značajnosti od 0,05 ($p > 0,05$), razlika je značajno manja u odnosu na

vrednost t -testa (0), afinitet adsorbenta MFA za uklanjanje Zn^{2+} jona je značajan u odnosu na FA1 adsorbent.

Paired Sample t Test (04-Apr-18 08:57:03)

Notes	
X-Function	Paired Sample t Test
User Name	Korisnik
Time	04-Apr-18 08:57:03

Input Data		
	Data	Range
1st Data Range	[Book1]Sheet1!A	[1:8]
2nd Data Range	[Book1]Sheet1!B	[1:8]

Descriptive Statistics				
	N	Mean	SD	SEM
A	8	1.65532	0.62576	0.22124
B	8	3.29745	1.24653	0.44071
Difference		-1.64213		

Test Statistics		
t Statistic	DF	Prob<t
-7.48208	7	6.9696E-5

Null Hypothesis: mean1-mean2 >= 0
 Alternative Hypothesis: mean1-mean2 < 0
 At the 0.05 level, the difference of the population means is significantly less than the test difference(0)

Slika 25. Rezultati t -testa za uklanjanje As(V) jona na FA1 i MFA

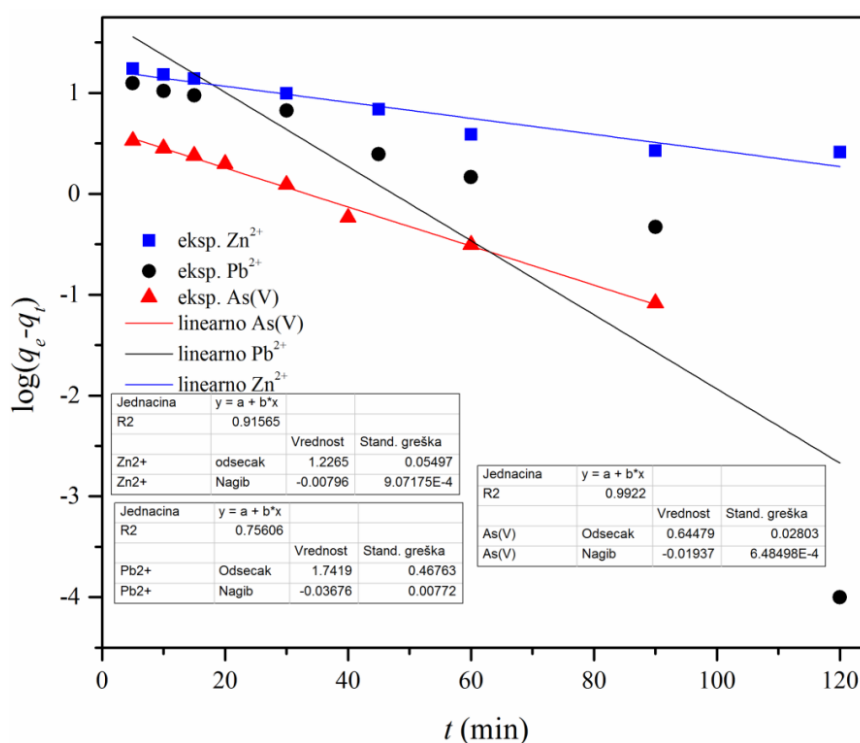
Nulta hipoteza: FA-MFA = 0; Alternativna hipoteza: FA-MFA < 0; Na nivou statističke značajnosti od 0,05 ($p > 0,05$), razlika je značajno manja u odnosu na vrednost t -testa (0), afinitet adsorbenta MFA za uklanjanje As (V) jona je značajan u odnosu na FA1 adsorbent.

4.7. Kinetika adsorpcije za jone Zn^{2+} , Pb^{2+} i As(V) na MFA

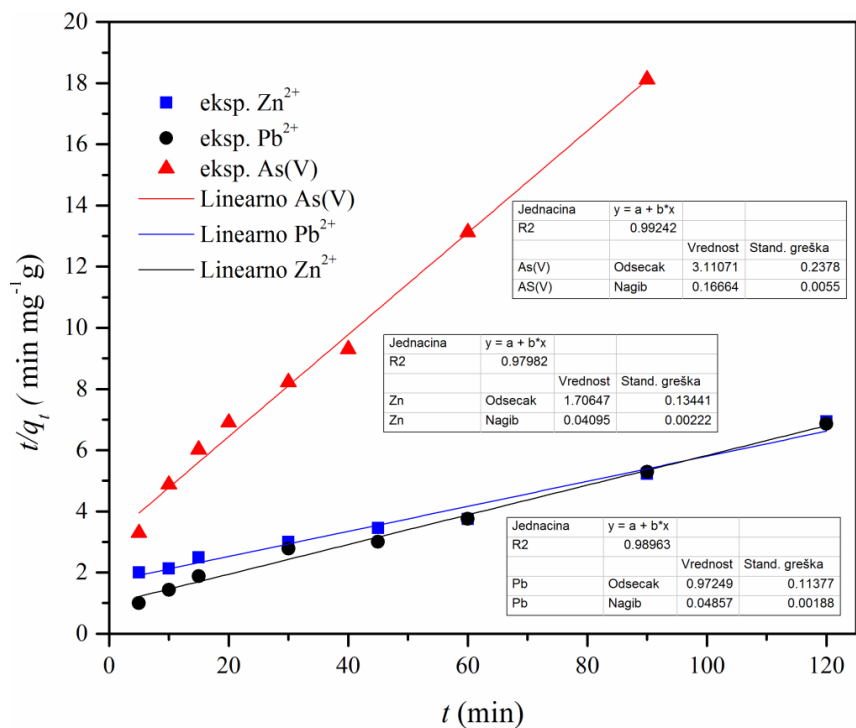
Rezultati kinetičkih parametara pseudo-prvog, pseudo-drugog (PSO) i drugog reda za uklanjanje Zn^{2+} , Pb^{2+} i As(V) na adsorbentu MFA predstavljeni su u tabeli 21 i na slikama 26–28. Prema vrednostima koeficijenata determinacije eksperimentalni podaci najbolje odgovaraju PSO modelu, i pokazuju dobro slaganje vrednosti q_e sa eksperimentalnim, prikazanim u tabeli 21 (Sen Gupta and Bhattacharyya, 2011). Kinetika adsorpcije za sve ispitivane jone odvija se prema jednačini pseudo-drugog reda.

Tabela 21. Kinetički parametri uklanjanja Zn^{2+} , Pb^{2+} i $As(V)$ jona na MFA

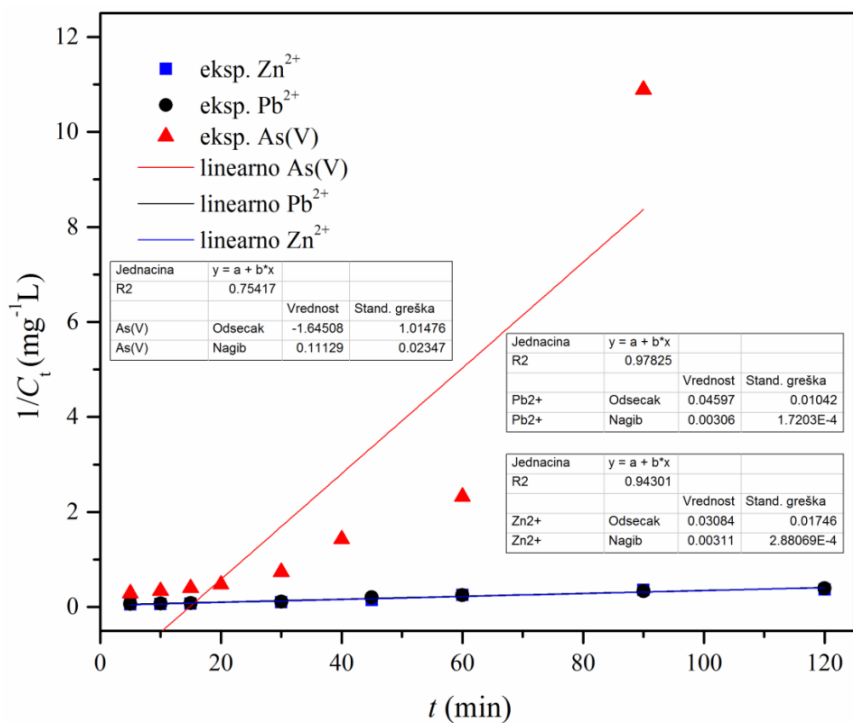
Adsorbat/red reakcije	Pseudo-prvi	Pseudo-drugi	Drugi red	
Zn^{2+}	$q_e / \text{mg g}^{-1}$	19,13	27,54	27,54
	$k (k_1, k_2)$	0,0231	0,0007	0,0031
	R^2	0,9280	0,9830	0,9510
Pb^{2+}	$q_e / \text{mg g}^{-1}$	16,58	21,02	21,02
	$k (k_1, k_2)$	0,0390	0,0023	0,0031
	R^2	0,8480	0,9910	0,9810
$As(V)$	$q_e / \text{mg g}^{-1}$	4,506	6,014	6,014
	$k (k_1, k_2)$	0,0456	0,00887	0,1110
	R^2	0,9740	0,9930	0,7890



Slika 26. Model pseudo-prvog reda za adsorpciju Zn^{2+} , Pb^{2+} i $As(V)$ na MFA



Slika 27. Model pseudo-drugog reda za adsorpciju Zn²⁺, Pb²⁺ i As(V) na MFA



Slika 28. Model drugog reda za adsorpciju Zn²⁺, Pb²⁺ i As(V) na MFA

Uspešna primena PSO modela ukazuje da proces hemisorpcije može biti ograničavajući stupanj (Visa et al., 2012). Primenom kinetičkog PSO modela određena

je zavisnost temperature na adsorpcijske procese, izračunate konstante brzine adsorpcije fitovanjem podataka na 25, 35, i 45 °C i prikazane su u tabeli 22.

Tabela 22. Parametri modela W-M, D-W i HSDM uklanjanja Zn²⁺, Pb²⁺ i As(V) na MFA

Adsorbat	Temperatura	$q_e / \text{mg g}^{-1}$	$k_2 / \text{g (mg min)}^{-1}$	$\Delta q / \%$	R^2
Zn ²⁺	25 °C	27,54	0,000720	2,51	0,983
	35 °C	27,59	0,000988	2,40	0,990
	45 °C	27,59	0,002595	2,41	0,989
Pb ²⁺	25 °C	21,02	0,002265	2,40	0,991
	35 °C	21,26	0,002390	2,32	0,996
	45 °C	21,36	0,002595	2,37	0,995
As(V)	25 °C	6,014	0,008868	2,51	0,983
	35 °C	6,032	0,010146	2,41	0,990
	45 °C	6,083	0,011278	2,37	0,995

Energija aktivacije određena je pomoću Arenijusove jednačine (28), iz grafika logaritamske zavisnosti konstante brzine adsorpcije pseudo-drugog reda i T^{-1} (Markovski et al., 2014a). Dobijene vrednosti energija aktivacije E_a za uklanjanje jona Pb²⁺, Zn²⁺ i As(V) su 5,35, 22,83 i 11,77 kJ mol⁻¹, redom, za adsorbent MFA. Imajući u vidu niske vrednosti energija aktivacije ovi rezultati ukazuju da je unutarčestična difuzija stepen koji kontroliše brzinu procesa adsorpcije (u opsegu 8–22 kJ mol⁻¹) (S. Glasston et al., 1941). Kada je kinetika adsorpcije kontrolisana prenosom mase, brzina adsorpcije se povećava sa temperaturom što je u skladu sa niskom energijom aktivacije ispitivanog procesa.

Kinetika adsorpcije u heterogenom sistemu tečno–čvrsto može biti kontrolisana sa nekoliko nezavisnih stupnjeva. Kod primene PSO jednačine proces adsorpcije razmatra se kao jedan stupanj. Kako bi se odredio stvarni stepen koji kontroliše brzinu adsorpcije primenjen je difuzioni model Veber-Moris (W-M) koji obuhvata četiri uzastopna stupnja: i) prenos mase adsorbata iz rastvora na spoljašnju površinu adsorbenta, ii) difuzija kroz tečni film koji okružuje površinu čestica (spoljašnja difuzija ili film difuzija), iii) difuzija kroz pore unutar čestica (unutarčestična difuzija), i iv)

hemijska reakcija (adsorpcija/desorpcija, jonska izmena, taloženje, kompleksiranje) adsorbata sa aktivnim mestima na površini adsorbenta (Taleb et al., 2016b). Pored modela W-M, korišćeni su i modeli D-W i HSDM (difuzija kroz film na homogenoj površini) model za određivanje fenomena prenosa mase procesa tokom procesa adsorpcije. Konstante brzine određene korišćenjem W-M, D-W i HSDM modela za uklanjanje jona Zn^{2+} , Pb^{2+} i $As(V)$ primenom MFA adsorbenta prikazane su u tabeli 23.

Na osnovu izračunatih konstanti brzina primenom W-M modela (tabela 23) može se zaključiti da je unutarčestična difuzija stepen koji određuje brzinu procesa adsorpcije. Stepenski stepen adsorpcije opisan primenom PSO i W-M modela, može se tumačiti kao veća pokretljivost i manja zapremina hidratiziranih katjonskih kompleksa u vodenom rastvoru (Visa and Chelaru, 2014). Veća difuzivnost hidratiziranih $As(V)$ u odnosu na Zn^{2+} , Pb^{2+} odnosi se na veće konstante brzine, dok nizak uticaj k_2 (PSO) na temperaturu ukazuje na čvrsto vezivanje molekula.

Tabela 23. Parametri W-M, D-W i HSDM modela unutarčestične difuzije za adsorpciju Zn^{2+} , Pb^{2+} i $As(V)$ jona na MFA

Model	Konstante	Zn^{2+}	Pb^{2+}	$As(V)$
Veber-Moris (stupanj 1)	$k_{p1} / \text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$	2,299	1,759	0,656
	$C / \text{mg g}^{-1}$	-2,830	1,211	0,00002
	R^2	0,998	0,995	0,996
Veber-Moris (stupanj 2)	$k_{p2} / \text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$	0,413	0,704	0,192
	$C / \text{mg g}^{-1}$	12,94	10,375	3,082
	R^2	0,944	0,958	0,999
Damvald-Vagner	K	0,006219	0,012865	0,015716
	R^2	0,971	0,956	0,969
HSDM	Ds	1,11E-11	1,76E-11	2,23E-11
	R^2	0,956	0,945	0,962

4.8. Termodinamika adsorpcije za jone Zn^{2+} , Pb^{2+} i $As(V)$ na MFA

Uticaj temperature na proces adsorpcije za jone Zn^{2+} , Pb^{2+} i $As(V)$ na MFA ispitan je na temperaturama 298, 308 i 318 K. Dobijeni termodinamički parametri predstavljeni su u tabeli 24. Negativna vrednosti Gibsove energije ΔG^0 ukazuje da je proces adsorpcije spontan. Smanjenje vrednosti Gibsove energije na višoj temperaturi ukazuje da se spontanost procesa povećava sa povećanjem temperature. Imajući u vidu da je promena ΔG^0 za proces fizisorpcije između -20 i 0 kJ mol^{-1} , za oba procesa fizisorpcije i hemisorpcije između -20 i -80 kJ mol^{-1} i za hemisorpciju -80 i -400 kJ mol^{-1} (Liu et al., 2005), dobijene vrednosti ΔG^0 ukazuju da je interakcija jona Zn^{2+} , Pb^{2+} i $As(V)$ i adsorbenta MFA rezultat fizisorpcije i hemisorpcije.

Pozitivne vrednosti ΔH^0 ukazuju da je uticaj temperature na povećanje adsorpcionog kapaciteta nizak i da je proces endoterman. Pozitivne vrednosti entropije ΔS^0 ukazuju na afinitet adsorbenta MFA prema ispitivanim jonima i ukazuje na povećanje stepena neuređenosti sistema usled adsorpcije. Uočena je najviša vrednost ΔS^0 kod uklanjanja Pb^{2+} , dok je nešto niža vrednost stepena neuređenosti kod uklanjanja $As(V)$.

Niža vrednost ΔS^0 kod uklanjanja $As(V)$ rezultat je prisustva različitih vrsta arsenatnih jona i načina vezivanja na površini MFA što utiče na smanjenje stepena slobode na granici adsorbent–adsorbat. Na povećanje entropije sistema utiču i jonska izmena koja povećava broj mobilnih vrsta koje nastaju kao rezultat jonske izmene i hemijske reakcije. Svaka vrsta jonskih interakcija između prisutnih grupa na površini adsorbenta doprinosi povećanju ukupne neuređenosti sistema.

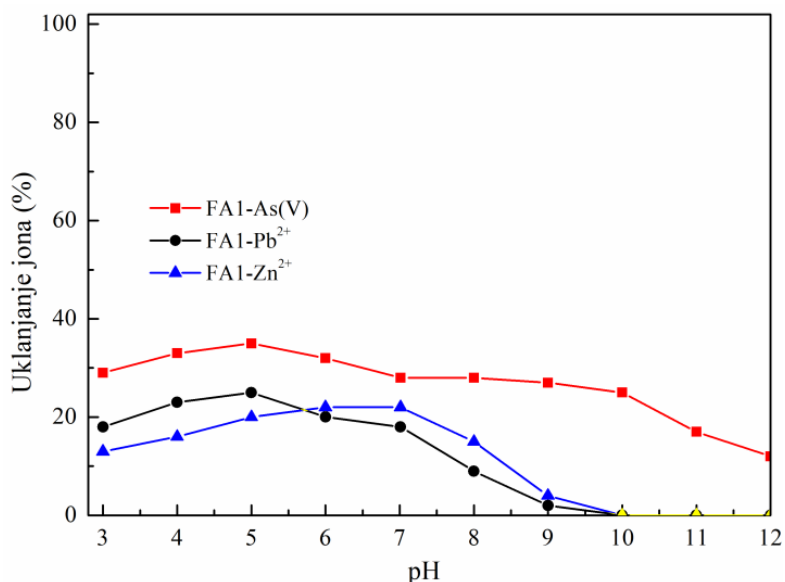
Tabela 24. Termodinamički parametri za uklanjanje jona Zn^{2+} , Pb^{2+} i $As(V)$ na MFA

	$\Delta G^0 / \text{kJ mol}^{-1}$			$\Delta H^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^0 / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	R^2
	298 K	308 K	318 K			
Zn^{2+}	-36,43	-37,88	-39,25	5,65	141,19	0,986
Pb^{2+}	-39,83	-41,34	-43,12	9,11	164,01	0,936
$As(V)$	-39,02	-40,52	-41,97	4,97	135,13	0,996

Adamčuk i Kolodinska (Adamczuk and Kołodyńska, 2015) utvrdili su da se povećanjem temperature rastvora podstiče prenos adsorbata unutar pora adsorbenta, kao i broj adsorpcionih mesta usled razgradnje unutrašnjih hemijskih veza u blizini aktivnih mesta adsorbenta. Pored toga, vrednosti termodinamičke ravnotežne konstante R_L za adsorpciju arsenata na MFA je u opsegu od 0,02 do 0,301 čime se potvrđuje da je adsorpcija jona As(V) na hemijski aktiviranom pepelu favorizovan proces.

4.9. Uticaj pH vrednosti na adsorpciju Zn^{2+} , Pb^{2+} i As(V) na MFA

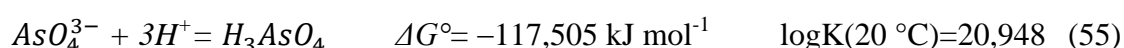
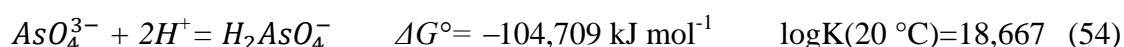
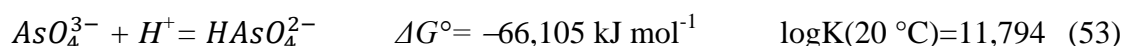
Imajući u vidu veliki uticaj pH vrednosti na prisutne vrste jona, naelektrisanje površine adsorbenta, sadržaj metalnih jona i površinska svojstva adsorbenta, kao rezultat promene pH vrednosti rastvora može doći do protonacije ili disocijacije površinskih funkcionalnih grupa adsorbenta.



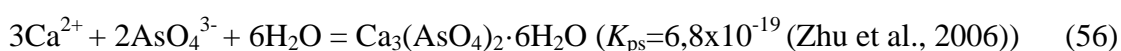
Slika 29. Uticaj pH vrednosti na uklanjanje Zn^{2+} , Pb^{2+} i As(V) na FA1

Adsorpcija jona Zn^{2+} , Pb^{2+} i As(V) primenom oba adsorbenta FA1 i MFA u značajnoj meri zavisi od početne vrednosti pH_i . Na ispitivanim vrednostima pH u intervalu od 3,0 do 12,0 maksimalno uklanjanje arsena na FA1 je u opsegu pH 4,0–7,0, nakon čega se značajno smanjuje (Slika 29). Nasuprot tome, uklanjanje As(V) pomoću

MFA ima visoku efikasnost u širokom opsegu pH vrednosti (Slika 30). Step en uklanja nja As(V) zavisi od interakcija prisutnih vrsta arsena i površinskih promena nastalih pod uticajem pH, kao i od procesa kompleksiranja/taloženja. Uticaj promene pH utiče na adsorpciju (mehanizam adsorpcije) i sledeće procese: otpuštanja/trošenja vodonikovog jona po površinskim funkcionalnim grupama i hemijske reakcije koje nisu povezane sa adsorpcijom. Teorijsko modelovanje uticaja pH vrednosti na prisutne oblike zagađujuće materije u odnosu na jednačine bilansa mase i naelektrisanja opisanih hemijskom ravnotežom urađeno je primenom softvera Mintek. Za određivanje korekcije jonske jačine odgovarajuće vrste zagađujuće materije korišćena je Dejvisova formula (Ben et al., 2012; Hekal et al., 2012; Ropp, 2012). Reakcije različitih vrsta jona Zn^{2+} , Pb^{2+} i As(V) sa odgovarajućim konstantama ravnoteže prikazane su jednačinama (44–55).



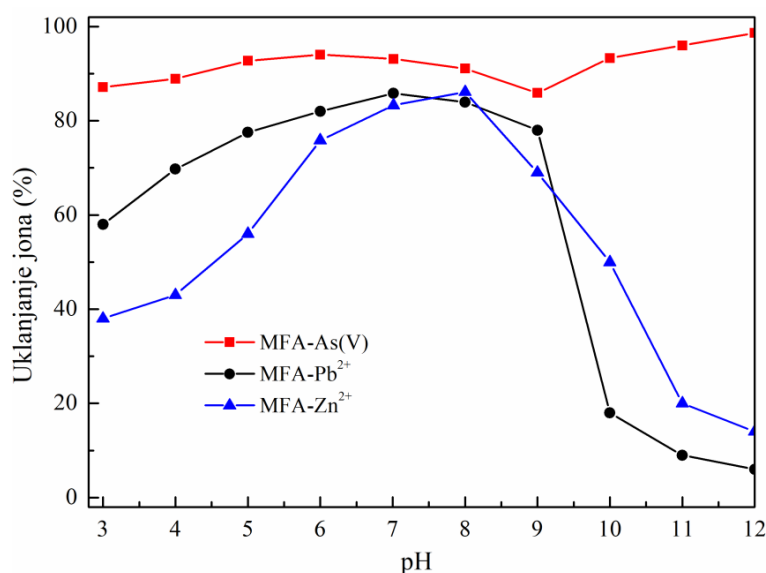
Zavisnost pH vrednosti i jonizacije slabe arsenatne troprotonske kiseline (H_3AsO_4), koja se u ovom obliku pojavljuje na $\text{pH} < 2,0$ ($\text{p}K_{a1}=2,3$), u ravnoteži je sa H_2AsO_4^- i HAsO_4^{2-} arsenatnim jonima na $\text{pH} = 7,0$ (Issa et al., 2011). Deprotonovani oblik AsO_4^{3-} dominantan je na $\text{pH} > 11,5$. Generalno, utvrđeno je da je najbolja adsorpcija As(V) postignuta na pH vrednosti bliskoj $\text{p}K_a$ (konstanta ravnoteže disocijacije), čije se vrednosti značajno razlikuju u ispitivanim sistemima FA1 i MFA adsorbenata. Isključujući uticaj zavisnosti prisutnih oblika As(V), protonaciju/deprotonaciju površinskih grupa uticaj pH okolnog medijuma je veoma značajan. Na $\text{pH} < \text{pH}_{pzc}$, funkcionalne grupe na površini adsorbenata FA1 i MFA su protonovane i pozitivno naelektrisane, što pospešuje vezivanje negativno naelektrisanih jona (dolazi do elektrostatičkih interakcija sa negativno naelektrisanim jonima arsenata H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-}). Na vrednostima $\text{pH} > \text{pH}_{pzc}$ elektrostatičko odbijanje između negativno naelektrisanih jona arsena i adsorbenta doprinosi samanjenu efikasnosti adsorpcije. Eksperimenti adsorpcije izvedeni su sa početnom vrednosti pH_i od 11,1 (dobijena pH dodatkom $\text{Ca}(\text{OH})_2$) i podešavanjem na pH_i 8,0 (korišćenjem 0,5 mol L^{-1} HCl). Male razlike u dobijem rezultatima adsorpcionih kapaciteta q_e 26,41 prema 22,45 mg g^{-1} , ukazuju na činjenicu da se oba postupka mogu primeniti u adsorpcionim eksperimentima, ali se nedostatak ogleda u potrošnji potrebnih hemikalija, kao i potrebnog vremena, a da se efikasnost adsorpcije neznatno poboljša. Na različitim vrednostima pH_i adsorpcija/taloženje arsena postiže se slična efikasnost, ali se mehanizam uklanjanja As(V) razlikuje. Odabrane pH vrednosti za uklanjanje As(V) pomoću FA1 je 9,5, a pomoću MFA pH je 11,1. Prema tome, u eksperimentima nije vršeno podešavanje pH vrednosti. Procesi uklanjanja As(V) pomoću MFA mogu biti ispitani kroz dodatni uticaj dodatka $\text{Ca}(\text{OH})_2$ uključujući reakcije površina adsorbenta/rastvoreni joni i taloženje/kompleksiranje dobijanjem teško rastvornih soli u zavisnosti od prisutnih oblika arsena na određenoj pH. Tako na primer, Ca koji je sadržan u FA1 može da reaguje sa As(V) u reakciji taloženja prema sledećim reakcijama 56 i 57:



Na vrednostima $\text{pH} > 11$, dok je taloženje CaHAsO_4 dominantno u opsegu pH od 8–10:



Imajuću u vidu složeni hemijski sastav FA1 i MFA, može se pretpostaviti da As(V) može učestvovati u građenju različitih čvrstih jedinjenja kao što su: FeAsO_4 , AlAsO_4 , $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$, $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$, NaAs_3O_8 , KAs_3O_8 i K_2AsO_4 . Prisustvo SiO_2 podstiče efikasnije vezivanje As(V) (Zhou et al., 2017). Pozitivno naelektrisana površina adsorbenta privlači As(V) oksianjone i dolazi do formiranja Sternovih slojeva unutrašnje sfere. Kako pH vrednost raste i što je veća od pH_{pzc} vrednosti oksihidroksida, manje H^+ je dostupno u rastvoru. pH vrednost rastvora sa adsorbentom utiče na površinsko naelektrisanje adsorbenta kao i na naelektrisanje rastvornih oblika arsena, što kontroliše adsorpciju As(V).



