



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET



**ISPITIVANJE MOGUĆNOSTI
PRIMENE UBRZANE
KARBONIZACIJE U PROCESU
SOLIDIFIKACIJE/STABILIZACIJE
SEDIMENTA ZAGAĐENOG
TEŠKIM METALIMA**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentor:
prof. dr Srđan Rončević

Kandidat:
Nenad Popov

Novi Sad, 2021. godine

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ

ОБРАЗАЦ – 5а
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА¹

Врста рада:	Докторска дисертација
Име и презиме аутора:	Ненад Попов
Ментор (титула, име, презиме, звање, институција)	др Срђан Рончевић, редовни професор, Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет
Наслов рада:	Испитивање могућности примене убрзане карбонизације у процесу солидификације/стабилизације седимента загађеног тешким металима
Језик публикације (писмо):	Српски (латиница)
Физички опис рада:	Унети број: Страница 113 Поглавља 6 Референци 207 Табела 27 Слика 25 Графикона 0 Прилога 0
Научна област:	Заштита животне средине
Ужа научна област (научна дисциплина):	Заштита животне средине
Кључне речи / предметна одредница:	стабилизација/солидификација, убрзана карбонизација, биопепео, имобилизација, тестови излуживања
Резиме на језику рада:	У дисертацији су приказани резултати испитивања примене убрзане карбонизације као технике за унапређење третмана солидификације/стабилизације седимента загађеног тешким металима. У првом делу истраживања извршена је оптимизација методе убрзане карбонизације која је коришћена за унапређење третмана солидификације/стабилизације загађеног седимента. У другом делу истраживања спроведени су третмани солидификације/стабилизације (C/C) и солидификације/стабилизације са убрзаном карбонизацијом (C/C/K) загађеног седимента канала Бегеј, који је претходно прошао електрокинетички третман. Као имобилизациони агенси коришћени су биопепео од пшеничне и сојине сламе и биопепео од меласе. Након третмана на монолитним смешама

¹ Аутор докторске дисертације потписао је и приложио следеће Обрасце:

5б – Изјава о ауторству;

5в – Изјава о истоветности штампане и електронске верзије и о личним подацима;

5г – Изјава о коришћењу.

Ове Изјаве се чувају на факултету у штампаном и електронском облику и не корице се са тезом.

	<p>извршена је процена ризика применом секвенцијалног поступка екстракције и тестова излуживања DIN 3841-4 S4 и TCLP. Истовремено је процењен утицај убрзане карбонизације на ефикасност C/C третмана као и одабир ефикаснијег имобилизационог агенса ради опширнијег испитивања његове примене у третманима C/C и C/C/K седимената Великог бачког канала додатно загађеног металима. Поред биопепела од пшеничне и сојине сламе као имобилизациони агенс у овом делу је коришћен и калцијум-оксид. Тестови излуживања и секвенцијална екстракција показали су да убрзана карбонизација позитивно утиче на имобилизацију критичних метала (Zn, Cu и Cd) у монолитним смешама, што је у корелацији са повећањем карбонатне фазе (потврђено XRD и SEM/EDS анализом), као и нижом стопом токсичности монолита у односу на загађени седимент. На основу примењених DIN 3841-4 S4 и TCLP тестова све монолитне смеше се категоришу као неопасне и безбедне за одлагање са аспекта излужених Zn, Cu, Cd и Ni у складу са релевантним српским Уредбама. Новоразвијена метода C/C/K загађеног седимента омогућава употребу великих количина биопепела (употреба отпада) и смањење емисије угљен-диоксида у атмосферу његовим дугорочним складиштењем и секвестрацијом у монолитним смешама безбедним за одлагање.</p>
Датум прихватања теме од стране надлежног већа:	15.11.2018.
Датум одбране: (Попуњава одговарајућа служба)	
Чланови комисије: (титула, име, презиме, звање, институција)	<p>Председник: др Јелена Тричковић, редовни професор, Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет Члан: др Срђан Рончевић, редовни професор, Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет Члан: др Дејан Крчмар, редовни професор, Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет Члан: др Ђурђа Керкез, ванредни професор, Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет Члан: др Жељко Михаљевић, виши научни сарадник, Научни институт за ветеринарство „Нови Сад“ у Новом Саду</p>
Напомена:	/

KEY WORD DOCUMENTATION²

Document type:	Doctoral dissertation
Author:	Nenad Popov
Supervisor (title, first name, last name, position, institution)	Dr. Srdan Rončević, Full Professor, University of Novi Sad Faculty of Sciences
Thesis title:	Investigation of the possibility of applying accelerated carbonization in the process of solidification/stabilization of sediment contaminated with heavy metals
Language of text (script):	Serbian language (Latin alphabet)
Physical description:	Number of: Pages 113 Chapters 6 References 207 Tables 27 Illustrations 25 Graphs 0 Appendices 0
Scientific field:	Environmental protection
Scientific subfield (scientific discipline):	Environmental protection
Subject, Key words:	stabilization/solidification, accelerated carbonation, bio ash, immobilization, leaching tests.
Abstract in English language:	This dissertation investigates the application of accelerated carbonization as a technique for improving the solidification/stabilization treatment of sediment contaminated with heavy metals. In the first part of the research, the accelerated carbonization method is optimised for use to improve the treatment of solidification/stabilization of contaminated sediment. In the second part of the research, solidification/stabilization (S/S) and solidification/stabilization with accelerated carbonization (S/S/K) treatments are applied to contaminated sediment of the Begej canal which had previously undergone electrokinetic treatment. Wheat and soybean straw bio-ash and molasses bio-ash were used as immobilizing agents. After treatment of the monolithic mixtures, risk assessment was performed using a sequential extraction procedure and the DIN 3841-4 S4 and TCLP leaching tests. The influence of accelerated carbonization on the efficiency of S/S treatment was assessed, and the most efficient immobilizing agent was investigated, in order to provide an in depth insight into the application of the S/S and S/S/K treatments on

² The author of doctoral dissertation has signed the following Statements:

56 – Statement on the authority,

5B – Statement that the printed and e-version of doctoral dissertation are identical and about personal data,

5r – Statement on copyright licenses.

The paper and e-versions of Statements are held at the faculty and are not included into the printed thesis.

	<p>the metals-contaminated sediments of the Veliki bački canal. In addition to bio-ash from wheat and soybean straw, calcium oxide was also used as an immobilizing agent. Leaching tests and the sequential extraction showed that accelerated carbonization has a positive effect on the immobilization of critical metals (Zn, Cu and Cd) in monolithic mixtures, which correlates with an increase in carbonate phase (confirmed by XRD and SEM/EDS analysis), as well as a lower toxicity of the monolith relative to the contaminated sediment. The results of the applied DIN 3841-4 S4 and TCLP tests show that all the monolithic mixtures are categorized by the relevant Serbian Regulations as non-hazardous and safe for disposal, based on the leached concentrations of Zn, Cu, Cd and Ni. The newly developed S/S/K method for treating polluted sediment enables the use of large amounts of bio ash (waste use) and the reduction of carbon dioxide emissions into the atmosphere by its long-term storage and sequestration in monolithic mixtures which are safe for disposal.</p>
Accepted on Scientific Board on:	15.11.2018.
Defended: (Filled by the faculty service)	
Thesis Defend Board: (title, first name, last name, position, institution)	<p>President: Dr. Jelena Tričković, Full Professor, University of Novi Sad Faculty of Sciences Member: Dr. Srđan Rončević, Full Professor, University of Novi Sad Faculty of Sciences Member: Dr. Dejan Krčmar, Full Professor, University of Novi Sad Faculty of Sciences Member: Dr. Đurđa Kerkez, Associate Professor, University of Novi Sad Faculty of Sciences Member: Dr. Željko Mihaljev, Senior Research Associate, Scientific Veterinary Institute Novi Sad, Novi Sad</p>
Note:	/

Ova disertacija je rezultat istraživanja urađenih na Katedri za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine Prirodno-matematičkog fakulteta i Naučnom institutu za veterinarstvo „Novi Sad“, u okviru projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije pod nazivom „Unapređenje remedijacionih tehnologija i razvoj metoda za procenu rizika zagađenih lokaliteta”.

Posebnu zahvalnost želim da uputim svom mentoru prof. dr Srđanu Rončeviću na nesebičnoj pomoći, enormnom strpljenju, podršci i svim savetima koji su mi pomogli tokom izrade disertacije.

Veliku zahvalnost dugujem sadašnjem direktoru dr Savi Laziću i bivšem direktoru dr Miroslavu Ćirkoviću koji su mi ukazali poverenje i omogućili nastavak istraživanja na Naučnom institutu za veterinarstvo „Novi Sad“.

Zahvaljujem se kolegama dr Željku Mihaljevu, dr Milici Živkov Baloš, dr Sandri Jakšić i tehničkom osoblju sa Odeljenja za hemijska i radiološka ispitivanja Naučnog instituta za veterinarstvo „Novi Sad“ na korisnim savetima i moralnoj podršci tokom izrade disertacije.

Želim da se zahvalim dr Goranu Kitiću i dr Jovani Stanojev sa Instituta BioSens iz Novog Sada za analizu skenirajuće elektronske mikroskopije. Takođe, zahvaljujem se prof. dr Srđanu Rakiću sa Departmana za fiziku, Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, za analizu rendgenske difrakcije.

Zahvaljujem se dr Nataši Duduković i dr Stefanu Đorđievskom na saradnji i stručnim savetima prilikom objavljivanja naučnog rada u međunaradnom časopisu koji je sastavni deo disertacije.

Zahvaljujem se kolegama, predsedniku i članovima komisije i svima onima koji su na bilo koji način doprineli stvaranju ovog rada.

Najveću zahvalnost dugujem svojoj porodici, devojci i prijateljima koji su uvek bili uz mene, pružajući mi nesebičnu i iskrenu podršku prilikom izrade ovog rada.

Nenad Popov

LISTA SKRAĆENICA

ASTM	Američko društvo za ispitivanje i materijale (eng. <i>American Society for Testing and Materials</i>)
DECC	Odeljenje za energetiku i klimatske promene (eng. <i>Department of Energy and Climate Change</i>)
DIN	Nemački zavod za standardizaciju (eng. <i>German Organisation for Standardisation</i>)
DTI	Odeljenje za trgovinu i industriju (eng. <i>Department of Trade and Industry</i>)
EDS	Energetska disperziona spektroskopija X-zraka (eng. <i>Energy dispersive X-Rays Spectroscopy</i>)
IPCC	Međunarodni panel za klimatske promene (eng. <i>International Panel on Climate Change</i>)
ISO	Međunarodna organizacija za standardizaciju (eng. <i>International Organisation for Standardization</i>)
ITRC	Međudržavno tehnološko i regulatorno veće (eng. <i>Interstate Technology & Regulatory Council</i>)
KPR	Kod procene rizika
L	Kalcijum-oksid
M	Biopepeo melase
P	Biopepeo pšenične i sojine slame
S/S	Solidifikacija/Stabilizacija (eng. <i>Solidification/Stabilization</i>)
S/S/K	Solidifikacija/stabilizacija sa ubrzanom karbonizacijom
S1	Sediment kanala Begej prethodno podvrgnut elektrokinetičkom tretmanu
S2	Sediment Velikog bačkog kanala dodatno zagađen metalima
SEM	Skenirajuća elektronska mikroskopija (eng. <i>Scanning Electron Microscopy</i>)
TCLP	Test toksičnosti otpada (eng. <i>Toxicity Characteristic Leaching Procedure</i>)
USEPA	Američka agencija za zaštitu životne sredine (eng. <i>United States Environmental Protection Agency</i>)
XRD	Analiza rendgenske difrakcije (eng. <i>X-ray diffraction</i>)
XRF	Analiza rendgenske fluorescencije (eng. <i>X-Ray Fluorescence</i>)

SADRŽAJ

REZIME	XI
ABSTRACT	XII
1. UVOD	1
2. OPŠTI DEO	4
2.1. Sediment	4
2.2. Teški metali u sedimentu	6
2.2.1. Izvori teških metala u sedimentu	6
2.2.1.1. Cd (kadmijum)	8
2.2.1.2. Ni (nikl).....	8
2.2.1.3. Zn (cink).....	9
2.2.1.4. Cu (bakar)	10
2.3. Biodostupnost i distribucija metala u sistemu sediment/voda	11
2.3.1. pH vrednost	13
2.3.2. Organska materija.....	13
2.3.3. Redoks potencijal	14
2.3.4. Sekundarni faktori	14
2.4. Procena kvaliteta sedimenta.....	15
2.5. Sekvencijalna ekstrakcija.....	18
2.6. Remedijacija zagađenog sedimenta	20
2.6.1. Solidifikacija i stabilizacija	21
2.6.1.1. Imobilizacioni agensi (veziva) u S/S tehnologiji	24
2.6.2. Ubrzana karbonizacija u tretmanu solidifikacije/stabilizacije.....	29
2.6.2.1. Skladištenje ugljenika	30
2.6.2.2. Mehanizam reakcije karbonizacije.....	31
2.6.2.3. Efikasnost karbonizacije	33
2.6.2.4. Hemijske promene u S/S materijalima primenom ubrzane karbonizacije ..	36
2.7. Laboratorijski testovi izluživanja.....	37
2.7.1. Ekstrakcioni testovi	38
2.7.1.1. Testovi sa jednom ekstrakcijom.....	38
2.8. Test toksičnosti	40
3. EKSPERIMENTALNI DEO	42
3.1. Cilj istraživanja	42
3.2. Plan istraživanja	42
3.3. Materijali korišćeni u ovoj studiji.....	46
3.3.1. Uzorci sedimenata	46
3.3.2. Uzorci biopepela.....	49
3.4. Tretmani korišćeni u ovoj studiji	50

3.4.1. Optimizacija metode ubrzane karbonizacije	50
3.4.2. Tretman S/S i S/S/K sedimenta S1 i S2	52
3.5. Primenjene analitičke metode.....	54
4. REZULTATI I DISKUSIJA	58
4.1. Optimizacija metode ubrzane karbonizacije	58
4.2. Verifikacija optimalnih uslova karbonizacije na referentnom materijalu	62
4.3. Imobilizacija metala sedimenta S1 primenom tretmana S/S/K - „screening”	65
4.3.1. Karakterizacija sedimenta S1	65
4.3.2. Procena rizika odlaganja monolitnih smeša	67
4.3.3. Efikasnost imobilizacije metala primenom biopepela P i M.....	70
4.4. Imobilizacije metala sedimenta S2 primenom tretmana S/S/K	72
4.4.1. Karakterizacija sedimenta S2	72
4.4.2. Procena rizika odlaganja monolitnih smeša	74
4.4.2.1. Testovi izluživanja	74
4.4.2.2. Sekvencijalna ekstrakcija.....	76
4.4.3. Minerološki sastav i mikrostrukturne osobine monolitnih smeša	78
4.4.3.1. XRD analiza monolitnih smeša sedimenta i biopepela.....	79
4.4.3.2. XRD analiza monolitnih smeša sedimenta i kalcijum-oksida	80
4.4.3.3. XRD analiza monolitnih smeša sedimenta, biopepela i kalcijum-oksida...	81
4.4.3.4. SEM/EDS analiza monolitnih smeša	82
4.4.4. Uticaj promene pH vrednosti na dostupnost metala.....	84
4.4.5. Procena efikasnosti tretmana S/S i S/S/K.....	86
4.4.6. Procena toksičnosti monolitnih smeša	88
5. ZAKLJUČAK.....	90
6. LITERATURA	95

REZIME

U disertaciji su prikazani rezultati ispitivanja primene ubrzane karbonizacije kao tehnike za unapređenje tretmana solidifikacije/stabilizacije sedimenta zagađenog teškim metalima. U prvom delu istraživanja izvršena je optimizacija metode ubrzane karbonizacije koja je korišćena za unapređenje tretmana solidifikacije/stabilizacije zagađenog sedimenta. U drugom delu istraživanja sprovedeni su tretmani solidifikacije/stabilizacije (S/S) i solidifikacije/stabilizacije sa ubrzanom karbonizacijom (S/S/K) zagađenog sedimenta kanala Begej, koji je prethodno prošao elektrokinetički tretman. Kao imobilizacioni agensi korišćeni su biopepeo od pšenične i sojine slame i biopepeo od melase. Nakon tretmana na monolitnim smešama izvršena je procena rizika primenom sekvencijalnog postupka ekstrakcije i testova izluživanja DIN 3841-4 S4 i TCLP. Istovremeno je procenjen uticaj ubrzane karbonizacije na efikasnost S/S tretmana kao i odabir efikasnijeg imobilizacionog agensa radi opširnijeg ispitivanja njegove primene u tretmanima S/S i S/S/K sedimenta Velikog bačkog kanala dodatno zagađenog metalima. Pored biopepela od pšenične i sojine slame kao imobilizacioni agens u ovom delu je korišćen i kalcijum-oksidi. Testovi izluživanja i sekvencijalna ekstrakcija pokazali su da ubrzana karbonizacija pozitivno utiče na imobilizaciju kritičnih metala (Zn, Cu i Cd) u monolitnim smešama, što je u korelaciji sa povećanjem karbonatne faze (potvrđeno XRD i SEM/EDS analizom), kao i nižom stopom toksičnosti monolita u odnosu na zagađeni sediment. Na osnovu primenjenih DIN 3841-4 S4 i TCLP testova sve monolitne smeše se kategorišu kao neopasne i bezbedne za odlaganje sa aspekta izluženih Zn, Cu, Cd i Ni u skladu sa relevantnim srpskim Uredbama. Novorazvijena metoda S/S/K zagađenog sedimenta omogućava upotrebu velikih količina biopepela (upotreba otpada) i smanjenje emisije ugljen-dioksida u atmosferu njegovim dugoročnim skladištenjem i sekvestracijom u monolitnim smešama bezbednim za odlaganje.

ABSTRACT

This dissertation investigates the application of accelerated carbonization as a technique for improving the solidification/stabilization treatment of sediment contaminated with heavy metals. In the first part of the research, the accelerated carbonization method is optimised for use to improve the treatment of solidification/stabilization of contaminated sediment. In the second part of the research, solidification/stabilization (S/S) and solidification/stabilization with accelerated carbonization (S/S/K) treatments are applied to contaminated sediment of the Begej canal which had previously undergone electrokinetic treatment. Wheat and soybean straw bio-ash and molasses bio-ash were used as immobilizing agents. After treatment of the monolithic mixtures, risk assessment was performed using a sequential extraction procedure and the DIN 3841-4 S4 and TCLP leaching tests. The influence of accelerated carbonization on the efficiency of S/S treatment was assessed, and the most efficient immobilizing agent was investigated, in order to provide an in depth insight into the application of the S/S and S/S/K treatments on the metals-contaminated sediments of the Veliki bački canal. In addition to bio-ash from wheat and soybean straw, calcium oxide was also used as an immobilizing agent. Leaching tests and the sequential extraction showed that accelerated carbonization has a positive effect on the immobilization of critical metals (Zn, Cu and Cd) in monolithic mixtures, which correlates with an increase in carbonate phase (confirmed by XRD and SEM/EDS analysis), as well as a lower toxicity of the monolith relative to the contaminated sediment. The results of the applied DIN 3841-4 S4 and TCLP tests show that all the monolithic mixtures are categorized by the relevant Serbian Regulations as non-hazardous and safe for disposal, based on the leached concentrations of Zn, Cu, Cd and Ni. The newly developed S/S/K method for treating polluted sediment enables the use of large amounts of bio ash (waste use) and the reduction of carbon dioxide emissions into the atmosphere by its long-term storage and sequestration in monolithic mixtures which are safe for disposal.