Slika 30. Uticaj pH vrednosti na uklanjanje Zn^{2+} , Pb^{2+} i As(V) na MFA

Kako bi se eliminisao efekat taloženja $\text{Zn}(\text{OH})_2$ i $\text{Pb}(\text{OH})_2$ izvršena su kvantitativna određivanja taloga bez dodavanja adsorbenta (Vuković et al., 2010; Vuković et al., 2011). Dokazano je da na uklanjanje Zn^{2+} i Pb^{2+} ne utiče proces taloženja pri vrednostima $\text{pH} < 8,0$. Za efikasno uklanjanje jona Zn^{2+} i Pb^{2+} izabrana je $\text{pH} = 8,0$ (Slika 30) uz jednostavno podešavanje pH vrednosti. U ovom slučaju joni Zn^{2+} adsorbovani su jakim vezama na površini CaCO_3 , dok se joni Pb^{2+} vezuju na površini karbonata jonskom izmenom sa Ca^{2+} (Reddy et al., 2014). Teški metali (Zn^{2+}) mogu da reaguju sa Ca^{2+} formirajući hidrokside kao što su: $\text{Zn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Ca}_2(\text{OH})_4 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Chen et al., 2009; Hekal et al., 2012).

4.11. Ponovna upotreba – regeneracija adsorbenta MFA i desorpcija

U eksperimentima korišćeni su različiti desorpcioni agensi kao što su: NaOH, CH₃COOH, EDTA, *konc.* HCl i C₂H₂O₄. Jake baze i kiseline obično se koriste za otpuštanje As(V) i katjona čiji izbor/efikasnost zavisi od vrste vezivanja zagađujuće materije na površini adsorbenta. Povećanje koncentracije desorpcionog sredstva trebalo bi efikasnije da reaguje sa vezanim zagađujućim materijama. Rezultati ispitivanja prikazani su u tabeli 25. Efikasnost desorpcije predstavljena je kao masa arsena desorbovanog po jedinici mase adsorbenta. Početne koncentracije jona bile su: $C_i(\text{Zn}^{2+}) = C_i(\text{Pb}^{2+}) = C_i(\text{As}(\text{V})) = 2,0 \text{ mg L}^{-1}$.

Tabela 25. Rezultati ciklusa adsorpcija/desorpcija za jone Zn²⁺, Pb²⁺ i As(V) na MFA

Adsorbat	%	NaOH (2 %)	NaOH (2 %)/NaCl (3 %)	HCl (3 %)
Zn ²⁺	Adsorpcija	93,2	93,2	93,2
	Desorpcija	5,80	7,40	2,20
Pb ²⁺	Adsorpcija	95,4	95,4	95,4
	Desorpcija	7,60	9,10	3,80
As(V)	Adsorpcija	96,4	96,4	96,4
	Desorpcija	4,20	6,80	4,70

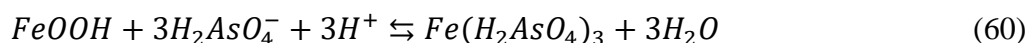
Ispitivanjem mogućnosti otpuštanja zagađujućih materija sa MFA adsorbenta nije pronađeno efikasno desorpciono sredstvo. Visok sadržaj jona Zn²⁺, Pb²⁺ i As(V) je ireverzibilno vezan za MFA (< 90 % u svim eksperimentima). Nizak stepen desorpcije može biti posledica prisutnih oblika arsena na visokim vrednostima pH kada dolazi do taloženja teško rastvornog kalcijum arsenata heksahidrata (Ca₃(AsO₄)₂·7H₂O) prikazano u jednačinama 56 i 57. Ukoliko je taloženje Ca₃(AsO₄)₂·7H₂O u vezi sa procesom adsorpcije takođe može imati uticaj na smanjenje desorpcije. Povišeno otpuštanje arsena primećeno je kod adsorbenta FA1 sa niskim sadržajem Ca, ali je stepen desorpcije i dalje nizak. Najviša vrednost od 42 % postignuta je na pH = 8,5, dok na višim ili nižim vrednostima pH dolazi do blagog smanjenja.

Mogućnost desorpcije adsorbenta potiče od alumosilikata koja ima sposobnost razmene jona (katjon Na⁺) pri korišćenju jake baze kao što je NaOH. Oba katjona Zn²⁺ i Pb²⁺, verovatno su vezani hemisorpcijom i jonskom izmenom (kao što su zeoliti sa ≡SiOH/≡SiO⁻ i ≡AlOH/≡AlO⁻ prema jednačinama 58 i 59, kao primer za jone Zn²⁺).

Ovi procesi praćeni su delimićnom ili ukupnom hidratacijom/dehidratacijom (Visa et al., 2012).



Nakon procesa regeneracije prikupljeni rastvor sadrži nisku koncentraciju As(V) koji zahteva odgovarajući tretman. Najefikasnije rešenje je tretman rastvorom železo(III)-hlorida (5 %) sa podešenom vrednosti pH < 7,0 korišćenjem 5 % HCl. Dodatkom železa pospešeno je taloženje As(V), u intervalu pH vrednosti u kojima je dominantan arsen u obliku H_2AsO_4^- jona, prema sledećoj jednaćini (60):



Nakon 12 h dolazi do formiranja taloga braon boje koji se jednostavno može izdvojiti filtracijom korišćenjem kombinacije pešćanog filtera sa nekim pomoćnim sredstvom za filtraciju, kao što je dijatomejska zemlja.

Adsorbenti FA1 i MFA sa vezanim jonima Zn^{2+} pokazali su 12,1 % desorpcione efikasnosti sa EDTA, 10,5 % sa $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ i 16,4 % sa CH_3COOH , nakon 7 dana uspostavljanja ravnoteže. Desorpcija sa destilovanom vodom nije pokazala oslobađanje Zn^{2+} jona. Izluživanje Pb^{2+} bilo je najefikasnije sa CH_3COOH (14,3 %), EDTA (11,2 %) i $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (9,5 %) nakon 7 dana. Za jone Cd^{2+} izluženo je 21,07 % tokom 7 dana sa EDTA, 35,14 % sa $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ i 33,54 % sa CH_3COOH . Najveće otpuštanje heksadentnih kompleksa izmereno je nakon ispiranja sa EDTA i CH_3COOH što ukazuje na nemogućnost dalje primene adsorbenata. U skladu sa dobijenim rezultatima poželjno je pronaći odgovarajući, efikasniji način tretmana umesto odlaganja iskorišćenog adsorbenta. Najoptimalnije rešenje je ugradnja solidifikata u građevinski materijal uz minimalnu obradu materijala, a uz postizanje odgovarajućih mehanićkih svojstava.

4.12. Poluindustrijska primena iskorišćenog adsorbenta FA1/As(V) i MFA/As(V)

Ispitivanja su vršena sa ciljem razvoja i uvođenja koncepta upotrebe iskorišćenih adsorbenata FA1/As(V) i MFA/As(V) u proizvodnji građevinskih materijala. Priprema adsorbenata vršena je u poluindustrijskoj instalaciji uz mešanje (Slika 6). Adsorpcioni eksperimenti izvedeni su na uzorku od 1 kg materijala FA1 i MFA, pri početnoj koncentraciji $C_i(\text{As(V)})$ od $16,7 \text{ mg L}^{-1}$ u trajanju od 90 min. Nakon tog vremena svaki uzorak pojedinačno je filtriran pomoću vakuuma, potom su oba materijala (FA1/As(V) i MFA/As(V)) osušena na temperaturi od $80 \text{ }^\circ\text{C}$ tokom 10 h i homogenizovana u vidu praha. Dobijen je adsorpcioni kapacitet uklanjanja As(V) na FA1 od $q_t = 6,67 \text{ mg g}^{-1}$, a za MFA $q_t = 24,2 \text{ mg g}^{-1}$. Nakon homogenizacije MFA/As(V) je korišćen za pripremu građevinskog materijala (CM-MFA/As(V)) koji je podvrgnut ispitivanju mehaničkih svojstava i testu izluživanja.

4.13. Mehanička svojstva građevinskog materijala CM-MFA i CM-MFA/As(V)

Elektrofilterski pepeo i šljaka imaju pucolanska svojstva koja se mogu aktivirati dodatkom agenasa kao što su Ca(OH)_2 i cement. Trokomponentna smeša FA/ Ca(OH)_2 /cement često se primenjuje za stabilizaciju/solidifikaciju As(V) (Siddiqui and Chaudhry, 2017b). Slični materijali koriste se kao veziva pri izgradnji puteva, u industriji cementa i betona, ili za stabilizaciju tla za izgradnju nasipa (Bayat, 2002). Pucolanska aktivnost izražena je u reakciji FA sa Ca(OH)_2 pri čemu se formiraju nerastvorni kalcijum-silikat hidrati (CSHs) (C–S–H(I)) koji imaju bolja vezivna svojstva za proizvodnju građevinskih materijala (Chousidis et al., 2016). Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava materijala CM-MFA i CM-MFA/As(V) prikazani su u tabeli 26.

Tabela 26. Čvrstoća na zatezanje pri savijanju i pritisku građevinskih materijala CM-MFA i CM-MFA/As(V)

Uzorak	Čvrstoća pri savijanju (MPa)	Čvrstoća pri pritisku (MPa)
1. CM-MFA	1,6	5,1
2. CM-MFA/As(V)	1,5	4,8

Dobijeni rezultati pokazuju da čvrstoće na zatezanje pri savijanju i pritisku ispitivanih materijala napravljenih dodatkom MFA i MFA/As(V) imaju slične vrednosti. Smanjenje čvrstoće pri pritisku CM-MFA/As(V) je zanemarljivo i ne ukazuje na značajne negativne uticaje As(V) jona na dobijanje uniformne kristalne strukture materijala. Slični rezultati dobijeni su ispitivanjem „geopolimera“ sačinjenog od smeše Ca(OH)₂, FA, standardnog peska i vode, sa vrednostima čvrstoće pri pritisku od 4,5–7,7 MPa i čvrstoće pri savijanju od 1,2–1,5 MPa (Terzić et al., 2013). Referentna vrednost za pritisnu čvrstoću maltera iznosi 4,5–5,1 MPa (Terzić et al., 2017).

4.14. Izluživanje za MFA/As(V) i CM-MFA/As(V)

Rezultati testa izluživanja TCLP iskorišćenog adsorbenta MFA/As(V) i građevinskog materijala CM-MFA/As(V) prikazani su u tabeli 27.

Tabela 27. Parametri izluživanja za MFA/As(V) i CM-MFA/As(V), mg L⁻¹

Element	MFA/As(V)	CM-MFA/As(V)	Granične vrednosti*
Sb	0,0099	0,0094	0,06
As	0,0687	0,0683	0,5
Cu	0,0835	0,449	2,0
Ba	0,434	0,3110	20
Zn	0,1930	0,0941	4,0
Cd	0,0072	0,0083	0,004
Cr	0,0150	0,0468	0,5
Ni	0,0594	0,0591	0,4
Pb	0,114	0,2019	0,5
Se	0,0159	0,0148	0,1

*Granične vrednosti koncentracija zagađujućih materija prema Pravilniku o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada („Sl. glasnik RS”, br. 56/2010)

Rezultati testa izluživanja ukazuju da je većina ispitivanih elemenata (Sb, As, Cu, Ba, Zn, Cd, Cr, Ni i Se) daleko ispod maksimalno dozvoljenih vrednosti, osim za Pb ($0,2019 \text{ mg L}^{-1}$) čija je vrednost blizu MDK ($0,5 \text{ mg L}^{-1}$).

4.15. Uporedni prikaz adsorpcionih kapaciteta

Najznačajniji parametri koji se koriste kao kriterijumi za procenu adsorpcionog potencijala su adsorpcioni kapacitet q_{\max} i afinitet adsorbenta, b . Razvoj efikasnih adsorpcionih procesa projektuje se prema procenjenoj tački zasićenja adsorbenta. Usled različitosti eksperimentalnih uslova i svojstava korišćenih materijala uočene su značajne razlike u vrednostima adsorpcionih kapaciteta prikazanim u tabeli 28.

Tabela 28. Uporedni prikaz adsorpcionih kapaciteta za adsorbente na bazi pepela

Jon	Adsorbent	Adsorpcioni kapacitet, mg g^{-1}	Referenca
Zn^{2+}	<i>FA</i>	0,2-0,8	(Hong et al., 2009)
	<i>Zeolit iz FA</i>	30,8	(Hui et al., 2005)
	<i>Modifikovani FA-Z</i>	18,87	(Visa et al., 2012)
	<i>FA</i>	6,5–13,3	(Ahmaruzzaman, 2010)
	<i>FA impregniran hitozanom</i>	55,52	(Adamczuk and Kołodyńska, 2015)
	<i>Hidrotermički aktivirani FA</i>	7,898	(Visa, 2016)
	<i>FA aktiviran $\text{Ca}(\text{OH})_2$</i>	33,13	<i>Disertacija (Karanac et al., 2018b)</i>
Pb^{2+}	<i>FA</i>	18,7	(Wang et al., 2008b)
	<i>Zeolit iz FA</i>	2000	(Visa et al., 2012)
	<i>Šljaka</i>	0,315	(Gorme et al., 2010)
	<i>Hemijski modifikovani FA</i>	0,045	(Muñoz and Aller, 2012)
	<i>FA</i>	17,2 16,3	(Alinnor, 2007)

	FA	42-644	(Erol et al., 2005)
	Zeolit iz FA	2000,0	(Visa et al., 2012)
	FA	18,8	(Ahmaruzzaman, 2010)
	Hidrotermički aktivirani FA	88,31	(Visa, 2016)
	FA aktiviran $Ca(OH)_2$	26,06	Disertacija (Karanac et al., 2018b)
	FA impregniran hitozanom	19,10	(Adamczuk and Kołodyńska, 2015)
	FA obogaćen železom	19,46	(Li et al., 2009)
As(V)	FA	7,7–27,8	(Ahmaruzzaman, 2011)
	FA aktiviran $Ca(OH)_2$	29,71	Disertacija (Karanac et al., 2018b)

Rezultati ukazuju da FA impregniran hitozanom ima q_{max} za uklanjanje jona Zn^{2+} od 33,13 mg g⁻¹. Zeolit dobijen na bazi pepela (30,8 mg g⁻¹) ima zanemarljiv potencijal adsorpcije. Visoka efikasnost uklanjanja jona Pb^{2+} zabeležena je primenom FA (42–644 mg g⁻¹) (Erol et al., 2005), hidrotermički aktiviranog FA (88,31 mg g⁻¹), kao i primenom zeolita sintetisanog iz pepela (2000 mg g⁻¹) (Visa et al., 2012). Dobijeni rezultati iz ove disertacije ukazuju na zadovoljavajući adsorpcioni kapacitet u skladu sa literaturnim podacima (Ahmaruzzaman, 2010; Alinnor, 2007; Wang et al., 2008b).

Adsorpciona svojstva FA1 i MFA ukazuju na moguću, uspešnu primenu u prečišćavanju otpadnih voda srednjeg do malog stepena zagađenosti, odnosno uklanjanju jona Zn^{2+} , Pb^{2+} i As(V), kao i drugih katjona u širokom opsegu koncentracija. Korišćenje FA1 i MFA je korisno za uklanjanje zagađujućih materija iz otpadnih voda koje imaju nizak sadržaj prirodnih organskih materija. U ovoj disertaciji pokazano je da se dva otpadna materijala različitog porekla i heterogene strukture mogu primeniti za tretman otpadnih voda, potom za proizvodnju građevinskog materijala.

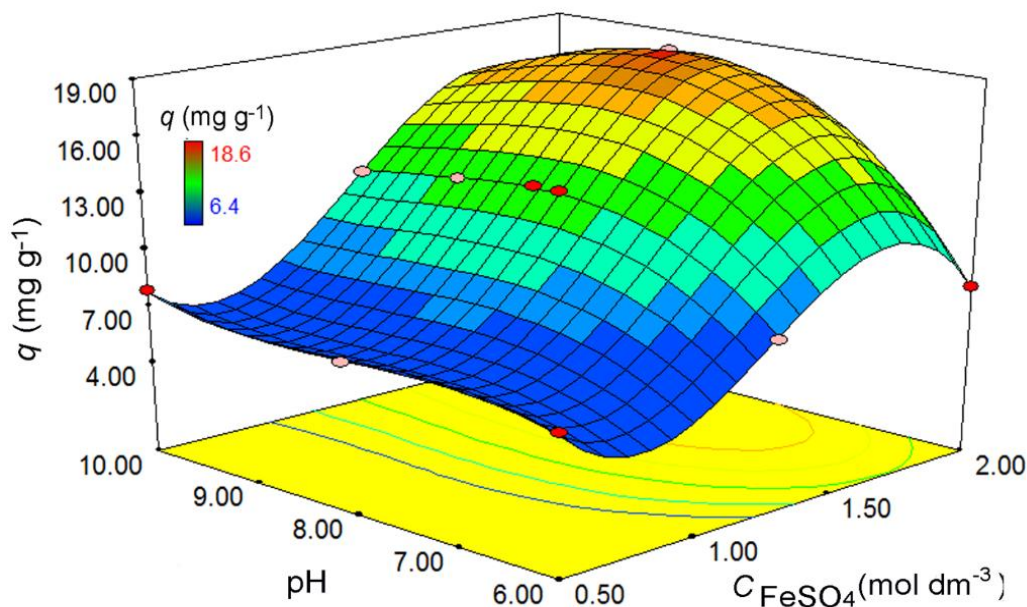
4.16. Optimizacija sinteze FAM

Postupak optimizacije sinteze adsorbenta FAM vršen je prema eksperimentalnom planu predstavljenom u tabeli 10. Na slici 31 prikazani su optimalni

uslovi za sintezu adsorbenta u pogledu koncentracije $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i pH vrednosti. Kvalitet dobijenih rezultata modelovanja obrađen je primenom statističke analize ANOVA testa. Uticaj pH vrednosti na sintezu FAM je nepovoljan zbog promenljivosti pH usled činjenice da dostizanje ravnoteže zavisi od vremena (dolazi do reakcija usled rastvaranja FA). Od početne tačke, odmah nakon dodavanja vode (degaziran sistem) primećena je promena pH vrednosti od 9,58 do 9,26 tokom 120 min. Dodavanjem železo(II)-sulfata u FA kao prvi korak sinteze FAM, dolazi do reakcija u sistemu sa komponentama iz FA pri čemu nastaju umereno/teško rastvorne soli koje prate promenu pH vrednosti (pH opada sa 5,89 na 4,29). U sledećem stepenu sinteze dodavanje KOH čini sistem još kompleksnijim (u poređenju sa sintezom čistog magnetita), joni hidroksida reaguju sa komponentama FA. Zbog toga je pažljiva selekcija koncentracija reaktanata bila značajna za uspešnu optimizaciju sinteze FAM.

Pored toga razmatrana su dva pristupa sinteze: 1) taloženje magnetita u jednom koraku i 2) taloženje u tri koraka koji je i primenjen za optimizaciju sinteze. Sintezom u jednom koraku dobija se nehomogeni adsorbent koji sadrži hibridni sistem i magnetit sa značajnim adsorpcionim kapacitetom ($22,5 \text{ mg g}^{-1}$). Pored toga, koncentracija zagađujućih materija u efluentu (otpadnoj vodi) dobijenom nakon filtracije bila je značajno povišena u odnosu na propisane vrednosti. Ovakvi rezultati eliminisali su postupak sinteze u jednom koraku. Cela procedura sinteze sprovedena je u tri uzastopna ponovljena koraka radi postizanja kontrolisanog taloženja M, optimalne pokrivenosti materijala sa M pogodnog za naredna dva koraka sinteze. Ovakvim postupkom dobija se morfološki i strukturno definisan materijal. Kao posledica reaktivnosti sistema (reakcija železo(II)-sulfata sa komponentama koje hidrolizuju iz FA pri čemu nastaju teško rastvorne soli) dolazi do povećanja pH vrednosti na 10,0 što predstavlja nepovoljan uslov za taloženje M i dobijanje materijala sa efikasnim adsorpcionim svojstvima. Postupak optimizacije je obuhvatio vrednost pH (podešavana je dodatkom KOH) i koncentraciju $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Eksperimentalni rezultati zavisnosti uklanjanja As(V), $q_e/\text{mg g}^{-1}$ u odnosu na koncentraciju $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i pH vrednost prema planu predstavljenom u tabeli 6, pri $C_i(\text{As(V)}) = 5 \text{ mg L}^{-1}$ prikazani su na slici 31.



Slika 31. Dijagram zavisnosti q_e od pH i C_{FeSO_4} za optimizaciju $\text{FA}[\text{M}_1/\text{As}(\text{V})_1]$

Usled velikog uticaja rastvorenih komponentata FA sa vodom pri dodatku reaktanata za taloženje M, podešavanje pH vrednosti u prvom koraku sinteze je od velikog značaja. Optimalni uslovi za impregnaciju M na FA postignuti su u reakciji: 10 g FA, 3,3 mL ($1,75 \text{ mol L}^{-1}$) rastvora $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,14 g of KNO_3 i 0,65 g KOH u 1 mL DW u prvom koraku, i 3,3 mL ($1,75 \text{ mol L}^{-1}$) rastvora $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,14 g KNO_3 i 0,94 g KOH u 1,4 mL DW u drugom i trećem koraku modifikacije. Optimalnom procedurom dobijen je adsorbent FAM sa sadržajem Fe od 9,6 %. Definisana trostepena metodologija kontrolisanog taloženja M na FA obezbeđuje dobijanje FAM sa poboljšanim teksturalnim svojstvima i većim brojem aktivnih mesta za uklanjanje As(V) kao i stabilnošću materijala od izluživanja. Specifična površina materijala povećala se sa $8,19 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ za FA na $48,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ za FAM. Takođe, stabilizacija FA sa M dovodi do sličnog uticaja na proces adsorpcije kao i uticaj pH što je u skladu sa literaturnim podacima (Taleb et al., 2015; Taleb et al., 2016a).

4.17. Karakterizacija FAM i FAG adsorbenata

4.17.1. Teksturalna svojstva – BET i pH_{pzc} adsorbenata FAM i FAG

U tabeli 29. prikazana su teksturalna svojstva adsorbenata FAM i FAG.

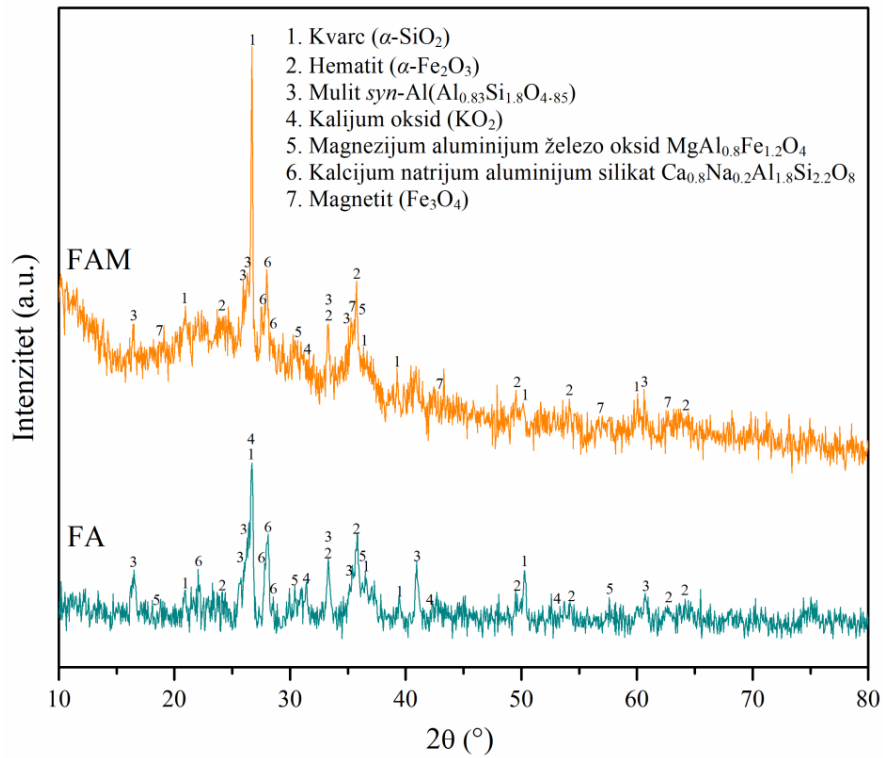
Tabela 29. Fizička svojstva i pH_{pzc} adsorbenata FA, FAM i FAG

Uzorak	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{ukupno}}, \text{mL g}^{-1}$	$V_{\text{mezo-pora}}, \text{mL g}^{-1}$	D_{sr} mezopora, nm	pH_{pzc}
FA	8,19	0,0117	0,0106	6,39	4,12
FAM	48,2	0,1165	0,1147	8,09	7,57
FAG	26,13	0,0496	0,0466	7,69	5,7

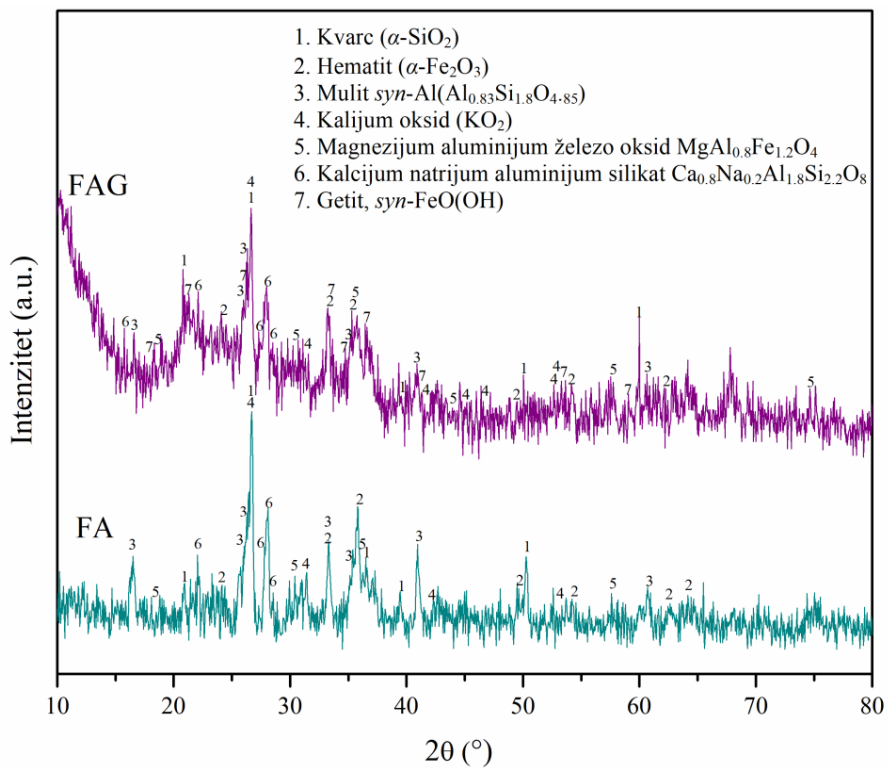
Veća specifična površina, znači i veća dostupnost površinski aktivnih mesta za interakciju sa jonima As(V), što doprinosi povećanju sposobnosti adsorbenta za uklanjanje zagađujućih materija.

4.17.2. Rendgenska difrakciona analiza – XRD za FAM i FAG adsorbente

Razlike u kristalnoj strukturi uzoraka FA, FAM i FAG prikazane su na slikama 32 i 33. Analiza difraktograma ukazuje da postoje promene između sirovog i modifikovanih uzoraka. Osnovne komponente sadržane u FA, FAM i FAG predstavljene su u tabeli 30. Spektri XRD analize pokazuju da sva tri uzorka imaju heterogenu strukturu, da pretežno sadrže kvarc (SiO_2), mulit $\text{syn-Al}(\text{Al}_{0.83}\text{Si}_{1.8}\text{O}_{4.85})$, kalcijum-natrijum-silikat ($\text{Ca}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{Al}_{1.8}\text{Si}_{2.2}\text{O}_8\text{Ca}_{0.8}$). Pored ovih minerala identifikovani su: hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), kalijum oksid (KO_2), magnezijum-aluminijum-železo oksid ($\text{MgAl}_{0.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$) i u FAM magnetit (Fe_3O_4), a u FAG getit ($\text{syn-FeO}(\text{OH})$).