1. UVOD

Ubrzani razvoj industrije, poljoprivrede i širenje urbanih područja u velikoj meri utiče na narušavanje kvaliteta vodenih resursa. Sediment je sastavni deo akvatičnog sistema u kome se mogu akumulirati različiti polutanti usled povećanja antropogene aktivnosti, odlaganjem različitih vrsta otpada u vodotok.

Jedna od najznačajnijih grupa polutanata, sa stanovišta ekotoksičnosti, koja pokazuje visok afinitet vezivanja za sediment, jesu teški metali. Akumulacijom teških metala kao perzistentnih, toksičnih i bioakumulativnih materija u sedimentu stvaraju se potencijalni ekološki rizici, kako na lokalnom, tako i na globalnom nivou. Usled svoje nebiorazgradivosti, metali kruže kroz biogeoheimijske cikluse, čime se transformišu u različite oblike usled promene fizičko-hemijskih uslova sredine. Kao takvi, metali mogu ponovo dospeti u akvatične sisteme, biti dostupni organizmima i uključeni u lanac ishrane. Određivanje ukupnog sadržaja metala u sedimentu često nije dovoljan pokazatelj stepena biodostupnosti i mobilnosti ovih polutanata. Veliki značaj za procenu oslobađanja metala u vodenu fazu i ispoljavanje potencijalnog toksičnog dejstva ima poznavanje osobina metala, hemijskog oblika u kojem se nalaze vezani za sediment, osobine samog sedimenta kao i fizičko-hemijskih procesa u sistemu sediment-voda. Karakterizacijom sedimenta i utvrđivanjem da li je nivo sadržaja metala iznad granice koja zahteva remedijaciju neophodno je pristupiti njenoj realizaciji.

Zagađenost sedimenta širom sveta, kao i u Republici Srbiji postaje sve veći problem (godišnje se u AP Vojvodini izmulji oko 650 000 m³), a remedijacione tehnike često zahtevaju iskopavanje zagađenog sedimenta i njegovo deponovanje, što predstavlja ekonomski i ekološki problem. U poređenju sa remedijacionim tehnikama zasnovanim na ekstrakciji koje iziskuju veliko finansijsko opterećenje, proces solidifikacije/stabilizacije (S/S) je jeftin i vremenski efikasan tretman kontaminiranog sedimenta. Ova tehnologija je dostupna za tretiranje odabranog kontaminiranog otpada pre deponovanja. Svrha procesa S/S je smanjenje pokretljivosti teških metala dodavanjem sredstava koji stabilišu i imobilišu metale. Najčešća korišćena vezivna sredstva u tretmanu S/S su portland cement, kreč, pepeo i glina itd.

Novija istraživanja uključuju primenu imobilizacionih agenasa u S/S tretman kao što su industrijski nusproizvodi (šljaka i pepeo) i ugljen-dioksid. Pepeo nastao sagorevanjem biomase je sličan letećem pepelu, koji nastaje pri sagorevanju uglja u termoelektranama, pa može imati pozolanske karakteristike i koristiti se kao zamena za deo cementa u cementnim kompozitima. Pepeo je u Srbiji dugo bio označavan kao opasan otpad. Usvajanjem odgovarajućih zakona, pepeo je postao otpad sa upotrebnom vrednošću, što je omogućilo razmatranje mogućnosti njegovog korišćenja.

Mnogi otpadni materijali reaguju sa ugljen-dioksidom, posebno oni koji su dobijeni iz industrijskih termičkih procesa. Karbonizacija utiče na fizička, mikrostrukturna i hemijska svojstva materijala. Pojam karbonizacije se povezuje sa prirodnom pojavom koja se spontano dešava kod svih građevinskih materijala, dok ubrzana karbonizacija predstavlja kontrolisan, ubrzan proces prirodne karbonizacije. Primenom ubrzane karbonizacije može se podstaći kompaktnost i čvrstoća u otpadu kod kojih je hidratacija značajno usporena, a formiranje kalcijum-karbonata utiče na povećanje zapremine, što smanjuje poroznost materijala i pomaže u vezivanju teških metala.

Integrisanje dve različite tehnike zahteva pažljivo razumevanje oba procesa. Procesi treba da budu eksperimentalno izvodljivi, ekonomski održivi i relativno efikasni kao pojedinačni. Uključivanjem ubrzane karbonizacije u tretman S/S može se uticati na razvijanje veće čvrstoće novonastalih S/S proizvoda, smanjenje izluživanja teških metala, smanjenje emisije ugljen-dioksida u atmosferu i efekta staklene bašte.

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je ispitivanje mogućnosti primene i uticaja ubrzane karbonizacije na S/S teških metala u sedimentu, kao i procena rizika odlaganja stabilizovanog sedimenta u životnu sredinu.

Cilj istraživanja je bolje razumevanje i optimizacija procesa ubrzane karbonizacije pri tretmanu sedimenta procesom S/S, kao i procena mobilnosti, dostupnosti i toksičnosti metala u sedimentu pre i nakon tretmana.

Istraživanje je sprovedeno kroz tri eksperimenta:

- U I eksperimentu urađena je optimizacija metode ubrzane karbonizacije na biopepelu nastalom sagorevanjem smeše pšenične i sojine slame (P), a zatim se optimizovana metoda primenjivala za unapređenje tretmana S/S zagađenih sedimenata u eksperimentima II i III.

- U II eksperimentu izvršeno je ispitivanje imobilizacije metala zagađenog sedimenta kanala Begej nakon elektrokinetičkog tretmana primenom tretmana S/S sa ubrzanom karbonizacijom (S/S/K). Korišćeni su imobilizacioni agensi P i biopepeo nastao sagorevanjem melase (M). Izvršena je procena rizika odlaganja monolitnih smeša dobijenih tretmanima S/S i S/S/K sedimenta i procena efikasnosti tretmana.
- U III eksperimentu korišćen je efikasniji imobilizacioni agens iz eksperimenta II radi opširnijeg ispitivanja njegove primene u tretmanima S/S i S/S/K dodatno zagađenog sedimenta Velikog bačkog kanala. U ovom eksperimentu korišćen je i kalcijum-oksidi (L) kao imobilizaciono sredstvo, radi komparacije karakteristika monolitnih smeša gde su pojedinačno dodavani P i L sedimentu i kako bi se ispitaio uticaj povećanja kalcijum-oksida na efikasnost tretmana S/S/K kombinacijom dva agensa. Izvršena je procena rizika odlaganja monolitnih smeša dobijenih tretmanima S/S i S/S/K sedimenta, obuhvatnija procena efikasnosti tretmana i utvrđivanje toksičnosti sedimenta i monolitnih smeša.

Rezultati ove doktorske disertacije doprineće pronalaženju optimalnih fizičko-hemijskih uslova za mogućnost korišćenja ubrzane karbonizacije u tretmanu S/S sedimenta sa ciljem poboljšanja efikasnosti imobilizacije metala korišćenjem biopepela. Pored toga, dobijeni podaci imaju veliki značaj za razvijanje nove tehnologije (S/S/K) sa stanovišta zaštite životne sredine, iskorišćavanjem biopepela kao otpada i ugljen-dioksida osnovnog uzročnika efekta staklene bašte za bezbednije deponovanje kontaminiranog sedimenta.

2. OPŠTI DEO

2.1. Sediment

Vodeći problem u Srbiji, a i u svetu, je degradacija vodenih resursa koja se javlja kao glavna posledica niskog stepena zaštite voda. Sediment kao integralni deo akvatičnog ekosistema sa snažno izraženim tendencijama vezivanja, može biti rezervoar akumuliranih, toksičnih i perzistentnih jedinjenja prirodnog i dominantno antropogenog porekla (*USEPA, 2001*).

Sediment se može definisati kao esencijalna i dinamička komponenta svih akvatičnih sistema (*USEPA, 2001*). On predstavlja čvrstu fazu koju čini skup bioloških, hemijskih i biohemijskih depozita (*Zoumis i sar., 2001*). Nastajanje sedimenta je rezultat gravitacione sile, usled koje se neorganska i organska materija transportovana vodom, ledom ili vetrom deponuje u najniži sloj vodotoka (*Reis i sar., 2007*).

Formiranje sedimenta je proces koji je uslovljen vremenom, erozijom i redepozicijom već postojećeg materijala. Hemijsko poreklo materija koje dospevaju u vodeno telo zavisi od mnogih činilaca. Najčešće poreklo neorganskog oblika materije u sedimentu je direktno povezano sa prirodnim pojavama kao što su suva ili mokra erozija i depozicija iz vazduha, pri čemu dolazi do postepenog taloženja suspendovanog materijala. Organski deo materije sedimenta uglavnom nastaje iz humusa, raspadnutog bilja i ostataka uginulog životinjskog sveta koji naseljava akvatični sistem (*Duncan i sar., 2018*).

Neorganska frakcija sedimenta je sastavljena od različitih minerala gline (kaolinit, montmorilonit itd.), alumosilikata (razni zeoliti, kvarc, feldspat itd.), kalcijum-karbonata (kalcit, dolomit itd.) i minerala koji u sebi sadrže gvožđe (hematit, magnetit, siderit, pirit itd.). Velika specifična površina gline, potiče od malog diametra čestica i ima funkciju u procesima sorpcije, desorpcije i površinske katalize. Sediment koji u sastavu ima montmorilonitnu glinu predstavlja veoma dobar adsorbent (*Saeedi i sar., 2013*). Polarna i jonska priroda gline potiče usled nezasićenih valenci na krajevima kristalne rešetke slojevitih silikata i hidroksida aluminijuma, disocijacije hidroksilnih grupa i izomorfne supstitucije (*Grgić, 2019*). Amorfni kristalni oksidi mangana, aluminijuma i gvožđa zbog svoje velike specifične površine imaju veliki kapacitet za adsorpciju. Ovi oksidi mogu da vezuju za sebe visoke koncentracije Fe, Cr, Mn i kao takvi da se deponuju u oksidnoj zoni

sedimenta (*Fernandes i sar., 2011*). Taloženje metala kao i njihova pokretljivost u sedimentu potiče upravo od finih čestica sedimenta, dok kod većih čestica sedimenta triagonalni i heksagonalni oblik omogućava bakterijama dovoljan prostor za interakciju što rezultira oksidacijom sumpora u sistemu i većom rastvorljivošću metala (*Guven i Akinci, 2013*). Stoga akcenat prilikom ispitivanja koncentracija metala u sedimentu treba staviti na veličinu čestica koje čine sediment (*Huang i sar., 2012*).

Organska frakcija sedimenta predstavlja materijal sastavljen od organskih supstanci rastvorljivih u vodi, kerogena, huminskih i fulvinskih supstanci, biljnih i životinjskih biomasa u različitim fazama razgradnje (*Cuypers i sar., 2002*). Organska faza sedimenta često se kvantifikuje kao ukupni organski ugljenik, koji direktno utiče na vezivanje metala za sediment. Fine čestice organske materije imaju značajan uticaj na rastvorljivost i biodostupnost teških metala u sedimentu (*Radenović, 2020*). *Strom i sar. (2011)* su u svom istraživanju pokazali da je povećanje koncentracije ukupnog organskog ugljenika u sedimentu direktno povezano sa ispitivanim koncentracijama metala. Mobilnost metala u sedimentu zavisi od veličine molekularne mase organske materije. Makromolekuli smanjuju mobilnost metala, a organske materije jednostavnije hemijske strukture formiraju rastvorljive komplekse sa metalima što ih čini pokretljivijim (*Hong i sar., 2010*). Kao jedan od mehanizama za smanjenje biodostupnosti metala u vodi je kompleksiranje metala organskim ligandima (*Craven i sar., 2012*). Uticaj dužine vremena starenja organske materije može dovesti do njene razgradnje i do formiranja huminske i fluvinske kiseline, što za posledicu ima snižavanje pH vrednosti i veću pokretljivost teških metala.

Oblik materije kao i njena raspodela u sistemu sediment/voda uslovljen je brojnim fizičko-hemijskim faktorima i nizom fizičko-hemijskih i biohemijskih procesa. Akumulacija i distribucija polutanata u sedimentu zavisi od teksture samog sedimenta, ali i od osobina sedimenta kao što su: pH vrednost, veličina čestica koje se distribuiraju, organskog sadržaja, redoks potencijala, granulometrijskog sadržaja, gustine i saliniteta vodene faze (*Vareda i sar., 2019*). Takođe, kao jedan od bitnijih parametara jeste i sadržaj intersticijalne vode (voda koja se nalazi u međuprostoru čestica sedimenta i naziva se još pora voda). Pora voda može da zauzima od 30 do 70% prostora u sedimentu, relativno je statična i njen sastav se može posmatrati kao rezultat ravnotežnih interakcija u samom sedimentu (*Dalmacija, 2010*).

2.2. Teški metali u sedimentu

Obalni ili rečni sediment često sadrži povišene nivoe kontaminanata kao što su metali, metaloidi i organski polutanti, koji su rezultat akumulacije ispuštenih otpadnih voda iz industrijskih postrojenja i domaćinstava (Couvidat i sar., 2018), raznog rudarskog otpada, veštačkog đubriva i postrojenja za proizvodnju električne energije (Majid i Argue, 2001). Hemijski elementi sa velikom atomskom masom i velikom gustom nazivaju se teškim metalima. Iako je fraza „teški metali” uobičajena, ne postoji standardna definicija koja određuje metale kao teške metale. Teški metal je metal koji je (obično) toksičan pri niskim koncentracijama. Većina teških metala ima visok atomski broj, atomsku težinu i specifičnu težinu veću od 5.0 g/cm^3 (Edelstein i Ben-Hur, 2018). Preporuka međunarodnih nadležnih institucija je da se podela metala na teške ili lake metale zasniva na riziku toksikoloških i ekotoksičnih dejstava na životno okruženje (Duffus, 2002).

Teški metali postali su ozbiljna pretnja za akvatičnu sredinu zbog svoje toksičnosti, nebiodegradabilnosti, perzistentnosti i sposobnosti bioakumulacije i biomagnifikacije kroz lanac ishrane (Nobi i sar., 2010). Osobina teških metala kao što je lako transportovanje i difundovanje kroz vodenu fazu olakšava izgradnju čvrstih jedinjenja metala sa karbonatima, sulfatima i sumporom koja usled svoje težine tonu na dno i akumuliraju se u sedimentu. Shodno tome, koncentracija teških metala u sedimentu može biti za nekoliko redova veličine veće nego u vodenoj fazi (Pulatsü i Topçu 2015).

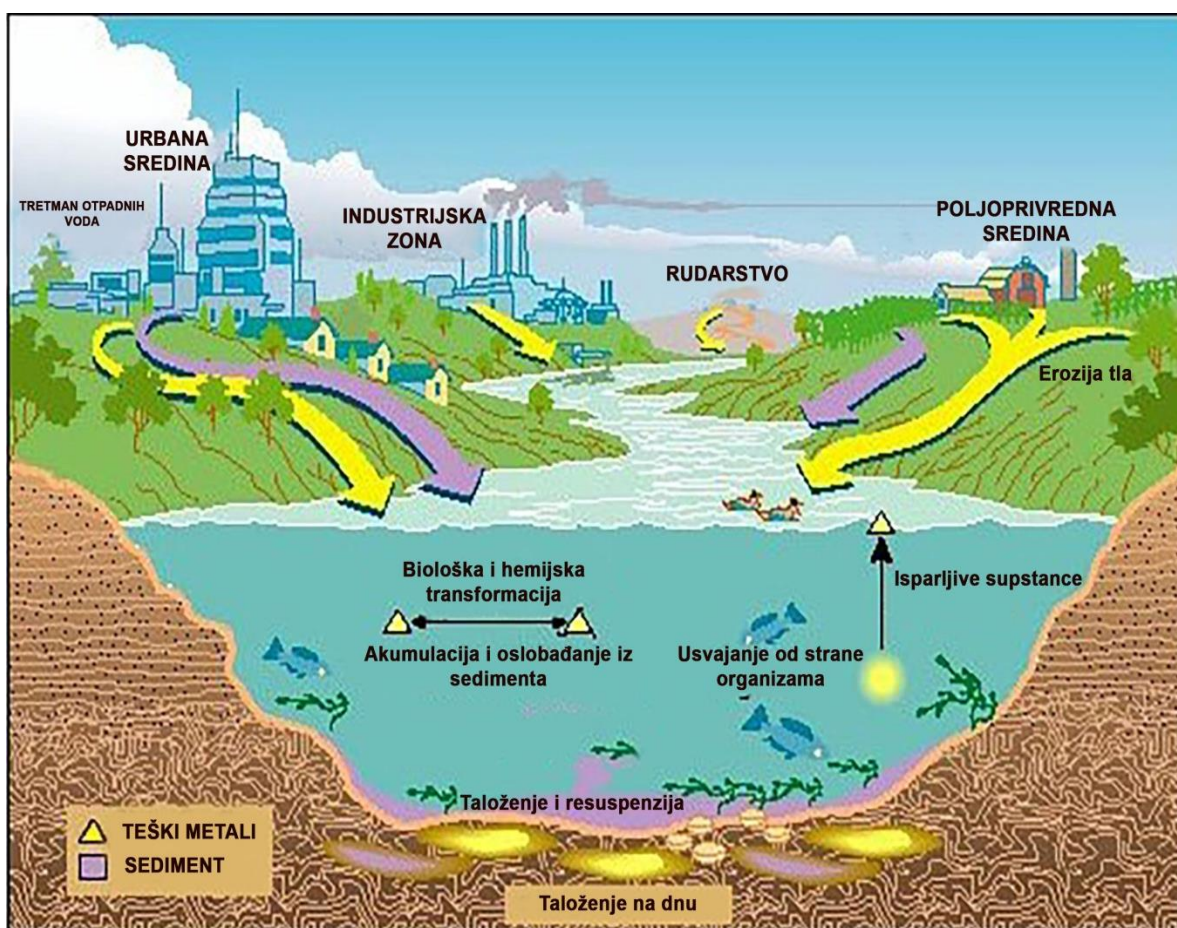
2.2.1. Izvori teških metala u sedimentu

Povećanom upotrebom pesticida, đubriva i povećanjem ljudske aktivnosti, velike količine otpadnih voda koje sadrže teške metale ispuštaju se u vodene sisteme (Paul, 2017). Taloženje teških metala iz eolskih izvora takođe dovodi do visokog nivoa zagađenja u vodi i sedimentu (Ma i sar., 2015). Stoga je zagađenje vode postalo važno pitanje koje utiče na ekološki kvalitet i održivi razvoj socijalne ekonomije.

Teški metali u sediment mogu dospeti u neorganskim, organskim i/ili elementarnim oblicima iz dve vrste izvora:

- **prirodnih izvora**, teški metali se vezuju za sediment uglavnom usled eluvijalnih procesa, erozije zemljišta i atmosferske depozicije.