Slika 32. XRD spektri FA i FAM adsorbenata



Slika 33. XRD spektri FA i FAG adsorbenata

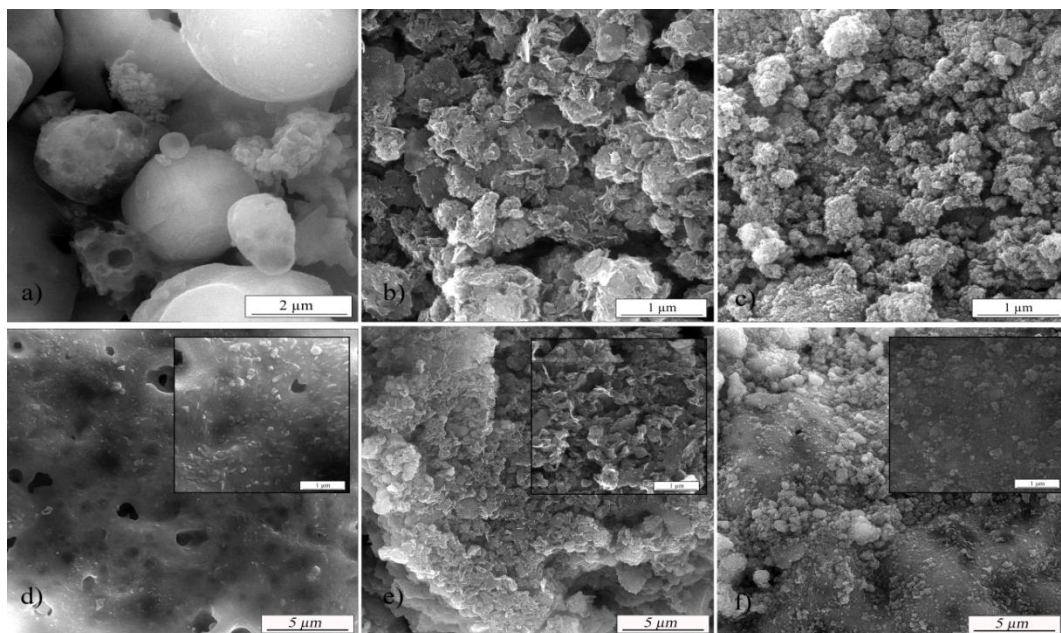
XRD analizom potvrđen je visok sadržaj jedinjenja silicijuma i aluminijuma u sva tri uzorka. Glavna strukturna razlika između FA i FAM je u sadržaju magnetita (8,0 %), a između FA i FAG u sadržaju getita (8,4 %). Prisustvo M potvrđeno je pojavom karakterističnih pikova na $2\theta = 35,28$ i $62,74$ (Saranya et al., 2015), a G na $2\theta = 33,2$ i $36,7$ (Jacobson and Fan, 2018; Legodi and de Waal, 2007). Optimizacijom procesa sinteze dobijen je materijal FAM sa istaloženim M od 13,1 % (9,6 % Fe). Ovi rezultati potvrđuju da je razlika u sadržaju M 4,5 %, tj. 3,3 % Fe dobijenih merenjem na ICP i XRD analizom verovatno posledica reakcije Fe sa ostalim komponentama iz FA u prvom koraku sinteze, odnosno taloženja M.

Tabela 30. Strukturna analiza FA, FAM i FAG adsorbenata

Osnovne komponente	FA, %	FAM, %	FAG, %
Kvarc (α -SiO ₂)	19,1	35,1	14,0
Hematit (α -Fe ₂ O ₃)	9,5	12,1	10,9
Mulit, <i>syn</i> - Al(Al _{0,83} Si _{1,8} O _{4,85})	36,7	22,3	20,6
Kalijum oksid (KO ₂)	5,5	2,2	6,4
Magnezijum aluminijum želeso oksid MgAl _{0,8} Fe _{1,2} O ₄	7,5	5,6	14,7
Kalcijum natrijum aluminijum silikat Ca _{0,8} Na _{0,2} Al _{1,8} Si _{2,2} O ₈	21,7	14,8	24,9
Magnetit (Fe ₃ O ₄)	-	8,0	-
Getit, <i>syn</i> -FeO(OH)	-	-	8,4

4.17.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija – SEM za FAM i FAG adsorbente

Morfologija sirovog FA i modifikovanih FAM i FAG materijala pre i nakon procesa adsorpcije (FA/As(V), FAM/As(V) i FAG/As(V)) prikazani su na slici 34. FA sastoji se od finih praškastih čestica minerala sa malom količinom ugljeničnih čestica nošenih otpadnim gasovima.

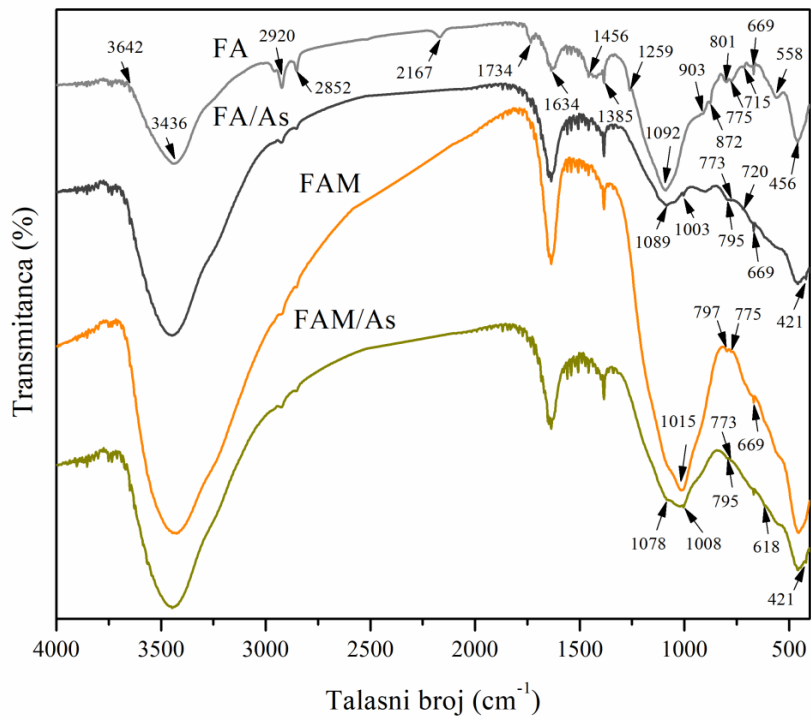


Slika 34. SEM mikrografije FA, FAM i FAG adsorbenata pre a), b) i c) i nakon adsorpcije FA/As(V), FAM/As(V) i FAG/As(V) d), e) i f)

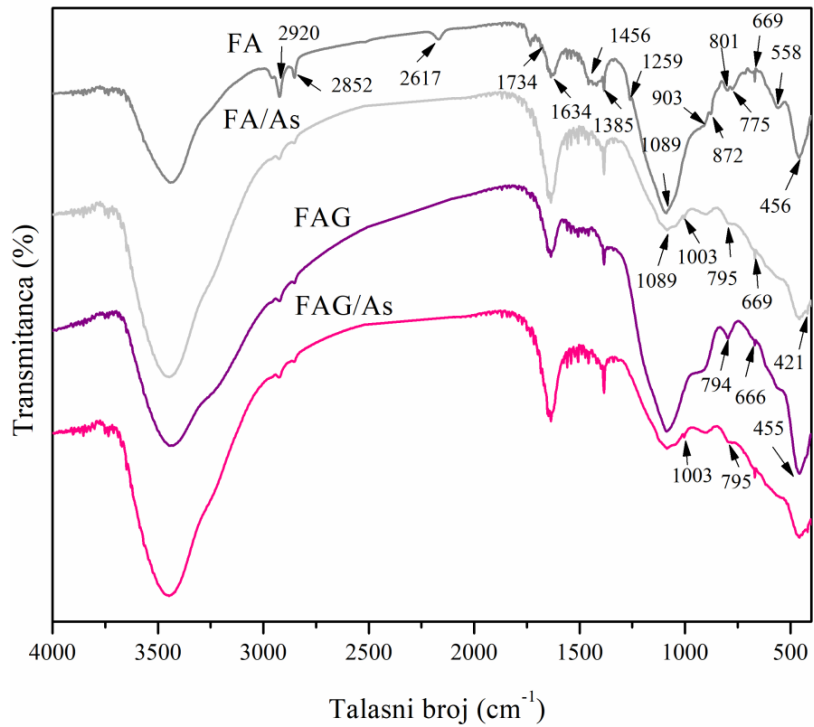
SEM mikrografije prikazuju promene na površini i u obliku FA nakon procesa modifikacije i adsorpcije. Kompleksna, nehomogena struktura FA sastoji se od nezavisnih ili aglomerisanih čestica sa brojnim međusobno povezanim porama. Slika 34 (a) pokazuje da su aglomerisane čestice FA zaobljene i približno sferične, ali različitih veličina, što je u skladu sa prethodnim istraživanjima iz literature, u kojima su čestice FA pretežno sferične (Komljenović et al., 2010). Modifikacijom FA sa M dolazi do značajnih promena u strukturi FA što ukazuje na hemijsku reakciju-transformaciju materijala prilikom dobijanja FAM submikro čestica nepravilnog oblika (Slika 34(b)). Takođe, nakon modifikacije sa G usled hemijskih reakcija i stvaranja FAG dolazi do promene površine materijala i formiranja igličastih čestica (Slika 34 (c)). Površina FA (Slika 34 (a)) i FA/As(V) (Slika 34 (d)) pretežno je glatka, dok je površina FAM (Slika 34 (b)) i FAM/As(V) (Slika 34 (e)), kao i FAG (Slika 34(c)) i FAG/As(V) (Slika 34 (f)) neravna i značajno porozna. Adsorbent FAM i FAM/As(V), kao i FAG i FAG/As(V) uglavnom su sačinjeni od zrna slične strukture (Jacobson and Fan, 2018), dok su pore različite i međusobno povezane mrežom kanala. Ova zapažanja u skladu su sa teksturalnim svojstvima FAM i FAG koja su predstavljena u tabeli 29.

4.17.4. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom – FTIR za FAM i FAG adsorbente

Dobijeni FTIR spektri sirovog FA i modifikovanih FAM i FAG materijala pre i nakon procesa adsorpcije (FA/As(V), FAM/As(V) i FAG/As(V)) prikazani su na slikama 35 i 36. Karakteristične trake na 3436 cm^{-1} posledica su izolovanih silanolnih grupa (Si–O–H) i Al–OH prisutnih u FA (slobodne i vezane za OH). Pik identifikovan na 1640 cm^{-1} odgovara vibraciji savijanja OH grupe. Apsorpcione trake, posmatrane za sve materijale, u opsegu od 400 do 1000 cm^{-1} ukazuju na prisustvo minerala na bazi silikata/aluminata, što je u skladu sa rezultatima XRD analize. Trake na 775 cm^{-1} i 456 cm^{-1} pripisuju se vibraciji Si–O–Al (Ul Haq et al., 2015) i savijajućoj vibraciji Si–O veza (Gao et al., 2017), redom. Asimetrične vibracije istezanja koje se pojavljuju na $\sim 667\text{ cm}^{-1}$, odgovaraju $\nu_4\text{ SiO}_4^{2-}$ (Mollah et al., 2004). Ove trake predstavljaju tipične karakteristike dvostrukih ili pojedinačnih prstenova (u zavisnosti od strukture materijala) ili tetraedarskih veza SiO_4^{2-} (Si, Al) (Javadian et al., 2015). Vibracija savijanja OH grupe na 872 cm^{-1} može se odnositi na „površinsko savijanje“ i „unutrašnje savijanje“ koje se u prisustvu Ca(OH)_2 , koji je dobijen hidratacijom CaO i Al–OH grupa, preklapaju sa simetričnom vibracijom istezanja Si–OH veza. Ove površinske grupe aluminol/silanol učestvuju u procesu adsorpcije. Dominantni opseg od ~ 530 i 669 cm^{-1} na FTIR spektru za FAM adsorbent odgovara vibraciji faze magnetita Fe–O/Fe–OH. Nisu uočene značajne promene između FTIR spektara nakon procesa adsorpcije FA/As(V) i FAM/As(V) u odnosu na početni materijal, kao ni kod FAG/As(V). Nastajanje novih pikova ukazuje na postojanje odgovarajućih interakcija adsorbat–adsorbent kao što su kompleksiranje, taloženje teško rastvornih soli i elektrostatičke interakcije. Značajne promene uočene su u opsegu $400\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$. U ovom opsegu spektra FA/As(V) glavna promena nastala je od vibracije tetraedra glinice i silikata, odnosno promena/pomeranja položaja Si–O i Al–O vibracija na $\sim 1092\text{ cm}^{-1}$, koja odgovara asimetričnom istezanju Si(Al)–O–Si. Snimljeni su novi pikovi na 1008 i 795 cm^{-1} koji odgovaraju adsorpciji arsena na FAM. Trake na 670 i 615 cm^{-1} pripisane su simetričnim i asimetričnim vibracijama As–O veza (Mollah et al., 2004).

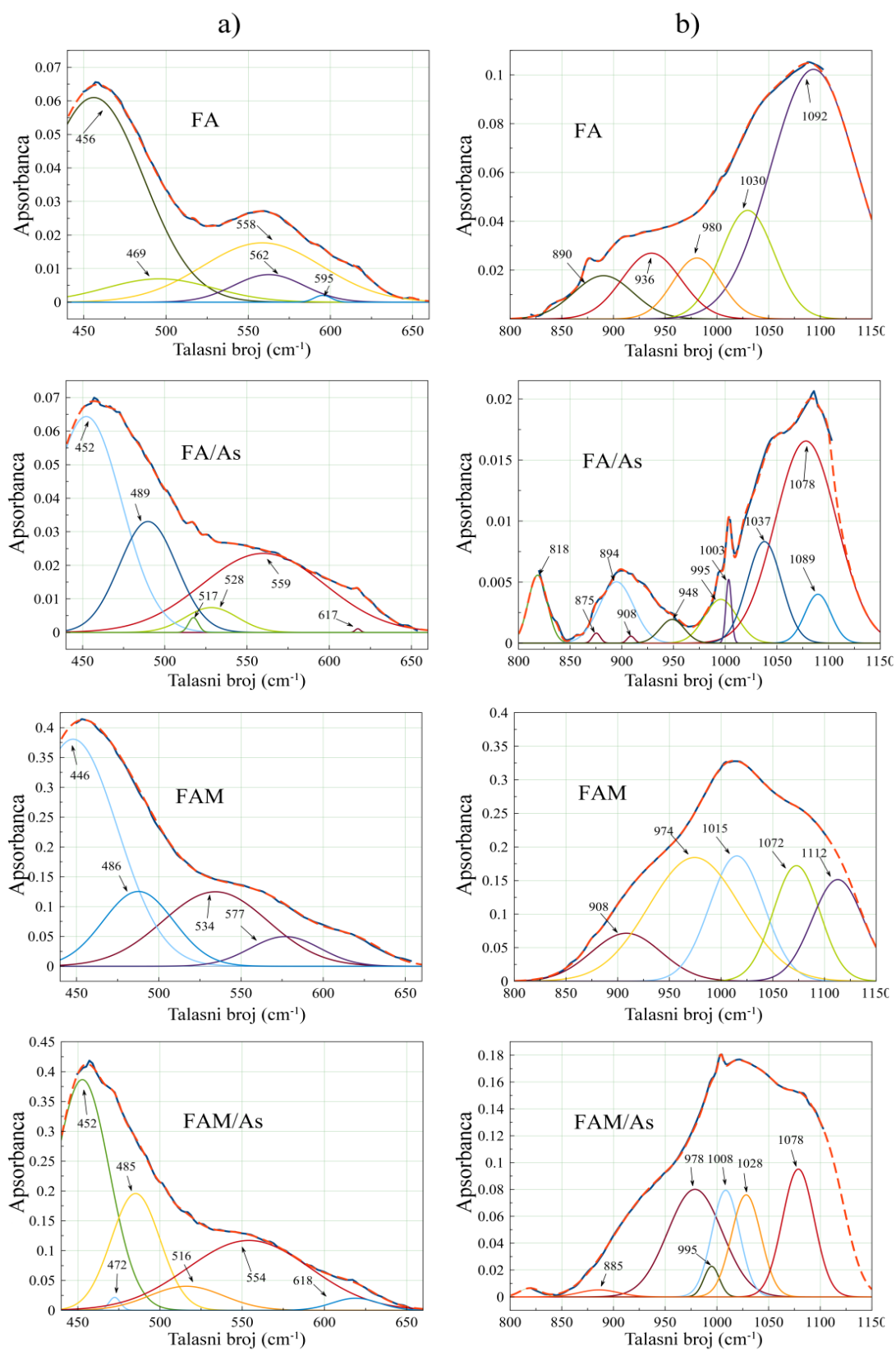


Slika 35. FTIR spektri FA i FAM pre i nakon adsorpcije FA/As(V) i FAM/As(V)



Slika 36. FTIR spektri FA i FAG pre i nakon adsorpcije FA/As(V) i FAG/As(V)

U cilju definisanja složenih spektara koji se sastoje od serije prikrivenih pikova, izvršena je dekonvolucija odabranih opsega FTIR spektara za FA i FAM adsorbent. Rezultati dekonvolucije predstavljeni su na slici 37. Odabrani deo spektra analiziran je za dve oblasti: a) između 400 i 650 cm^{-1} i b) između 820 i 1100 cm^{-1} . Dekonvolucija FTIR spektra FA u oblasti 400–600 cm^{-1} pokazala je intenzivan pik na 456 cm^{-1} koji potiče od vibracija savijanja u ravni Si–O/Al–O (Ul Haq et al., 2015) i Si–O vibracija savijanja (Gao et al., 2017). Pikovi na 558 i 562 cm^{-1} odgovaraju vibracijama Si–O i SiO_2 , redom. U oblasti 1150–800 cm^{-1} postoji par intenzivnih traka sa dominantnim pikom na 1092 cm^{-1} koji se pripisuje asimetričnom istezanju Si(Al)–O–Si, dok trake na 1030 i 930 cm^{-1} odgovaraju vibraciji istezanja Si–O veze. Vibracija savijanja Si–O veze pronađena je na 890 cm^{-1} . Mala promena pika sa 456 cm^{-1} na 452 cm^{-1} kod FTIR spektra za FA/As(V), uz istovremenu pojavu novog pika na 489 cm^{-1} , ukazuju na promene vezivanja Si–O/Al–O nakon adsorpcije. Intenzivnija vibracija na 559 cm^{-1} potvrđuje promenu sile veze SiO_2/AlO na površini materijala. Vibracija istezanja na 892 cm^{-1} odgovara As–O–Fe. Značajna promena u strukturi spektra u oblasti 1150–800 cm^{-1} prvenstveno se pripisuje učešću površinskih OH grupa u procesima adsorpcije. Pikovi detektovani na 1078 i 1037 cm^{-1} odgovaraju Si–O–Si i Si–O–Al vibracijama rešetke. Intenzivnije vibracije na 894 i 818 cm^{-1} u spektru FA/As(V) pripisuju se vibracijama površinskih grupa Si–OH i Al–OH kao posledica preklapanja sa vibracijama istaloženog $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ (ν_3 veza) (Mollah et al., 2004). U spektru FA/As(V) može se primetiti prisustvo sledećih, istaloženih teško rastvornih soli: $\text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$ i $\text{Ca}_4(\text{OH})(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Jiang et al., 2015). Karakteristična adsorpciona traka Fe–O veza u FAM pronađena je na 534 cm^{-1} i može se pripisati istezanju Fe–O faze magnetita na mestima tetraedra i oktaedra (Iconaru et al., 2016). Primećeno je pomeranje adsorpcione trake crvene boje koja odgovara vezi Fe–O do ~554 cm^{-1} u spektru FAM/As(V). Složena struktura traka As–O–Fe veza može biti posledica kompleksiranja/taloženja što rezultuje pojavom preklapanja vibracija različitih traka koje odgovaraju vezanim vrstama arsena. Usled različite pokrivenosti površine, formiraju se bidentatni binuklearni kompleksi i monodentni mononuklearni kompleksi, dve slobodne As–O veze predstavljene su kao neprotonovane i/ili protonovane u zavisnosti od pH vrednosti.



Slika 37. Dekonvolucija FTIR spektra FA i FAM pre i nakon adsorpcije As(V) u oblastima između a) 400 i 650 cm⁻¹ i b) 820 i 1100 cm⁻¹

Traka na 818 cm^{-1} odgovara Fe–O–As grupama u spektru FAM/As(V) (Goldberg and Johnston, 2001). Pik na 908 cm^{-1} , kao i na 485 cm^{-1} u spektru FAM pripisuje se asimetričnom istežanju dve ekvivalentne As–O veze (Mollah et al., 2004). Kristalna struktura $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$, arsenat tetraedra (AsO_4^-) i železo oktaedra ($\text{FeO}_4(\text{OH}_2)_2$) povezanih na alternativnim temenima, pik na $\sim 885\text{ cm}^{-1}$ pripisuje se nekompleksiranoj/neprotonovanoj As–O grupi (Huo et al., 2017).

4.17.5. Mosbauerov efekat FAM i FAG adsorbenata

Mosbauerov spektar za FAM rešen je sa četiri paramagnetna dubleta i pet magnetnih seksteta. U tabeli 31 prikazani su parametri hiperfinskih interakcija prvog dubleta, $\delta = 0,356\text{ mms}^{-1}$ i kvadrupolnog cepanja (Δ) od $0,54\text{ mms}^{-1}$, što može ukazivati na prisustvo lepidokrocita u uzorku (Dyar et al., 2006). Relativna količina od 26 % koja je pokrivena ovim dubletom svakako bi trebalo biti utvrđena i XRD analizom. S obzirom na to da XRD analiza nije pokazala prisustvo lepidokrocita, ova komponenta je isključena. Poznato je da joni Fe^{3+} lako mogu zameniti Al^{3+} jone u strukturi mulita iz oktaedarskih ili tetraedarskih lanaca (Sremac et al., 2008). Raspodela jona Fe^{3+} na oktaedarskim i tetraedarskim pozicijama zavisi od temperature žarenja (Schneider and Rager, 1986). Prema tome, ovaj dublet se pripisuje jonima Fe^{3+} koji su zamenili jone Al^{3+} na mestima oktaedra ($\text{Fe}_{\text{Al}(\text{vi})}^{3+}$) (Buljan et al., 2015a; E. Mack, 2005; Parmentier et al., 1999). Iza oktaedra ovi joni su okruženi standardnim AlO_4 i SiO_4 tetraedrima. Skoro da nema promena u električnoj monopolnoj interakciji (E_0), čija je mera izomerni pomak (parametar δ), u drugom dubletu (tabela 31) u odnosu na prvi dublet. Veći Δ može biti od najbližih tetraedara narušene simetrije (E. Mack, 2005). Prisustvo slobodnog kiseonika (\square_o) bilo u AlO_4 ili SiO_4 tetraedrima, ali ne i na zajedničkom mestu koje pripada oktaedru i tetraedru, dovodi do povećanja asimetrije tenzora gradijenta električnog polja (EFG). Donekle veća vrednost širine linije drugog dupleta (Γ) ukazuje na nejednakost oktaedra. Uzimajući u obzir osetljivost EFG na promenu gustine elektrona, treći dublet se dodeljuje ($\text{Fe}_{\text{Al}(\text{vi})}^{3+}$) jonima sa oktaedrima koji imaju \square_o . Četvrti duplet ima različit δ od gore pomenutih dubleta koji ukazuju na prisustvo Fe^{2+} u

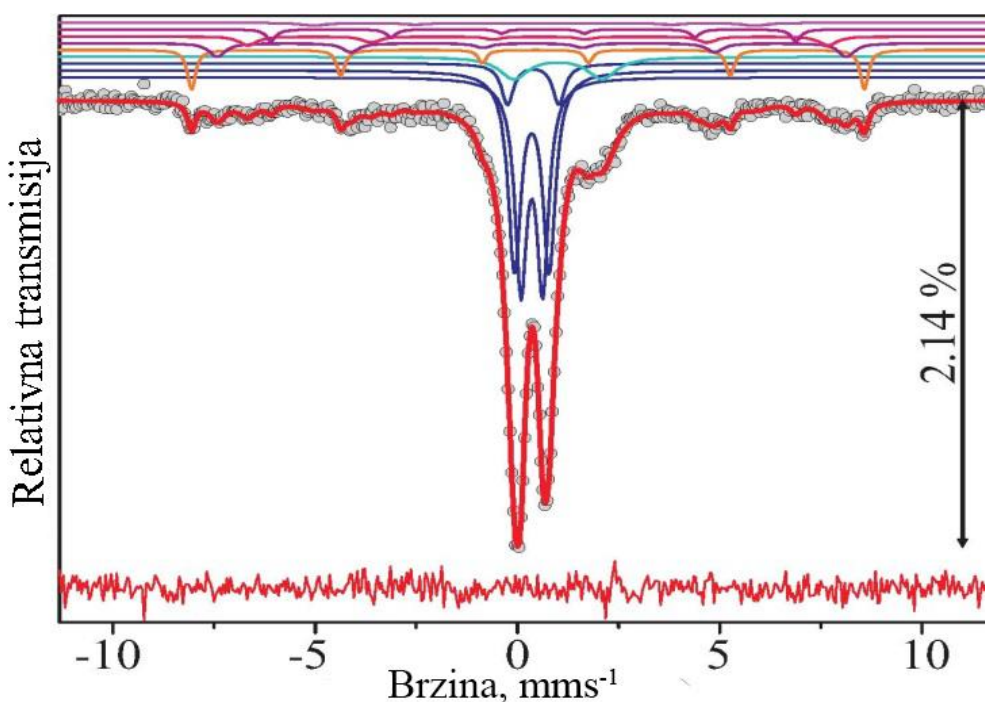
uzorku (Buljan et al., 2015a). Veoma velika vrednost širine linije dubleta pokazuje da su lokalne strukture ovih jona Fe^{2+} u izvesnoj meri različite. U skladu sa vrednostima hiperfinskih parametara može se zaključiti da ovaj dublet ima $\text{Al}_{(\text{vi})}$ na mestima sa najmanje jednim \square_0 okruženim oktaedrom. Pod pretpostavkom da su vrednosti faktora apsorpcije za sva mesta Fe iste, merenje pokazuje da se 67 % jona Fe nalazi u Fe-dopiranom mulitu. Među pet merenih seksteta, samo sekstet sa najvećom veličinom magnetnog polja (B_{hf}) definitivno odgovara parametrima balk hematita (Dyar et al., 2006). Ostatak obuhvata 18,3 % i pripada feritnim spinelima. U suštini, ostatak je distribucija hiperfinog magnetnog polja. Da bi je podelili u razumljive sekstete sa prepoznatljivim vrednostima hiperfinskih parametara, prvo moramo imati uvid u moguće lokalne strukture probe. XRD analiza pokazala je prisustvo magnetita i $\text{MgFe}_{1,2}\text{Al}_{0,8}\text{O}_4$ spinel faza u uzorku. Potpuno inverzni spinel MgFe_2O_4 ima distribuciju mesta kao $(\text{Fe}^{3+})^{\text{A}}(\text{Mg}^{2+}\text{Fe}^{3+})^{\text{B}}\text{O}_4^{2-}$, gde A i B označavaju tetraedarska i oktaedarska mesta, redom. Međutim, stepen inverzije je uobičajena pojava u ovoj kristalnoj strukturi, tako da se redistribucija katjona $(\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x})^{\text{A}}(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_{1+x})^{\text{B}}$ opisuje kao delimično inverzni spinel (Shabrawy et al., 2017). U slučaju $\text{MgFe}_{1,2}\text{Al}_{0,8}\text{O}_4$ kao koncentracije aluminijuma (c) povećava se trend prema jonima $(\text{Fe}_{\text{Al}(\text{vi})}^{3+})$ za zamenu bilo sa Al^{3+} ili Mg^{2+} jonima sa oktaedarskih mesta (Sundararajan et al., 1984).

Tabela 31. Dobijeni Mosbauerovi parametri hiperfinskih interakcija na 294 K za FAM

Faza	A, %	Γ , mms^{-1}	δ , mms^{-1}	Δ , mms^{-1}	2ϵ , mms^{-1}	B_{hf} , T
Milit	26(12)	0,35(3)	0,356(3)	0,54(4)		
	29(16)	0,38(8)	0,357(4)	0,86(4)		
	5(4)	0,36(8)	0,39(2)	1,27(6)		
	17(1)	0,86(5)	1,00(3)	2,18(6)		
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	4,7(0,6)	0,24(3)	0,354(9)		-0,19(2)	51,57(7)
Feritni spinel	7(1)	0,49(8)	0,37(2)		-0,02(4)	48,2(2)
	5,5(0,9)	0,5(1)	0,52(3)		-0,03(6)	44,5(2)
	2,0(6)	0,3(1)	0,52(3)		-0,24(6)	40,2(2)
	3,8(0,9)	0,8(2)	0,53(8)		-0,2(1)	33,8(5)

*A – relativna površina podspektra; Γ – prirodna širina linije; δ – merni izomerni pomak; Δ - kvadrupolno cepanje; 2ϵ - kvadrupolni pomeraj; B_{hf} – hiperfino magnetno polje. Prepoznate faze su: milit, hematit, feritni spineli: magnetit (Fe_3O_4) i $\text{MgFe}_{1,2}\text{Al}_{0,8}\text{O}_4$. Greške prilikom fitovanja prikazane su u zagradama.

Eksperimentalne tačke prikazane su punim kružićima, dok su odgovarajuće teorijske krive prikazane punom linijom crvene boje (Slika 38). Vertikalna strelica označava relativnu poziciju najnižeg vrha u odnosu na osnovnu liniju (relativne transmisije 2,14 %). Fitovanje linije podspektara iscrtane su iznad glavnog spektra: mulit (teget, bež, plava i rezedo), hematit (narandžasta) i feritni spineli (ljubičasta, roze, ciklama i svetla roze). Greška je prikazana kao razlika teorijskih i eksperimentalnih vrednosti ($T_h - \text{Exp}$). Najveća vrednost apsolutne razlike manja je od 0,09 %.



Slika 38. Spektri merenja Mosbauerovog efekta za FAM adsorbent

Mosbauerov spektar FAG rešen je sa sedam podspektara: tri paramagnetna dubleta i četiri magnetna sesteta. Podspektari karakterišu različiti setovi hiperfinskih parametara prikazanih u tabeli 32 koji odgovaraju sedam različitih pozicija Fe. XRD analiza FAG pokazala je prisustvo različitih faza kao što su: mulit, hematit, magnezijum aluminijum spinel i getit. Struktura mulita sastoji se od oktaedarskih lanaca Al (O_h pozicije) i tetraedra (Al ili Si) dvostrukih lanaca (pozicije T_h i T_h^*), gde su T_h^* povezani sa prisustvom slobodnog kiseonika (Parmentier et al., 1999). Joni Fe^{3+} lako mogu

zameniti Al^{3+} jone u strukturi mulita iz oktaedarskih ili tetraedarskih lanaca (Chaudhuri and Patra, 2000; Schneider and Rager, 1986). Istraživanje Schneider-a i Rager-a pokazala su zavisnost raspodele jona Fe, na oktaedarskim i tetraedarskim pozicijama, od temperature žarenja (Schneider and Rager, 1986). Mulit legiran sa Fe ne izlazi iz magnetne strukture (E. Mack, 2005; Parmentier et al., 1999; Schneider and Rager, 1986). U slučaju strukture mulita, Mosbauerova spektroskopija može biti dvosmislena u preciznom određivanju lokalne geometrije Fe^{3+} , odnosno jasnog razdvajanja O_h i T_h pozicije (Parmentier et al., 1999; Schneider and Rager, 1986). Prvi, drugi i treći Mosbauerov spektar, prikazan u tabeli 33, čine glavni deo Mosbauerovog spektra (67 %) za FAG. U prvom podspektru, prvi dublet, odgovara Fe^{3+} sa izomernim pomakom od $\delta = 0,364(1) \text{ mms}^{-1}$ i niskim kvadrupolnim cepanjem $\Delta = 0,515 \text{ mms}^{-1}$. Slični hiperfinski parametri pronađeni su kod uzoraka lepidokrocita (Murad and Schwertmann, 1984). Velika površina pokrivena ovim dubletom (29(4) %) ukazuje na prisustvo lepidokrocita u uzorku, što bi trebalo biti utvrđeno i XRD analizom. S obzirom na to da XRD analiza u FAG uzorku nije pokazala prisustvo lepidokrocita ova komponenta je isključena. Ovaj dublet, kao kod FAM pripisuje se jonima Fe^{3+} kojima je obogaćeno 3/2 mulita i koji su zamenili jone Al^{3+} na mestima oktaedra u mulitu (E. Mack, 2005; Parmentier et al., 1999). Izomerni pomak drugog dubleta ($\delta = 0,83(4) \text{ mms}^{-1}$) sličan je kao u prvom dubletu koji je ukazao na potencijalnu zamenu Fe^{3+} sa Al^{3+} jonima na mestima oktaedra, ali je kvadrupolno cepanje veće ($\Delta = 0,83(4) \text{ mms}^{-1}$). Promena gradijenta električnog polja (*EFG*) koja deluje na jone Fe posledica je slobodnog kiseonika bilo u AlO_4 ili SiO_4 tetraedrima, ali ne i na zajedničkom mestu koje pripada oktaedru i tetraedru. Takođe, promena *EFG* može dovesti i do povećanja kvadrupolnog cepanja, jer se povećava asimetričnost *EFG*. Drugi dublet pripisan je Fe^{3+} jonu koji je zamenio Al^{3+} jone na mestima oktaedra, ali sa najbližim iskrivljenim tetraedrom zbog prisustva kiseonika. Izomerni pomak trećeg dubleta ($\delta = 0,98(2) \text{ mms}^{-1}$) je značajno veći u odnosu na prethodna dva dubleta što ukazuje na valentno stanje Fe jona +2 (Buljan et al., 2015b). Fe^{2+} dublet pokazao je veliko kvadrupolno cepanje $\Delta = 2,17(4) \text{ mms}^{-1}$ što obično ukazuje na izmenu lokalne strukture najbližih Fe jona. Takođe, širina linije (*I*) trećeg dubleta bila je veoma velika što ukazuje na postojanje vibracija u lokalnim strukturama ovih Fe jona. Više od jednog Fe mesta može doprineti bliskim preklapanjem što može odgovarati ovom dubletu.

Smatra se da Fe^{2+} jon sjedinjen u vrlo maloj količini pod jakim redukcionim uslovima (Schneider and Rager, 1986), dublet Fe^{2+} odgovara strukturi mulita pronađenoj u pepelu različitog porekla (Hinckley et al., 1980; Patil et al., 1984; Waanders et al., 2003). Treći dublet pripisan je Fe^{2+} jonu koji je zamenio Al^{3+} jon na oktaedarskom mestu sa najmanje jednim slobodnim kiseonikom u okolnom oktaedru.

Magnetna frakcija (33 %) Mosbauerovog spektara FAG je raspodela hiperfinskih magnetnih polja. Četiri seksteta mogu se rešiti sa ciljem dobijanja diskretnih magnetnih doprinosa koji se mogu dodeliti različitim Fe položajima u određenim magnetnim fazama kao što su hematit, getit i magnezijum aluminijum feritni spinel ili u nekoj drugoj nečistoj fazi koja je prisutna u uzorku. Ovi posmatrani hiperfinski parametri četvrtog seksteta nesumnjivo odgovaraju fazi hematita u uzorku FAG (Ristić et al., 2017; Žic et al., 2007). Uska širine linija seksteta hematita ($\Gamma = 0,23(7) \text{ mms}^{-1}$), koja se podudara sa jednom od folija za kalibraciju železa, pokazala je vrlo malu količinu defekata u ovoj komponenti. Prethodna istraživanja Mosbauerovog efekta na prirodnom ili sintetisanom getitu (Murad, 1982; Musić et al., 1995; Žic et al., 2007), kao i getita koji se nalazi u elektrofilterskom pepelu (Hinckley et al., 1980) ukazuju da se sedmi sekstet može pripisati ovoj fazi. Velika širina linije koja se uočava u ovom sekstetu najčešće je prisutna u mnogim uzorcima getita (Hinckley et al., 1980; Murad, 1982) zbog loše kristalizacije ili hemijske nečistoće, ali se ne može isključiti doprinos drugih faza u ovom sekstetu. Peti ($B_{\text{hf}} = 49,0(2) \text{ T}$ i $\delta = 0,32(3) \text{ mms}^{-1}$) i šesti ($B_{\text{hf}} = 45,0(3) \text{ T}$ i $\delta = 0,56(3) \text{ mms}^{-1}$) sekstet sa kvadrupolnim razdvajanjem blizu nule mogu imati nekoliko mogućih značenja. Velika širina linije šestog seksteta $\sim 0,7(1) \text{ mms}^{-1}$ može ukazivati na prisustvo preklapajućeg seksteta koji potiče od različitih Fe lokacija. XRD analizom nije uočeno prisustvo magnetita u FAG uzorku, već $\text{MgFe}_{1,2}\text{Al}_{0,8}\text{O}_4$ spinel faza. Potpuno inverzni spinel MgFe_2O_4 ima distribuciju mesta kao $(\text{Fe}^{3+})^{\text{A}}(\text{Mg}^{2+}\text{Fe}^{3+})^{\text{B}}\text{O}_4^{2-}$, gde A i B označavaju tetraedarska i oktaedarska mesta, redom. Međutim, stepen inverzije je uobičajena pojava u ovoj kristalnoj strukturi, tako da se redistribucija katjona $(\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x})^{\text{A}}(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_{1+x})^{\text{B}}$ opisuje kao delimično inverzni spinel (Shabrawy et al., 2017). U slučaju $\text{MgFe}_{1,2}\text{Al}_{0,8}\text{O}_4$ povećava se trend prema Fe^{3+} jonima za zamenu sa Al^{3+} ili Mg^{2+} jonima na oktaedarskim mestima (Sundararajan et al., 1984). U Mosbauerovom spektru kompleksnog spinela može se posmatrati više od dva seksteta. Peti i šesti seksteti dodeljeni su $\text{MgFe}_{1,2}\text{Al}_{0,8}\text{O}_4$ spinelu. Vrednost δ petog

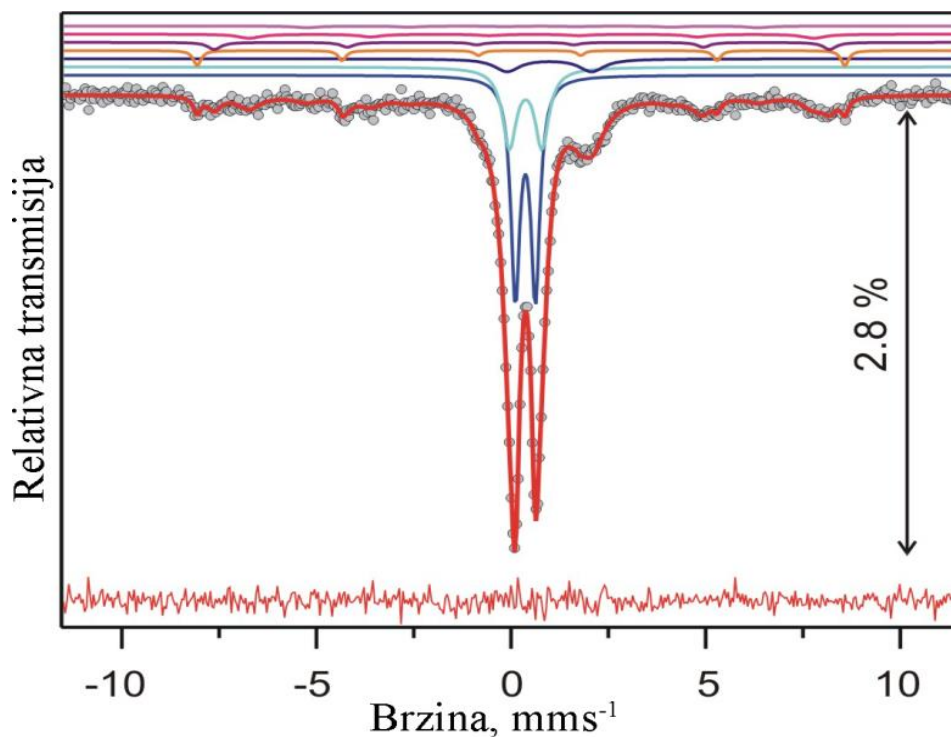
sekteta je blizu granice između Fe(III)-tetraedarske i Fe(III)-oktaedarske koordinacije (Menil, 1985). Verovatno postoji mešoviti uticaj tetraedarskih i oktaedarskih lokacija Fe³⁺ u MgFe_{1,2}Al_{0,8}O₄ spinelu petog sekteta. Velika širina šestog sekteta ukazuje na postojanje više od jednog Fe mesta u MgFe_{1,2}Al_{0,8}O₄ spinelu. Vrednost izomernog pomaka od 0,56(3) mms⁻¹ za šesti sektet ukazuje da se valentno stanje Fe menja sa +3 prema +2. Ta promena može biti posledica redistribucije električnog naboja u magnetnoj fazi. Neka preklapanja kojima doprinose Fe joni u oktaedarskom položaju sa velikim brojem nemagnetnih jona u spinelu u sedmom sektetu ne mogu se potpuno zanemariti.

Tabela 32. Dobijeni Mosbauerovi parametri hiperfinskih interakcija na 294 K za FAG

Mosbauerov spektar	A, %	Γ , mms ⁻¹	Δ , mms ⁻¹	δ , mms ⁻¹	2ϵ , mms ⁻¹	B_{hf} T
1	29(4)	0,28(2)	0,364(1)	0,515(9)		
2	25(5)	0,43(2)	0,371(5)	0,83(4)		
3	13(1)	0,79(5)	0,98(3)	2,17(4)		
4	6(1)	0,23(7)	0,36(1)		-0,22(3)	51,6(1)
5	8(2)	0,4(1)	0,32(3)		-0,09(5)	49,0(2)
6	13(3)	0,7(1)	0,56(3)		-0,07(7)	45,0(3)
7	6(2)	0,7(2)	0,64(8)		-0,2(2)	36,0(5)

*A - relativna površina podspektra; Γ - prirodna širina linije; δ - meri izomerni pomak; Δ - kvadrupolno cepanje; 2ϵ - kvadrupolni pomeraj; B_{hf} - hiperfino magnetno polje. Prepoznate faze su: mulit, hematit, feritni spineli: magnetit (Fe₃O₄) i MgFe_{1,2}Al_{0,8}O₄. Greške prilikom fitovanja prikazane su u zagradama

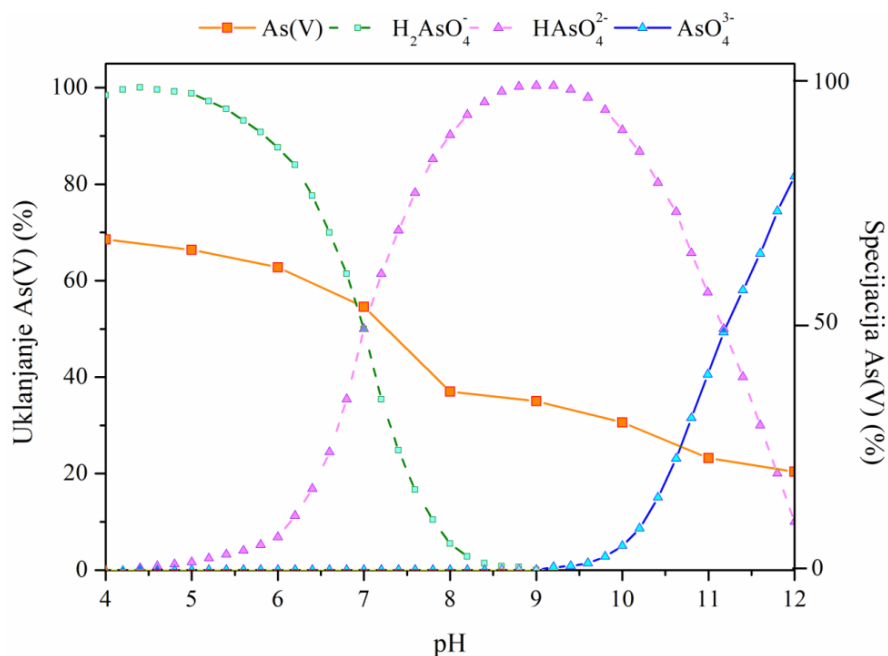
Eksperimentalne tačke prikazane su crvenim kružićima, dok su odgovarajuće teorijske krive prikazane punom linijom crvene boje (Slika 39). Vertikalna strelica označava relativnu poziciju najnižeg vrha u odnosu na osnovnu liniju (relativne transmisije 2,8 %). Fitovanje linije podspektara iscrtane su iznad glavnog spektra: mulit (plava, rezedo i kraljevsko plava), hematit (narandžasta), magnezijum aluminijum feritni spineli (ljubičasta i roze), getit (ciklama). Greška je prikazana kao razlika teorijskih i eksperimentalnih vrednosti (Th–Exp). Najveća vrednost apsolutne razlike manja je od 0,09 %.



Slika 39. Spektri merenja Mosbauerovog efekta za FAG adsorbent

4.18. Uticaj pH vrednosti na adsorpciju As(V) na FAM i FAG

Vrednost pH ima značajan uticaj na prisustvo jonskih vrsta zagađujuće materije, naelektrisanje površine adsorbenta, stepen jonizacije i površinska svojstva adsorbenta. Prisustvo protona može da promeni redoks potencijal sistema kao i mehanizam adsorpcije. Rezultati ispitivanja uticaja pH za adsorpciju As(V) na FAM prikazani su na slici 40.



Slika 40. Uticaj pH vrednosti na uklanjanje As(V) na FAM

Teorijsko modelovanje uticaja pH vrednosti na prisutne oblike arsena u odnosu na jednačine bilansa mase i naelektrisanja u stanju hemijske ravnoteže određeno je korišćenjem softvera Mintek. Za određivanje ravnotežne konstante odgovarajućeg oblika zagađujuće materije korišćena je Dejvisova formula (Hekal et al., 2012). Dobijeni rezultati potvrđuju da adsorpcija As(V) na FAM u velikoj meri zavisi od pH vrednosti. U ispitivanom opsegu pH vrednosti (3,0–12,0) maksimalno uklanjanje arsena je na pH u opsegu od 4,0 do 7,0, nakon čega je došlo do naglog smanjenja. Na pH < 2,0 As(V) se nalazi u molekulskom obliku kao slaba troprotonska arsenatna kiselina (H₃AsO₄) (pK_{a1} = 2,3), na pH = 7,0 u ravnoteži se nalaze jonske vrste H₂AsO₄⁻ i HAsO₄²⁻ (Issa et al., 2011), i deprotonovan oblik AsO₄³⁻ na pH > 11,5. Najveći stepen uklanjanja As(V) je na pH vrednosti koja odgovara pK_a (konstanta disocijacije kiseline) (Veličković et al., 2012). Što je veća pK_a vrednost, to je manji stepen disocijacije (mera jačine elektrolita). Osim uticaja promene pH na vrste prisutnog As(V), pH utiče i na reakcije površinskih grupa gde se pored adsorpcije odigravaju i reakcije protonacije/deprotonacije. Na vrednostima pH < pH_{pzc}, površine FA i MFA su pozitivno naelektrisane čime se podstiče adsorpcija (dolazi do elektrostatičkog privlačenja negativno naelektrisanih arsenatnih jona H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻ i pozitivno naelektrisane

površine adsorbenta). Nasuprot tome, na $\text{pH} > \text{pH}_{pzc}$, elektrostatičko odbijanje negativno naelektrisanih jona arsena i negativno naelektrisane površine adsorbenta doprinosi smanjenju efikasnosti adsorpcije (usled jonizacije površinskih hidroksilnih grupa). U cilju razumevanja mehanizma adsorpcije ispitani su uticaji promene pH vrednosti, prisustvo različitih vrsta arsena u rastvoru i uticaj jonske jačine. U literaturi su poznati različiti mehanizmi adsorpcije (Inglezakis and Pouloupoulos, 2006) koji se odvijaju u nekoliko stupnjeva kao uporedni/konkurentni procesi: fizisorpcija, tj. jonska izmena i elektrostatičke interakcije, hemisorpcija, tj. površinsko kompleksiranje. Adsorpcija arsena na magnetitu predstavljena je literaturi (Liu et al., 2015; Monárrez-Cordero et al., 2016; Zhang et al., 2010) kao formiranje bidentatnih liganada kompleksa unutrašnje sfere (Fendorf et al., 1997a). Rezultati uticaja jonske jačine (NaNO_3 i Na_2SO_4) na efikasnost uklanjanja arsena pokazali su nizak efekat na formiranje unutrašnje sfere kompleksa (Goldberg and Johnston, 2001; Taleb et al., 2016a; Veličković et al., 2012). McBride et al. (McBride, 1997) objašnjava uticaj povećanja adsorpcionog kapaciteta sa povećanjem jonske jačine tako što dolazi do formiranja kompleksa unutrašnje sfere i povećanja negativnog naelektrisanja površine adsorbenta koji može biti kompenzovan dostupnim konkurentnim katjonima u rastvoru pri višoj jonskoj jačini.

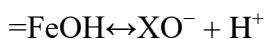
Adsorpcija oksianjona kao što je As(V) obuhvata razmenu liganada u dva stupnja: na početku OH grupa hidroksida metala protonuje sa vodonikovim jonima koji se oslobađaju sa površine, nakon toga H_2O ligand zamenjuje se sa oksianjonom. Pošto su razlike u afinitetu adsorpcije među vrstama oksaniona uglavnom male, niska adsorpcija As(V) prvenstveno se pripisuje deprotonaciji površine hidroksida metala kada se vrednost pH povećava. Formiraju se unutrašnje sfere i spoljašnje sfere kompleksa sa protonovanim OH grupama na niskim pH vrednostima (C. Liu et al., 2015). Javlja se tri različita površinska kompleksa arsena na oksidima železa: monodentatni i bidentatni binuklearni sa odgovarajućim površinskim strukturama. Pri niskom stepenu pokrivenosti dominantno je formiranje monodentatnih kompleksa, dok je kod viših stepena favorizovano formiranje bidentatnih kompleksa (Fendorf et al., 1997a; Grossl et al., 1997a; Taleb et al., 2016a). Dvostepeni mehanizam adsorpcije/desorpcije na površini FAM i FAG predložen je na osnovu rezultata hemijskog otpuštanja koji su dobijeni merenjem provodljivosti u eksperimentima sa skokom pritiska (Grossl et al., 1997a). Prvi, brzi stepen obuhvata inicijalnu razmenu

liganada u formiranju monodentatnih kompleksa, a drugi stepen predstavlja sekundarnu razmenu liganada koja dovodi do formiranja unutrašnje sfere bidentatnog binuklearnog kompleksa (Grossl et al., 1997a; Taleb et al., 2016a).

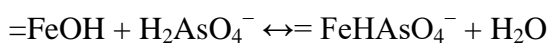
Kod adsorpcije As(V) na getitu dolazi do formiranja površinskih kompleksa unutrašnje sfere: monodentatnih, bidentatnih mononuklearnih i bidentatnih binuklearnih kompleksa, pri čemu nastaje As–O–Fe veza na površini goetita (Fendorf et al., 1997b; Grossl et al., 1997b; Manning et al., 2002). Bidentatni binuklearni kompleksi As(V) nastali građenjem struktura između tetraedarskih struktura AsO_4^{3-} i oktaedarskih FeO_6 na površini getita su dominantni oblici vezivanja.

Ukupan uticaj pH obuhvata površinske reakcije protonovanja/deprotonovanja i predstavlja površinske reakcije kompleksiranja. Reakcije jonizacije i kompleksiranja na površini oksida metala u zavisnosti od pH vrednosti rastvora i stepena pokrivenosti adsorbenta prikazani su sledećim jednačinama:

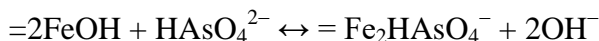
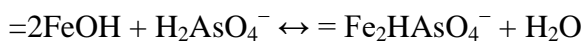
Površinske reakcije hidrolize:



Monodentatni kompleksi (oksianjon/getit) tipa unutrašnje sfere:



Bidentatni kompleksi (oksianjon/getit) tipa unutrašnje sfere:



4.19. Adsorpcione izoterme uklanjanja As(V) na FAM i FAG

Adsorpcionim izotermama opisuju se interakcije ispitivanog sistema između adsorbenta i adsorbata u rastvoru u stanju ravnoteže, kao i uslovi na kojima se ostvaruju najveći adsorpcioni kapaciteti. Parametri adsorpcionih izoterma za opisivanje procesa adsorpcije metodama linearne i nelinearne regresije dobijeni su fitovanjem eksperimentalnih podataka primenom sledećih izotermnih modela: Lengmir, Frojndlih, Temkin i Dubinin-Raduškevič. Rezultati uklanjanja As(V) na FAM i FAG prikazani su u tabelama 33 i 34, redom. Uslovi za određivanje parametara za uklanjanje As(V) na FAM su $C_i(\text{As(V)}) = 5,00 \text{ mg/L}^{-1}$, $t = 120 \text{ min}$, $V = 0,01 \text{ L}$, $m_{\text{ads}} = 2, 4, 6, 8, 10, 15$ i 20 mg , $\text{pH} = 6,0$, a za FAG ($C_i(\text{As(V)}) = 5,00 \text{ mg/L}^{-1}$, $t = 70 \text{ min}$, $V = 0,01 \text{ L}$, $m_{\text{ads}} = 2, 4, 6, 8, 10, 15$ i 20 mg , $\text{pH} = 6,0$). Najveći adsorpcioni kapacitet uklanjanja As(V) na adsorbentu FAM od $19,14 \text{ mg g}^{-1}$ dobijen je primenom Lengmirove izoterme na $45 \text{ }^\circ\text{C}$. Najbolje slaganje adsorpcionih podataka je sa Frojndlihovom izotermom što ukazuje na energetski heterogenu površinu adsorbenta, odnosno prisustvo aktivnih mesta na površini adsorbenta sa različitim afinitetom prema adsorbatu. Dobijeni rezultati ukazuju da se FAM može uspešno koristiti za uklanjanje As(V) (Karanac et al., 2018a).

Tabela 33. Parametri adsorpcionih izoterma uklanjanja jona As(V) na FAM

Model izoterme	Parametri modela	FAM		
		25 °C	35 °C	45 °C
Lengmir	$q_m/\text{mg g}^{-1}$	18,764	18,787	19,139
	$K_L/\text{L mg}^{-1}$	0,2537	0,2687	0,2808
	$K_L/\text{L mol}^{-1}$	19009	20131	21037
	R^2	0,994	0,992	0,997
Frojndlih	$K_F/\text{mg g}^{-1} (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$	6,548	7,078	7,652
	$1/n$	1,261	1,272	1,279
	R^2	0,999	0,999	0,999
Temkin	$A_T/\text{L g}^{-1}$	2,544	2,656	2,781
	b_T	8,32	8,55	8,74
	$B/\text{kJ mol}^{-1}$	297,97	299,80	302,69
	R^2	0,922	0,916	0,909
Dubinin-Raduškevič	$q_m/\text{mg g}^{-1}$	14,83	15,24	15,58
	$K_{\text{ad}}/\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$	8,53	8,50	8,48
	$E_a/\text{kJ mol}^{-1}$	7,657	7,669	7,679
	R^2	0,940	0,937	0,933

Analognim ispitivanjem za adsorbent FAG određen je maksimalni adsorpcioni kapacitet od 32,35 mg g⁻¹ na 45 °C primenom Lengmirovog modela izoterme, tabela 34. Poređenjem sa literaturnim podacima za prirodni getit 6,204 mg g⁻¹ uočava se značajno povećanje kapaciteta dobijenog primenom Lengmirove izoterme (Jacobson and Fan, 2018).