- **veštačkih izvora**, teški metali potiču od antropogenih aktivnosti i nemarnosti ljudi (slika 1), tu se ubrajaju otpadne vode teških industrija (energetika, rudarstvo, metalurgija, hemijska industrija), komunalne vode, termoelektrane, poljoprivreda, sagorevanje fosilnih goriva itd. (Mahar i sar., 2016; Liu i sar., 2018).



Slika 1. Izvori dospevanja teških metala u sediment (Garbarino i sar., 1995)

Tipovi izvora zagađenja se mogu podeliti na tačkaste (koncentrisane) izvore zagađenja i rasute izvore zagađenja. Karakteristično za tačkaste izvore zagađenja je tačno poznata lokacija i da se mogu lako držati pod kontrolom (ispuštanjem komunalnih, industrijskih otpadnih voda u recipijente) dok rasuti izvori zagađenja se teže kontrolišu (slivanje sa poljoprivrednog zemljišta u ruralnim sredinama, zagađenjem izazvano atmosferskim uticajem, podzemne vode) jer su nepredvidivi.

2.2.1.1. Cd (kadmijum)

Kadmijum se najčešće nalazi u tragovima (1 mg/kg) u litosferi. Njegov najzastupljeniji oksidacioni broj u prirodi je +2 i kao takav ima veliki afinitet za supstituciju sa Hg, Pb, Cu i Zn u sulfidnim mineralima, posebno u rudama sfaleritu (ZnS) i smitsonitu (ZnCO₃). Pokazuje slične hemijske osobine kao Zn zahvaljujući sličnoj elektronegativnosti ova dva metala.

Široka primena kadmijuma rezultirala je zagađivanjem životne sredine. Najčešće je korišćen u proizvodnji Ni-Cd baterija, boja, pigmenata, stabilizatora u proizvodnji plastike. Najznačajniji antropogeni izvor Cd su zemlje sa razvijenom poljoprivredom, u kojima se koriste velike količine fosfatnih đubriva, zatim veliki industrijski centri sa nekontrolisanim ispuštanjem dimnih gasova i otpadnih voda u životnu sredinu (*Kabata-Pendias i Pendias, 2001*). Kadmijum sa karbonatima i hidroksidima gradi jedinjenja niske rastvorljivosti, koja se mogu hemijski fiksirati alkalnom precipitacijom ukoliko nisu prisutni kompleksirajući agensi (amonijum joni i cijanidi) sa kojima gradi jedinjenja veće stabilnosti. U baznim i oksidacionim uslovima pri pH vrednostima manjim od 8, kadmijum je najmobilniji. Pri višim pH vrednostima usled prisustva fosfata i sulfata, kadmijum se taloži. Jedinjenja kadmijuma su štetna i imaju tendenciju da se koncentrišu u ekosistem usled svog lakog usvajanja od strane biljaka iz zemljišta (*Crnković, 2020*). Ona rastvorljivija se lako apsorbuju i akumuliraju u ljudskim tkivima (lipidima), a najčešći unos u digestivni trakt je preko konzumiranja ribljih proizvoda i žitarica (*Olmedo i sar., 2013*).

2.2.1.2. Ni (nikl)

Nikl se u prirodi javlja u obliku nekoliko mineralnih sirovina kao što su pentlandit (Fe,Ni)₉S₈, nikelin (NiAs) i ulmanit (NiSbS). Geohemijski je asociran sa gvožđem i kobaltom, pa se često nalaze u istim rudama. Zastupljen je u sedimentnim stenama oko 0,009% maseno (*Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007*). Pojavljuje se u više oksidacionih stanja, ali su +2 i +3 najčešća.

Epitet široke rasprostranjenosti ukazuje da se ovaj metal nalazi u velikim količinama u životnoj sredini. Najčešći izvori-zagađivači niklom su: rudnici i topionice metala (najčešće gvožđa, bakra i nikla), galvanizacioni procesi, sagorevanje fosilnih goriva, insineracija otpada, industrija za proizvodnju Ni-Cd i Ni-metal hibridnih baterija, mineralna đubriva i otpadni muljevi.

Sadržaj nikla u sistemu sediment/voda vrlo lako varira. Ima izraženu tendenciju vezivanja za organsku materiju preko aktivnih centara u vidu azota i kiseonika. Njegova pozitivna oksidaciona stanja takođe grade niskorastvorna karbonatna, hidroksidna, fosfatna i sulfidna jedinjenja. U kiselim sredinama, nikel se lako oslobađa iz površinskog dela sedimenta u obliku Ni^{2+} i prelazi u vodenu fazu. Pri višim pH vrednostima gradi stabilna helatna jedinjenja. U blago alkalnim uslovima može nagraditi slabu bazu ($\text{Ni}(\text{OH})_2$), koja se u kiselim uslovima rastvara disosujući na Ni^{2+} . Niklovi oksidi Ni_2O_3 i NiO_2 su nestabilni čak i u alkalnim uslovima (*Wuana i Okieimen, 2011*) dok je Ni_3O_4 tek u kiselim rastvorima rastvorljiv uz izdvajanje kiseonika. Oksidi Fe i Mn u sedimentu mogu predstavljati izvor nikla usled tendencije njegovog vezivanja percipitacijom ili sorpcijom (*Rinklebe i sar., 2017*).

Nikl se najčešće koristi za poboljšavanje apsorpcije gvožđa u telu, kao i za sprečavanje nedostatka gvožđa u krvi (anemije) i lečenje slabih i krtih kostiju. Iako je nikl jedan od ključnih elemenata u ljudskom telu i igra vitalnu ulogu u normalnom funkcionisanju metabolizma, preterani unos nikla može biti opasan po ljudsko zdravlje.

2.2.1.3. Zn (cink)

Cink se u prirodi može naći u nekoliko formi minerala kao što su sfalerit (ZnS), smitsonit (ZnCO_3) i cinkit (ZnO). Njegovo najzastupljenije oksidaciono stanje je +2 i ima veoma slične hemijske karakteristike kao kadmijum. Litosfera je bogata svega 0,008% ovim metalom i obično je kod sedimentnih stena direktno povezan sa prisustvom feromagnetnih silikata.

Zagađenje sedimenta Zn proističe najviše od tehnoloških procesa rudarstva kao i topionica za dobijanje legura, atmosferske depozicije ili direktnim odlaganjem otpada u vodene sisteme. Akumuliranje Zn u vodotocima može biti posledica i nekontrolisanog ispuštanja otpadnih voda iz industrija za proizvodnju baterija, auto-industrije, industrije tekstila i papira kao i prekomernog korišćenja veštačkog đubriva i pesticida.

Cink gradi nisko rastvorna jedinjenja sa karbonatima, hidroksidima, fosfatima i sulfidima. Izluživanje Zn iz sedimenta u vodenu fazu je posledica oksidacionih uslova i niskih pH vrednosti, gde se Zn oslobađa u obliku kompleksnog $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ jona (*Veselinović i sar., 2015*). Oksidacijom metalnog sulfida dolazi do povećanja koncentracije hidronijum jona,

odnosno smanjenja pH vrednosti porne vode, što dovodi do slabijeg vezivanja slobodnog Zn^{2+} za organski ugljenik i okside gvožđa (Nedrich i sar., 2017).

Toksična dejstva koja se mogu javiti kod ljudi su uglavnom trenutna i potiču od direktnog udisanja velikih količina para ili čestica Zn. Učestala anemija, oštećenja unutrašnjih organa i metabolički poremećaji se dešavaju kod kontinuiranog respiratornog izlaganja.

2.2.1.4. Cu (bakar)

Bakar je jedan od najzastupljenijih prelaznih metala u svakodnevnom životu (električna instalacija, električni aparati, poljoprivreda itd.). Koristio se čak i u praistoriji po kome je jedna epoha dobila naziv „bakarno doba”. Njegovo primarno oksidaciono stanje je +2 i predstavlja jedan od važnih esencijalnih mikronutrijenata za vodene organizme (Zhang i sar., 2016). U prirodi se nalazi u obliku svojih sulfidnih minerala: halkopirita ($CuFeS_2$), kovelita (CuS); karbonatnog minerala, malahita ($Cu_2CO_3(OH)_2$) i drugim mineralima kao što su biotit, piroksen i amfibol. Velika zastupljenost ovog metala rezultira i povećanu kontaminaciju životne sredine uključujući i akvatične sisteme. Prirodni izvori zagađenja bakrom su destrukcija magmatskih i eruptivnih stena, vulkanske aktivnosti i podvodni termalni izvori. Veštački izvori zagađenja bakrom su topioničarski procesi, rafinacija bakarnih ruda i spiranje jalovine, procesi crne metalurgije, galvanizacija, proizvodnja sumporne kiseline, neposredno deponovanje čvrstog industrijskog materijala i razni drugi industrijski procesi. Bakar je najzastupljeniji u anoksičnim slojevima sedimenta i lako nagrađuje sulfidna jedinjenja usled prisustva anaerobnih mikroorganizama. Zapažena je, u mestima sa razvijenom industrijom, koncentracija bakra i preko 700 mg/kg suve mase (Pan i Wang, 2012).

Njegova toksičnost zavisi uglavnom od rastvorljivosti i hemijske specijacije oblika u kome se nalazi (Lagomarsino i sar., 2011). Najzastupljenije forme su karbonatne, hidroksidne, fosfatne, sumporne i arseno-sumporne. Specifičnost bakra je da gradi stabilna jedinjenja sa organskim materijama iz sedimenta, pospešuje smanjeno izluživanje u vodenu fazu. Povećana kiselost vodene faze donosi negativan uticaj po okolinu, jer se oslobađa aktivna katjonska forma (Cu^{2+}). Pored toksičnih osobina usled unosa velikih količina ovog elementa (nakupljanje u abdominalnim organima), bakar je neophodan za funkcionisanje enzimskih procesa kod ljudi i životinja. Zajedno sa cinkom predstavlja esencijalnu komponentu za razvijanje živih organizama i fiziologiju biljaka.

2.3. Biodostupnost i distribucija metala u sistemu sediment/voda

Postojanost teških metala u životnoj sredini, potencijalni štetni efekti po ljudsko zdravlje i akumulacija kroz lanac ishrane izaziva veliku zabrinutost (*Birch i Apostolatos, 2013*). Metali dospeli u rečni sistem u zavisnosti od fizičko-hemijskih karakteristika reke, mogu biti adsorbovani na suspendovane čestice i kasnije biti deponovani u sediment dejstvom gravitacije (*Lafabrie i sar., 2007*), tako da rečni sedimenti često deluju kao „sakupljači” teških metala, što dovodi do povišenih koncentracija u sedimentima u poređenju sa vodenom fazom. Promenom hidrodinamičkih uslova ili narušavanjem fizičko-hemijske ravnoteže, metali vezani u sedimentu mogu ponovo postati mobilni i predstavljati sekundarno zagađenje (*Hill i sar., 2013*). Oni u sedimentu mogu biti vezani na različite načine. Ugrađeni u amorfne materije, adsorbovani na frakcijama gline, oksihidroksidima gvožđa/mangana, inkorporirani u rešetkama mineralnih silikata, karbonata, sulfata, oksida ili pak kompleksirani sa organskom materijom ili istaloženi kao metalni sulfidi (*Kuang-Chung i sar., 2001*).

Biodostupnost i karakteristike metala u vodi i sedimentu zavise od oblika u kojem se nalazi dati metal. Njegova sudbina zavisi od velikog broja fizičko-hemijskih parametara gde su najbitnije interakcije kojima metal reaguje sa delovima sedimenta.

Sorpcija je mehanizam kojim se objašnjava povećavanje (adsorpcija) ili smanjivanje (desorpcija) koncentracija pojedinih komponenata na površini faze, pri čemu dolazi do smanjivanja slobodne energije granične površine. Metali koji su rastvoreni u vodi ili pornoj vodi mogu se ukloniti ovim mehanizmom, vezujući se za sediment. Razlikuje se hemijska i fizička sorpcija. Fizičku sorpciju karakterišu Van der Waals-ove sile koje imaju ulogu privlačenja materije iz vodene faze za sediment usled promena naboja čestica sedimenta. Sorpcijom vezane materije (molekuli) mogu se translatorno kretati po površini sorbenta. Hemijska adsorpcija je praćena nastajanjem nekih od hemijskih veza: jonske, kovalentne, koordinativno kovalentne ili vodonične veze između sorbenta i molekula sorbata (*Kumar i Mansson, 2017*). Geometrija mineralne faze sedimenta i hemijski sastav sedimenta u najvećoj meri određuju afinitet vezivanja neke zagađujuće supstance, tako da mogućnost adsorpcije metala za sediment opada u nizu Mn oksid > huminske kiseline > Fe oksid > minerali iz gline.

Precipitacija i koprecipitacija metala predstavlja pojavu stvaranja nepokretne faze u sedimentu najčešće u obliku taloga. Na ovaj proces utiču brojni faktori okoline, posebno pH, redoks potencijal, sadržaj glina, sadržaj Fe i Mn oksida, sadržaj organskih materija i prisustvo drugih katjona i anjona u čvrstoj fazi (*Pietrzykowski i sar., 2014*). Najčešći oblici u kojima metali precipituju su sulfidi, hidroksidi, karbonati, silikati, sulfati, kompleksi ili koprecipitovani sa drugim metalnim vrstama. Koncentracija kiselog isparljivog sulfida (AVS) u pornoj vodi igra jednu od glavnih uloga za depoziciju metala u sediment. Veliki rezervoar sulfida u sedimentu čine FeS u anaerobnim uslovima. Rastvoreni metali: Ni, Zn, Cd, Cu, Pb i Hg mogu da supstituišu Fe u sulfidima i da se uklone iz vodene faze precipitacijom metalnog sulfida. Tako vezani metali u obliku visoko nerastvornih sulfida su bionedostupni (*Ribeiro i sar., 2013*). Oksidi gvožđa i mangana se smatraju veoma zahvalnim delovima sedimenta zbog svoje velike mogućnosti koprecipitacije metala. U oksidacionim uslovima, ovi hidratizirani oksidi imaju veliki afinitet ka vezivanju metala. Usled nedostatka drugih substrata, koprecipitacija sa karbonatima postaje važan mehanizam za depoziciju Zn i Cd (*Arain i sar., 2008*). Izmenljivi oblici teških metala koji su rastvorljivi u vodi su mnogo reaktivniji i biološki dostupniji od precipitovanih vrsta (*Kim i sar., 2015*). Precipitacija je ključni mehanizam za zadržavanje teških metala u sedimentu, a koncentracija rastvora i pH vrednost sedimenta i porne vode je važan faktor u kontroli precipitacije (*Tang i sar., 2019*).

Kompleksiranje metala nastaje kada joni metala reaguju sa negativno naelektrisanim ligandima. Kompleksi nastali između jona metala i neorganskih liganada su manje stabilni od kompleksa sa organskim ligandima. U sistemima bogatim neorganskom frakcijom mogu nastati nerastvorni kompleksi metala sa oksidima i karbonatima (*Liu i sar., 2018*) čija je tendencija za sorpciju manja od hidroksidnih kompleksa. Sistemi bogati organskom materijom, imaju veći sadržaj huminske kiseline, organo-gline i oksida pokrivenih organskim materijama čime može biti povećana stabilnost kompleksiranih metala. Povišena pH vrednost povoljno utiče na stabilnost metalnih kompleksa jer ne dolazi do jonizacije funkcionalnih grupa u organo metalnim kompleksima. Kompleksiranje metalnih jona sa liposolubilnim organskim materijama smanjuje njihovu mobilnost, dok u obrnutom slučaju povećava njihovu dostupnost (*Zhu i sar., 2019*).

Najveći uticaj na distribuciju metala u sedimentu imaju faktori iz životne sredine. Glavni faktori su pH, oksido-redukcionni potencijal i organska materija, dok su ostali sekundarni

faktori (salinitet, temperatura, kapacitet izmene jona, kompeticija metala i dr.) manje uticajni na varijaciju distribucije metala (Peng i sar., 2009).

2.3.1. pH vrednost

pH vrednost je ključni parametar koji kontroliše mobilnost teških metala u sedimentu. Snižavanjem pH vrednosti, dolazi do povećanja slobodnih H^+ jona koji su konkurentni u vezivanju metalnih jona za slobodne anjone (OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , S^{2-} i PO_4^{3-}) što za posledicu ima veću pokretljivost metala. Varijacija pH vrednosti od svega nekoliko jedinica može drastično uticati na fiksaciju metala u sedimentu (Gundersen i Steinnes, 2003). pH utiče na afinitet vezivanja metala za rastvorene organske ligande kao i na površinski kapacitet vezivanja za mineralnu frakciju (Fairbrother i sar., 2007). Prilikom razgradnje organske materije i kisele isparljive sulfidne oksidacije, pH sedimenta se smanjuje čak do pH vrednosti od 1,2 što utiče na otpuštanje metala u vodenu fazu (Kraus i Wiegand, 2006). pH vrednost pri kojima su metali mobilni u sedimentu može se nazvati graničnom pH vrednošću. Za različite metale, ova granična vrednost pH se shodno tome, razlikuje: Zn (pH 6,0-6,5); Cd (pH 6,0); Ni (pH 5,0-6,0); Cu (pH 4,5) i Pb (pH 4,0) (Peng i sar., 2009). Stoga je pod sličnom pH vrednošću potencijalna pokretljivost teških metala u sedimentu znatno različita. Na primer, kada je pH vrednost kontrolisana na 4,0 potencijalna pokretljivost metala smanjuje se na sledeći način: $Zn > Cd > Ni > Cu > Pb$ (Cappuyens i sar., 2004).

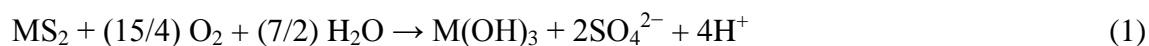
2.3.2. Organska materija

Značajne količine sedimenta čine organska jedinjenja koja igraju važnu ulogu u transformaciji teških metala. Rastvorljivost organskih materija obično direktno određuje pokretljivost teških metala. Kompleksiranje metalnih jona sa nerastvornim organskim jedinjenjima može značajno smanjiti njihovu pokretljivost, dok bi stvaranje rastvorljivih metalnih kompleksa sa rastvorenim organskim jedinjenjima povećalo njihovu pokretljivost (Sekaly i sar., 1999). Stvaranje kompleksa između teških metala i organskih jedinjenja obično se prepoznaje kao jedan od bitnih reakcija, jer u velikoj meri određuje specijaciju, bioraspodivost metala i mobilnost metala u prirodnom vodenom okruženju (Peng i sar., 2009).

2.3.3. Redoks potencijal

Redoks potencijal predstavlja važan parametar koji kontroliše mobilnost teških metala (Kalantzi i sar., 2013). Na osnovu sadržaja kiseonika, sediment se može podeliti na tri zone: oksični sloj, oksično-anoksični sloj i anoksični sloj (Strom i sar., 2011). Oksični sloj koji se nalazi na površini sadrži stabilne oblike metala koji su u najvećoj meri sorbovani za hidrokside Fe i Mn, karbonate, organsku materiju i glinu. U oksično-anoksičnom i anoksičnom sloju, koji se nalaze ispod oksičnog sloja, odvijaju se različiti procesi koji zavise od redoks uslova i rezultiraju formiranje ili razlaganje precipitata koji sadrže metale. Promena redoks potencijala je uglavnom posledica vremenskih promena i nepravilnosti što utiče na fiksaciju teških metala (Nizoli i Luiz-Silva, 2012). Oksidacija sulfida i degradacija organskih jedinjenja se dešava usled povišenog redoks potencijala u sedimentu, usled čega može doći do oslobađanja teških metala.