Tabela 34. Parametri adsorpcionih izoterme uklanjanja jona As(V) na FAG

Model izoterme	Parametri modela	FAM		
		25 °C	35 °C	45 °C
Lengmir	$q_m/\text{mg g}^{-1}$	27,616	29,377	32,35
	$K_L/\text{L mg}^{-1}$	0,23394	0,25078	0,26461
	$K_L/\text{L mol}^{-1}$	11527	18788	19824
	R^2	0,997	0,999	0,999
Frojdlih	$K_F/\text{mg g}^{-1} (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$	8,855	10,145	11,662
	$1/n$	1,270	1,241	1,202
	R^2	0,989	0,994	0,998
Temkin	$A_T/\text{L g}^{-1}$	3,119	3,509	4,025
	b_T	8,86	8,88	8,84
	$B/\text{kJ mol}^{-1}$	279,81	288,35	299,28
	R^2	0,853	0,869	0,885
Dubinin-Raduškevič	$q_m/\text{mg g}^{-1}$	15,20	15,90	16,64
	$K_{ad}/\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$	8,50	8,46	8,41
	$E_a/\text{kJ mol}^{-1}$	7,668	7,688	7,709
	R^2	0,890	0,905	0,921

Vrednosti adsorpcione energije (E_a) dobijene primenom Dubinin-Raduškevičovom izotermom može se koristiti za opisivanje mehanizma adsorpcije. Kada je vrednost E_a ispod 8 kJ mol⁻¹, proces adsorpcije odgovara fizisorpciji, na vrednostima E_a u opsegu 8 – 16 kJ mol⁻¹ jonskoj izmeni, a iznad 16 kJ mol⁻¹ adsorpcija odgovara hemisorpciji (Inglezakis and Zorpas, 2012). Iz tabele 34 vidi se da su vrednosti E_a za FAM/As(V) u opsegu 7,657 – 7,679 kJ mol⁻¹ što ukazuje da je u procesu adsorpcije fizisorpcija dominantna. Takođe, za FAG/As(V) vrednosti E_a u opsegu 7,668 – 7,709 kJ mol⁻¹ (tabela 34) ukazuje da je fizisorpcija dominantan proces. Poređenjem literaturnih podataka različitih materijala, FAM i FAG za uklanjanje As(V) uočavaju se velike razlike u adsorpcionim kapacitetima pri različitim uslovima (tabela 35). Nizak adsorpcioni kapacitet uklanjanja As(V) primenom FA (5,6 mg g⁻¹), značajno

se povećava nakon modifikacije FA (tabela 8) kao i sa porastom temperature. U tabeli 35 prikazano je poređenje literaturnih vrednosti adsorpcionih kapaciteta različitih adsorbenata modifikovanih oksidima železa za uklanjanje As(V).

Tabela 35. Uporedni prikaz adsorpcionih kapaciteta za As(V)

Adsorbent	C_i , mg L ⁻¹	q_e , mg g ⁻¹	Reference
<i>Ljuska šarana</i>	5,00	32,1	(Bajić et al., 2013)
<i>Nanočestice Akaganite (β-FeO(OH))</i>	5,00–20,0	100–120	(Lata and Samadder, 2016)
<i>Aktivni ugalj sa nano nula valentnim Fe</i>	2,0	12,0	(Lata and Samadder, 2016)
<i>Magnetit sa nanočesticama Fe-hydrotalcit</i>	0,10–2,00	1,28	(Lata and Samadder, 2016)
<i>FA obogaćen sa Fe</i>	1,0–100	19,46	(Li et al., 2009)
<i>FA</i>	50,0	10,46	(Diamadopoulos et al., 1993)
<i>Sintetisani magnetit (nFe_3O_4)</i>	0,10–150,0	66,53	(Iconaru et al., 2016)
<i>Komercijalni magnetit (cFe_3O_4)</i>	0,10–150,0	39,24	(Iconaru et al., 2016)
<i>FA impregniran sa hitozanom</i>	$0,08-0,22 \cdot 10^{-3}$	19,10	(Adamczuk and Kołodyńska, 2015)
<i>Naničestice magnetita</i>	13,0	9,72	(Darezereshki et al., 2018)
FAM	5,00	19,14	<i>Disertacija (Karanac et al., 2018a)</i>
<i>Nanočestice getita</i>	40,0	60,06	(Wu et al., 2014)
<i>Getit i huminska kiselina</i>	1–4,6	30,0	(Montalvo et al., 2018)
<i>Kalcit/getit</i>	1,35–4,1	21,00	(Markovski et al., 2014a)
<i>Kompozitni materijal sa getitom</i>	0,1–3,0	1,22	(Ramirez-Muñiz et al., 2018)
<i>Nanočestice getita iz kiselih rudničkih voda</i>	400,0	20,9	(Moreira et al., 2017)
FAG	5,00	32,35	<i>Disertacija</i>

Upoređivanjem vrednosti adsorpcionih kapaciteta (q_{\max}) prikazanih u tabeli 35. nanočestice akagenita (β -FeO(OH)) imaju najveći q_{\max} uklanjanja As(V) (100–120 mg g⁻¹). Niži q_{\max} ima sintetisani magnetit (nFe₃O₄) (66,53 mg g⁻¹) i komercijalni magnetit (39,24 mg g⁻¹). Ostali materijali pokazuju niži stepen adsorpcije. Niži stepen uklanjanja As(V) na FAM (19,14 mg g⁻¹) u odnosu na literaturne podatke pokazuje ograničenu mogućnost primene, ali se može koristiti kao predtretman srednje zagađenih otpadnih voda. U adsorpcionim eksperimentima primenom sintetisanog adsorbenta FAM pri visokoj početnoj koncentraciji od $C_i = 20,0$ mg L⁻¹, korišćenjem Lengmirove izoterme, dobijen je adsorpcioni kapacitet od 41,36 mg g⁻¹. Ovi rezultati ukazuju da se FAM adsorbent može uspešno primeniti za prečišćavanje otpadnih voda. Poređenjem sa literaturnim podacima za prirodni getit 6,204 mg g⁻¹ uočava se značajno povećanje kapaciteta dobijenog primenom Lengmirove izoterme (Jacobson and Fan, 2018).

4.20. Statistička analiza – funkcija greške

U cilju određivanja teorijskog modela koji ima najbolje slaganje sa eksperimentalnim rezultatima urađena je statistička analiza grešaka koja obuhvata i vrednosti koeficijena determinacije (R^2) dobijenog regresionom analizom. Kvalitet modelovanja ocenjen je na osnovu vrednosti odgovarajućih statističkih parametara (tabela 36). Najbolje slaganje rezultata, između ostalih modela, dobijeno je metodom linearne regresije poređenjem teorijskih i izračunatih vrednosti koeficijena determinacije (Foo and Hameed, 2010; Kundu and Gupta, 2006).

Nasuprot linearnim modelima, nelinearna regresija na osnovu kriterijuma konvergencije obuhvata minimizaciju i maksimizaciju distribucije grašaka između eksperimentalnih podataka i pretpostavljenog modela izoterme (Foo and Hameed, 2010). Srednja kvadratna greška (MSE) i Hi-kvadrat (χ^2) test su najčešće matematičke funkcije grešaka za određivanje najboljeg slaganja podataka primenom nelinearnih adsorpcionih modela (Bajić et al., 2016; Tran et al., 2017).

Kao kriterijum za procenu uspešnosti slaganja eksperimentalnih podataka istovremeno je korišćen veći broj grešaka (Bajić et al., 2013; Bajić et al., 2016; Veličković et al., 2013). Najviša vrednost koeficijenaata determinacije R^2 smatra se najadekvatnijom procenom adsorpcionog modela dobijenog linearnom regresijom, dok su vrednosti MSPD, HYBRID i ERRSQ/SSE pogodnije funkcije za procenu nelinearne regresije. Korišćenje statističkih kriterijuma je poželjno, jer koeficijent determinacije R^2 nije dovoljan parametar za poređenje kvaliteta poklapanja eksperimentalnih podataka adsorpcionih izoterma.

Tabela 36. Odstupanja grešaka za Frojndlihovu izotermu za jone As(V) na FAM

Greške	As(V)
MPSD	1,687
HYBRID	0,131
ARE	1,177
ARS	0,015
ERRSQ/SSE	0,038
NSD	1,540
S_{RE}	1,277
r_s	1,000
χ^2	0,007
R^2	0,999

Na osnovu matematičkih funkcija grešaka odabran je model Frojndlihove izoterme za uklanjanje As(V) na FAM. Poređenjem vrednosti koeficijenaata determinacije (R^2) izotermni modeli Frojndlih i Lengmir najbolje opisuju adsorpciju As(V) na FAM, što je u skladu sa literaturnim podacima (Ali et al., 2014). Slaganje ravnotežnih podataka korišćenih izotermnih modela određenih primenom statističke analize pokazali su sledeći trend: Frojndlih > Lengmir > Dubinin-Raduškevič > Temkin, određen statističkom metodom.

T-test efikasnost adsorpcije korišćenjem FAM

Alternativna hipoteza navodi da su razlike u kapacitetima adsorbenata statistički značajne. Rezultati uparenog uzorka *t*-testa za uklanjanje jona As(V) na različitim temperaturama prikazan je na slici 41.

Two sample t Test (12.4.2018 21:09:56)

Notes

X-Function	Two sample t Test
User Name	Zlate
Time	12.4.2018 21:09:56

Input Data

	Data	Range
1st Data Range	[Book1]Sheet1!A	[1:7]
2nd Data Range	[Book1]Sheet1!B	[1:7]

Descriptive Statistics

	N	Mean	SD	SEM
A	7	6.54954	4.48006	1.6933
B	7	6.7769	4.78619	1.80901
Difference		-0.22736		

t-Test Statistics

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	-0.09176	12	0.9284
Equal Variance NOT Assumed	-0.09176	11.94795	0.92841

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0
Alternative Hypothesis: mean1-mean2 <> 0
At the 0.05 level, the difference of the population means is NOT significantly different with the test difference(0)

Slika 41. Rezultati *t*-testa za uklanjanje As(V) jona na FAM

Nulta hipoteza: $q_{25}-q_{45} = 0$; Alternativna hipoteza: $q_{25}-q_{45} \neq 0$. Na nivou statističke značajnosti od 0,05 ($p > 0,05$), razlika nije značajna u odnosu na vrednost *t*-test (0), kapacitet adsorbenta za As(V) jone nije značajno veći na višoj temperaturi, tako da se može zaključiti da uticaj temperature na proces adsorpcije nije statistički značajan. U tabeli 37 prikazani su rezultati adsorpcionih kapaciteta dobijenih *t*-testom za masu adsorbent FAM.

Tabela 37. T-test za masu adsorbenta FAM u odnosu na adsorpcioni kapacitet

m_{ads} , mg	t=25 °C	t=45 °C
	q_e , mg g ⁻¹	q_e , mg g ⁻¹
20	2,28	2,30
15	2,98	3,01
10	4,28	4,35
8	5,22	5,32
6	6,64	6,80
4	9,19	9,50
2	15,24	16,15

4.21. Kinetika adsorpcije za As(V) na FAM i FAG

Kinetički parametri pseudo-prvog, pseudo-drugog (PSO) i drugog reda za uklanjanje As(V) na FAM i FAG određeni su na sledećim uslovima: $C_i(\text{As(V)}) = 5 \text{ mL}^{-1}$, $m_{\text{ads}} = 10 \text{ mg}$, $V = 10 \text{ mL}$, $\text{pH} = 6,0$ na $T = 298 \text{ K}$. Rezultati su predstavljeni u tabeli 38.

Tabela 38. Kinetički parametri uklanjanja As(V) na FAM i FAG

Adsorbent/red reakcije	Pseudo-prvi	Pseudo-drugi	Drugi red
FAM	$q_e / \text{mg g}^{-1}$	19,153	17,825
	$k (k_1, k_2)$	0,008919	0,00310
	R^2	0,866	0,995
FAG	$q_e / \text{mg g}^{-1}$	5,152	7,791
	$k (k_1, k_2)$	0,03226	0,00243
	R^2	0,991	0,992

Uspešna primena PSO modela ukazuje da proces hemisorpcije može biti ograničavajući stupanj (Jacobson and Fan, 2018; Muñoz and Aller, 2012). Kinetički model PSO korišćen je za određivanje zavisnosti temperature (25, 35, i 45 °C) na uklanjanje As(V) jona na FAM i FAG, rezultati su prikazani u tabeli 39.

Tabela 39. Parametri PSO modela za uklanjanje As(V) na FAM i FAG

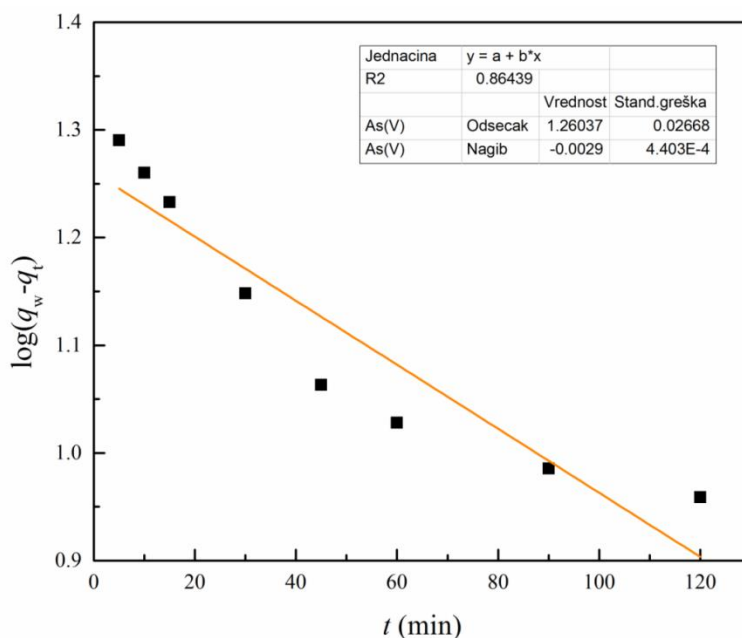
Temperatura	$q_e / \text{mg g}^{-1}$	$k_2 / \text{g (mg min)}^{-1}$	$\Delta q / \%$	R^2
Adsorbent		FAM		
25 °C	17,625	0,002472	5,03	0,925
35 °C	17,847	0,002851	3,56	0,952
45 °C	18,307	0,003371	3,03	0,982
Adsorbent		FAG		
25 °C	7,791	0,020035	4,63	0,886
35 °C	7,810	0,022585	5,01	0,877
45 °C	7,813	0,02685	4,32	0,888

Izračunata vrednost energije aktivacije E_a za adsorpciju As(V) na FAM je $12,22 \text{ kJ mol}^{-1}$. Rezultati niske vrednosti E_a u opsegu $8\text{--}22 \text{ kJ mol}^{-1}$ ukazuju da je difuzija ograničavajući stupanj reakcije za koju je karakterističan difuziono kontrolisani proces kao što su jonska izmena i kompleksiranje. Složenost ukupnog procesa adsorpcije As(V) razmatrana je putem opšteg pristupa (PSO jednačina) prema kojem se proces posmatra jednostepeno, potom i kao niz uzastopnih/kompetitivnih adsorpcionih procesa. Za sveobuhvatniji pristup definisanja adsorpcionog mehanizma primenjeni su difuzioni kintetički modeli: W-B model unutarčestične difuzije, D-W i HSDM. Parametri difuzionih modela modela uklanjanja As(V) na FAM i FAG prikazani su tabeli 40.

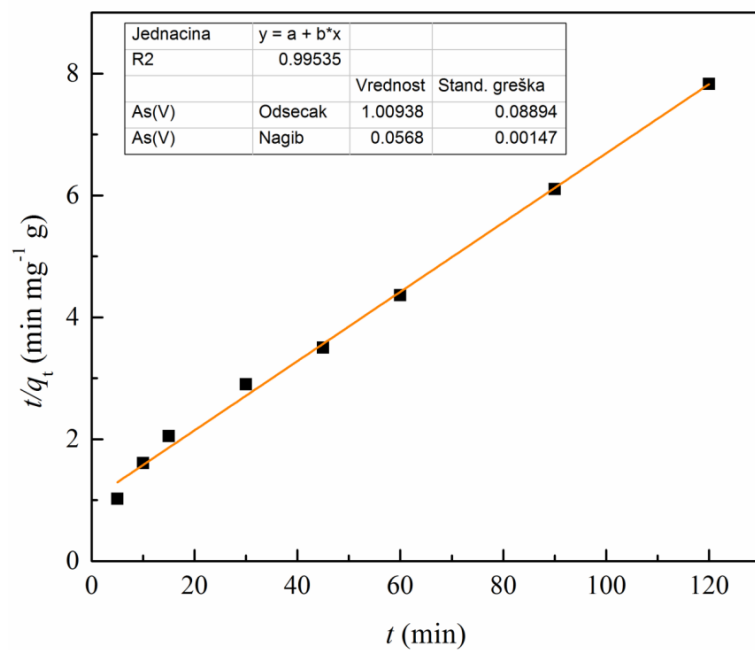
Tabela 40. Parametri modela W-M, D-W i HSDM uklanjanja As(V) na FAM i FAG

Kinetički model	Konstanta	FAM	FAG
Veber-Moris (Stepen 1)	$k_{p1} / \text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$	1,693	0,717
	$C / \text{mg g}^{-1}$	0,625	-1,004
	R^2	0,995	0,997
Veber-Moris (Stepen 2)	$k_{p2} / \text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$	0,493	0,492
	$C / \text{mg g}^{-1}$	9,672	0,282
	R^2	0,988	0,999
Damvald-Vagner	K	0,0141	0,0058
	R^2	0,977	0,997
HSDM	Ds	1,87E-11	1,15E-11
	R^2	0,963	0,980

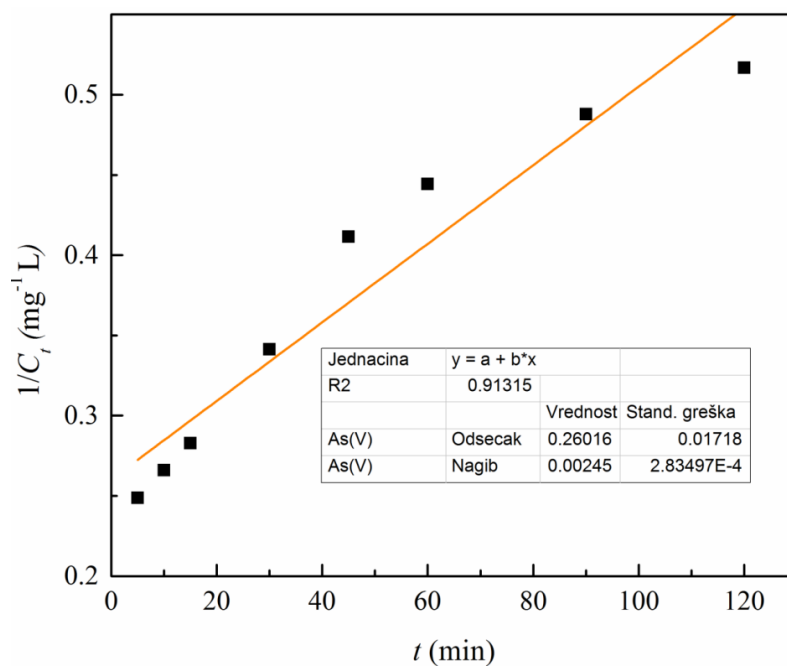
Najčešće primenjena metodologija za višestepenu adsorpciju zasnovana je na modelu unutarčestične difuzije W-B koji obuhvata četiri uzastopna stupnja: i) prenos adsorbata u masi rastvora, ii) difuzija preko tečnog filma na spoljašnju površinu adsorbenta (spoljašnja ili film difuzija), iii) difuzija adsorbata kroz pore i/ili duž zidova pora unutar čestica (unutarčestična difuzija) i iv) hemijska reakcija (adsorpcija ili desorpcija) između adsorbata i aktivnih mesta adsorbenta. Razmena liganda/kompleksiranje je poslednji stepen u procesu adsorpcije koji se javlja na površini adsorbenta kroz formiranje monodentatnih kompleksa. U sledećem, sporom stepen razmena liganda kroz formiranje unutrašnje sfere bidentatnih binuklearnih kompleksa (Grossl et al., 1997a). Stvaranje kompleksa je brz stupanj u odnosu na difuzioni prenos mase. Za analizu fenomena prenosa mase ukupnog procesa FAM/As(V) primenjen je W-B model čiji su rezultati predstavljeni u tabeli 41. Na slikama 42-45 predstavljeni su dijagrami kinetičkih modela pseudo-prvog, pseudo drugog, drugog reda i W-B modela za FAM/As(V).



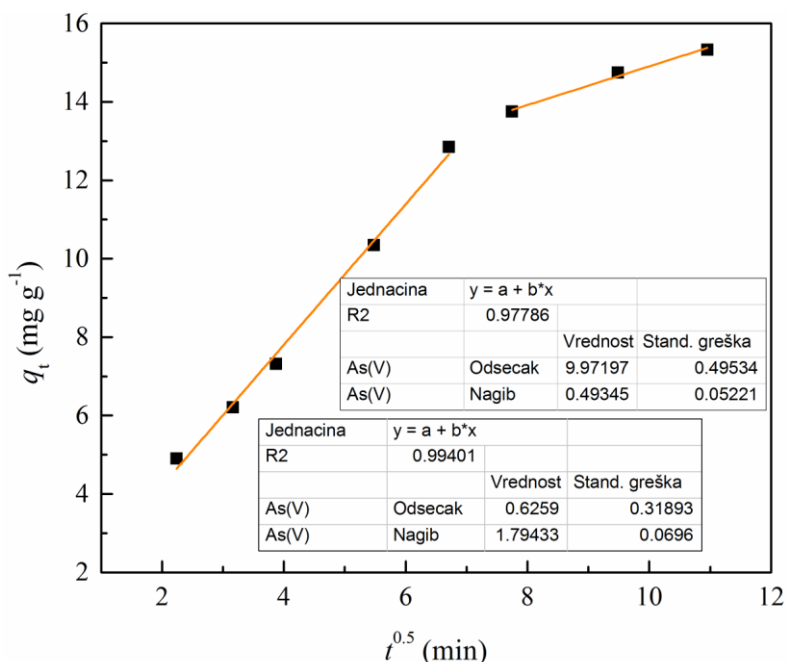
Slika 42. Model pseudo-prvog reda za adsorpciju As(V) na FAM



Slika 43. Model pseudo-drugog reda za adsorpciju As(V) na FAM



Slika 44. Model drugog reda za adsorpciju As(V) na FAM



Slika 45. Model unutarčestične difuzije W-M za adsorpciju As(V) na FAM

Dobijena zavisnost q_t od $t^{0.5}$ ni za jedan model ne prolazi kroz koordinatni početak što ukazuje da proces može biti kontrolisan sa jednim ili više stupnjeva. Rezultati modela unutarčestične difuzije W-M pokazuju da postoji dvostepena linearna zavisnost q_t od $t^{0.5}$ odnosno da se proces adsorpcije može opisati sa dva uzastopna linearna stupnja od kojih je prvi proces brži, a drugi se odnosi na sporo, postepeno postizanje ravnoteže. Prvi, veći nagib opisuje brže procese koji se odnose na spoljašnji prenos mase (iz rastvora do spoljne površine adsorbenta) i površinsku difuziju (difuzija na lako dostupnim aktivnim mestima) koja zavisi od poroznosti materijala (veličina i raspodela čestica). Početni period adsorpcije karakteriše brzi transport - veliki gradijent koncentracije, dok se ne postigne zasićenje na raspoloživim površinskim mestima (k_{p1} kvantitativno opisuje stepen procesa adsorpcije). Drugi, spori stupanj uključuje otpornost zbog unutarčestične difuzije kao prelaznog mehanizma zbog zasićenja adsorpcionih mesta na površini pora (manji broj dostupnih aktivnih mesta) i koji je dominantan u odnosu na film difuziju i površinsku adsorpciju (opisan vrednošću k_{p2}). Zbog vremenski zavisnog gradijenta koncentracije, prenos mase adsorbenta je spor zbog zasićenja na svim raspoloživim površinskim mestima. Niska vrednost konstante brzine dobijene primenom PSO modela može se tumačiti kao smanjenje pokretljivosti i

stabilnosti hidratiranih arsenatnih kompleksa. Visoka difuzivnost hidratiranih As(V) jona ogleda se u većoj konstanti brzine, dok nizak uticaj temperature na k_2 (PSO) ukazuje na čvrsto vezivanje molekula vode za solvatacionu ljusku.

4.22. Termodinamika adsorpcije za jone As(V) na FAM i FAG

Uticaj temperature na proces adsorpcije As(V) na FAM i FAG ispitivan je na temperaturama 298, 308 i 318 K. Dobijeni termodinamički parametri prikazani su u tabeli 41. Negativne vrednosti Gibsove energije ΔG^0 ukazuju da je proces adsorpcije As(V) na FAM i FAG spontan. Smanjenje vrednosti Gibsove energije na višoj temperaturi ukazuje da se spontanost procesa povećava sa povećanjem temperature. Solvatisani joni As(V) se brzo desolvatišu na višim temperaturama pa je difuzija kroz granični sloj i unutar pora efikasniji i brz proces.

Tabela 41. Termodinamički parametri za uklanjanje As(V) na FAM i FAG

Adsorbent	$\Delta G^0 / \text{kJ mol}^{-1}$			$\Delta H^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^0 / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	R^2
	298 K	308 K	318 K			
FAM	-34,38	-35,68	-36,95	4,00	128,75	0,996
FAG	-34,18	-35,50	-36,80	4,86	130,96	0,996

Vrednosti slobodne Gibsove energije u opsegu od -20 do 0 kJ mol^{-1} , mogu odgovarati procesima fizisorpcije, od -20 do -80 kJ mol^{-1} , procesima fizisorpcije i hemisorpcije, od -80 kJ mol^{-1} i -200 kJ mol^{-1} odgovara procesima hemisorpcije. Prema dobijenim vrednostima proces uklanjanja As(V) na FAM i FAG obuhvata fizisorpciju i hemisorpciju. Pozitivna vrednost entalpije ΔH^0 ukazuje da je adsorpcija endoterman proces (Darezereshki et al., 2018). Rezultati ispitivanja kinetike adsorpcionog procesa ukazali su da je difuzioni prenos mase ograničavajući stupanj u procesu adsorpcije što je u skladu sa niskim endotermnim efektom. Pozitivne vrednosti entropije ΔS^0 ukazuju na afinitet adsorbenta FAM i FAG prema As(V) jonima i na povećanje stepena neuređenosti sistema usled adsorpcije. Povećanjem temperature proces adsorpcije

postaje efikasniji što je u skladu sa dobijenim rezultatima za maksimalni adsorpcioni kapacitet na 45 °C. Vrednosti separacionog faktora (R_L) izračunate su iz parametara Lengmirove izoterme ukazuje na izvodljivost procesa adsorpcije na ispitivanom adsorbentu. Vrednosti separacionih faktora R_L za adsorpciju As(V) na FAM iznose od 0,151 od 0,663 što ukazuje da je proces izvodljiv. Za adsorpciju As(V) na FAG R_L iznose od 0,5899 do 0,9388 i od 0,4897 do 0,9086, što takođe ukazuje da je proces izvodljiv–favorizovan. Prema vrednostima termodinamičkih parametara u opsegu temperatura 25–45 °C može se zaključiti da je proces adsorpcije As(V) na FAM i FAG izvodljiv ($R_L > 1$), spontan ($\Delta G^0 < 0$) i endoterman ($\Delta H^0 > 0$).

4.23. Izluživanje za FA i FAM

Vrednosti koncentracija izluženog arsena iz FA i FAM malo su povišene u poređenju sa koncentracijama ostalih elemenata (tabela 42), ali su značajno ispod maksimalno dozvoljenih vrednosti.

Tabela 42. Parametri izluživanja za FA i FA[M₁/As(V)₁], mg L⁻¹

Element	FA	FA[M ₁ /As(V) ₁]	GVE*
Sb	0,09	0,05	0,06
As	1,15	0,12	0,5
Cu	0,85	0,096	2,0
Ba	0,73	0,55	20
Zn	0,34	0,23	4,0
Cd	0,02	0,015	0,04
Cr	0,07	0,019	0,5
Ni	0,08	0,06	0,4
Pb	0,18	0,15	0,5
Se	0,22	0,025	0,1

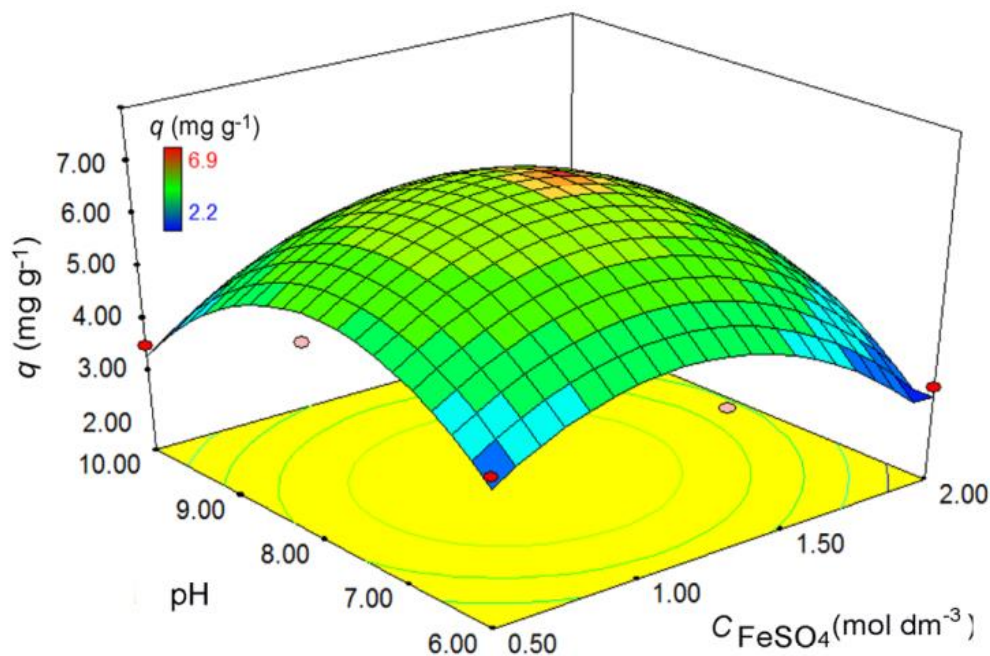
*Granične vrednosti koncentracija prema Pravilniku o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada („Sl. glasnik RS”, br. 56/2010)

Ovakvi rezultati ukazuju na mogućnost odlaganja iskorišćenog adsorbenta FA[M₁/As(V)₁], ali uz potencijalnu opasnost da pri izlaganju kiselim kišama dođe do izluživanja. Prema tome, kao dalji tretman iskorišćenog adsorbenta FA[M₁/As(V)₁] ispitana je površinska modifikacija sa magnetitom i dobijen je materijal sa dodatnom vrednošću FA[M₂/As(V)₁] kao potencijalni adsorbent u sledećem ciklusu uklanjanja As(V).

4.24. Ponovna upotreba – regeneracija adsorbenta FAM

Usled mogućih negativnih uticaja iskorišćenog adsorbenta FA[M₁/As(V)₁] na životnu sredinu, razmatrana su dva pristupa u stabilizaciji materijala. Modifikacija FA magnetitom izvršena je u cilju poboljšanja adsorpcionih svojstava FA kao stabilizacije FA usled povišenog izluživanja zagađujućih materija iz FA (tabela 42) i dobijen je materijal FAM (prikazano u poglavlju 3.1). Nakon upotrebe u procesu adsorpcije istrošeni materijal FA[M₁/As(V)₁] korišćen je u 1) desorpcionim eksperimentima ili u 2) višestepenom procesu (re)impregnacija/adsorpcija. Prvi način tretmana sa aspekta efikasnosti desorpcije pokazao je zadovoljavajuće rezultate, ali je potencijal izluživanja predstavljao ograničavajući faktor za razvoj i optimizaciju procesa adsorpcije (najefikasniji desorpcioni agens 2 % NaOH/2 % NaCl – 78 % desorpcije).

Zbog toga je iskorišćeni adsorbent FA[M₁/As(V)₁] podvrgnut ponovnoj impregnaciji magnetitom za dobijanje FA[M₂/As(V)₁] adsorbenta prema već opisanom postupku sinteze (poglavlje 3.10). Optimizacija je vršena za svaki ciklus sinteze FA[M_n/As(V)_m] prema definisanom planu optimizacije (tabela 7). Dobijeni rezultati optimizacije procesa sinteze adsorbenta ponovo su potvrdili da su uticaj koncentracije FeSO₄·7H₂O i pH vrednost ključni parametri za dobijanje optimalnih svojstava FA[M_n/As(V)_m] adsorbenta. Adsorpcioni kapaciteti FA[M₅/As(V)₅] nakon petog ciklusa impregnacije, u odnosu na koncentraciju FeSO₄·7H₂O i pH vrednost, prikazani su na slici 46.



Slika 46. Dijagram zavisnosti q_e od C_{FeSO_4} i pH vrednosti za optimizaciju FA[M₅/As(V)₅]

Adsorpcioni kapacitet adsorbenta na bazi FAM opada sa 19,14 za (FA[M₁/As(V)₁]) na 6,89 mg g⁻¹ za (FA[M₅/As(V)₅]) nakon prvog i petog ciklusa impregnacija/adsorpcija, redom. Adsorpcioni kapaciteti za FA[M_n/As(V)_m] linearno se smanjuju tokom postepenog postupka impregnacija/adsorpcija da bi nakon poslednjeg, petog ciklusa iznosila 6,89 mg g⁻¹. Adsorpcioni kapacitet za uklanjanje As(V) počinje da opada već nakon drugog ciklusa upotrebe FA[M₂/As(V)₂] adsorbenta koji je dobijen u prvom ciklusu modifikacije iskorišćenog adsorbenta FA[M₁/As(V)₁] sa M. Relativni kapacitet, izračunat u odnosu na početnu vrednost adsorpcionog kapaciteta (100 % q_e prvog ciklusa adsorpcije) opada na 88 %, 70 %, 56 % i 36 % u drugom, trećem, četvrtom i petom ciklusu ponovne upotrebe, redom. Ukupni kapacitet FA[M₅/As(V)₅] bio je 65,78 mg g⁻¹ koji je viši u poređenju sa literaturnim podacima (tabela 35). Na sličan način opada i vrednost zasićenja magnetitom sa 10,2 % u prvom na 4,6 % u petom ciklusu sinteze.

Rezultat izvršene optimizacije u pogledu adsorpcionog kapaciteta i optimalnog iskorišćenja materijala ukazuje na trend opadanja istaloženog M u procesu (re)impregnacije. Veće taloženje M dovodi do malog povećanja adsorpcionog kapaciteta što nije povoljno sa aspekta najvećeg iskorišćenja FA u FA[M_n/As(V)_m]

adsorbenta. Pri većem taloženju M manja je dostupnost površinski aktivnih mesta Fe–OH kao posledica smanjenja poroznosti. Optimalna metoda višestepene (re)impregnacije razvijena je u odnosu na optimalni adsorpcioni kapacitet za uklanjanje As(V) prema istaloženom M i mogućnosti za izluživanje adsorbovanog As(V). Istaloženi M ima visok uticaj na začepljenje pora, tj. smanjenje poroznosti čime se smanjuje i kapacitet uklanjanja As(V) kao posledica povećanja mase adsorbenta (nizak adsorpcioni kapacitet, a time i efikasnost troškova procesa). Nisko izluživanje dobijeno iz nekoliko istrošenih adsorbentata FA[M_n/As(V)_m] ukazuje na viši stepen stabilizacije u poređenju sa FA[M₁/As(V)₁]. Dobijeni rezultati pružaju značajne informacije sa naučnog i sa aspekta praktične primene zajedno sa ispitivanjem stabilnosti materijala, mogućnosti dalje primene i tretmana iskorišćenog adsorbenta FA[M₅/As(V)₅]. Poslednji stupanj rešavanja problematike upravljanja otpadnim pepelom FA zasnovan je na primeni iskorišćenog adsorbenta na bazi FA za proizvodnju građevinskog materijala čime FA postaje sekundarna sirovina.

4.25. Poluindustrijska primena iskorišćenog adsorbenta

Jedan od načina za tretman i ponovnu upotrebu iskorišćenog adsorbenta FA[M₅/As(V)₅] nakon poslednjeg ciklusa impregnacije M jeste ispitivanje stabilnosti materijala u statičkim uslovima. Deponovanje ovakvog materijala u dinamičkim uslovima okruženja može dovesti do razgradnje i povećanog rastvaranja naročito u kiselim uslovima (razgradnja otpada ili kisele kiše). Razmatranjem celokupnog procesa bezbednog odlaganja FA razvijena je ideja o ponovnoj upotrebi iskorišćenog adsorbenta FA[M₅/As(V)₅] za proizvodnju građevinskog materijala. Priprema adsorbenta vršena je adsorpcionim eksperimentima na uzorku od 1 kg adsorbenta (FAM) pri početnoj koncentraciji arsena $C_i(\text{As(V)}) = 12,8 \text{ mg L}^{-1}$. Izvršeno je pet ciklusa adsorpcije/(re)impregnacije materijala. Dobijen je adsorpcioni kapacitet od $52,6 \text{ mg g}^{-1}$ nakon 720 min. Nakon procesa sušenja na 80 °C tokom 8 h, FA[M₅/As(V)₅] materijal je usitnjen i homogenizovan u mlinu i time pripremljen za pravljenje uzoraka građevinskog materijala koji je podvrgnut testu izluživanja.

Poslednji korak u bezbednom upravljanju istrošenim adsorbentom odnosi se na ispitivanje stabilnosti dobijenog građevinskog materijala. Rezultati dobijeni testom izluživanja TCLP predstavljani su u tabeli 43.

Tabela 43. Parametri izluživanja za FA[M₅/As(V)₅], mg L⁻¹

Element	FA[M ₅ /As(V) ₅]	GVE*
Sb	0,008	0,06
As	0,059	0,5
Cu	0,06	2,0
Ba	0,01	20
Zn	0,015	4,0
Cd	<0,005	0,04
Cr	<0,01	0,5
Ni	<0,01	0,4
Pb	0,026	0,5
Se	<0,02	0,1

*GVE-Granične vrednosti koncentracija prema Pravilniku o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada („Sl. glasnik RS”, br. 56/2010)

Rezultati TCLP testa (tabela 43) pokazuju da se iskorišćeni adsorbent na bazi FA može koristiti za različite namene u građevinskoj industriji kao što su: proizvodnja građevinskih materijala, stabilizovani noseći sloj puteva, saobraćajne konstrukcije, zrada nasipa, javnih površina itd. bez negativnog uticaja na životnu sredinu. Većina ispitivanih elemenata bila je daleko ispod propisanih graničnih vrednosti.

5. ZAKLJUČAK

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je ispitivanje mogućnosti primene elektrofilterskog pepela i modifikovanih oblika sa kalcijum-hidroksidom (Ca(OH)_2) i oksidima železa (Fe_3O_4), u obliku magnetita (M) i α - FeOOH , u obliku getita (G)) za uklanjanje jona metala iz vode.

U prvom delu rada prikazana su preliminarna ispitivanja na osnovu kojih je potvrđena mogućnost primene pepela u procesima adsorpcije i odabrani su materijali za dalju modifikaciju i analizu.

U drugom delu rada modifikovan je pepeo sa Ca(OH)_2 i dobijen je MFA, koji se koristio za uklanjanje jona Zn^{2+} , Pb^{2+} i As(V) . Izvedeni su sledeći zaključci:

- adsorbent MFA ima visok adsorpcioni kapacitet, izračunat prema Lengmirovom modelu, za uklanjanje jona Zn^{2+} , Pb^{2+} i As(V) od 33,13; 26,06 i 29,71 mg g^{-1} , redom
- optimizacija adsorpcionih eksperimenata vršena je primenom matematičkih modela kod kojih su masa adsorbenta i temperatura definisani kao ključni parametri za odigravanje procesa
- termodinamički parametri ukazuju da je proces adsorpcije spontan i endoterman
- kinetika adsorpcije za sve ispitivane jone odgovara jednačini pseudo-drugog reda (PSO) i Veber-Morisovom modelu
- analiza mehanizma adsorpcije ukazuje da postoji doprinos različitih procesa: fizisorpcije, jonske izmene i elektrostatičkih interakcija, kao i hemisorpcionih procesa, kompleksiranja i taloženja teško rastvornih soli/kompleksa
- desorpcionim eksperimentima utvrđeno je malo ispiranje materijala što pruža mogućnost za dalju, ponovnu upotrebu kao sekundarne sirovine za proizvodnju građevinskog materijala
- dobijeni rezultati analize mehaničkih svojstava građevinskog materijala, kao i testa izluživanja pokazali su da je materijal ekološki prihvatljiv

- uveden je koncept „dva u jedan“ koji se odnosi na primenu pepela, prvo kao adsorbenta, potom kao dodatka građevinskom materijalu.

Deo rada odnosi se i na sintezu novih materijala modifikacijom pepela sa magnetitom (M) i getitom (G) i dobijeni su adsorbenti FAM i FAG koji su primenjeni za uklanjanje jona As(V). Izvedeni su sledeći zaključci:

- maksimalni adsorpcioni kapacitet adsorbenta FAM za uklanjanje As(V), izračunat prema Lengmirovom modelu, iznosi $19,14 \text{ mg g}^{-1}$, a za FAG $32,35 \text{ mg g}^{-1}$
- termodinamički parametri za FAM/As(V) i FAG/As(V) ukazali su da se procesi adsorpcije odvijaju spontano i da su reakcije endotermne
- kinetički podaci prate kinetički model pseudo-drugog reda (PSO), a model Veber-Morisa pokazao je da unutarčestična difuzija određuje ukupnu brzinu adsorpcije
- primenjena je metoda višestepene (re)impregnacije adsorbenta sa magnetitom (FAM_n) i upotreba za uklanjanje As(V) (FA[M_n/As(V)]_m)
- dobijeni rezultati pokazali su da se efikasnost adsorpcije smanjuje od $19,14 \text{ mg g}^{-1}$ (prvi ciklus) do $6,89 \text{ mg g}^{-1}$ (peti ciklus)
- eksperimenti desorpcije iskorišćenog adsorbenta FA[M_n/As(V)]_m ukazali su na zanemarljivo otpuštanje metala, što je omogućilo njegovu ponovnu upotrebu u višestepenom procesu adsorpcije
- posle petog ciklusa ponovnog korišćenja, nakon višestepene (re)impregnacije/adsorpcije ukupni kapacitet adsorpcije povećao se na $65,78 \text{ mg g}^{-1}$, što potvrđuje primenljivost ove metodologije u odnosu na kapacitet i stabilnost materijala
- izluživanje ispitivanog adsorbenta FA[M_n/As(V)]_m kao i građevinskog materijala sa FA[M₅/As(V)]₅ nema štetan uticaj na životnu sredinu
- razvijena je metoda višestepene upotrebe i poboljšanja adsorpcionih svojstava FA[M_n/As(V)]_m.

U ovoj disertaciji kao rezultat svih eksperimenata i analiziranih rezultata, koji su ujedno i potvrda postavljenih hipoteza ovog naučnoistraživačkog rada, postignuto je sledeće:

- hemijskom modifikacijom pepela sa Ca(OH)_2 poboljšavaju se svojstva elektrofilterskog pepela kao adsorbenta
- razvijena je metoda sinteze dobijanja novih adsorbenata primenom pepela i oksida železa
- karakterisani su sirovi i novi adsorbenti pre i nakon procesa adsorpcije
- definisani su i objašnjeni uticaji parametara procesa (masa adsorbenta, temperatura, vreme kontakta, pH vrednost) na kapacitet adsorpcije, uz predviđanje (modelovanje) rezultata
- tumačeni su mehanizmi adsorpcionih procesa, kao i uticaji prirode materijala na efikasnost uklanjanja jona Pb^{2+} , Zn^{2+} i As(V) iz vode
- proces adsorpcije arsena modifikovanim pepelom ispitan je za poluindustrijske uslove
- stabilizacija adsorbovanih jona metala i ponovna upotreba iskorišćenih adsorbenata za proizvodnju građevinskog materijala bez izluživanja zagađujućih materija i opasnosti po životnu sredinu
- višestepena modifikacija adsorbenta, potom i dodavanje u građevinski materijal
- primena elektrofilterskog pepela za prečišćavanje otpadnih voda i za proizvodnju građevinskog materijala, što praktično omogućava primenu pepela u zaštiti životne sredine i očuvanju prirodnih resursa.

Na osnovu svega navedenog, elektrofilterski pepeo može se koristiti kao adsorbent za uklanjanje jona metala iz otpadnih voda. Nakon procesa adsorpcije iskorišćeni adsorbent može se upotrebiti za proizvodnju građevinskog materijala bez opasnosti od izluživanja zagađujućih materija, čime se dobija materijal sa novim poboljšanim svojstvima i omogućava korišćenje pepela kao sekundarne sirovine. S obzirom na to da pepeo predstavlja jeftinu sirovinu, njegova upotreba je ekonomski opravdana. Rezultati ove disertacije ukazuju na mogućnosti dvostruke valorizacije elektrofilterskog pepela primenom u oblasti inženjerstva zaštite životne sredine i u

građevinskoj industriji. Ova metodologija otvara nove smernice u oblasti cirkularne ekonomije, posebno u upravljanju otpadom i prečišćavanju otpadnih voda.

6. LITERATURA

- Aakash Dwivedi, M.K.J., 2014. Fly ash – waste management and overview : A Review. *Recent Research in Science and Technology* 6, 30-35.
- Abdel Salam, O.E., Reiad, N.A., ElShafei, M.M., 2011. A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents. *Journal of Advanced Research* 2, 297-303.
- Adamczuk, A., Kołodyńska, D., 2015. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on removal of chromium, copper, zinc and arsenic from aqueous solutions onto fly ash coated by chitosan. *Chem. Eng. J.* 274, 200-212.
- Ahluwalia, S.S., Goyal, D., 2007. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresour Technol* 98, 2243-2257.
- Ahmaruzzaman, M., 2010. A review on the utilization of fly ash. *Prog. Energy Combust. Sci.* 36, 327-363.
- Ahmaruzzaman, M., 2011. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Adv. Colloid Interface Sci.* 166, 36-59.
- Ahmed, M.J.K., Ahmaruzzaman, M., 2016. A review on potential usage of industrial waste materials for binding heavy metal ions from aqueous solutions. *Journal of Water Process Engineering* 10, 39-47.
- Ajoy, S., Debarati, B., Ashvin, P., Rakesh, K.G., 2017. Linear and nonlinear sorption modelling for adsorption of atrazine onto activated peanut husk. *Environmental Progress & Sustainable Energy* 36, 348-358.
- Al-Harashseh, M.S., Al Zboon, K., Al-Makhadmeh, L., Hararah, M., Mahasneh, M., 2015. Fly ash based geopolymer for heavy metal removal: A case study on copper removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3, 1669-1677.
- Al-Jabari, M., 2016. Kinetic models for adsorption on mineral particles comparison between Langmuir kinetics and mass transfer. *Environmental Technology & Innovation* 6, 27-37.
- Al-Shannag, M., Al-Qodah, Z., Bani-Melhem, K., Qtaishat, M.R., Alkasrawi, M., 2015. Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance. *Chemical Engineering Journal* 260, 749-756.
- Ali, I., Al-Othman, Z.A., Alwarthan, A., Asim, M., Khan, T.A., 2014. Removal of arsenic species from water by batch and column operations on bagasse fly ash. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 21, 3218-3229.
- Alinnor, I.J., 2007. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by fly ash. *Fuel* 86, 853-857.
- Aniceto, J.P.S., Cardoso, S.P., Silva, C.M., 2016. General optimization strategy of simulated moving bed units through design of experiments and response surface methodologies. *Comput. Chem. Eng.* 90, 161-170.
- Antić, K.M., Babić, M.M., Vuković, J.J.J., Vasiljević-Radović, D.G., Onjia, A.E., Filipović, J.M., Tomić, S.L., 2015. Preparation and characterization of novel

P(HEA/IA) hydrogels for Cd²⁺ ion removal from aqueous solution. *Applied Surface Science* 338, 178-189.

Areco, M.M., Saleh-Medina, L., Trinelli, M.A., Marco-Brown, J.L., Dos Santos Afonso, M., 2013. Adsorption of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) by dead *Avena fatua* biomass and the effect of these metals on their growth. *Colloids Surf B Biointerfaces* 110, 305-312.

ASTM, 2014. ASTM D4874-95, Standard test method for leaching solid material in a column apparatus

Bajić, Z., Đokić, V., Veličković, Z., Vuruna, M., Ristić, M., Ben Issa, N., Marinković, A., 2013. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on removal of Cd(II), Pb(II) and As(V) from wastewater using carp (*Cyprinus carpio*) scales. *Dig. J. Nanomater. Bios.* 8, 1581-1590.

Bajić, Z.J., Veličković, Z.S., Djokić, V.R., Perić-Grujić, A.A., Ersen, O., Uskoković, P.S., Marinković, A.D., 2016. Adsorption Study of Arsenic Removal by Novel Hybrid Copper Impregnated Tufa Adsorbents in a Batch System. *CLEAN - Soil, Air, Water* 44, 1477-1488.

Balsamo, M., Di Natale, F., Erto, A., Lancia, A., Montagnaro, F., Santoro, L., 2010. Arsenate removal from synthetic wastewater by adsorption onto fly ash. *Desalination* 263, 58-63.

Barakat, M.A., 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry* 4, 361-377.

Bartoňová, L., 2015. Unburned carbon from coal combustion ash: An overview. *Fuel Processing Technology* 134, 136-158.

Basu, M., Pande, M., Bhadoria, P.B.S., Mahapatra, S.C., 2009. Potential fly-ash utilization in agriculture: A global review. *Progress in Natural Science* 19, 1173-1186.

Bayat, B., 2002. Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes: I. The case of nickel(II), copper(II) and zinc(II). *J. Hazard. Mater.* 95, 251-273.

Belviso, C., 2018. State-of-the-art applications of fly ash from coal and biomass: A focus on zeolite synthesis processes and issues. *Progress in Energy and Combustion Science* 65, 109-135.

Ben, I., Marinkovic, A., Rajakovic, L., 2012. Separation and determination of dimethylarsenate in natural waters. *J. Serb. Chem. Soc.* 77, 775-788.

Bentz, D.P., Jones, S.Z., Snyder, K.A., 2015. Design and performance of ternary blend high-volume fly ash concretes of moderate slump. *Construction and Building Materials* 84, 409-415.

Bergmann, C.P., Machado, F.M., 2015. *Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications*. © Springer International Publishing Switzerland 2015.

Bhattacharya, S.S., Kim, K.-H., 2016. Utilization of coal ash: Is vermitechnology a sustainable avenue? *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 58, 1376-1386.

- Bilal, M., Shah, J.A., Ashfaq, T., Gardazi, S.M., Tahir, A.A., Pervez, A., Haroon, H., Mahmood, Q., 2013. Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater--a review. *J. Hazard. Mater.* 263 Pt 2, 322-333.
- Blissett, R.S., Rowson, N.A., 2012. A review of the multi-component utilisation of coal fly ash. *Fuel* 97, 1-23.
- Brand, R., 2008. Winnormos Mossbauer Fitting Program. Universit at Duisburg, Duisburg, Germany.
- Budimirović, D., Velićković, Z.S., Djokić, V.R., Milosavljević, M., Markovski, J., Lević, S., Marinković, A.D., 2017. Efficient As(V) removal by α -FeOOH and α -FeOOH/ α -MnO₂ embedded PEG-6-arm functionalized multiwall carbon nanotubes. *Chem. Eng. Res. Des.* 119, 75-86.
- Bukhari, S.S., Behin, J., Kazemian, H., Rohani, S., 2015. Conversion of coal fly ash to zeolite utilizing microwave and ultrasound energies: A review. *Fuel* 140, 250-266.
- Buljan, I., L az ar, K., Kosanovi c, C., 2015a. Preparation and Spectroscopic Characterization of Iron Doped Mullite. *Croat. Chem. Acta* 88, 171-178.
- Buljan, I., L az ar, K., Kosanovi c, C., 2015b. Preparation and Spectroscopic Characterization of Iron Doped Mullite. *Croatica Chemica Acta* 88, 171-178.
- Bunmahotama, W., Hung, W.-N., Lin, T.-F., 2017. Prediction of the adsorption capacities for four typical organic pollutants on activated carbons in natural waters. *Water Res* 111, 28-40.
- C. Liu, Y. Chuang, T. Chen, Y. Tian, H. Li, Mi. Wang, Zhang, W., 2015. Mechanism of Arsenic Adsorption on Magnetite Nanoparticles from Water: Thermodynamic and Spectroscopic Studies. *Environ. Sci. Technol.* 32.
- Cahan, R., Stein, M., Anker, Y., Langzam, Y., Nitzan, Y., 2013. Innovative utilization of coal bottom ash for bioremediation of toxic organic pollutants. *International Biodeterioration & Biodegradation* 85, 421-428.
- Camacho, J., Wee, H.Y., Kramer, T.A., Autenrieth, R., 2009. Arsenic stabilization on water treatment residuals by calcium addition. *J Hazard Mater* 165, 599-603.
- Chaudhari, O.A., Biernacki, J.J., 2013. Leaching Behavior of Hazardous Heavy Metals from Lime Fly Ash Cements. *Journal of Environmental Engineering* 139, 633-641.
- Chaudhuri, S.P., Patra, S.K., 2000. Electron paramagnetic resonance and M ossbauer spectroscopy of transition metal ion doped mullite. *Journal of Materials Science* 35, 4735-4741.
- Chen, C., Zhang, P., Zeng, G., Deng, J., Zhou, Y., Lu, H., 2010. Sewage sludge conditioning with coal fly ash modified by sulfuric acid. *Chemical Engineering Journal* 158, 616-622.
- Chen, Q., Luo, Z., Hills, C., Xue, G., Tyrer, M., 2009. Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide. *Water Res.* 43, 2605-2614.
- Chousidis, N., Ioannou, I., Rakanta, E., Koutsodontis, C., Batis, G., 2016. Effect of fly ash chemical composition on the reinforcement corrosion, thermal diffusion and strength of blended cement concretes. *Constr. Build. Mater.* 126, 86-97.