Opštu hemijsku reakciju za ovaj proces Peng i sar. (2009) su prikazali sledećom hemijskom jednačinom:



Oslobodeni hidronijum joni u pornoj vodi smanjuju pH vrednost sedimenta i omogućavaju sekundarno oslobađanje metala. Određena količina tih metala će se labilnije vezati za sediment dok ostala količina postaje slobodna u vodenoj fazi (Kelderman i Osman, 2007).

2.3.4. Sekundarni faktori

Vodeni sistemi sa izraženim povećanim salinitetom imaju deficit sa aktivnošću sulfat redukujućih bakterija usled njihove inhibicije. Rezultat takvog odnosa je smanjenje nastajanja sulfida i razlaganje organskih materija u sedimentu što povećava bioraspoloživost metala (Hou i sar., 2013). Uticaj temperature na adsorpciju teških metala na sediment ne prati nagle promene, već rezultuje otežanim vezivanjem metala sa porastom temperature. U letnjem periodu sa povećanjem temperature vode, favorizuje se aktivnost sulfat-redukujućih bakterija, a potom i produkcija sulfida koji talože teške metale (Queiroz i sar., 2018). Vezivanje teških metala za organsku frakciju sedimenta je u slanim vodama smanjena usled

kompeticije katjona teških metala sa jednovalentnim i dvovalentnim katjonima (Na, K, Ca, Mg) (Zhang i sar., 2014; Garnier i sar., 2006). Razlika u kapacitetu izmene katjona među metalima utiče na njihov kapacitet pokretljivosti i obično se kreće na sledeći način: Cs > Zn > Cd > Fe > Ag > Co > Mn (Lores i Pennock, 1998).

Pored toga, dugogodišnji eksperimenti kinetičke adsorpcije-desorpcije takođe pokazuju da metal koji je sveže povezan sa česticama ima manje stabilnu i veću potencijalnu bioraspoloživost od onih koji su povezani duže vreme.

2.4. Procena kvaliteta sedimenta

Kontaminiran sediment postaje potencijalni izvor sekundarnog zagađenja, kada usled promena fizičko-hemijskih uslova u sistemu sediment/voda akumulirani polutanti bivaju oslobođeni u vodenu fazu. Praćenje kvaliteta sedimenta kao sekundarnog izvora teških metala daje mogućnost praćenja i procene izvora zagađenja teškim metalima u vodenoj sredini (Yan i sar., 2016). Vlada Republike Srbije je 2012. godine donela Uredbu o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima njihovog dostizanja („Sl. glasnik RS”, br. 50/12). Ova Uredba je urađena po ugledu na holandski sistem klasifikacije sedimenta (Ministerie van Volkshuisvesting, 2000). Uredbom su propisane granične vrednosti zagađujućih materija za ocenu statusa i trenda kvaliteta sedimenta (tabela 1).

Tabela 1. Granične vrednosti za ocenu statusa i trenda kvaliteta sedimenta („Sl. glasnik RS”, br. 50/12)

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

Ciljna vrednost predstavlja graničnu vrednost za koncentraciju zagađujuće supstance u sedimentu ispod koje su negativni uticaji na okolinu zanemarljivi i ona predstavlja dugoročni cilj kvaliteta sedimenta.

Maksimalno dozvoljena koncentracija predstavlja graničnu vrednost za koncentraciju zagađujuće supstance u sedimentu iznad koje su negativni uticaji na okolinu verovatni.

Remedijaciona vrednost predstavlja graničnu vrednost iznad koje postoji neprihvatljiv rizik za akvatičnu sredinu ili rizik prenošenja zagađenja putem akvatične sredine.

Ako se nadzornim monitoringom utvrdi prekoračenje maksimalno dozvoljene koncentracije ili remedijacione vrednosti za jednu ili više zagađujućih materija u zapremini od 25 m³ sedimenta na datom lokalitetu, ili kada postoji sumnja da vrednost koncentracije zagađujuće materije između ciljane i maksimalno dozvoljene vrednosti izaziva štetne ekotoksične efekte na rezidencijalnu biotu, nadležni organ pokreće sprovođenje istraživačkog monitoringa u okviru koga se utvrđuje postojanje štetnih ekotoksičnih efekata na rezidencijalnu biotu i vrši se procena stvarnog rizika. Utvrđivanjem postojanja štetnih ekotoksičnih efekata na rezidencijalnu biotu i/ili postojanje stvarnog rizika, sprovode se mere u skladu sa planom zaštite voda od zagađivanja. U slučaju prekoračenja remedijacione vrednosti za jednu ili više zagađujućih materija u zapremini od 25 m³ sedimenta na datom lokalitetu, vrši se dislokacija i/ili remedijacija sedimenta i preduzimaju mere u skladu sa planom zaštite voda od zagađivanja.

U ovoj Uredbi propisane su i ciljne vrednosti, vrednosti limita, verifikacioni nivoi i remedijacione vrednosti koje se koriste za ocenu kvaliteta sedimenta pri njegovom izmuljivanju iz vodotoka primenom (tabela 2), kao i kriterijumi za ocenu kvaliteta sedimenta i dozvoljeni načini postupanja sa izmuljenim sedimentom (tabela 3).

Tabela 2. Granične vrednosti za ocenu kvaliteta sedimenta pri izmuljavanju sedimenta iz vodotoka („Sl. glasnik RS”, br. 50/12)

Parametar	Jedinica mere	Ciljana vrednost	Vrednost limita	Verifikacioni nivo	Remedijaciona vrednost
Kadmijum		0,8	2	7,5	12
Hrom		100	380	380	380
Bakar	mg/kg	36	36	90	190
Olovo		85	530	530	530
Nikal		35	35	45	210
Cink		130	480	720	720

Tabela 3. Kriterijumi za ocenu kvaliteta sedimenta i dozvoljeni načini postupanja sa izmuljenim sedimentom prema Uredbi („Sl. glasnik RS”, br. 50/12)

Klasa	Kriterijum	Načini postupanja sa sedimentom
0	\leq Ciljana vrednost	Koncentracije zagađujućih materija u sedimentu su na nivou prirodnog fona, sedimenti mogu biti odloženi bez posebnih mera zaštite.
1	$>$ Ciljana vrednost \leq Vrednost limita	Sediment je neznatno zagađen, prilikom dislokacije dozvoljeno je odlaganje bez posebnih mera zaštite u pojasu širine do 20 m u okolini vodotoka.
2	$>$ Vrednost limita \leq Verifikacioni nivo	
3	$>$ Verifikacioni nivo \leq Remedijaciona vrednost	Sediment je zagađen, nije dozvoljeno njegovo odlaganje bez posebnih mera zaštite, neophodno je čuvanje u kontrolisanim uslovima uz posebne mere zaštite da bi se sprečilo rasprostiranje zagađujućih supstanci u okolinu.
4	$>$ Remedijaciona vrednost	Izuzetno zagađeni sedimenti. Obavezna remedijacija ili čuvanje izmuljenog materijala u kontrolisanim uslovima uz posebne mere zaštite kako bi se sprečilo rasprostiranje materija u okolinu.

Granične vrednosti za metale odnose se na standardni sediment koji sadrži 10% organskih materija i 25% gline (tabela 1 i 2). Prilikom ocene kvaliteta sedimenta, granične vrednosti treba da se koriguju za dati sediment prema izmerenom sadržaju organske materije i sadržaju gline za ispitivani sediment, prema korekcionoj formuli:

$$GV_k = GV_{st} \frac{A + B \cdot \%gline + C \cdot \%OM}{A + B \cdot 25 + C \cdot 10} \quad (2)$$

gde je:

GV_k - korigovana granična vrednost za sediment kada se u obzir uzme sadržaj gline i sadržaj organske materije

GV_{st} - granična vrednost za standardni sediment sa 25% gline i 10% organske materije

$\% gline$ - sadržaj gline u ispitivanom uzorku sedimenta

$\% OM$ - sadržaj organskih materija u ispitivanom uzorku sedimenta

A, B i C - konstante koje zavise od vrste metala date su u tabeli 4.

Tabela 4. Granične vrednosti za ocenu kvaliteta sedimenta pri izmuljivanju sedimenta („Sl. glasnik RS”, br. 50/12)

Metal	Konstanta		
	A	B	V
Arsen	15	0,4	0,4
Kadmijum	0,4	0,007	0,021
Hrom	50	2	0
Bakar	15	0,6	0,6
Olovo	50	1	1
Nikl	10	1	0
Cink	50	3	1,5

Rokovi za dostizanje graničnih vrednosti zagađujućih materija propisanih ovom uredbom za površinske vode i sediment koji nisu pod uticajem prekograničnog zagađenja, i to za jednu višu klasu u odnosu na sadašnji nivo kvaliteta, osim za dostizanje graničnih vrednosti I klase, određuju se u skladu sa dinamikom utvrđenom planovima upravljanja vodama, a najkasniji rok za njihovo dostizanje je 31. decembar 2032. godine („Sl. glasnik RS”, br. 50/12).

2.5. Sekvencijalna ekstrakcija

Postojanost teških metala u sedimentu i nemogućnost njihove razgradnje već menjanja hemijskog oblika u kojem su vezani, svrstava ih u polutante čiju dostupnost treba konstantno pratiti. Obično se teški metali javljaju u oblicima rastvorljivih, jono-izmenjivih metala, vezani za karbonate, okside Fe-Mn, vezani za organsku materiju, sulfide i za kristalnu rešetku minerala (*Saeedi i sar., 2013*). Njihova sudbina najviše zavisi od fizičko-hemijskih uslova vodenog sistema. Iako stabilisani i u formama koje nisu lako dostupne, metali posle određenog vremena i uticaja različitih faktora bivaju ponovo dostupni u vodenoj fazi sistema sediment/voda. Mobilne forme metala predstavljaju potencijalnu opasnost za vodene organizme i zdravlje ljudi kroz lanac ishrane. Međutim, određivanje koncentracija nije dovoljno za procenu da li metali predstavljaju značajan rizik po životnu sredinu (*Bird i sar., 2003*). Analiza specifikacija zagađujućih metala je od suštinskog značaja za procenu potencijalne pokretljivosti i biorasploživosti metala.

Postupak sekvencijalne ekstrakcije koristan je alat za predviđanje dugoročnih štetnih efekata metala iz tla i sedimenta, jer geohemijske frakcije određuju koliko su snažno vezani metali u

zemlji ili sedimentu i koliko lako mogu biti mobilizovani u hidrosferu i biosferu (*Bacona i Davidson, 2008*).

Hemijski princip ekstrakcije metala iz sedimenta zasniva se na procesu postupnog hemijskog rastvaranja raznih komponenti čvrste faze sedimenta. Delovanjem reagenasa rastuće jačine dolazi do raskidanja i najjačih veza koju su metali ostvarili sa čvrstim frakcijama sedimenta. U svim istraživanim metodama sekvencijalne ekstrakcije, metoda od četiri koraka po *Tessier-u i sar., (1979)* je bila najrealnije rešenje. Ovom metodom se teški metali dele na pet frakcija: ekstraktivne i zamenljive, vezane za karbonate, vezane oksidima gvožđa i mangana, vezane za organske materije i zaostale metale. Na osnovu tih saznanja, moguće je uticati na procese u sedimentu u smislu stvaranja uslova pri kojima se teški metali najvećim delom nalaze u manje aktivnim formama (*Trajković, 2014*).

Zamenljiva frakcija, frakcija koja je obično ekstrahovana rastvorom magnezijum-hlorida ili rastvorom natrijum-acetata (1 M) pri pH 8,2 tokom 1 h mešanja. Ova frakcija odnosi se na metale koji su direktno adsorbovani na sediment (*Reddy i sar., 2001*). Predstavlja ekološki dostupne metale, jer mogu biti kroz procese sorpcije zamenljivi sa sadržajem jona u vodi.

Karbonatna frakcija, frakcija koja se kontinuirano ekstrahuje rastvorom natrijum acetata ili rastvorom sirćetne kiseline (1 M) pri pH 5,0 tokom 5 h mešanja. Ova frakcija je osetljiva na varijacije pH vrednosti i odnosi se na metale koji su percipitovani ili kopercipitovani sa karbonatom.

Fe-Mn oksidna frakcija, frakcija koja se odnosi na rastvorljive metalne okside/hidrokside pod blago kiselim uslovima, kao i metale povezane sa redukujućim amorfnim Fe-Mn oksihidroksidima, koji se ekstrahuju 25% (v/v) sirćetnom kiselinom koja sadrži hidroksilamin-hidrohlorid na temperaturi od 96 °C tokom 6 h mešanja. Ova frakcija je osetljiva na promenu oksido-redukcionog potencijala.

Organska frakcija, frakcija metala koja se uglavnom ekstrahuje 0,02 M azotnom kiselinom i 30% rastvorom vodonik-peroksida pri pH 2,0 i temperaturi od 85 °C. Ova frakcija metala može duže vreme biti akumulirana u sedimentu, jer na njenu dostupnost utiče raspadanje organske materije.

Rezidualna frakcija, preostala frakcija metala koja je i dalje ostala u sedimentu i nakon primenjenih navedenih ekstrakcija. Ovu frakciju čine kompleksi, talozi i oksidi metala koji su veoma stabilni u sedimentu pri različitim fizičko-hemijskim uslovima. Za ekstrahovanje metala iz ove frakcije potrebni su „jači” hemijski reagensi, kao što su smeša 70% azotna kiselina, 60% perhlorne kiseline i 40% fluorovodonične kiseline.

Zamenljiva frakcija se koristiti za procenu komponenata dostupnih u životnoj sredini. Frakcije vezane za Fe i Mn okside i organski materijal treba da predstavljaju potencijalno pokretnu komponentu u promenljivim uslovima dok rezidualna frakcija predstavlja stabilnije metalne oblike čiji je uticaj na ekološki sistem mnogo manji od ostalih frakcija. Pogodnost sekvencijalne ekstrakcije je mogućnost davanja informacija o poreklu, trenutnoj formi, kao i mobilizaciji i transportu teških metala. Njome se može predvideti ponašanje teških metala usled promene uslova sredine (pH i redoks uslovi) kao posledice procesa geneze ili antropogenog uticaja.

2.6. Remedijacija zagađenog sedimenta

Remedijacija predstavlja meru sanacije postojećeg zagađenja u životnoj sredini sa ciljem snižavanja koncentracije zagađujućih materija do nivoa koji ne predstavlja opasnost po životnu sredinu i zdravlje ljudi.

Postoji nekoliko tehnologija koje su razvijene za tretiranje i sanaciju zagađenog zemljišta i/ili sedimenta. Tehnologije sanacije mogu se klasifikovati prema imobilizaciji ili ekstrakciji (proces koji se primenjuje na metale), „in situ” ili „ex situ” (razlika je da li se na lokaciji zagađenja izvršava kompletan tretman) i drugim vrstama tehnologija (*Dermont i sar. 2008; Peng i sar., 2009*).

„In situ” remedijacija je usredsređena na poboljšanje stabilizacije metala, povećanju sorpcije metala, taloženja, kompleksiranja metala što dovodi do smanjenja pokretljivosti i bioraspoloživosti toksičnih metala u životnu sredinu (*Tantawy i sar., 2012*). Troškovi izvođenja ovakve sanacije su niski, ali primenom ove tehnike ukupan sadržaj metala se ne menja već se samo povećava nepokretnost teških metala u sedimentu, što može biti problem, jer promenom uslova u akvatičnom sistemu imobilisani metali ponovo bivaju dostupni u vodenoj fazi (*de Mora i sar., 2005*).

„Ex situ” remedijacija predstavlja vid ekstrakcione tehnike u kojoj se zagađeni sediment izmuljava/iskopava iz korita. Izmuljeni sediment (polutanti u sedimentu), ako je to potrebno, biva podvrgnut hemijskom, fizičkom i/ili biološkom tretmanu nakon čega sledi odlaganje na deponiju. Ovakvom sanacijom se može ukloniti sav dostupni sadržaj teških metala iz sedimenata. Fokus prilikom izmuljavanja treba biti na pronalaženju tehnike pri kojoj ne dolazi do oslobađanja teških metala u vodenu fazu i što manjeg narušavanja strukture vodotoka (*Clemente i sar., 2006*).

U poređenju ove dve tehnike sanacije, može se zaključiti niz prednosti i mana. Ključna prednost „in situ” stabilizacionog pristupa je dosta jeftiniji proces izvođenja i nenarušavanje prirodnih hidroloških uslova, dok nedostatak predstavlja potencijalni rizik stabilisanog proizvoda koji i dalje ostaje u sistemu sediment/voda. Najveća prednost „ex situ” tretmana je uklanjanje svih kontaminanata iz vodotoka koji se nalaze u sedimentu i njegova osnovna primena kod jako zagađenih lokaliteta gde finasijski aspekt postaje zanemarljiv (*Mulligan i sar., 2001*).

U današnje vreme se sve više uključuju zeleni aspekti u tradicionalne tehnike remedijacije, pre svega zbog smanjenja troškova realizacije, a i pronalaženja upotrebnih vrednosti velikih količina otpada. Odabir remedijacione strategije zahteva posebnu pažnju i temeljnu analizu za svaki segment procesa. Sam dizajn remedijacione tehnologije, upravljanje aktivnostima procesa i potrošni resursi se mogu poboljšati uključivanjem inovativnih tehnologija. Kriterijumi pri izboru tehnologije su tip, vrsta i količina zagađujuće materije.

Širom rasprostranjene tehnologije „ex situ” remedijacije koje se stalno unapređuju jesu stabilizacija i solidifikacija. Njihova svrha je smanjenje mobilnosti polutanata u izmuljenom sedimentu, dobijanjem finalnog materijala koji je bezbedan za dalje odlaganje (*ITRC, 2011*).

2.6.1. Solidifikacija i stabilizacija

Karakterizacijom sedimenta i ispitivanjem nivoa sadržaja metala, može se zaključiti da li je potrebna njegova remedijacija. Remedijacione tehnike često zahtevaju iskopavanje zagađenog sedimenta i njegovo deponovanje, što predstavlja ekonomski i ekološki problem širom sveta.

Trenutno postoji nekoliko metoda sanacije koje se primenjuju za imobilizaciju zagađivača u sedimentu. Jedna od obećavajućih metoda je metoda solidifikacija/stabilizacija (S/S). Ova

tehnologija se primenjuje za sanaciju zemljišta, sedimenta, mulja i otpada (*Hunce i sar., 2012*). Metoda je definisana kao tehnika koja ima za cilj imobilizaciju zagađujućih materija pretvaranjem u manje rastvorljiv oblik i stvaranje trajne matrice kapsuliranjem. Druga istraživanja koja su uradili *Lasheen i sar., (2013)*, ukazuju da je otpadu zagađenom teškim metalima obično potrebna primena tretmana S/S kako bi se smanjilo ispiranje polutanata pre odlaganja na deponiju. Istraživanje *Yao i sar., (2012)* je pokazalo da se S/S obično koristi za smanjenje mobilnosti zagađujućih supstanci unutar očvrstele mase (solidifikacija) i njihovu hemijsku konverziju u manje rastvorljiv oblik (stabilizacija). Na isti način, *Voglar i Lestan (2010)* su pokazali da je metoda S/S efikasna tehnika za tretiranje mesta koja su zagađena potencijalno toksičnim metalima.

Solidifikacija, predstavlja proces nagrađivanja solidifikata, čvrstog materijala u kome se inkapsuliraju zagađujuće supstance. Na taj način se ograničava migracija polutanata usled smanjivanja površine preko koje dolazi do izluživanja. Ova tehnika je zasnovana na mehaničkim postupcima mešanja otpada sa reagensom ili reagensima, gde tečni otpad, polučvrsti mulj ili prah formiraju monolitni oblik ili granularni materijal koji obezbeđuje lakši transport i rukovanje do deponije (*Harbottle i sar., 2008*).

Stabilizacija, predstavlja niz procesa koji se odigravaju između dodatog imobilizacionog agensa i kontaminiranog materijala u cilju smanjivanja izluživanja zagađujućih materija, kako bi otpad nagradio manje toksičnu stabilnu formu pre odlaganja na deponiju. Ovim tretmanom se mogu tretirati različite vrste industrijskog otpada, ali je posebno pogodan za otpad koji sadrži teške metale (*Liu i sar., 2018*).

Solidifikacija i stabilizacija često idu upareno zajedno u jedan proces koji se sprovodi za tretman zagađenog otpada različitim polutantima (*Söregård i sar., 2019*). Cilj ove tehnike je da opasne oblike otpada pretvori u manje štetne ili inertne forme koje se kao takve mogu sigurno odložiti u životnu sredinu ili primeniti u neke druge svrhe.

S/S može biti efikasna za metale, azbest, radioaktivne materijale, oksidante, policiklične aromatične ugljovodonike, polihlorisane bifenile i pesticide i potencijalno je efikasna za dioksine/furane, neke volatilne organske komponente i druge organske materije (*Dermatas i Al-Tabbaa, 2007; ITRC, 2011*). Efikasnost tretmana S/S zavisi od pronalaznje rešenja na relaciji zadatak/cilj. Da bi se pronašlo idelano rešenje za sanaciju problema, potrebno je napraviti konstrukcioni plan tretmana S/S.

Planiranje procesa S/S se sastoji iz sledećih koraka:

- ispitivanja karakteristika određenih agenasa prema zahtevanim ciljevima remedijacije datog lokaliteta,
- studije slučaja namenjene određivanju: odgovarajuće mase imobilizacionih agenasa ili agensa koji će se dodati zagađenom medijumu, odgovarajućeg sadržaja vode, konstrukcija monolitnog oblika S/S smeša i njihova mogućnost dalje upotrebe,
- mobilizacije terenske opreme i
- monitoring monolitnih smeša nakon završetka remedijacionog postupka (*ITRC, 2011*).

Realizacija plana tretmana S/S ogleda se u temeljnom proučavanju svake navedene stavke i pravilnog odabira S/S tehnologije. Tehnologije se razlikuju po procesu izvođenja, vrste imobilizacionih agenasa, vrste medijuma koji se tretira, uslova lokacije i drugih jedinstvenih faktora koji utiče i na različitost mehanizama imobilizacije polutanata. Osnovni mehanizmi imobilizacije zagađivača su:

Mikroinkapsulacija, predstavlja proces koji se odigrava na mikroskopskom nivou. Zagađujuće materije postaju „zarobljene” unutar kristalne strukture nagrađenog čvrstog monolita. Imobilizacijom polutanata na ovaj način se dobija njegova dugoročna smanjena mobilnost. Najčešće primenjivana organska veziva za fizičku inkapsulaciju su: asfalt, polietilen, poliester itd.

Makroinkapsulacija, predstavlja mehanizam koji za razliku od mikrokapsulacije zagađujuće materije „zarobljava” u veće strukturalne matrice. Imobilisani polutanti ostaju u diskontinuiranim porama unutar strukturne matrice, čija se mobilnost može postići degradacijom stabilizovanog materijala.

Precipitacija, predstavlja proces koji u mnogome zavisi od fizičko-hemijskih uslova u datom medijumu. Rezultat je precipitacija zagađujućih materija u stabilniju formu unutar otpadnog medijuma građenjem hidroksida, sulfida, silikata, karbonata i fosfata.

Apsorpcija je najčešće korišćen mehanizam za poboljšavanje karakteristika čvrstoće otpada što rezultira veću imobilizaciju polutanata. Proces apsorpcije zahteva dodavanje čvrstog apsorbenta za apsorpciju slobodne tečnosti unutar otpada čime se postiže kompaktiranje monolitne jedinice u solidifikat veće stabilnosti.

Adsorpcija, predstavlja bitan proces vezivanja polutanata za reagense kao što su organobentoniti i aktivni ugalj. Hemijska adsorpcija daje veću stabilnost otpadu, jer zagađujuće materije fiksira unutar strukturalne matrice, za razliku od fizičke adsorpcije kojom su polutanti vezani za površinu adsorbenata najčešće Van der Waalsovima ili drugim interakcijama.

Zastupljenost primene procesa S/S kod zagađenih lokaliteta širom sveta jeste parametar koji pokazuje pozitivnu stranu ove tehnologije. Iako pouzdana i sigurna tehnika, ona ipak ima i neke negativne osobine. Prilikom poređenja prednosti i mana moraju se pažljivo razmotriti svi posebni uslovi. Neki od ključnih osobina ove tehnologije su navedeni u tabeli 5.

Tabela 5. Prikaz osnovnih upotrebnih osobina tehnologije S/S

S/S tehnologija	
Prednosti	Mane
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Mogućnosti primene tretmana na zagađujuće materije i neorganskog i organskog porekla ➤ Mogućnost „in situ” i „ex situ” remedijacije zagađenog lokaliteta ➤ Upotreba za sanaciju zagađenog lokaliteta u relativno kratkom vremenskom periodu ➤ Primenljivost pri različitim vremenskim uslovima (vlažnosti lokaliteta) ➤ Smanjenje problema upravljanja otpadom ➤ Jednostavna tehnologija koja koristi lako dostupnu opremu i materijale 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Zagađujuće materije nisu uništene ili uklonjene ➤ Dugoročna strategija upravljana otpadom ➤ Povećanje zapremine otpada nakon tretmana ➤ Uklanjanja određenih zagađujućih materija može zahtevati dodatne mere u ispitivanju i dizajniranju (neke organske ili visoko isparljive materije) ➤ Fizičke promene okruženja mogu uticati na oslobađanje zagađujućih materija u okolinu

2.6.1.1. Imobilizacioni agensi (veziva) u S/S tehnologiji

Organski i/ili neorganski agensi koji se dodaju zagađenom medijumu uz određen sadržaj vlage predstavljaju imobilizirajuće agense. Njihov cilj je direktna ili indirektna (hemijska i/ili fizička) interakcija sa zagađujućim materijama, radi dobijanja stabilnijeg oblika otpada i smanjenja negativnog uticaja na životnu sredinu (*Raj i sar., 2005*).

Imobilizacioni agensi se mogu podeliti u dve velike grupe: primarni i sekundarni stabilizirajući agensi (*Bone i sar., 2004*). Primarni stabilizirajući agensi se mogu koristiti pojedinačno i kao takvi zauzimaju važnu mesto u remedijacionim procesima zagađenog sedimenta i zemljišta. Sekundarni stabilizirajući agensi se uglavnom koriste u kombinaciji sa

primarnim vezivima (kreč ili cement) u cilju poboljšanja hemijskih i fizičkih osobina finalnog otpadnog materijala (Kogbara, 2014). U takvoj kombinaciji komercijalna veziva (cement i kreč) podstiču aktivaciju sekundarnih agenasa sa ciljem smanjenja mobilnosti zagađivača u novonastalom materijalu. U tabeli 6 su prikazani primeri najčešće korišćenih vezivnih sredstava u tehnici S/S.

Tabela 6. Najčešća korišćena veziva u tehnici S/S (Rađenović, 2020)

Veziva	Primeri
Aktivni ugalj	Aktivni ugalj u prahu, granulovani aktivni ugalj
Aditivi na bazi betona	Akceleratori, cement, agensi za formiranje pozolanskih materijala
Karbonati	Pepeo na bazi natrijum-karbonata, kalcijum-karbonata, magnezijum-karbonata
Jedinjenja gvožđa i aluminijuma	Natrijum-aluminat, aluminijum u obliku praha
Neutralizujući agensi	Kreč, leteći pepeo, natrijum-hidroksid, magnezijum-hidroksid
Redukciona sredstva	Šljaka iz visokih peći, natrijum-borohidrid, fero-sulfat
Organofilne gline	Bentonit, montmorilonit, kaolinit
Površinski aktivne materije (PAM)	Emulgatori, natrijum-dodecilsulfat
Sulfidi (organski i neorganski)	Gvožđe-sulfat, natrijum-metabisulfat, natrijum- hidrosulfat, sulfat
Mikrosilikati	Silicijum
Rastvoreni silicijum-dioksid	Natrijum-silikat, kalijum-silikat
Fosfati	Kalcijum-fosfat (apatit)

Odabir pogodnog agensa za različite medijume (sediment, otpad, zemljište i il mulj) se najčešće vrši na osnovu potencijala imobilizacije zagađujućih materija. Potencijal imobilizacije zagađujućih materija je glavni parametar kojim se može predvideti njihova sudbina (mobilnost i rastvorljivost) na duži vremenski period u novonastalim monolitnim smešama (Okoronkwo i sar., 2018). Ovo ne predstavlja jedini kriterijum za odabir odgovarajućih veziva, postoje niz kriterijuma kao što su cena veziva, složenost tretmana S/S, osobine i iskoristivost krajnjih produkata.

Biopepeo

Ograničeni resursi fosilnih goriva i efekat staklene bašte, daju sve veći akcenat održivim gorivima. Biomasa je karbon-neutralni obnovljivi izvor energije koji je konstantno dostupan u ekosistemima (*Caric i Solesa, 2014*). Sagorevanjem biomase dobija se toplotna energija, a može se koristiti i za proizvodnju električne energije. Pored široke iskoristivosti, nusproizvod sagorevanja biomase (žetvenih ostataka) je biopepeo. U Srbiji je pepeo dugo bio označen kao opasan otpad, što je otežavalo njegovu upotrebu. Usvajanjem odgovarajućih zakona („*Sl. glasnik RS*”, br. 36/2009, 88/2010, 14/2016 i 95/2018) pepeo je postao otpad sa upotrebnom vrednošću, što je omogućilo dobijanje upotrebni dozvola i razmatranje mogućnosti njegovog korišćenja.

Sa razvijanjem modernijih tehnologija, sve više se uspešno koriste velike količine otpadnih materijala, industrijskih, post-potrošačkih i poljoprivrednih nusproizvoda u tehnologiji betona. Ovi materijali mogu biti mineralni dodaci ili kao punioci-agregati tj. za delimičnu ili potpunu zamenu prirodnog agregata i/ili cementa. Isplativost i dokazana upotreba otpadnih materijala uključuju sledeće:

- nusproizvode sagorevanja uglja,
- biopepeo nastao sagorevanjem drveta, pšenične slame, pirinčane ljuske,
- nusproizvode papirne industrije, livnica, metalurške industrije,
- polovne gume, plastiku, staklo,
- reciklirani Portland cement iz betonskog kolovoza, reciklirani asfalt kolovoza,
- ostatke izgradnje i rušenja objekata,
- prašinu iz cementih peći itd. (*Šupić, 2019*).

Kao inženjerski materijali, ovi nusproizvodi mogu imati upotrebnu vrijednost, a takođe, pomažu očuvanju nacionalnih kao i globalnih prirodnih resursa.

Sagorevanjem žetvenih ostataka, nastali biopepeo bogat je sadržajem SiO_2 54%, K_2O 21%, CaO 10%, MgO 5%, Fe_2O_3 3% i Al_2O_3 2%. Ovakva vrsta otpada se pod određenim uslovima može koristiti u proizvodnji cementa, kao zamena cementnim kompozitima ili kao materijal u tretmanu solidifikacije i stabilizacije (*Popov i sar., 2021*). Ovaj pepeo, slično letećem pepelu, koji nastaje pri sagorevanju uglja u termoelektranama, može imati pozolanske karakteristike.

Pozolani predstavljaju prirodne ili veštačke silikatne, siliko-aluminatne ili siliko-karbonatne supstance koje imaju malu vezivnu moć. Pozolanski fino usitnjeni materijali u prisustvu vode, hemijski reaguju sa rastvorenim kalcijum-hidroksidom na sobnim temperaturama, dajući nove produkte koji imaju hidraulična svojstva, kalcijum-silikat-hidrata (C-S-H) (Gillot, 2014). Hemijski proces nastajanja C-S-H, prikazan je hemijskom jednačinom:



Mogućnost imobilizacije teških metala stvaranjem C-S-H gela ogleda se u sposobnosti adsorpcije, niske permeabilnosti, sprečavanju migracije tečnosti i prisustvo mikropora gela. Osobina teških metala da se ne mogu uništiti, daje veliki značaj tretmanu S/S na bazi cementnih agregata i materijala koji imaju relativno visoke sadržaje CaO, SiO₂ i Al₂O₃. Visoke pH vrednosti, inkapsuliranim metalima omogućava stabilnu formu nerastvorljivih hidroksida i karbonata. Metali Zn, Cu i Cd se u takvoj matrici ugrađuju hemijskom fiksacijom, gradeći nerastvorna jedinjenja (Malviya i Chaudhary, 2006; Pesonen i sar., 2016).

Značajni sadržaji CaO, SiO₂ i Al₂O₃ u pepelu upućuju na mogućnost primene ovog materijala kao pozolanskog. Supstitucijom cementa sa 30-50% pepela nastalog sagorevanjem pšenične slame ili mešavine pšenične/sojine slame, kako u malterima tako i u betonima, dobijaju se uporediva svojstva sa svojstvima referentnih cementnih kompozita (Šupić, 2019).

Kreč

Kreč kao primarni stabilizirajući agens korišćen je od davnina za sanaciju zagađenih zemljišta i sedimenta. Kreč je poznat kao negašen kreč (CaO_(s)) koji u egzotermnoj reakciji sa vodom daje proizvod hidratisanog kreča-portladit (Ca(OH)₂), poznat kao gašeni kreč (Vitale i sar., 2016).

Mešanje negašenog kreča sa zagađenim sedimentom pri određenom sadržaju vode dovodi do pozolanskih reakcija između minerala čvrste faze i kalcijuma iz hidratisanog kreča proizvodeći cementna jedinjenja poput kalcijum-silikat-hidrata i kalcijum-aluminat-hidrata

(C-S-H i C-A-H, gde je C=CaO, A=Al₂O₃, S=SiO₂ i H=H₂O). Hemijski procesi prikazani su sledećim hemijskim jednačinama:



Reakcije su slične onima za cement (*John i sar., 2018*), ali zahtevaju prisustvo SiO₂ i Al₂O₃ koji se u alkalnoj sredini nalaze u rastvoru. Prisustvo ovih jedinjenja može biti iz mineralne faze sedimenta ili izvora nekih sekundarnih agenasa (npr. biopepeo). Većina istraživanja pokazuju da pozolanske reakcije uglavnom zavise od dostupnosti ova dva minerala i odgovarajućeg sadržaja Ca(OH)₂, glavnog faktora za očvršćavanje monolitnih jedinica (*Matias i sar., 2014*). Osnovne geometrijske forme koje se javljaju kao produkti pozolanskih reakcija su C-S-H tip I (forma u obliku saća) ili C-S-H tip II (vlaknasta formacija) (*John i sar., 2018*). Rezultat ovih reakcija je formiranje čvrstog, kompaktnog i nepropustnog materijala koji stabilno fiksira čestice u otpadu, „zarobljava” ih (*Zhu i sar., 2019*).

Dodavanjem kreča u kontaminirani sediment najčešće se dešavaju tri mehanizma imobilizacije metala: precipitacija, inkluzija ili sorpcija.

Precipitacija, unosom kreča u sediment dolazi do povećanja pH vrednosti što rezultuje nastanku najmanje rastvornih kalcijum-metal jedinjenja, istaložena na kalcijum-silikatnim mineralima (*Kiventerä i sar., 2018*).

Inkluzija je proces koji se postiže građenjem solidifikovanih monolita (fizička inkluzija), odnosno inkorporacija metala u novonastale pozolanske proizvode (hemijska inkluzija), kao što su C-S-H i C-A-H. Nastajanje ovih aluminosilikata se dešava pri visokim pH vrednostima (>10), kada dolazi do povećanja rastvorljivosti silicijuma i aluminijuma prisutnih u mineralima gline pri čemu značajno raste i oni postaju dostupni za reakciju sa vodom i kalcijumom iz kreča i/ili na primer biopepela da bi nastali pozolanski proizvodi (*Dermatas i Meng, 2003*).

Sorpcija je proces koji se dešava na pozolanskim reakcionim proizvodima i glini zajedno sa katjonskom i anjonskom izmenom (*Moon i Dermatas, 2007*).

Tretman S/S zagađenog sedimenta koji koristi kreč kao vezivo sa ili bez dodatnih agenasa ima vremenski brži proces očvršćavanja usled reakcije karbonizacije kreča atmosferskim ugljen-dioksidom. Glavni faktori koji utiču na formiranje karbonata jesu količina vlage, temperatura, koncentracija ugljen-dioksida i poroznost materijala (*Ventola i sar., 2011*).

2.6.2. Ubrzana karbonizacija u tretmanu solidifikacije/stabilizacije

Kontaminirano zemljište u prirodnim uslovima je pod višegodišnjim uticajem atmosferskog ugljen-dioksida. Prirodnom karbonizacijom površinskog sloja zemljišta došlo je do stabilizacije površine tla taloženjem kalcijum-karbonata u prazninama i mikropukotinama u matrici zemlje (*Antemir i sar., 2010*). Kontaminirano industrijsko zemljište je tretirano kombinovanim tretmanom S/S i ubrzanom karbonizacijom, a takođe je i karbonizacija testirana kao „in situ” tehnologija za tretiranje alkalnog industrijskog tla radi poboljšanja osobina i mineralogije usled zagađenja iz spoljašnje sredine (*Capobianco i sar., 2014*).

Ubrzana karbonizacija je tehnologija koja uključuje brzu reakciju između mineralnih ili reaktivnih otpadnih materijala i ugljen-dioksida (*Gunning i sar., 2010*). Izlaganje materijala atmosferi bogatoj ugljen-dioksidom pospešuje njegovo brzo stvrdnjavanje u željeni strukturni produkt (*Fernández Bertos i sar., 2004a; Gunning i sar., 2009*).