- Chowdhury, S.R., Yanful, E.K., Pratt, A.R., 2010. Arsenic removal from aqueous solutions by mixed magnetite–maghemite nanoparticles. *Environmental Earth Sciences* 64, 411-423.
- Chung, W.J., Chun, S.Y., Kim, S.S., Chang, S.W., 2016. Photocatalytic removal of tetracycline using TiO₂/Ge composite optimized by response surface methodology (RSM). *J. Ind. Eng. Chem.* 36, 320-325.
- Cokca, E., Yilmaz, Z., 2004. Use of rubber and bentonite added fly ash as a liner material. *Waste Manag* 24, 153-164.
- Connors, E., 2015. Coal-ash management by U.S. electric utilities: Overview and recent developments. *Utilities Policy* 34, 30-33.
- Dąbrowski, A., 2001. Adsorption — from theory to practice. *Adv Colloid Interface Sci* 93, 135–224.
- Darezeshki, E., Darban, A.k., Abdollahy, M., Jamshidi-Zanjani, A., 2018. Influence of heavy metals on the adsorption of arsenate by magnetite nanoparticles: Kinetics and thermodynamic. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 10, 51-62.
- Delkash, M., Ebrazi Bakhshayesh, B., Kazemian, H., 2015. Using zeolitic adsorbents to cleanup special wastewater streams: A review. *Microporous and Mesoporous Materials* 214, 224-241.
- Diamadopoulos, E., Ioannidis, S., Sakellaropoulos, G.P., 1993. As(V) removal from aqueous solutions by fly ash. *Water Res* 27, 1773-1777.
- Đolić, M.B., Rajaković-Ognjanović, V.N., Marković, J.P., Janković-Mandić, L.J., Mitrić, M.N., Onjia, A.E., Rajaković, L.V., 2015. The effect of different extractants on lead desorption from a natural mineral. *Appl. Surf. Sci.* 324, 221-231.
- Dong, Y.-b., Lin, H., 2015. Adsorption of Cu²⁺ from aqueous solution by modified biomass material. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 25, 991-996.
- Dutta, B.K., Khanra, S., Mallick, D., 2009. Leaching of elements from coal fly ash: Assessment of its potential for use in filling abandoned coal mines. *Fuel* 88, 1314-1323.
- Dyar, M.D., Agresti, D.G., Schaefer, M., Grant, C.A., Sklute, E.C., 2006. Mössbauer Spectroscopy of Earth and Planetary Materials. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 34, 83-125.
- E. Mack, D., 2005. High-temperature Mossbauer study of Fe-substituted mullite.
- Environmental Protection Agency, EPA, 1999. Integrated Risk Information System (IRIS) on Cadmium, in: Assessment, N.C.f.E. (Ed.). Office of Research and Development, Washington, DC.
- Environmental Protection Agency, EPA, 2009. 816-F-09-004, May
- EPA, 2015. Hazardous and Solid Waste Management System; Disposal of Coal Combustion Residuals From Electric Utilities; Final Rule, Federal Register. Environmental Protection Agency.
- Erol, M., Küçükbayrak, S., Ersoy-Meriçboyu, A., Ulubaş, T., 2005. Removal of Cu²⁺ and Pb²⁺ in aqueous solutions by fly ash. *Energy Convers. Manage.* 46, 1319-1331.

- Febrianto, J., Kosasih, A.N., Sunarso, J., Ju, Y.H., Indraswati, N., Ismadji, S., 2009. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *J. Hazard. Mater.* 162, 616-645.
- Fendorf, S., Eick, M.J., Grossl, P., Sparks, D.L., 1997a. Arsenate and Chromate Retention Mechanisms on Goethite. 1. Surface Structure. *Environ Sci Technol* 31, 315-320.
- Fendorf, S., Eick, M.J., Grossl, P., Sparks, D.L., 1997b. Arsenate and Chromate Retention Mechanisms on Goethite. 1. Surface Structure. *Environmental Science & Technology* 31, 315-320.
- Fomina, M., Gadd, G.M., 2014. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresour Technol* 160, 3-14.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal* 156, 2-10.
- Fu, F., Wang, Q., 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *J. Environ. Manage.* 92, 407-418.
- Gao, H., Scherson, Y.D., Wells, G.F., 2014. Towards energy neutral wastewater treatment: methodology and state of the art. *Environ Sci Process Impacts* 16, 1223-1246.
- Gao, M., Ma, Q., Lin, Q., Chang, J., Ma, H., 2017. Fabrication and adsorption properties of hybrid fly ash composites. *Appl. Surf. Sci.* 396, 400-411.
- Ghanashyam Neupane, R.J.D., 2013. Leachability of elements in alkaline and acidic coal fly ash samples during batch and column leaching tests. *Fuel* 104, 758-770.
- Ghasemi, M., Naushad, M., Ghasemi, N., Khosravi-fard, Y., 2014. A novel agricultural waste based adsorbent for the removal of Pb(II) from aqueous solution: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20, 454-461.
- Goldberg, S., Johnston, C.T., 2001. Mechanisms of Arsenic Adsorption on Amorphous Oxides Evaluated Using Macroscopic Measurements, Vibrational Spectroscopy, and Surface Complexation Modeling. *J Colloid Interface Sci* 234, 204-216.
- Gorme, J.B., Maniquiz, M.C., Kim, S.-S., Son, Y.-G., Kim, Y.-T., Kim, L.-H., 2010. Characterization of Bottom Ash as an Adsorbent of Lead from Aqueous Solutions. *Environmental Engineering Research* 15, 207-213.
- Gratchev, I.B., Shokouhi, A., Balasubramaniam, A., 2013. Feasibility of using fly ash, lime, and bentonite to neutralize acidity of pore fluids. *Environ. Earth Sci.* 71, 3329-3337.
- Grossl, P.R., Eick, M., Sparks, D.L., Goldberg, S., Ainsworth, C.C., 1997a. Arsenate and Chromate Retention Mechanisms on Goethite. 2. Kinetic Evaluation Using a Pressure-Jump Relaxation Technique. *Environmental Science & Technology* 31, 321-326.
- Grossl, P.R., Eick, M., Sparks, D.L., Goldberg, S., Ainsworth, C.C., 1997b. Arsenate and Chromate Retention Mechanisms on Goethite. 2. Kinetic Evaluation Using a Pressure-Jump Relaxation Technique. *Environ Sci Technol* 31, 321-326.

- Gunay, A., Arslankaya, E., Tosun, I., 2007. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics. *J Hazard Mater* 146, 362-371.
- Gupta, V.K., Agarwal, S., Saleh, T.A., 2011. Synthesis and characterization of alumina-coated carbon nanotubes and their application for lead removal. *J Hazard Mater* 185, 17-23.
- Gustafsson, J.P., 2011. Visual MINTEQ 3.0, beta., Stockholm, Sweden.
- Hassett, D., Pflughoeft, D., Heebink, L., 2005. Leaching of CCBs: observations from over 25 years of research. *Fuel* 84, 1378-1383.
- Hegazi, H.A., 2013. Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. *HBRC Journal* 9, 276-282.
- Hekal, E.E., Kishar, E.A., Mohamed, M.R., Mahmoud, M.K., Mohamed, B.A., 2012. Inertization of lead by using blended cement pastes. *HBRC Journal* 8, 153-158.
- Hinckley, C.C., Smith, G.V., Twardowska, H., Saporoschenko, M., Shiley, R.H., Griffen, R.A., 1980. Mössbauer studies of iron in Lurgi gasification ashes and power plant fly and bottom ash. *Fuel* 59, 161-165.
- Hong, J.K., Jo, H.Y., Yun, S.T., 2009. Coal fly ash and synthetic coal fly ash aggregates as reactive media to remove zinc from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 164, 235-246.
- Hsu, T.-C., Yu, C.-C., Yeh, C.-M., 2008. Adsorption of Cu²⁺ from water using raw and modified coal fly ashes. *Fuel* 87, 1355-1359.
- Hua, M., Zhang, S., Pan, B., Zhang, W., Lv, L., Zhang, Q., 2012. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: a review. *J Hazard Mater* 211-212, 317-331.
- Hui, K.S., Chao, C.Y., Kot, S.C., 2005. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. *J. Hazard. Mater.* 127, 89-101.
- Hui, K.S., Chao, C.Y.H., 2006. Effects of step-change of synthesis temperature on synthesis of zeolite 4A from coal fly ash. *Microporous and Mesoporous Materials* 88, 145-151.
- Huo, L., Zeng, X., Su, S., Bai, L., Wang, Y., 2017. Enhanced removal of As (V) from aqueous solution using modified hydrous ferric oxide nanoparticles. *Sci Rep* 7, 40765.
- Iconaru, S.L., Guégan, R., Popa, C.L., Motelica-Heino, M., Ciobanu, C.S., Predoi, D., 2016. Magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles as adsorbents for As and Cu removal. *Applied Clay Science* 134, 128-135.
- Inglezakis, V.J., Grigoropoulou, H.P., 2001. Applicability of Simplified Models for the Estimation of Ion Exchange Diffusion Coefficients in Zeolites. *J Colloid Interface Sci* 234, 434-441.
- Inglezakis, V.J., Pouloupoulos, S.G., 2006. 4 - Adsorption and Ion Exchange, in: Inglezakis, V.J., Pouloupoulos, S.G. (Eds.), *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, pp. 243-353.

- Inglezakis, V.J., Zorpas, A.A., 2012. Heat of adsorption, adsorption energy and activation energy in adsorption and ion exchange systems. *Desalination and Water Treatment* 39, 149-157.
- Issa, N.B., Rajaković-Ognjanović, V.N., Marinković, A.D., Rajaković, L.V., 2011. Separation and determination of arsenic species in water by selective exchange and hybrid resins. *Analytica Chimica Acta* 706, 191-198.
- Ivšić-Bajčeta, D., Kamberović, Z., Korać, M., Gavrilovski, M., 2013. A solidification/stabilization process for wastewater treatment sludge from a primary copper smelter. *Journal of the Serbian Chemical Society* 78, 725-739.
- Izquierdo, M., Querol, X., 2012. Leaching behaviour of elements from coal combustion fly ash: An overview. *International Journal of Coal Geology* 94, 54-66.
- J. Luo, H.S., H. Markström, Z. Wang, Q. Niu, 2011. Removal of Cu²⁺ from Aqueous Solution using Fly Ash. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering* 6, 561-571.
- Jacobson, A.T., Fan, M., 2018. Evaluation of natural goethite on the removal of arsenate and selenite from water. *Journal of Environmental Sciences*.
- Jafari, S.A., Cheraghi, S., Mirbakhsh, M., Mirza, R., Maryamabadi, A., 2015. Employing Response Surface Methodology for Optimization of Mercury Bioremediation by *Vibrio parahaemolyticus* PG02 in Coastal Sediments of Bushehr, Iran. *CLEAN - Soil, Air, Water* 43, 118-126.
- Javadian, H., Ghorbani, F., Tayebi, H.-a., Asl, S.H., 2015. Study of the adsorption of Cd (II) from aqueous solution using zeolite-based geopolymer, synthesized from coal fly ash; kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Arabian J. Chem.* 8, 837-849.
- Jayaranjan, M.L.D., van Hullebusch, E.D., Annachhatre, A.P., 2014. Reuse options for coal fired power plant bottom ash and fly ash. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 13, 467-486.
- Jegadeesan, G., Al-Abed, S.R., Pinto, P., 2008. Influence of trace metal distribution on its leachability from coal fly ash. *Fuel* 87, 1887-1893.
- Jiang, X., Peng, C., Fu, D., Chen, Z., Shen, L., Li, Q., Ouyang, T., Wang, Y., 2015. Removal of arsenate by ferrihydrite via surface complexation and surface precipitation. *Applied Surface Science* 353, 1087-1094.
- Jovanovic, M., Grbavcic, Z., Rajic, N., Obradovic, B., 2014. Removal of Cu(II) from aqueous solutions by using fluidized zeolite A beads: Hydrodynamic and sorption studies. *Chemical Engineering Science* 117, 85-92.
- Karami, H., 2013. Heavy metal removal from water by magnetite nanorods. *Chemical Engineering Journal* 219, 209-216.
- Karanac, M., Đolić, M., Veličković, Z., Kapidžić, A., Ivanovski, V., Mitrić, M., Marinković, A., 2018a. Efficient multistep arsenate removal onto magnetite modified fly ash. *J Environ Manage* 224, 263-276.
- Karanac, M., Đolić, M., Veljović, Đ., Rajaković-Ognjanović, V., Veličković, Z., Pavićević, V., Marinković, A., 2018b. The removal of Zn²⁺, Pb²⁺, and As(V) ions by

lime activated fly ash and valorization of the exhausted adsorbent. *Waste Management* 78, 366-378.

Karanac, M., Jovanović, M., Mihajlović, M., Dajić, A., Stevanović, D., Jovanović, J., 2015. Prilog tehnološkom projektovanju deponija u Srbiji. *Reciklaža i održivi razvoj* 8, 27-37.

Karanac, M., Povrenović, D., Đolić, M., Despotović, J., Rajaković-Ognjanović, V.N., 2016. Primena pepela i šljake za uklanjanje teških metala, Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad, Vršac, Srbija, pp. 82-87.

Karatas, M., 2012. Removal of Pb(II) from water by natural zeolitic tuff: kinetics and thermodynamics. *J Hazard Mater* 199-200, 383-389.

Karwowska, E., Wojtkowska, M., Andrzejewska, D., 2015. The influence of metal speciation in combustion waste on the efficiency of Cu, Pb, Zn, Cd, Ni and Cr bioleaching in a mixed culture of sulfur-oxidizing and biosurfactant-producing bacteria. *J Hazard Mater* 299, 35-41.

Kim, K.-H., Keller, A.A., Yang, J.-K., 2013. Removal of heavy metals from aqueous solution using a novel composite of recycled materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 425, 6-14.

Kisić, D., Miletić, S., Radonjić, V., Radanović, S., Filipović, J., Gržetić, I., 2013. Natural radioactivity of coal and fly ash at the Nikola Tesla B TPP. *Hem. Ind.* 67, 729-738.

Kolemen, S., Baran Acarali, N., Tugrul, N., Moroydor Derun, E., Piskin, S., 2012. The Zinc Adsorption Study by Using Orhaneli Fly Ash, Bentonite, and Molasses in Wastewater. *Water, Air, & Soil Pollution* 224.

Komljenović, M., Bašcarević, Z., Bradić, V., 2010. Mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash geopolymers. *J Hazard Mater* 181, 35-42.

Koshy, N., Singh, D.N., 2016. Fly ash zeolites for water treatment applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4, 1460-1472.

Koukouzas, N., Vasilatos, C., Itskos, G., Mitsis, I., Moutsatsou, A., 2010. Removal of heavy metals from wastewater using CFB-coal fly ash zeolitic materials. *J Hazard Mater* 173, 581-588.

Kundu, S., Gupta, A.K., 2006. Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): Regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization. *Chemical Engineering Journal* 122, 93-106.

Kurniawan, T.A., Chan, G.Y., Lo, W.H., Babel, S., 2006a. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Sci Total Environ* 366, 409-426.

Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W.-H., Babel, S., 2006b. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal* 118, 83-98.

Lakušić, S., 2015. Stabilizacija sitnozrnatog tla letećim pepelom. *Journal of the Croatian Association of Civil Engineers* 67, 761-770.

- Largitte, L., Pasquier, R., 2016. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design* 109, 495-504.
- Lata, S., Samadder, S.R., 2016. Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: A review. *J Environ Manage* 166, 387-406.
- Lee, J.-C., Son, Y.-O., Pratheeshkumar, P., Shi, X., 2012. Oxidative stress and metal carcinogenesis. *Free Radical Biology and Medicine* 53, 742-757.
- Lee, J.C., Pandey, B.D., 2012. Bio-processing of solid wastes and secondary resources for metal extraction - A review. *Waste Manag* 32, 3-18.
- Legodi, M.A., de Waal, D., 2007. The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste. *Dyes and Pigments* 74, 161-168.
- Li, Y., Zhang, F.S., Xiu, F.R., 2009. Arsenic (V) removal from aqueous system using adsorbent developed from a high iron-containing fly ash. *Sci. Total Environ.* 407, 5780-5786.
- Li, Y.L., Deletic, A., McCarthy, D.T., 2014. Removal of E. coli from urban stormwater using antimicrobial-modified filter media. *J Hazard Mater* 271, 73-81.
- Lin, J., Su, B., Sun, M., Chen, B., Chen, Z., 2018. Biosynthesized iron oxide nanoparticles used for optimized removal of cadmium with response surface methodology. *Science of The Total Environment* 627, 314-321.
- Liu, C.-H., Chuang, Y.-H., Chen, T.-Y., Tian, Y., Li, H., Wang, M.-K., Zhang, W., 2015. Mechanism of Arsenic Adsorption on Magnetite Nanoparticles from Water: Thermodynamic and Spectroscopic Studies. *Environ Sci Technol* 49, 7726-7734.
- Liu, C.C., Kuang-Wang, M., Li, Y.S., 2005. Removal of Nickel from Aqueous Solution Using Wine Processing Waste Sludge. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 1438-1445.
- Luong, V.T., Cañas Kurz, E.E., Hellriegel, U., Luu, T.L., Hoinkis, J., Bundschuh, J., 2018. Iron-based subsurface arsenic removal technologies by aeration: A review of the current state and future prospects. *Water Research* 133, 110-122.
- M. Karanac, M. Đolić, V. N. Rajaković-Ognjanović, J. Despotović, S. Mandić-Rajčević, Povrenović, D., 2017. Uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora primenom modifikovanih oblika pepela i šljake iz termoelektrana, 29. Međunarodni kongres o procesnoj industriji Procesing '16, Beograd, Srbija, pp. 227-233.
- M., M., S., S., W., H., 1997. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *European Journal of Soil Science* 48, 337-346.
- M.Dragojević, M.Popović, S.Stević, V.Šćepanović, 1994. Opšta hemija, prvi deo. Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.
- Ma, J., Qin, G., Zhang, Y., Sun, J., Wang, S., Jiang, L., 2018. Heavy metal removal from aqueous solutions by calcium silicate powder from waste coal fly-ash. *Journal of Cleaner Production* 182, 776-782.
- Ma, Y., Egodawatta, P., McGree, J., Liu, A., Goonetilleke, A., 2016. Human health risk assessment of heavy metals in urban stormwater. *Sci Total Environ* 557-558, 764-772.

- Malamis, S., Katsou, E., 2013. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: examination of process parameters, kinetics and isotherms. *J. Hazard. Mater.* 252-253, 428-461.
- Manning, B.A., Fendorf, S.E., Bostick, B., Suarez, D.L., 2002. Arsenic(III) Oxidation and Arsenic(V) Adsorption Reactions on Synthetic Birnessite. *Environmental Science & Technology* 36, 976-981.
- Markovski, J.S., Dokic, V., Milosavljevic, M., Mitric, M., Peric-Grujic, A.A., Onjia, A.E., Marinkovic, A.D., 2014a. Ultrasonic assisted arsenate adsorption on solvothermally synthesized calcite modified by goethite, α -MnO₂ and goethite/ α -MnO₂. *Ultrason. Sonochem.* 21, 790-801.
- Markovski, J.S., Marković, D.D., Đokić, V.R., Mitrić, M., Ristić, M.Đ., Onjia, A.E., Marinković, A.D., 2014b. Arsenate adsorption on waste eggshell modified by goethite, α -MnO₂ and goethite/ α -MnO₂. *Chemical Engineering Journal* 237, 430-442.
- McBride, M.B., 1997a. A critique of diffuse double layer models applied to colloid and surface chemistry. *Clays and Clay Minerals* 45, 598-608.
- McBride, M.B., 1997b. A critique of diffuse double layers models applied to colloid and surface chemistry. *Clays & Clay Minerals* 45, 598-608.
- Meawad, A.S., Bojinova, D.Y., Pelovski, Y.G., 2010. An overview of metals recovery from thermal power plant solid wastes. *Waste. Manage.* 30, 2548-2559.
- Menil, F., 1985. Systematic trends of the ⁵⁷Fe Mössbauer isomer shifts in (FeOn) and (FeFn) polyhedra. Evidence of a new correlation between the isomer shift and the inductive effect of the competing bond T-X (\rightarrow Fe) (where X is O or F and T any element with a formal positive charge). *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 46, 763-789.
- Miller, A., Wildeman, T., Figueroa, L., 2013. Zinc and nickel removal in limestone based treatment of acid mine drainage: The relative role of adsorption and co-precipitation. *Applied Geochemistry* 37, 57-63.
- Mobasherpour, I., Salahi, E., Ebrahimi, M., 2014. Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu(II) from aqueous solutions onto multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Saudi Chemical Society* 18, 792-801.
- Mohan, D., Pittman, C.U., Jr., 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents--A critical review. *J Hazard Mater* 142, 1-53.
- Mollah, M.Y., Kesmez, M., Cocke, D.L., 2004. An X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopic (FT-IR) investigation of the long-term effect on the solidification/stabilization (S/S) of arsenic(V) in Portland cement type-V. *Sci Total Environ* 325, 255-262.
- Monárrez-Cordero, B.E., Amézaga-Madrid, P., Leyva-Porras, C.C., Pizá-Ruiz, P., Miki-Yoshida, M., 2016. Study of the Adsorption of Arsenic (III and V) by Magnetite Nanoparticles Synthetized via AACVD. *Materials Research* 19, 103-112.
- Montalvo, D., Vanderschueren, R., Fritzsche, A., Meckenstock, R.U., Smolders, E., 2018. Efficient removal of arsenate from oxic contaminated water by colloidal humic acid-coated goethite: Batch and column experiments. *Journal of Cleaner Production* 189, 510-518.

- Morar, D.L., Aydilek, A.H., Seagren, E.A., Demirkan, M.M., 2012. Leaching of Metals from Fly Ash–Amended Permeable Reactive Barriers. *Journal of Environmental Engineering* 138, 815-825.
- Moreira, R.F.P.M., Vandresen, S., Luiz, D.B., José, H.J., Puma, G.L., 2017. Adsorption of arsenate, phosphate and humic acids onto acicular goethite nanoparticles recovered from acid mine drainage. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5, 652-659.
- Muñoz, M.I., Aller, A.J., 2012. Chemical modification of coal fly ash for the retention of low levels of lead from aqueous solutions. *Fuel* 102, 135-144.
- Murad, E., 1982. The characterization of goethite by Mössbauer spectroscopy. *American Mineralogist* 67, 1007-1011.
- Murad, E., Schwertmann, U., 1984. The influence of crystallinity on the Mössbauer spectrum of lepidocrocite. *Mineralogical Magazine* 48, 507-511.
- Murugesan, A., Vidhyadevi, T., Kalaivani, S.S., Thiruvengadaravi, K.V., Ravikumar, L., Anuradha, C.D., Sivanesan, S., 2014. Modelling of lead(II) ion adsorption onto poly(thiourea imine) functionalized chelating resin using response surface methodology (RSM). *J. Water Process Eng.* 3, 132-143.
- Musić, S., Dragčević, Đ., Popović, S., Czakó-NagyI., 1995. Formation of Rust During the Corrosion of Steel in Water and (NH₄)₂SO₄ Solutions. PART II. *Croatica Chemica Acta* 68, 315-323.
- Naiya, T.K., Bhattacharjee, A.K., Sarkar, D., Das, S.K., 2009. Applicability of shrinking core model on the adsorption of heavy metals by clarified sludge from aqueous solution. *Adsorption* 15, 354-364.
- Nam, S., Namkoong, W., 2012. Irradiation effect on leaching behavior and form of heavy metals in fly ash of municipal solid waste incinerator. *J Hazard Mater* 199-200, 440-447.
- Nascimento, M., Soares, P.S.M., Souza, V.P.d., 2009. Adsorption of heavy metal cations using coal fly ash modified by hydrothermal method. *Fuel* 88, 1714-1719.
- Nikolić, V., Komljenović, M., Marjanović, N., Baščarević, Z., Petrović, R., 2014. Lead immobilization by geopolymers based on mechanically activated fly ash. *Ceramics International* 40, 8479-8488.
- Osmari, T.A., Gallon, R., Schwaab, M., Barbosa-Coutinho, E., Severo, J.B., Pinto, J.C., 2013. Statistical Analysis of Linear and Non-Linear Regression for the Estimation of Adsorption Isotherm Parameters. *Adsorption Science & Technology* 31, 433-458.
- Parmentier, J., Vilminot, S., Dormann, J.L., 1999. Fe- and Cr-substituted mullites: Mössbauer spectroscopy and rietveld structure refinement. *Solid State Sciences* 1, 257-265.
- Patil, M.D., Eaton, H.C., Tittlebaum, M.E., 1984. ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopic studies of fly ash from coal-fired power plants and bottom ash from lignite-natural gas combustion. *Fuel* 63, 788-792.
- Pravilnik o granicama radioaktivne kontaminacije lica, radne i životne sredine i načinu sprovođenja dekontaminacije („Sl. glasnik RS”, broj 38/11).

Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada („Sl. glasnik RS”, br. 56/2010).

Purkayastha, D., Mishra, U., Biswas, S., 2014. A comprehensive review on Cd(II) removal from aqueous solution. *Journal of Water Process Engineering* 2, 105-128.

Ram, L.C., Masto, R.E., 2014. Fly ash for soil amelioration: A review on the influence of ash blending with inorganic and organic amendments. *Earth-Science Reviews* 128, 52-74.

Ramirez-Muñiz, K., Perez-Rodriguez, F., Rangel-Mendez, R., 2018. Adsorption of arsenic onto an environmental friendly goethite-polyacrylamide composite. *Journal of Molecular Liquids* 264, 253-260.

Randelovic, M., Purenovic, M., Zarubica, A., Purenovic, J., Matovic, B., Momcilovic, M., 2012. Synthesis of composite by application of mixed Fe, Mg (hydr)oxides coatings onto bentonite--a use for the removal of Pb(II) from water. *J Hazard Mater* 199-200, 367-374.

Rao, G., Lu, C., Su, F., 2007. Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review. *Separation and Purification Technology* 58, 224-231.

Reddy, D.H.K., Yun, Y.-S., 2016. Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification? *Coordination Chemistry Reviews* 315, 90-111.

Reddy, K.R., Xie, T., Dastgheibi, S., 2014. Removal of heavy metals from urban stormwater runoff using different filter materials. *J. Environ. Chem. Eng.* 2, 282-292.

Ricou-Hoeffler, P., Lecuyer, I., Cloirec, P.L., 2001. Experimental design methodology applied to adsorption of metallic ions onto fly ash. *Water Res.* 35, 965-976.

Ristić, M., Krehula, S., Reissner, M., Musić, S., 2017. ⁵⁷Fe Mössbauer, XRD, FT-IR, FE SEM Analysis of Natural Goethite, Hematite and Siderite. *Croatica Chemica Acta* 90, 499-507.

Rodella, N., Bosio, A., Zacco, A., Borgese, L., Pasquali, M., Dalipi, R., Depero, L.E., Patel, V., Bingham, P.A., Bontempi, E., 2014. Arsenic stabilization in coal fly ash through the employment of waste materials. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2, 1352-1357.

Ropp, R.C., 2012. *Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds*. Elsevier Science.

S. Glasston, K.J. Laidler, Eyring, H., 1941. *The Theory of Rate Processes*. McGraw-Hill New York.

S. Kulkarni, J.K., 2014. Regeneration and Recovery in Adsorption- a Review. *IJSET* 1, 61-64.

S. Shrivastava, P.S., A. Singh, L. Shrivastava, 2015. Fly ash disposal and diseases in nearby villages (A Survey). *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences* 4, 939-946.

Saha, A.K., Khan, M.N.N., Sarker, P.K., Shaikh, F.A., Pramanik, A., 2018. The ASR mechanism of reactive aggregates in concrete and its mitigation by fly ash: A critical review. *Construction and Building Materials* 171, 743-758.

- Saikia, B.K., Hower, J.C., Hood, M.M., Baruah, R., Dekaboruah, H.P., Boruah, R., Sharma, A., Baruah, B.P., 2015. Petrological and biological studies on some fly and bottom ashes collected at different times from an Indian coal-based captive power plant. *Fuel* 158, 572-581.
- Salem, A., Akbari Sene, R., 2011. Removal of lead from solution by combination of natural zeolite–kaolin–bentonite as a new low-cost adsorbent. *Chemical Engineering Journal* 174, 619-628.
- Saranya, T., Parasuraman, K., Anbarasu, M., Balamurugan, K., 2015. XRD, FT-IR and SEM Study of Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles Prepared by Hydrothermal Method *NANO VISION* 5.
- Sarode, D.B., Jadhav, R. N., Khatik, V. A., Ingle, S. T., & Attarde, S. B. , 2010. Extraction and leaching of heavy metals from thermal power plant fly ash and its admixtures. *Polish Journal of Environmental Studies* 19, 1325-1330.
- Schecher, D.M.W., 2001. MINEQL+: User's Manual, Environmental Research Software. Edgewater: Hallowell, Maine, USA.
- Schneider, H., Rager, H., 1986. Iron incorporation in mullite. *Ceramics International* 12, 117-125.
- Sen Gupta, S., Bhattacharyya, K.G., 2011. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 162, 39-58.
- Shabrawy, S.E., Bocker, C., Miglierini, M., Schaaf, P., Tzankov, D., Georgieva, M., Harizanova, R., Rüssel, C., 2017. Mössbauer study and magnetic properties of MgFe₂O₄ crystallized from the glass system B₂O₃/K₂O/P₂O₅/MgO/Fe₂O₃. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 421, 306-315.
- Shaheen, S.M., Hooda, P.S., Tsadilas, C.D., 2014. Opportunities and challenges in the use of coal fly ash for soil improvements--a review. *J Environ Manage* 145, 249-267.
- Sheshmani, S., Akhundi Nematzadeh, M., Shokrollahzadeh, S., Ashori, A., 2015. Preparation of graphene oxide/chitosan/FeOOH nanocomposite for the removal of Pb(II) from aqueous solution. *Int J Biol Macromol* 80, 475-480.
- Shi, C., Fernandez-Jimenez, A., 2006. Stabilization/solidification of hazardous and radioactive wastes with alkali-activated cements. *J Hazard Mater* 137, 1656-1663.
- Shojaimehr, T., Rahimpour, F., Khadivi, M.A., Sadeghi, M., 2014. A modeling study by response surface methodology (RSM) and artificial neural network (ANN) on Cu²⁺ adsorption optimization using light expanded clay aggregate (LECA). *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 870-880.
- Siddiqui, S.I., Chaudhry, S.A., 2017a. Iron oxide and its modified forms as an adsorbent for arsenic removal: A comprehensive recent advancement. *Process Safety and Environmental Protection* 111, 592-626.
- Siddiqui, S.I., Chaudhry, S.A., 2017b. Iron oxide and its modified forms as an adsorbent for arsenic removal: A comprehensive recent advancement. *Process Saf. Environ. Prot.* 111, 592-626.

- Simate, G.S., Maledi, N., Ochieng, A., Ndlovu, S., Zhang, J., Walubita, L.F., 2016. Coal-based adsorbents for water and wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng.* 4, 2291-2312.
- Singh, M., Siddique, R., 2015. Properties of concrete containing high volumes of coal bottom ash as fine aggregate. *Journal of Cleaner Production* 91, 269-278.
- Singh, P.K., Singh, A.L., Kumar, A., Singh, M.P., 2012. Mixed bacterial consortium as an emerging tool to remove hazardous trace metals from coal. *Fuel* 102, 227-230.
- Singh, R.P., Gupta, A.K., Ibrahim, M.H., Mittal, A.K., 2010. Coal fly ash utilization in agriculture: its potential benefits and risks. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 9, 345-358.
- Siriruang, C., Toochinda, P., Julnipitawong, P., Tangtermsirikul, S., 2016. CO₂ capture using fly ash from coal fired power plant and applications of CO₂-captured fly ash as a mineral admixture for concrete. *J Environ Manage* 170, 70-78.
- Sljivic-Ivanovic, M., Smiciklas, I., Markovic, J., Milenkovic, A., 2013. Analysis of factors influencing Cu(II) sorption by clinoptilolite. *Hemijska industrija* 67, 739-745.
- Sočo, E., Kalembkiewicz, J., 2013. Adsorption of nickel(II) and copper(II) ions from aqueous solution by coal fly ash. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1, 581-588.
- Spadoni, M., Voltaggio, M., Sacchi, E., Sanam, R., Pujari, P.R., Padmakar, C., Labhasetwar, P.K., Wate, S.R., 2014. Impact of the disposal and re-use of fly ash on water quality: the case of the Koradi and Khaperkheda thermal power plants (Maharashtra, India). *Sci Total Environ* 479-480, 159-170.
- Sremac, S., Popović, A., Todorović, Ž., Čokeša, Đ., Onjia, A., 2008. Interpretative optimization and artificial neural network modeling of the gas chromatographic separation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Talanta* 76, 66-71.
- Stojakovic, D., Hrenovic, J., Mazaj, M., Rajic, N., 2011. On the zinc sorption by the Serbian natural clinoptilolite and the disinfecting ability and phosphate affinity of the exhausted sorbent. *J Hazard Mater* 185, 408-415.
- Su, C., 2017. Environmental implications and applications of engineered nanoscale magnetite and its hybrid nanocomposites: A review of recent literature. *J Hazard Mater* 322, 48-84.
- Sua-Iam, G., Makul, N., 2015. Utilization of coal- and biomass-fired ash in the production of self-consolidating concrete: a literature review. *J. Cleaner Prod.* 100, 59-76.
- Sun, W., Renew, J.E., Zhang, W., Tang, Y., Huang, C.-H., 2017. Sorption of Se(IV) and Se(VI) to coal fly ash/cement composite: Effect of Ca²⁺ and high ionic strength. *Chemical Geology* 464, 76-83.
- Sundararajan, M.D., Narayanasamy, A., Nagarajan, T., Haggstrom, L., Swamy, C.S., Ramanujachary, K.V., 1984. Mossbauer investigation of magnesium ferrite-aluminate. *Journal of Physics C: Solid State Physics* 17, 2953.
- Taleb, K., Markovski, J., Milosavljević, M., Marinović-Cincović, M., Rusmirović, J., Ristić, M., Marinković, A., 2015. Efficient arsenic removal by cross-linked

macroporous polymer impregnated with hydrous iron oxide: Material performance. *Chem. Eng. J.* 279, 66-78.

Taleb, K., Markovski, J., Veličković, Z., Rusmirović, J., Rančić, M., Pavlović, V., Marinković, A., 2016a. Arsenic removal by magnetite-loaded amino modified nano/microcellulose adsorbents: effect of functionalization and media size. *Arabian J. Chem.*

Taleb, K., Rusmirovic, J., Rancic, M., Nikolic, J., Drmanic, S., Velickovic, Z., Marinkovic, A., 2016b. Efficient pollutants removal by amino-modified nanocellulose impregnated with iron oxide. *J. Serb. Chem. Soc.* 81, 1199-1213. Taşar, Ş., Kaya, F., Özer, A., 2014. Biosorption of lead(II) ions from aqueous solution by peanut shells: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2, 1018-1026.

Tchounwou, P.B., Yedjou, C.G., Patlolla, A.K., Sutton, D.J., 2012. Heavy metal toxicity and the environment. *EXS* 101, 133-164.

Te, B., Wichitsathian, B., Yossapol, C., Wonglertarak, W., 2018. Coexisting arsenate and arsenite adsorption from water using porous pellet adsorbent: Optimization by response surface methodology. *Global Journal of Environmental Science and Management* 4, 141-152.

Terzić, A., Pavlović, L., Miličić, L., 2013. Evaluation of Lignite Fly Ash for Utilization as Component in Construction Materials. *Int. J. Coal Prep. Util.* 33, 159-180.

Terzić, A., Pezo, L., Mitić, V., Radojević, Z., 2015. Artificial fly ash based aggregates properties influence on lightweight concrete performances. *Ceram. Int.* 41, 2714-2726.

Terzić, A., Radulović, D., Pezo, L., Andrić, L., Miličić, L., Stojanović, J., Grigorova, I., 2017. The effect of mechano-chemical activation and surface treatment of limestone filler on the properties of construction composites. *Composites, Part B* 117, 61-73.

Thomas, M., Jewell, R., Jones, R., 2017. 5 - Coal fly ash as a pozzolan, in: Robl, T., Oberlink, A., Jones, R. (Eds.), *Coal Combustion Products (CCP's)*. Woodhead Publishing, pp. 121-154.

Tiwari, M., Sahu, S.K., Bhangare, R.C., Ajmal, P.Y., Pandit, G.G., 2014. Elemental characterization of coal, fly ash, and bottom ash using an energy dispersive X-ray fluorescence technique. *Appl. Radiat. Isot.* 90, 53-57.

Tiwari, M.K., Bajpai, S., Dewangan, U.K., Tamrakar, R.K., 2015a. Suitability of leaching test methods for fly ash and slag: A review. *J. Radiat. Res. Appl. Sci.*

Tiwari, M.K., Bajpai, S., Dewangan, U.K., Tamrakar, R.K., 2015b. Suitability of leaching test methods for fly ash and slag: A review. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences* 8, 523-537.

Tran, H.N., You, S.-J., Hosseini-Bandegharai, A., Chao, H.-P., 2017. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Res* 120, 88-116.

Ul Haq, E., Kunjalukkal Padmanabhan, S., Licciulli, A., 2015. Microwave synthesis of thermal insulating foams from coal derived bottom ash. *Fuel Process. Technol.* 130, 263-267.

Ullah, A., Heng, S., Munis, M.F.H., Fahad, S., Yang, X., 2015. Phytoremediation of heavy metals assisted by plant growth promoting (PGP) bacteria: A review. *Environmental and Experimental Botany* 117, 28-40.

Uredba o tehničkim i drugim zahtevima za pepeo, kao građevinski materijal namenjen za upotrebu u izgradnji, rekonstrukciji, sanaciji i održavanju infrastrukturnih objekata javne namene ("Sl. Glasnik RS", broj 56/2015)

Uwamariya, V., 2013. Adsorptive removal of heavy metals from groundwater by iron oxide based adsorbents. TU Delft, Delft University of Technology.

Vargas, J., Halog, A., 2015. Effective carbon emission reductions from using upgraded fly ash in the cement industry. *Journal of Cleaner Production* 103, 948-959.

Veličković, Z., Bajić, Z., Ristić, M., V., Đ., Marinković, A., P., U., Vuruna, M., 2013. Modification of multi-wall carbon nanotubes for the removal of cadmium, lead and arsenic from wastewater. *Dig. J. Nanomater. Bios.* 8, 501 - 511.

Veličković, Z., Vuković, G., Marinković, A., Maria-Simona, M., Perić-Grujić, A., Uskoković, P., Ristić, M., 2012. Adsorption of arsenate on iron(III) oxide coated ethylenediamine functionalized multiwall carbon nanotubes. *Chem. Eng. J.* 181-182, 174-181.

Visa, M., 2012. Tailoring fly ash activated with bentonite as adsorbent for complex wastewater treatment. *Appl. Surf. Sci.* 263, 753-762.

Visa, M., 2016. Synthesis and characterization of new zeolite materials obtained from fly ash for heavy metals removal in advanced wastewater treatment. *Powder Technol.* 294, 338-347.

Visa, M., Chelaru, A.-M., 2014. Hydrothermally modified fly ash for heavy metals and dyes removal in advanced wastewater treatment. *Appl. Surf. Sci.* 303, 14-22.

Visa, M., Duta, A., 2010. Adsorption behaviour of cadmium and copper compounds on a mixture FATiO_2 . *Rev. Roum. Chim.* 55, 167-173.

Visa, M., Isac, L., Duta, A., 2012. Fly ash adsorbents for multi-cation wastewater treatment. *Appl. Surf. Sci.* 258, 6345-6352.

Vuković, G.D., Marinković, A.D., Čolić, M., Ristić, M.Đ., Aleksić, R., Perić-Grujić, A.A., Uskoković, P.S., 2010. Removal of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal* 157, 238-248.

Vuković, G.D., Marinković, A.D., Škapin, S.D., Ristić, M.Đ., Aleksić, R., Perić-Grujić, A.A., Uskoković, P.S., 2011. Removal of lead from water by amino modified multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal* 173, 855-865.

Waanders, F.B., Vinken, E., Mans, A., Mulaba-Bafubandi, A.F., 2003. Iron Minerals in Coal, Weathered Coal and Coal Ash – SEM and Mössbauer Results. *Hyperfine Interactions* 148, 21-29.

Wang, G., Zhang, S., Yao, P., Chen, Y., Xu, X., Li, T., Gong, G., 2015. Removal of Pb(II) from aqueous solutions by *Phytolacca americana* L. biomass as a low cost biosorbent. *Arabian Journal of Chemistry*.

- Wang, J., Wang, T., Burken, J.G., Chusuei, C.C., Ban, H., Ladwig, K., Huang, C.P., 2008a. Adsorption of arsenic(V) onto fly ash: a speciation-based approach. *Chemosphere* 72, 381-388.
- Wang, S., Li, L., Zhu, Z.H., 2007. Solid-state conversion of fly ash to effective adsorbents for Cu removal from wastewater. *J Hazard Mater* 139, 254-259.
- Wang, S., Terdkiatburana, T., Tadé, M.O., 2008b. Single and co-adsorption of heavy metals and humic acid on fly ash. *Sep. Purif. Technol.* 58, 353-358.
- Wang, S., Zhang, C., Chen, J., 2014. Utilization of Coal Fly Ash for the Production of Glass-ceramics With Unique Performances: A Brief Review. *Journal of Materials Science & Technology* 30, 1208-1212.
- Wang, Y., Tsang, D.C.W., 2013. Effects of solution chemistry on arsenic(V) removal by low-cost adsorbents. *Journal of Environmental Sciences* 25, 2291-2298.
- Wee, J.-H., 2013. A review on carbon dioxide capture and storage technology using coal fly ash. *Applied Energy* 106, 143-151.
- World Health Organization, W., 2008. *Guidelines for Drinking-water Quality, Recommendations*, Third edition, Geneva. 1.
- Wu, P.-Y., Jia, Y., Jiang, Y.-P., Zhang, Q.-Y., Zhou, S.-S., Fang, F., Peng, D.-Y., 2014. Enhanced arsenate removal performance of nanostructured goethite with high content of surface hydroxyl groups. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2, 2312-2320.
- Xiyili, H., Çetintaş, S., Bingöl, D., 2017. Removal of some heavy metals onto mechanically activated fly ash: Modeling approach for optimization, isotherms, kinetics and thermodynamics. *Process Saf. Environ. Prot.* 109, 288-300.
- Y. Wei, Q. Wang, G. Ying, Z. Luo, Ninomiya, Y., 2015. Characteristics and utilization of fly ash from coal-fired power plants in China, Nashville, World of Coal Ash (WOCA), May 5-7.
- Yang, S., Zhao, D., Zhang, H., Lu, S., Chen, L., Yu, X., 2010. Impact of environmental conditions on the sorption behavior of Pb(II) in Na-bentonite suspensions. *J Hazard Mater* 183, 632-640.
- Yao, Z., Xia, M., Ge, L., Chen, T., Li, H., Ye, Y., Zheng, H., 2014a. Mechanical and thermal properties of polypropylene (PP) composites filled with CaCO₃ and shell waste derived bio-fillers. *Fibers Polym.* 15, 1278-1287.
- Yao, Z.T., Ji, X.S., Sarker, P.K., Tang, J.H., Ge, L.Q., Xia, M.S., Xi, Y.Q., 2015. A comprehensive review on the applications of coal fly ash. *Earth-Sci. Rev.* 141, 105-121.
- Yao, Z.T., Xia, M.S., Sarker, P.K., Chen, T., 2014b. A review of the alumina recovery from coal fly ash, with a focus in China. *Fuel* 120, 74-85.
- Yari, M., Rajabi, M., Moradi, O., Yari, A., Asif, M., Agarwal, S., Gupta, V.K., 2015. Kinetics of the adsorption of Pb(II) ions from aqueous solutions by graphene oxide and thiol functionalized graphene oxide. *Journal of Molecular Liquids* 209, 50-57.
- Zacco, A., Borgese, L., Gianoncelli, A., Struis, R.P.W.J., Depero, L.E., Bontempi, E., 2014. Review of fly ash inertisation treatments and recycling. *Environmental Chemistry Letters* 12, 153-175.

Zakonu o upravljanju otpadom ("Sl. Glasnik RS", broj 36/2009, 88/2010 i 14/2016)

Zhang, H., Tong, Z., Wei, T., Tang, Y., 2011. Removal characteristics of Zn(II) from aqueous solution by alkaline Ca-bentonite. *Desalination* 276, 103-108.

Zhang, H., Tong, Z., Wei, T., Tang, Y., 2012. Sorption characteristics of Pb(II) on alkaline Ca-bentonite. *Applied Clay Science* 65-66, 21-23.

Zhang, J., Zhao, H., Cao, H., Li, H., Li, Z., 2013. Removal of Cd²⁺ from water by Friedel's salt (FS: 3CaO·Al₂O₃·CaCl₂·10H₂O): Sorption characteristics and mechanisms. *Journal of Environmental Sciences* 25, 1719-1725.

Zhang, S., Niu, H., Cai, Y., Zhao, X., Shi, Y., 2010. Arsenite and arsenate adsorption on coprecipitated bimetal oxide magnetic nanomaterials: MnFe₂O₄ and CoFe₂O₄. *Chemical Engineering Journal* 158, 599-607.

Zhou, C., Liu, G., Xu, Z., Sun, H., Lam, P.K.S., 2017. Effect of ash composition on the partitioning of arsenic during fluidized bed combustion. *Fuel* 204, 91-97.

Zhu, J.-y., Zhang, J.-x., Li, Q., Han, T., Hu, Y.-h., Liu, X.-d., Qin, W.-q., Chai, L.-y., Qiu, G.-z., 2014. Bioleaching of heavy metals from contaminated alkaline sediment by auto- and heterotrophic bacteria in stirred tank reactor. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 24, 2969-2975.

Zhu, Y.N., Zhang, X.H., Xi, Q.L., Wang, D.Q., Cheng, G.W., 2006. Solubility and stability of calcium arsenates at 25 °C. *Water, Air, Soil Pollut.* 169, 221-238.

Zhuang, W.Q., Fitts, J.P., Ajo-Franklin, C.M., Maes, S., Alvarez-Cohen, L., Hennebel, T., 2015. Recovery of critical metals using biometallurgy. *Curr Opin Biotechnol* 33, 327-335.

Žic, M., Ristić, M., Musić, S., 2007. ⁵⁷Fe Mössbauer, FT-IR and FE SEM investigation of the formation of hematite and goethite at high pH values. *Journal of Molecular Structure* 834-836, 141-149.

Biografija

Milica M. Karanac rođena je 16.02.1983. godine u Čačku, gde je završila Osnovnu školu „Vuk Karadžić” i Gimnaziju. Osnovne akademske studije upisala je školske 2002/2003. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu. Na istom fakultetu diplomirala je u junu 2009. godine, na smeru Inženjerstvo zaštite životne sredine odbranom diplomskog rada na temu „Upravljanje komunalnim čvrstim otpadom u Gradu Čačku” pod mentorstvom prof. dr Mirjane Ristić. Školske 2011/2012. godine upisala je doktorske akademske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, studijski program Inženjerstvo zaštite životne sredine. Od decembra 2009. godine do avgusta 2010. godine bila je angažovana na projektu „Očistimo Srbiju“ u Ministarstvu životne sredine i prostornog planiranja. U periodu od maja do avgusta 2010. godine radila je i kao referent za upravljanje industrijskim otpadom u firmi „Eko-Dunav d.o.o. Beograd“, a potom kao stručni saradnik, od septembra 2010. do februara 2012. godine, u firmi „XL Australia d.o.o. Beograd“. Od februara 2012. godine do danas zaposlena je u Inovacionom centru Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu d.o.o. Član je Inženjerske komore Srbije, Saveza inženjera i tehničara Srbije, Udruženja za tehnologiju vode i sanitarno inženjerstvo, kao i Srpskog hemijskog društva. Milica M. Karanac položila je stručni ispit u Inženjerskoj komori Srbije i stekla licencu za odgovornog projektanta tehnoloških procesa. Član je organizacionog odbora Međunarodnog kongresa o procesnoj industriji (Procesing), koji organizuje Društvo za procesnu tehniku Saveza mašinskih i elektrotehničkih inženjera i tehničara Srbije (SMEITS). Dobitnik je Povelje za izuzetan doprinos procesnoj tehnici za 2018. godinu. Milica M. Karanac je od avgusta 2018. do danas angažovana na projektu tehnološkog razvoja Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, TR 43033 „Inovativna sinergija nus-produkata, minimizacije otpada i čistije proizvodnje u metalurgiji“. Od februara 2012. godine do jula 2018. godine bila je angažovana na projektu tehnološkog razvoja Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, TR 34009 „Razvoj tehnoloških procesa za tretman otpadnih voda energetskih postrojenja primenom čistije proizvodnje“. U periodu 2012–2013. godina učestvovala je u inovacionom projektu I - 135 „Razvoj vodonepropusnog materijala vrhunskih osobina za izgradnju deponija otpada na bazi domaćih sirovina“ finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i

tehnološkog razvoja. Učesnik je na Inovacionom projektu 391-00-16/2017-16-tip 1/11 „Tehnologije proizvodnje kompozitnih materijala baziranih na nezasićenim poliestarskim smolama/elastomerima i nemetalnoj frakciji otpadnih štampanih ploča sa dodatkom aditiva za otpornost prema gorenju“, po pozivu Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, 2017. godine. Takođe, učesnik je u projektu Inovacioni vaučer „Definisanje novog tehnološkog postupka sinteze bakar(II)-hidroksida u industrijskim uslovima za potrebe HI Župa Kruševac“, 2018. godina.

Naučnoistraživački rad Milice M. Karanac pripada naučnoj oblasti inženjerstva zaštite životne sredine. U okviru projekata tehnološkog razvoja Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, kandidatkinja je bila angažovana na unapređenju tehnologija za tretman industrijskih otpadnih voda. Ostvareni rezultati predstavljeni su na domaćim i inostranim skupovima ili su dostavljeni participantima projekta u vidu tehničkih rešenja. Milica M. Karanac učestvovala je i u sledećim projektnim aktivnostima: projektovanje u funkciji zaštite životne sredine, projektovanje sistema za prikupljanje i tretman deponijskog gasa, rešavanje problematike upravljanja otpadom, itd.

Milica M. Karanac je autor i koautor 5 radova kategorije M20 (3 M21, 1 M23 i 1 M24), 24 saopštenja kategorije M30 (2 M31, 18 M33 i 4 M34), 4 rada kategorije M50 (2 M51, 1 M52 i 1 M53), 3 saopštenja kategorije M60 (3 M63) i 17 tehničkih rešenja M80 (4 M83, 5 M84, 3 M85 i 5 M85). Učestvovala je u izradi nekoliko završnih i diplomskih radova.

Verifikacija naučnog doprinosa u vezi sa doktorskom disertacijom

1. **Karanac M.**, Đolić M., Veljović Đ., N. Rajaković-Ognjanović V., Veličković Z., Pavićević V., Marinković A.: *The removal of Zn²⁺, Pb²⁺, and As(V) ions by lime activated fly ash and valorization of the exhausted adsorbent*, Waste Management, Vol. 78, 2018, pp 366-378, IF = 4,723, ISSN: 0956-053X.

2. **Karanac M.**, Đolić M., Veličković Z., Kapidžić A., Ivanovski V., Mitrić M., Marinković A.: *Efficient multistep arsenate removal onto magnetite modified fly ash*, Journal of Environmental Management, Vol. 224, 2018, pp 263-276, IF = 4,005, ISSN: 0301-4797.

3. **Karanac M.**, Povrenović D., Đolić M., Despotović J., N. Rajaković-Ognjanović V.: *Primena pepela i šljake za uklanjanje teških metala*, Zbornik radova međunarodne konferencije Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad, Vršac 2016, pp. 82-87, ISBN 978-86-82931-77-5.
4. **Karanac M.**, Đolić M., Despotović J., N. Rajaković-Ognjanović V.: *Potencijalna primena pepela i šljake iz termoelektrana*, Zbornik radova međunarodne konferencije Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad, Vršac 2016, pp. 226-231, ISBN 978-86-82931-77-5.
5. **Karanac M.**, Đolić M., N. Rajaković-Ognjanović V., Despotović J., Mandić-Rajčević S., Povrenović D.: *Uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora primenom modifikovanih oblika pepela i šljake iz termoelektrana*, Zbornik radova 29. međunarodnog kongresa o procesnom inženjerstvu PROCESING '16, Beograd 2016, pp. 227-234, ISBN 978-86-81505-81-6.
6. N. Rajaković-Ognjanović V., **Karanac M.**, Petkovšek A., Despotović J., Đolić M.: *The use of up-flow percolation test to assess the environmental properties of raw and treated fly ash*, The 9th International Conference on Environmental Engineering and Management ICEEM 09, Bologna, Italy 2017, pp. 235-236, ECOZONE, ISSN 2457-7049.
7. **Karanac M.**, Đolić M., Janković Mandića Lj., Veličković Z., Povrenović D., Pavićević V., Marinković A., Radioanalytical characterization of fly ash modified by cement and its valorization as adsorbent for As(V) removal, Eleventh International Conference on Methods and Applications of Radioanalytical Chemistry - Marc XI, Kailua-Kona Hawaii, USA, April 8–13, 2018, pp. 95. http://www.marconference.org/wp-content/uploads/marcsi_AbstractBook_20180301.pdf
8. Veličković Z., **Karanac M.**, Bajić Z., Karkalić R., Marinković A., Gigović Lj., Joca J., *Primena modifikovanih oblika pepela i šljake iz termoelektrana za uklanjanje teških metala iz vode*, Energija, ekonomija, ekologija, No 1-2, 2017, pp. 121-126, UDC 621.311.22.004, ISSN 0354-8651.

9. **Karanac M.**, Đolić M., N. Rajaković-Ognjanović V., Povrenović D., Pavićević V., Marinković A.: *Primena elektrofilterskog pepela modifikovanog sa cementom za uklanjanje As(V) iz vodenih rastvora*, Zbornik radova 31. međunarodnog kongresa o procesnom inženjerstvu PROCESING '18, Bajina Bašta 2018, pp. 227-234, ISBN 978-86-81505-81-6.

10. Stamenović M., **Karanac M.**, Đolić M., Veličković Z., Kovačević T., Prlainović N., Marinković A.: *Uklanjanje jona bakra primenom modifikovanog pepela iz termoelektrana*, Zbornik radova-Politehnika 2017, Beograd 2017, pp. 193-198, ISBN 978-86-7498-074-3.

Izjava o autorstvu

Ime i prezime autora Milica Karanac

Broj indeksa DS-4058/2011

Izjavljujem

Da je doktorska disertacija pod naslovom

Primena elektrofilterskog pepela modifikovanog kalcijum-hidroksidom i oksidima
železa za uklanjanje jona teških metala iz vode

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada;
- da disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za sticanje druge diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova;
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio/la intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis autora

U Beogradu, 16.08.2018.

Milica Karanac

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora Milica Karanac

Broj indeksa DS-4058/2011

Studijski program Inženjerstvo zaštite životne sredine

Naslov rada Primena elektrofilterskog pepela modifikovanog kalcijum-hidroksidom i oksidima železa za uklanjanje jona teških metala iz vode

Mentor dr Vladimir Pavićević, docent Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la radi pohranjena u Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog naziva doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis autora

U Beogradu, 16.08.2018.

Milica Karanac

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

Primena elektrafilterskog pepela modifikovanog kalcijum-hidroksidom i oksidima železa za uklanjanje jona teških metala iz vode

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim prilogima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu i dostupnu u otvorenom pristupu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo (CC BY)

2. Autorstvo – nekomercijalno (CC BY-NC)

3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada (CC BY-NC-ND)

4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima (CC BY-NC-SA)

5. Autorstvo – bez prerada (CC BY-ND)

6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima (CC BY-SA)

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci. Kratak opis licenci je sastavni deo ove izjave).

Potpis autora

U Beogradu, 15.08.2018.

Munira Kapabay

1. **Autorstvo.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. **Autorstvo – nekomercijalno.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
3. **Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
4. **Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
5. **Autorstvo – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
6. **Autorstvo – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.