Precipitacija kalcijum-karbonata smanjuje poroznost tretiranih otpadnih materijala, menjajući njihovu mikrostrukturu poboljšavajući na taj način mehaničke karakteristike. To dovodi do razvoja stabilnosti i čvrstoće u materijalima što rezultira upotrebu ovih materijala u građevinskoj industriji (*Fernández Bertos i sar., 2004a*). Ubrzana karbonizacija takođe utiče na snižavanje pH vrednosti materijala koje su pogodne za formiranje nerastvornih formi mnogih metala (*Gunning i sar., 2010; Ranjit i sar., 2012*). Formiranje kalcijum-karbonata povezano je sa povećanjem zapremine koja smanjuje poroznost i pomaže u vezivanju metala (*Johannesson i Utgenannt, 2001*). Smanjenje dostupnosti metala postiže se i precipitacijom nerastvornih metalnih karbonata (*Van Gerven i sar., 2004a*), tako da se novonastali otpad može odlagati kao bezbedan.

U poslednjih dvadeset godina došlo je do razvijanja tehnike ubrzane karbonizacije za tretman kontaminiranog zemljišta i industrijskog otpada (*Araizi i sar., 2016*). Upotreba ubrzane karbonizacije kao tehnike S/S kontaminiranog zemljišta, sedimenta i opasnog otpada, rezultira brže očvršćavanje i proizvodnju granuliranih ili monolitnih materijala

(Baciocchi i sar., 2009). Uvođenjem ugljen-dioksida u smešu kontaminiranog tla i odgovarajućeg veziva, reakcija karbonizacije može se odvijati na jednostavan način. Odgovarajuća veziva za to su: portland cement, negašeni kreč, gašeni kreč i razni otpadni proizvodi, uključujući šljaku. Izbor veziva je pronalaženje ravnoteže između troškova i ekološkog uticaja na životnu sredinu. Ukoliko vezivo sadrži više kalcijuma to je njegov veći potencijal za karbonizaciju. Pored toga, postoje prirodni minerali kalcijum-silikata koji takođe imaju potencijal za karbonizaciju (Hills i MacLeod, 2000).

Ova tehnologija pruža put ka održivoj strategiji upravljanja otpadom i nameće rešenje za problem sve većeg broja deponija, globalnog zagrevanja i iscrpljivanja prirodnih agregatnih resursa (Gunning i sar., 2010). Ubrzana karbonizacija takođe se može koristiti za poboljšavanje tretmana S/S kontaminiranog tla, jer se u određenim okolnostima tretman S/S ne može koristiti zbog visokih pH vrednosti finalnog proizvoda i dužine trajanja vremena koje je potrebno za dobijanje „zrelog” proizvoda (Ranjit i sar., 2012). Stoga bi se poboljšani proces S/S mogao koristiti za proizvodnju lakog agregata u cementnoj industriji, industriji puteva, geotehničkoj primeni itd. (Gunning i sar., 2010).

2.6.2.1. Skladištenje ugljenika

Karbonizacija otpada predložena je kao metoda za uklanjanje ugljenika. Poslednjih godina fokus je na smanjenju globalnih emisija ugljen-dioksida. Glavne klimatske promene predviđaju se tokom sledećeg veka ako se koncentracija ugljen-dioksida u atmosferi udvostruči sa sadašnjeg nivoa (DTI, 2002). Devedesete su bile najtoplija decenija u 20. veku a temperatura bi mogla da poraste za dodatnih 6 °C do kraja 21. veka.

Uklanjanje i skladištenje ugljenika je postupak hvatanja ugljen-dioksida proizvedenog u industrijskim procesima. Ugljen-dioksid se hvata, transportuje i čuva u dugotrajnom skladištu. U Velikoj Britaniji je važnost ove tehnike prepoznata kao smanjenje emisije ugljen-dioksida u atmosferu i uključeno je u Zakon o klimatskim promenama iz 2008. godine s predlogom uključivanja ove tehnologije u šemu Evropske unije o trgovanju emisijama (DECC, 2008). U Republici Srbiji je marta 2021. godine donet Zakon o klimatskim promenama sa ciljem ograničenja emisije gasova sa efektom stakle bašte koji uključuje i ugljen-dioksid (Sl. glasnik RS, br. 26/2021).

Poboljšanje u energetske efikasnosti i usvajanje više obnovljivih izvora energije su važne metode za smanjenje emisije ugljen-dioksida, ali malo je verovatno da će biti dovoljne same.

Recikliranje i koncept „industrijske ekologije” pri čemu se nusproizvodi iz jednog industrijskog procesa koriste kao sirovina za drugi, idealno su rešenje (IPCC, 2005). Zbog toga je potreban jeftin i efikasan metod sekvestracije ugljen-dioksida. Predložene su razne metode koji uključuju skladištenje u dubokim geološkim depozitorijumima ili rastvaranje ugljen-dioksida u okeanu (DTI, 2003). Međutim, postoji zabrinutost zbog dugoročne stabilnosti skladištenja ugljenika, naročito zbog mogućnosti remisije i uticaja na životnu sredinu (IPCC, 2005).

Alternativno rešenje se može ogledati u činjenici da mnogi otpadni materijali reaguju sa ugljen-dioksidom, posebno oni koji potiču iz industrijskih termičkih procesa. Tako da bi se ubrzana karbonizacija mogla koristiti kao jeftina metoda za skladištenje ugljen-dioksida u karbonizovanim proizvodima (Van Gerven i sar., 2004b).

2.6.2.2. Mehanizam reakcije karbonizacije

Karbonizacija je prirodna reakcija koja se odigrava između ugljen-dioksida i alkalnih materijala (Fernández Bertos i sar., 2004b). Atmosferska karbonizacija je poznati prirodni fenomen koji utiče na često korišćene cementne materijale. Može imati štetne efekte na konstruktivni beton ili može delovati pozitivno u imobilizaciji metala zagađenih zemljišta i sedimenata (Chen i sar., 2009).

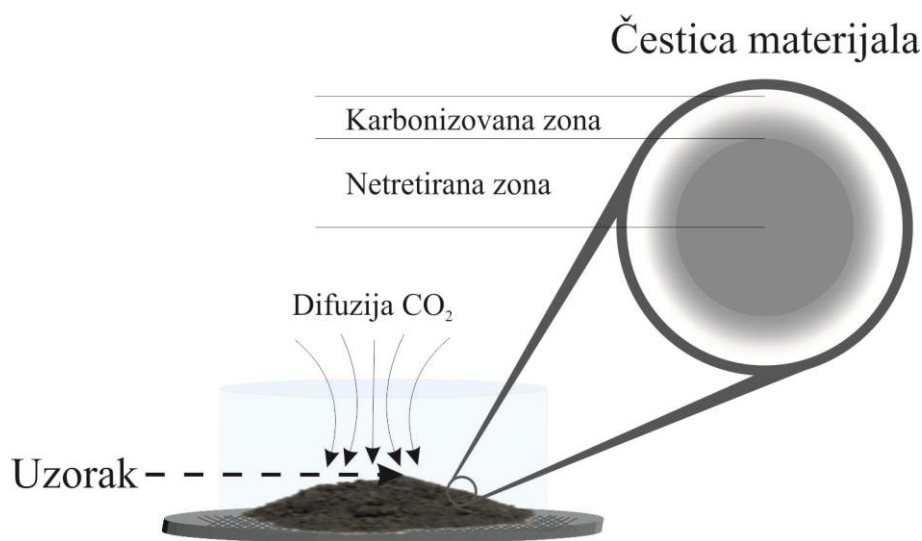
Mehanizam reakcije karbonizacije uključuje niz reakcionih faza (Arandigoyen i sar., 2006; Domingo i sar., 2006):

1. Difuzija ugljen-dioksida kroz čvrstu supstancu.
2. Rastvaranje ugljen-dioksida u vodenom filmu pora i njegova hidratacija pri čemu nastaje ugljena kiselina (H_2CO_3).
3. Disocijacija kiseline na 2H^+ i CO_3^{2-} jone.
4. Izluživanje jona Ca^{2+} i difuzija u pore.
5. Reakcija rastvorenih Ca^{2+} i CO_3^{2-} jona.
6. Precipitacija CaCO_3 koji deluje kao vezivo između čestica.

Ove faze se mogu sažeti u tri primarne reakcije, prikazane sledećim hemijskim jednačinama (Gunning i sar., 2011):



Izlaganje materijala ugljen-dioksidu u početku izaziva promene u površinskom sloju. Zgušnjavanje površinske strukture dovodi do razvoja nepropusnog reakcijskog oboda, koji ograničava difuziju ugljen-dioksida u jezgro (Jerga, 2004). Kako se površinske pore zatvaraju, prodor ugljen-dioksida se usporava (Venhuis i Reardon, 2003). To dovodi do razvoja karbonizovanih zona: spoljne, potpuno karbonizovane zone na površini koja se prožima do netretirane (nekarbonizovane) zone (Saetta i Vitaliani, 2005) (slika 2).



Slika 2. Šematski prikaz procesa karbonizacije

Usled precipitacije obimnog kalcijum-karbonata dolazi do mikrostrukturnih promena. Karbonizovani materijal je znatno manje porozan od originalne hidratirane matrice. Kristali kalcijum-karbonata spajaju se u međusobno povezanu rešetku, formirajući neometanu vezu između čestica (Gunning i sar., 2011).

2.6.2.3. Efikasnost karbonizacije

Karbonizacija i sposobnost procesa stabilizacije zagađujućih materija kontrolišu se pomoću niza parametara i zahtevanih uslova. Da bi došli do efikasne karbonizacije, materijal koji se podleže tretmanu mora imati određena hemijska svojstva, koja su prikazana u tabeli 7.

Tabela 7. Hemijska svojstva potrebna za efikasnu karbonizaciju

Osobina	Uslov
Čvrsta kompozicija	Materijali moraju biti neorganske prirode, koji sadrže kalcijum i/ili silicijumove soli. Mogu biti hidraulični, pozolanski, krečni ili drugi koji sadrže kalcijum koji može da reaguje sa ugljen-dioksidom.
pH	Medijum u kome se odigrava reakcija mora biti alkaln, kako bi hidroksidi metala u prisustvu ugljen-dioksida formirali karbonate.
Sadržaj Ca	Što je veća koncentracija Ca u materijalu na raspolaganju, bolji je rezultat karbonizacije (<i>Johnson, 2000</i>).
Odnos Ca/Si	Što je veći odnos, to je veći stepen karbonizacije (<i>Hills i sar., 1999</i>).
Određeni teški metali (Pb, Cd i Ni)	Povećavaju osetljivost cementnih materijala na karbonizaciju.
Sadržaj vode	Prevelika količina vode ograničava brzinu karbonizacije.

Sastav čvrste faze može ukazivati na efikasnost karbonizacije koja se može postići. Postojanje određenih cementnih faza i specifičnih metala u otpadu mogu uticati na brzinu reakcije karbonizacije, a time i na količinu formiranog kalcijum-karbonata (*Lange i sar., 1996a*). Neki metali, poput Pb, Cd i Ni mogu prouzrokovati povećanje propustljivosti i raspodele veličina pora, uzrokujući smanjenje alkalnog puferskog kapaciteta, stepena dekalifikacije bezvodnih faza kalcijum-silikata i ubrzanje hidratacije. Postoje i elementi koji negativno utiču na karbonizaciju, poput organskih sastojaka i anjona, koji mogu uticati na efektivni koeficijent difuzije ugljen-dioksida.

Voda je neophodna za pospešivanje reakcije karbonizacije (u rastvaranju i hidrataciji ugljen-dioksida), ali previše vode ograničava reakciju zbog blokade pora u čvrstom materijalu. Odnos voda/čvrsto ne bi trebalo da prelazi 0,25 jer se usporava difuzija ugljen-dioksida (*Fernández Bertos i sar., 2004b*), iako su *Yousuf i sar. (1993)* efikasno izveli karbonizaciju pri odnosu od 0,35. *Lange i sar. (1996b)* su takođe pokazali da su različiti sadržaji vode (u

nekim slučajevima veći od 0,2) potrebni za različite vrste tretiranog materijala kako bi se postigao isti stepen karbonizacije. Optimalni odnos voda/čvrsto zavisi od svojstava materijala i veziva koji uključuju fizičke osobine čvrstog materijala (*Barnard i sar., 2005*). U tabeli 8 su prikazana glavna fizička svojstva koja utiču na karbonizaciju.

Tabela 8. Fizičke karakteristike čvrste supstance koje utiču na karbonizaciju

Karakteristike materijala	Uticaj na karbonizaciju
Veličina	Finiji prahovi uglavnom pokazuju bolji stepen karbonizacije pri većem sadržaju vode, jer imaju veću površinu za reakciju sa ugljen-dioksidom. Ipak, kada postoje razlike u stepenu karbonizacije između različitih frakcija veličine istog materijala, to je uglavnom posledica njihovog različitog sastava (<i>Johnson i sar., 2003</i>)
Površina	Što je veća površina, veći je stepen reakcije karbonizacije. Materijali sa manjom specifičnom površinom zahtevaju manju količinu vode da bi se postigla optimalna karbonizacija (<i>Johannesson i Utgenannt, 2001</i>).
Poroznost	Niska poroznost sprečava difuziju ugljen-dioksida između čestica (<i>Johnson, 2000</i>). Veća mikroporoznost proizvoda dovodi do bolje karbonizacije materijala.
Permabilnost	Kada je propustljivost materijala veća, prodiranje ugljen-dioksida je povećano i to olakšava karbonizaciju.

Brzina karbonizacije ograničena je difuzijom gasa ugljen-dioksida u tečnu fazu, što zavisi od gradijenta koncentracije slobodnog ugljen-dioksida (*Steffens i sar., 2002*). Karbonizacija se brže odvija pri višim koncentracijama ugljen-dioksida (*Anstice i sar., 2005*), dok smanjene koncentracije ispod 100% smanjuje brzinu i obim reakcije karbonizacije. Međutim, uspešna karbonizacija materijala se može izvesti i pri koncentraciji ugljen-dioksida od 10% (*Van Gerven i sar., 2005*).

Povećanje koncentracije i sistemskog pritiska su neophodni da bi se proces karbonizacije završio u industrijski prihvatljivom vremenskom okviru (*Teramura i sar., 2000*). Tehnički gas je ekonomičniji za upotrebu i može biti pogodniji za karbonizaciju određenih materijala usled smanjenja rizika burne reakcije koncentrovanog gasa i reaktivnih komponenti materijala (*Soroushian i sar., 2004*).

Produženje vremena izlaganja ugljen-dioksidu omogućava veću konverziju reaktivnih minerala u kalcijum-karbonat (*Sulapha i sar., 2003*). Dugotrajna izloženost povećava prodor

ugljen-dioksida u materijal i dubinu karbonizovanog sloja (*Tam i sar., 2005*). Kraće vreme tretmana može rezultirati razvojem loše formiranih kristala (*Domingo i sar., 2006*).

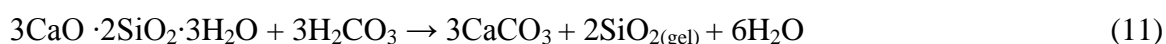
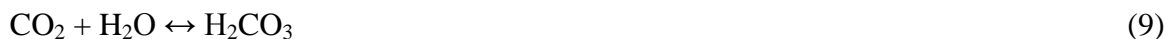
Pored navedinih fizičkih karakteristika materijala kao i uticaja koncentracije i vremena izlaganja materijala ugljen-dioksidu u tabeli 9 navedeni su ostali fizički uslovi izvođenja procesa koji utiču na efikasnost karbonizacije.

Tabela 9. Uticaj fizičkih uslova izvođenja procesa na efikasnost karbonizacije

Uslovi	Efekti
Parcijalni pitisak ugljen-dioksida	Što je veća količina ugljen-dioksida u kontaktu sa materijalom, to je veća stopa karbonizacije. Međutim, veći pritisak ovog gasa ne dovodi do veće čvrstoće karbonizovanih proizvoda. Dakle, promenom parcijalnog pritiska ugljen-dioksida, brzina karbonizacije se može kontrolisati (<i>Fernández Bertos i sar., 2004a</i>).
Relativna vlažnost	Karbonizacija pokazuje najveću brzinu stvaranja kalcijum karbonata pri relativnoj vlažnosti od 50-70%, a opada kod veće i niže relativne vlažnosti (<i>Walton i sar., 1997</i>). Difuzija ugljen-dioksida i kinetika reakcije su u antagonizmu, pa je najbolje naći optimalne uslove za karbonizaciju.
Temperatura	Usvajanje ugljen-dioksida raste sa porastom temperature do 60 °C (pri atmosferskom pritisku) (<i>Liu i sar., 2001</i>). Ovo je najverovatnije zbog ispiranja jona Ca^{2+} sa čestica čvrste supstance. Više temperature smanjuju rastvorljivost ugljen-dioksida u vodi, što smanjuje brzinu karbonizacije. Međutim, kako je reakcija karbonizacije egzotermna, toplota reakcije pospešuje stvaranje metastabilnih oblika kalcijum-karbonata. Da bi se dobio željeni stabilni kalcit, treba održavati proces na nižim temperaturama. Ispitivanja su pokazala da se više kalcita stvara ako se za karbonizaciju koristi vrlo hladna ugljena kiselina (<i>Fernández Bertos i sar., 2004a</i>). Stoga je potreban optimum za ovaj faktor.

Uticaj ubrzane karbonizacije ispoljava se na fizička, mikrostrukturalna i hemijska svojstva S/S otpadnih oblika na bazi cementnih kompozita (*Guha i sar., 2006*). Mikrostrukturu materijala karakteriše taloženje kalcita u porama i dekalifikovani C-S-H gel. Izlaganje formiranih C-S-H faza ugljen-dioksidu dovodi do njegove dekalifikacije i transformacije u kalcijum-karbonat i visoko polimerizovani silikagel koji je kiselinski stabilan (*Fernández Bertos i sar., 2004b*).

Ovaj hemijski proces je prikazan sledećim hemijskim jednačinama (*Gunning i sar., 2009*):



Prikazan mehanizam reakcija objašnjava smanjenje poroznosti otpadnih materijala inicirajući imobilizaciju zagađujućih materija i poboljšavajući mehaničke karakteristike tretiranih materijala usled mikrostrukturnih promena (*Rendek i sar., 2006a; Ranjit i sar., 2012*).

2.6.2.4. Hemijske promene u S/S materijalima primenom ubrzane karbonizacije

Primenom ubrzane karbonizacije dolazi do opadanja pH vrednosti materijala, što dovodi do promene rastvorljivosti (ponekad niže, ponekad veće) metala. Snižavanje pH usled karbonizacije, zavisi od odnosa između brzine rastvaranja čvrstog kalcijum-hidroksida i brzine potrošnje OH^- jona u procesu karbonizacije (*Johannesson i sar., 2001*). Imobilizacija metala u ovakvim sistemima može biti povezana ili sa fizičkim zadržavanjem ili hemijskom fiksacijom. Niža rastvorljivost nekih metala u rastvoru alkalnih pora objašnjena je njihovom hemijskom fiksacijom (*Fernández Bertos i sar., 2004a*).

Karbonizovani materijali sadrže matrice bogate kalcitom koji ispunjava pore mrežastog sistema. Nekarbonizovane čestice materijala obavijene su dekalifikovanim obodom bogatim silicijum-dioksidom koji takođe inkapsulira metale kao što su Pb i Zn, dok metali poput Ni i Cd bivaju imobilizovani u porama ispunjenim kalcitom (*Chen i sar., 2009*). U hidratizanim sistemima Zn, Cd i Ni su umereno imobilisani usled snižavanja pH vrednosti pod uticajem produkata karbonizacije. Oni formiraju ili hidroksi-karbonate ili karbonate istaložene na mineralima kalcijum-silikata (*Sanchez i sar., 2002; Chen i sar., 2009*). Što se tiče Cu kao ključno jedinjenje navodi se $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ kao moguća čvrsta supstanca koja kontroliše rastvorljivost usled reakcije karbonizacije (*Johnson i sar., 2003*).

Povećani kapacitet zadržavanja katjonskih oblika metala može biti posledica velike površine i metastabilnosti dekalifikovanog C-S-H gela i kalcijum-karbonata (*Chen i sar., 2009*). Veće količine silikata i kalcijuma u vezivima koji se dodaju za stabilizaciju otpada, pokazuju

veći potencijal za proizvodnju karbonizovanih stabilnih proizvoda (*Fernández Bertos i sar., 2004b*). Smanjenje propustljivosti i izluživanje metala iz novonastalih monolitnih smeša bio bi poželjan efekat nakon karbonizacije (*Lange i sar., 1996b*).

2.7. Laboratorijski testovi izluživanja

Testovi izluživanja su sve više u upotrebi širom sveta. Pojam izluživanja se može definisati kao oslobađanje zagađujućih materija iz čvrstog materijala u tečnu fazu usled kontakta čvrstog materijala sa tečnostima. Ovakvi testovi koriste se za određivanje koncentracija kontaminanata koji su prisutni u S/S otpadu a odgovarajućim testom se mogu utvrditi. Oni služe za oponašanje uslova koji vladaju na terenu. S obzirom da u prirodnim uslovima postoji uticaj velikog broja faktora na mogućnost izluživanja štetnih materija iz otpada, laboratorijski testovi ne mogu u potpunosti oponašati realne uslove (*Bone i sar., 2004; Schuwirth i Hofmann, 2006*). Često su uslovi primenjivanih testova modifikovani, radi bolje procene uticaja parametara na izluživanje kontaminanata u životnu sredinu. Svaki odloženi otpad predstavlja rizik po ljude i okolinu usled mogućnosti oslobađanja rastvornih konstituenata iz otpada u kontaktu sa vodom. Ovo stvara potrebu za sprovođenjem testova izluživanja i interpretaciju rezultata radi uspešne procene rizika odlaganja otpada (*Twardowska i sar., 2004*).

Osnovi ciljevi testova izluživanja su:

- klasifikacija opasnog i neopasnog otpada,
- procena mogućnosti izluživanja zagađivača iz otpada u uslovima iz životne sredine,
- simulacija uslova pod kojim dolazi do izluživanja,
- dobijanje uzorka koji će reprezentovati kvalitet procedne vode nastale na deponiji,
- procena efikasnosti tretmana otpada i
- identifikacija pogodnog scenarija za upravljanje otpadom.

Krajnji cilj svakog testa izluživanja je mogućnost procene opcija tretmana i njegove primene u cilju zadovoljavanja zakonskih mera (*Bone i sar., 2004*). Važna uloga upotrebe testova izluživanja pre depovanja otpada u životnu sredinu, uticala je na razvijanje velikog broja testova. Karakteristično za sve testove je da se razlikuju u varijaciji istog osnovnog principa i specifičnim uslovima testiranja.

Testovi izluživanja se mogu podeliti u dve kategorije u zavisnosti od postizanja ravnotežnog stanja, na ekstrakcione i dinamičke testove (*Spence i Shi, 2005*).

2.7.1. Ekstrakcioni testovi

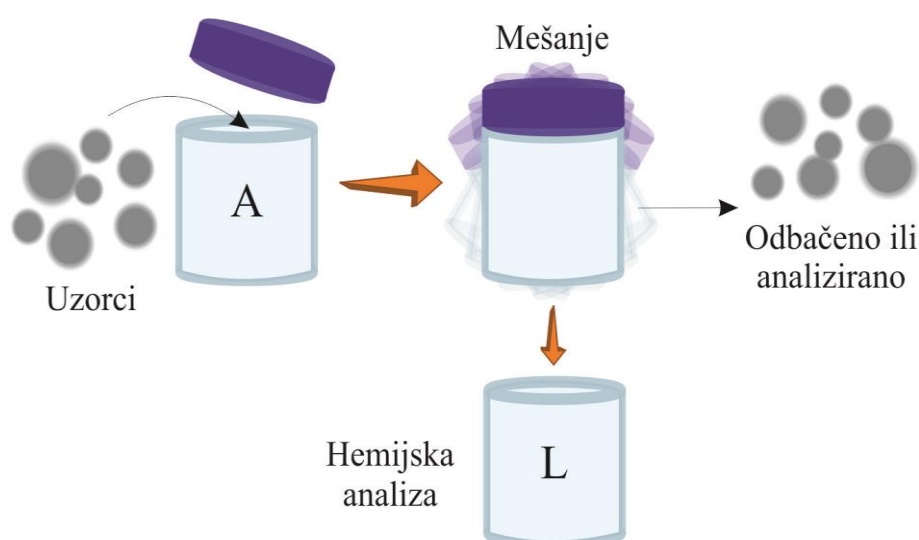
Ekstrakcioni testovi su definisani kao stacionarni testovi u čijem procesu dolazi do uspostavljanja ravnoteže između tečne i čvrste faze. Upotreba ovih testova zahteva prethodno usitnjavanje materijala, radi kraćeg vremena potrebnog za postizanje stacionarnog stanja i smanjenja kinetičkog transporta (*Spence i Shi, 2005*). Ekstrakcija uključuje mućkanje, radi boljeg kontakta čvrste i tečne faze što rezultira većom efikasnošću primenjenog ekstrakcionog sredstva.

Testovi ekstrakcije imaju četiri podgrupe:

- „single” - ekstrakcije (jedan uzorak, jedno sredstvo za izluživanje),
- paralelne ekstrakcije (n uzoraka, n rastvora za izluživanje),
- sekvencijalne ekstrakcije (jedan uzorak, n rastvora za izluživanje) i
- „build - up” ekstrakcije (n uzoraka, jedan rastvor za izluživanje).

2.7.1.1. Testovi sa jednom ekstrakcijom

Ova grupa testova ima za cilj karakterizaciju rastvorljivosti i otpuštanja kontaminanata iz testiranog materijala usled dodavanja jednog ekstrakcionog sredstva (slika 3).



Slika 3. Laboratorijski test sa jednom ekstrakcijom

Procedurom je tačno definisana masa, veličina uzorka, zapremina ekstrakcionog sredstva i vreme kontakta (mućkanja/mešanja) tečne i čvrste faze. Postupak uključuje odvajanje tečne i čvrste faze filtracijom, gde se eluat dalje analizira na sadržaj zagađujućih materija koje imaju potencijalne štetne uticaje po životnu sredinu. Glavne razlike među ovim testovima su u primenjenom ekstrakcionom sredstvu, odnosu tečne i čvrste faze (L/S), veličini uzorka kao i u vremenskom trajanju ekstrakcije.

Najčešće primenjivani testovi sa jednom ekstrakcijom u cilju evaluacije efikasnosti laboratorijskog tretmana solidifikacije/stabilizacije su DIN 3841-4 S4 test i TCLP test.

DIN 3841-4 S4 test (1984)

Predstavlja standardni nemački test koji propisuje veličinu uzorka, koja ne sme biti veća od 10mm. Kao ekstrakciono sredstvo se koristi dejonizovana voda, gde je odnos mešanja L/S 10:1, a vreme trajanja procesa kontinuiranog mešanja je 24h. Ovaj test izluživanja odgovara *BS EN 12457-4 (2002)* testu, koji je propisan Odlukom Saveta Evropske unije (2003/03/EC), kao standardni test izluživanja pri utvrđivanju opštih karakteristika otpadnih materijala i muljeva. Nacionalna legislativa, odnosno Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada („*Sl. glasnik RS*”, br. 56/2010, 93/2019 i 39/2021) takođe koristi ovaj test za utvrđivanje opasnih karakteristika otpada, kao i za klasifikaciju otpada namenjenog odlaganju (tabela 10).

Tabela 10. Vrednosti za ispitivanje otpada i procednih voda iz deponija inertnog, neopasnog ili opasnog otpada

Metal	Inertan otpad	Neopasan otpad	Opasan otpad
L/S=10 l/kg			
Hrom	0,5	10	70
Nikl	0,4	10	40
Bakar	2	50	100
Cink	4	50	200
Olovo	0,5	10	50
Kadmijum	0,04	1	5
Arsen	0,5	2	25

TCLP test (*USEPA method 1311, 2003*)

Najpoznatiji i najčešće primenjivan test izluživanja je TCLP (**T**oxicity **C**haracteristic **L**eaching **P**rocedure). Razvijen je kao modifikacija EP-Tox testa (USEPA method 1310) sa namerom da simulira uslove koji se javljaju na deponiji na kojoj je prisutan otpad u fazi raspadanja. TCLP test podrazumeva ekstrakciju kontaminanata iz 100 g usitnjenog uzorka otpadnog materijala sa odgovarajućim ekstrakcionim fluidom. Odnos tečne i čvrste faze je 20:1, a vreme trajanja mešanja je 18 h (± 2 h) na 30 obrtaja/minuti. Za razliku od DIN 3841-4 S4 testa, ekstrakcija se vrši rastvorom glacijalne sirćetne kiseline, tako da se oponašaju uticaji kiselih uslova na odloženi otpad. Navedeni testovi su često korišćeni za kategorisanje i klasifikaciju otpada, kao i njihovu procenu za bezbedno odlaganje na deponije (*Rađenović i sar., 2019*). Granične vrednosti su propisane Pravilnikom o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada („*Sl. glasnik RS*”, br. 56/2010, 93/2019 i 39/2021) i predstavljene su u tabeli 11.

Tabela 11. Granične vrednosti za metale regulisane Pravilnikom o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada

Metal	Granična vrednost (mg/l)
Hrom	5
Nikl	20
Bakar	25
Cink	250
Olovo	5
Kadmijum	1
Arsen	5

2.8. Test toksičnosti

Testovima toksičnosti se može otkriti bilo koje neuobičajeno stanje u ekosistemu, jer organizmi odgovaraju brzo i sa velikom osetljivošću na sve faktore koji doprinose stresu. Inhibicija bioluminiscencija određenih bakterija je veoma osetljiv indikator toksičnosti, jer je direktno povezana sa respiracijom, preko elektron transportnog lanca, stoga reflektuje metabolički status ćelije. Kada dođe do inhibicije elektron transpotnih sistema, količina preostale svetlosti u uzorku koristi se kako bi se odredila relativna toksičnost uzorka, koja se potom može uporediti sa standardnom referentnom toksičnošću. Kako se koncentracija

toksičnog jedinjenja povećava, emisija bakterijske svetlosti se smanjuje u dozno zavisnom obliku. Inhibicija bioluminiscencije može se primeniti u merenju toksičnosti pojedinačnih jedinjenja i smeša organskih i neorganskih jedinjenja.

Najčešća korišćena bakterija za izvođenje ovakvog testa toksičnosti je bakterija *Vibrio fischeri* zbog svoje uloge u ekosistemu u razgradnji i kruženju materije (Hsieh i sar., 2004).

3. EKSPERIMENTALNI DEO

Predmet ovog istraživanja je ispitivanje uticaja ubrzane karbonizacije na solidifikaciju/stabilizaciju teških metala u sedimentu, kao i procena rizika odlaganja stabilizovanih materijala u životnu sredinu.

3.1. Cilj istraživanja

Cilj istraživanja je bolje razumevanje i optimizacija procesa ubrzane karbonizacije pri tretmanu sedimenta procesom solidifikacije/stabilizacije, kao i procena mobilnosti, dostupnosti i toksičnosti metala u sedimentu pre i nakon tretmana.

3.2. Plan istraživanja

Šematski prikaz plana istraživanja prikazan je na slici 4. Istraživanje je podeljeno na tri eksperimenta. I eksperiment ima za cilj optimizaciju metode ubrzane karbonizacije koja će kasnije biti primenjena za unapređenje tretmana solidifikacije/stabilizacije zagađenog sedimenta. II eksperiment služi za odabir efikasnijeg imobilizacionog agensa radi opširnijeg ispitivanja njegove primene u tretmanima solidifikacije/stabilizacije (S/S) i solidifikacije/stabilizacije sa ubrzanom karbonizacijom (S/S/K) zagađenog sedimenta (III eksperiment). U daljem tekstu predstavljene su faze opisanih eksperimenata:

I eksperiment: *Optimizacija metode ubrzane karbonizacije*

- *Karakterizacija imobilizacionih agensa, biopepela P (nastalog sagorevanjem smeše pšenične sojine slame) i biopepela M (nastalog sagorevanjem melase)*

Ispitivanje uzoraka je rađeno primenom analize rendgenske fluorescencije (XRF) sa ciljem odabira pogodnijeg imobilizacionog agensa za optimizaciju metode ubrzane karbonizacije. Određivanje optimalnih uslova karbonizacije, vršeno je procenom uspešnosti karbonizacije, primenom rendgensko-difrakcione analize (XRD). Verifikacija metode vršena je na referentnom materijalu (kalcijum-oksidu), izračunavanjem hemijskog prinosa procesa karbonizacije primenom semikvantitativne analize snimljenih spektara (XRD) i gravimetrijskom analizom.

II eksperiment: *Ispitivanja imobilizacije metala zagađenog sedimenta nakon elektrokinetičkog tretmana primenom tretmana S/S/K – „screening”*➤ *Karakterizacija sedimenta kanala Begej nakon elektrokinetičkog tretmana (S1).*

Ispitivanje je vršeno na odabranim, katodnim delovima sedimenta elektrokinetičke ćelije usled akumulacije teških metala primenom elektrokinetičkog tretmana. Za ocenu kvaliteta sedimenata korišćene su metode za određivanje granulometrijskog sastava, sadržaja suve materije i vlage, sadržaja organske materije, pseudo-ukupnog sadržaja metala. Za procenu biodostupnosti metala korišćena je sekvencijalna ekstrakcija, DIN 3841-4 S4 (u daljem tekstu: DIN) i TCLP test.

➤ *Tretman S/S i S/S/K sedimenta S1*

Kao imobilizaciona sredstva u ovom delu ispitivanja korišćeni su biopepeli P i M.

➤ *Procena rizika odlaganja monolitnih smeša dobijenih tretmanima S/S i S/S/K sedimenta S1 i procena efikasnosti tretmana.*

Za procenu rizika odlaganja monolita korišćeni su testovi izluživanja (DIN i TCLP) kao i sekvencijalna ekstrakcija, dok je procena efikasnosti vršena upoređivanjem dobijenih rezultata primenjenih DIN i TCLP testova na monolitnim smešama i sedimentu S1.

III eksperiment: *Ispitivanja imobilizacije metala dodatno zagađenog sedimenta primenom tretmana S/S/K*➤ *Karakterizacija sedimenata Velikog bačkog kanala dodatno zagađenog metalima (S2)*

Za ocenu kvaliteta sedimenata korišćene su metode za određivanje granulometrijskog sastava, sadržaja suve materije i vlage, sadržaja organske materije, pseudo-ukupnog sadržaja metala, procenu biodostupnosti metala (sekvencijalna ekstrakcija i testovi izluživanja DIN i TCLP).

➤ *Tretman S/S i S/S/K sedimenta S2*

Kao imobilizaciona sredstva korišćeni su P i L (kalcijum-oksidi), kao samostalni imobilizacioni agensi u tretmanu i u kombinaciji. Upotreba agensa L za stabilizaciju sedimenta S2 urađeno je radi komparacije karakteristika monolitnih smeša gde su

pojedinačno dodavani P i L i kako bi se ispitao uticaj povećanja kalcijum-oksida na efikasnost tretmana S/S/K kombinacijom dva agensa.

- *Procena rizika odlaganja monolitnih smeša dobijenih tretmanima S/S i S/S/K sedimenta S2*

Za procenu rizika odlaganja monolita korišćeni su testovi izluživanja (DIN i TCLP) kao i sekvencionalna ekstrakcija.

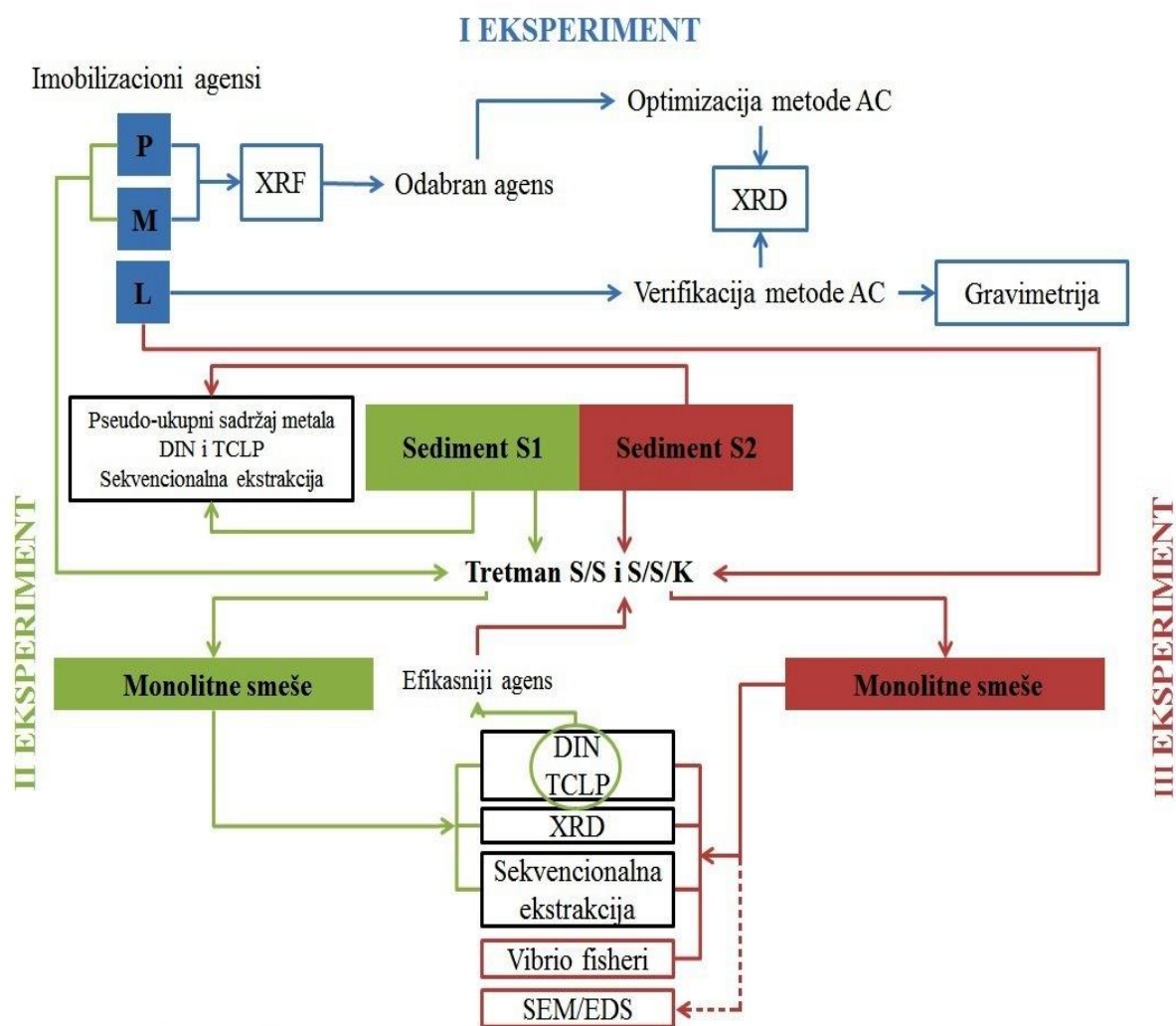
- *Utvrdjivanje mineraloškog sastava i mikrostrukturnih karakteristika monolitnih smeša*
Ispitivanje mineraloškog sastava vršeno je na svim monolitnim smešama primenom XRD analize, dok je SEM/EDS analiza rađena na odabranim monolitima.

- *Procena efikasnosti tretmana S/S i S/S/K sedimenta S2*

Efikasnost je izražena kao procenat smanjenja izluživanja praćenih metala nakon primenjenih tretmana, uzimajući u obzir faktor razblaženja prilikom mešanja imobilizacionog/ih agenasa sa sedimentom S2.

- *Utvrdjivanje toksičnosti sedimenta S2 i monolitnih smeša*

Ispitivanje je vršeno na bakterijama *Vibrio Fischeri* primenom testa akutne toksičnosti.



P - biopepeo pšenične i sojine slame

M - biopepeo melase

L - kalcijum-oksidi

S1 - zagađeni sediment Kanala Begej nakon elektrokinetičkog tretmana

S2 - sediment Velikog bačkog kanala dodatno zagađen metalima

XRF - analiza rendgenske fluorescencije

XRD - analiza rendgenske difrakcije

S/S - solidifikacija i stabilizacija

S/S/K - solidifikacija i stabilizacija sa ubrzanom karbonizacijom

DIN i TCLP - testovi izluživanja

Slika 4. Šematski prikaz plana istraživanja

3.3. Materijali korišćeni u ovoj studiji

3.3.1. Uzorci sedimenata

U ovom istraživanju korišćeni su sediment kanala Begej prethodno podvrgnut elektrokinetičkom tretmanu (S1) i sediment Velikog bačkog kanala dodatno zagađen metalima od interesa (S2).

Sediment S1 potiče iz katodnog regiona elektrokinetičke ćelije. Ovi delovi sedimenta pogodni su za ispitivanje primene tretmana S/S/K jer su bogati akumuliranim metalima nakon primene elektrokinetičke remedijacije. Benefit ovog pristupa je da se kombinacijom elektrokinetičke remedijacije i tretmana S/S/K dobije tretman kojim se može prvo smanjiti zapremina zagađenog sedimenta koncentrisanjem, a potom se dobijeni sediment može bezbedno deponovati ili upotrebiti.

Kako bi se ispitaio uticaj veće dostupnosti metala i drugačijeg sastava sedimenta na mogućnost primene S/S/K tretmana, u realan uzorak sedimenta Velikog bačkog kanala dodata je određena količina cinka ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$), bakra ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), kadmijuma ($Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) i nikla ($NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$).

Opis lokaliteta kanala Begej

Reka Begej izvire na planinama Pojana Ruska (Poiana Ruscă), koje su deo Karpata. Teče kroz rumunske gradove Fađeti Temišvar, a u Srbiji kroz mesta Srpski i Novi Itebej, Torak, Žitište, Zrenjanin, Ečku, Stajičevo i Perlez sve do reke Tise kod Titela. Kanal Begej (na rumunskom „Bega”) je dužine oko 120 km od kojih 75 km se nalazi na prostoru Autonomne Pokrajine Vojvodine. Dubina kanala je oko 2,5 m, širina oko 30 m, kroz koji protiče voda brzinom od 10 do 25 m³/s (*Dalmacija i sar.*, 2006).

Begejski kanal nosi značajnu količinu nanosa, veći deo ulazi u kanal u Rumuniji preko pritoka koje dolaze sa brdovitih terena. Količina sedimenta zavisi od padavina i erozije na ovom području. U poređenju sa pritokama, protok u kanalu je relativno spor, tako da se sediment koji u kanal donose brze pritoke taloži u njegovom koritu. Zagađenje kanala dolazi iz raštrkanih tačkastih izvora (industrijski i urbani efluenti) i difuznih izvora duž cele dužine kanala (poljoprivredna delatnost). U delu kanala u Srbiji zagađenje izazvano antropogenim aktivnostima je prilično ograničeno. Pored toga, Begejski kanal sada uglavnom služi kao recipijent (neprečišćenih) domaćih otpadnih voda i za sakupljanje viška voda u periodima

jakih kiša (*Dalmacija i sar.*, 2006). Nedovoljna izgradnja adekvatnih postrojenja za preradu otpadnih voda, uticaj naglog razvijanja industrije i poljoprivrede dovelo je do pogoršanja kvaliteta vode i porasta količine zagađenog sedimenta. Ovakav pristup očuvanju vodnog tela je ozbiljno uticao na stanje životne sredine u Rumuniji i Srbiji oko oblasti kroz koje protiče Kanal Begej.

Dalmacije i sar. (2006) su u svojoj studiji ukazali na povišen nivo sadržaja metala u sedimentu. Zabeležene su visoke koncentracije hroma, bakra, kadmijuma i cinka, koje variraju u zavisnosti od dubine i lokacije uzorkovanja sedimenta.

Opis lokaliteta Velikog bačkog kanala

Veliki bački kanal predstavlja ključnu arteriju velikog sistema Dunav-Tisa-Dunav. Dugačak je 118 km i povezuje Dunav (kod Bezdana) sa Tisom (kod Bečeja). Između dva spomenuta mesta skraćuje put za više od 200 km. Korito Velikog bačkog kanala je na najužem delu široko 17 m, a u najširem delu toka (Bačko Gradište), kanal je širok oko 350 m, dok je prosečna dubina kanala oko 3 m. Na obalama kanala se nalaze naselja Bezdan, Sivac, Crvenka, Kula, Vrbas, Srbobran, Turija, Bačko Gradište i Bečej. Deo Velikog bačkog kanala, kanal Vrbas-Bezdan je dužine 80,8 km (počinje od triangla u Vrbasu i spaja se sa Dunavom blizu ustave Bezdan) dok je deo kanala Bečej-Bogojevo dužine oko 39 km (od triangla u Vrbasu do hidro-veze na spoju sa Tisom). Ubrzanom industrijalizacijom i smanjenom upotrebom prečistača industrijskih i komunalnih otpadnih voda basena Vrbas-Kula-Crvenka tokom druge polovine XX veka Veliki bački kanal je postao najzagađeniji vodotok u Srbiji. Otpadne vode iz fabrike za preradu mesa, fabrike ulja, fabrike šećera, fabrike kože, metaloprerađivačke industrije, farmi svinja iz naselja ispuštaju se u Veliki bački kanal. Ovom nemarnošću akumuliralo se oko 400 000 m³ sedimenta kontaminiranog teškim metalima, derivatima nafte i patogenim bakterijama što predstavlja veliki problem za živi svet i okolinu ovog kanala. Trećina ukupnog sedimenta iz kanala zahteva primenu remedijacione tehnike dok samo jedna trećina može da se odlaže bez tretmana. Odabir tehnike za remedijaciju zagađenog sedimenta Velikog bačkog kanala je uslovljena zahtevom sanacije visokih koncentracija teških metala u sedimentu (*Krčmar i sar.*, 2017).

Uzorkovanje sedimenata

Sedimenti su uzorkovani Eijkelkamp-ovim „beeker” uzorkivačem za uzorkovanje neporemećenog sedimenta prema standardnoj metodi za uzorkovanje SRPS ISO 5667-12 (2019). Izvršeno je uzorkovanje površinskog sloja sedimenta do dubine od 0,5 m, radi objektivnijeg određivanja fizičko-hemijskih karakteristika sedimenata.

Uzorkovanja kompozitnog uzorka sedimenta kanala Begej vršeno je proleća 2018 godine. Odabrana je lokacija za koju su rezultati dobijeni ranije sprovedenim monitoring programima ukazali na zagađenje sedimenta metalima (slika 5).

Uzimanje neporemećenih uzoraka sedimenta Velikog bačkog kanala vršeno je sa 9 profila (slika 6) proleća 2016. godine. Sakupljeni uzorci pomešani su u jedan reprezentativno kompozitni uzorak kritične sekcije. Uzorci oba sedimenta su zapakovani u plastične posude i transportovani do laboratorije na temperaturi od 4 °C.



Slika 5. Mapa lokacije na kojoj je izvršeno uzorkovanje sedimenta kanala Begej



Slika 6. Mapa lokacija na kojima su izvršena uzorkovanja sedimenta Velikog bačkog kanala

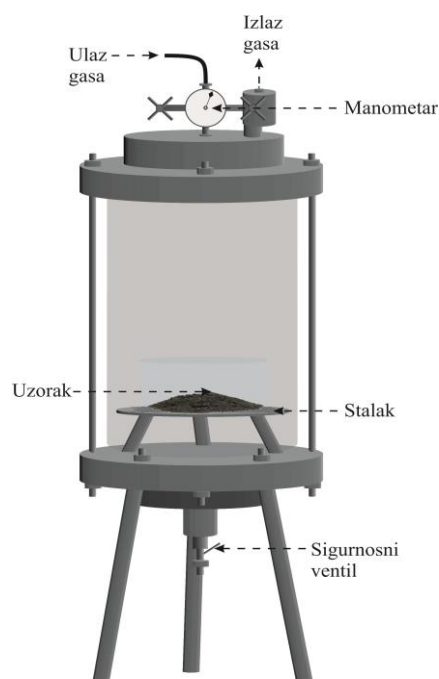
3.3.2. Uzorci biopepela

U istraživanju korišćeni su produkti sagorevanja biomase: biopepeo nastao sagorevanjem smeše pšenične i sojine slame (P) i biopepeo dobijen spaljivanjem melase (M) kompanije „Soja Protein” iz Bečeja. U toku jednog dana u ovom postrojenju se generiše oko 3 t pepela. Kotlovi za sagorevanje biomase postižu temperature od 700 °C do 900 °C i koriste se kao sekundarni izvor energije u postrojenju fabrike. Uzorci su uzeti iz skladišta za otpad u plastičnim vakuumskim kesama i dopremljeni u laboratoriju. Oba uzorka predstavljaju smeše letećeg pepela, pepela iz multiciklona i pepela sa dna kotla.

3.4. Tretmani korišćeni u ovoj studiji

3.4.1. Optimizacija metode ubrzane karbonizacije

Optimizacija metode ubrzane karbonizacije vršena je po ugledu na metode koje su koristili *Shtepenko i sar. (2006)*, *Gunning i sar. (2010)* i *Wang i sar. (2010)*. Za izvođenje ovog procesa izrađena je reakciona komora od prohroma (slika 7), analogna komori koju su koristili *Shtepenko i sar. (2006)*. Za optimizaciju ove metode izabran je biopepeo P, na osnovu utvrđenog hemijskog sadržaja uzoraka P i M analizom rendgenske fluorescencije.



Slika 7. Komora za karbonizaciju

U eksperimentu je korišćena osušena ($105\text{ }^{\circ}\text{C}$) frakcija ($<0,80\text{ mm}$) biopepela (P). Optimizacija je vršena na seriji od 9 uzoraka. Odmereno je 15 g osušenog uzorka u plastičnu posudu i pomešano sa određenom količinom vode (L/S). Plastična posuda je postavljena na stalak u komori za ubranu karbonizaciju, a zatim je otvoren dotok CO_2 i ostavljen otvoren ventil za izlaz gasa nekoliko minuta kako bi se komora ispunila samo CO_2 .

Relativna vlažnost unutar reakcione komore održavana je na 75% sa zasićenim rastvorom natrijum hlorida. Karbonizacija je vršena tehničkim CO_2 (čistoće od 99,995%) u komori zapremine od $\approx 5,5\text{ dm}^3$, pri konstantnom pritiskom od 2 bara, na sobnoj temperaturi ($23\text{ }^{\circ}\text{C}$) pri različitom vremenu trajanja procesa (tabela 12).

Tabela 12. Primenjivani parametri u procesu ubrzane karbonizacije

Biopepeo	Vreme trajanja (h)	L/S*	Oznaka karbonizovanog biopepela
P	1	0,1	PK1
	2	0,1	PK2
	4	0,1	PK3
	1	0,2	PK4
	2	0,2	PK5
	4	0,2	PK6
	1	0,3	PK7
	2	0,3	PK8
	4	0,3	PK9

* odnos tečno/čvrsto (l/kg)

Proces karbonizacije prekidan je svakih 30 minuta, kako bi se navlašeni biopepeo homogenizovao staklenim štapićem radi boljeg difundovanja CO₂ kroz pore nagrađenog alkalnog filma. Nakon završene karbonizacije svaki uzorak je osušen (105 °C) do konstantne mase i zapakovan u plastičnu kesu. Uzorci su dalje podvrgnuti XRD analizi radi utvrđivanja mineraloškog sadržaja.

Provera optimalnih uslova karbonizacije izvršena je na uzorku kalcijum-oksida (L) i izarenom kalcijum-oksidu (LŽ) primenjivajući istu metodologiju kao kod uzorka P sa optimiziranim parametrima pri kojim je najuspešnija karbonizacija. Masa uzorka za ovaj eksperiment bila je 8 g. Nakon završene karbonizacije, uzorci su osušeni (105 °C) i podvrgnuti XRD analizi. Pored semikvantitativne analize za dobijanje procentualnih udela minerala u referentnim materijalima pre i nakon ubrzane karbonizacije, efikasnost metode karbonizacije određivana je i iz razlike sadržaja karbonata pre i nakon tretmana u istim uzorcima. Sadržaj karbonata je određivan gravimetrijski usled razlaganja karbonata na temperaturama između 800 °C i 950 °C (*Heiri i sar., 2001*), a procentualni sadržaj je računat primenom jednačine (12). Merenja su izvršena u triplikatu.

$$\text{Karbonat (\%)} = \frac{m_{(800\text{ }^{\circ}\text{C})} - m_{(950\text{ }^{\circ}\text{C})}}{m_{(105\text{ }^{\circ}\text{C})}} \times 100 \quad (12)$$

gde je:

$m_{(800\text{ }^{\circ}\text{C})}$ - masa uzorka nakon žarenja na 800 °C,

$m_{(950\text{ }^{\circ}\text{C})}$ - masa uzorka nakon žarenja na 950 °C i

$m_{(105\text{ }^{\circ}\text{C})}$ - masa uzorka nakon sušenja na 105 °C.

3.4.2. Tretman S/S i S/S/K sedimenta S1 i S2

Osušeni sedimenti i agensi za imobilizaciju (105 °C, frakcija <0,80 mm) pomešani su u odnosima prikazanim u tabeli 13. Svakoj S/S smeši dodata je optimalna količina vode (L/S=0,3), nakon čega su odabrane smeše podvrgnute tretmanu ubrzane karbonizacije u trajanju od 4 h. Po završetku ubrzane karbonizacije, sve smeše su kompaktirane prema proceduri *ASTM D1557-00 (2012)*. Formirane su monolitne smeše dimenzija $3\pm 0,3$ cm \times $3\pm 0,3$ cm \times $2,25\pm 0,3$ cm, koje su zatim ostavljene u inertne plastične kese i čuvane na 20 °C 28 dana, prema navedenoj metodi. Nakon isteka ovog perioda, smeše su podvrgnute daljim analizama.

Tabela 13. Sastav S/S smeša sa određenim udelima sedimenata i sredstava za imobilizaciju (P- biopepeo pšenične i sojine slame, M- biopepeo melase, L- kalcijum-oksidi)

Masa sedimenta S1 (g)	Vrsta agensa	Masa agensa (g)	Proces karbonizacije	Oznake monolitnih smeša
17,0	P	3,0	Ne	S1P15
14,0	P	6,0	Ne	S1P30
17,0	M	3,0	Ne	S1M15
14,0	M	6,0	Ne	S1M30
17,0	P	3,0	Da	S1P15K
14,0	P	6,0	Da	S1P30K
17,0	M	3,0	Da	S1P15K
14,0	M	6,0	Da	S1P30K
Masa sedimenta S2 (g)				
17,0	P	3,0	Ne	S2P15
14,0	P	6,0	Ne	S2P30
12,0	P	8,0	Ne	S2P40
17,0	L	3,0	Ne	S2L15
14,0	L	6,0	Ne	S2L30
12,0	L	8,0	Ne	S2L40
14,0	P+L	3,0+3,0	Ne	S2PL15
12,0	P+L	4,0+4,0	Ne	S2PL20
17,0	P	3,0	Da	S2P15K
14,0	P	6,0	Da	S2P30K
12,0	P	8,0	Da	S2P40K
17,0	L	3,0	Da	S2L15K
14,0	L	6,0	Da	S2L30K
12,0	L	8,0	Da	S2L40K
14,0	P+L	3,0+3,0	Da	S2PL15K
12,0	P+L	4,0+4,0	Da	S2PL20K

Procena efikasnosti tretmana S/S i S/S/K sedimenta S1 vršena je upoređivanjem dobijenih rezultata primenjenih DIN i TCLP testova na monolitnim smešama i sedimentu S1.

Obuhvatnija procena efikasnosti vršena je kod tretmana S/S i S/S/K sedimenta S2 uzimajući u obzir faktor razblaženja prilikom mešanja sedimenta i imobilizacionog/ih agenasa kao i izmerene vrednosti koncentracija metala primenom testova izluživanja za imobilizacioni agens P, s obzirom da je agens L analitički čista supstanca kalcijum-oksida. Ova procena je vršena primenom jednačina (13) i (14).

$$c = \frac{c_a \cdot m_a + c_b \cdot m_b}{m_s} \quad (13)$$

gde je:

- c - maksimalna teorijska koncentracija izluživanja metala iz monolitne smeše,
- c_a - koncentracija izluženog metala iz sedimenta,
- c_b - koncentracija izluženog metala iz imobilizacionog agenasa,
- m_a - masa odmerenog sedimenta,
- m_b - masa odmerenog imobilizacionog agenasa i
- m_s - masa monolitne smeše.

$$\text{Efikasnost tretmana (\%)} = \left(1 - \frac{c_i}{c}\right) \cdot 100 \quad (14)$$

gde je:

- c - maksimalna teorijska koncentracija izluživanja metala iz monolitne smeše izračunata iz jednačine (13) i
- c_i - izmerena vrednost izluženog metala iz monolitne smeše.

3.5. Primenjene analitičke metode

Uzorci sedimenata S1 i S2 su pripremljeni prema standardnoj metodi *SRPS ISO 11464 (2004)*. Određivanje sadržaja suve materije i vlage u sedimentima urađena je u skladu sa standardnom metodom *EN 12880 (2000)*. Određivanje gubitaka žarenjem suve mase sedimenata urađeno je u skladu sa standardnom metodom *EN 12879 (2000)*. Granulometrijski sastavi korišćenih sedimenata su utvrđeni na osnovu *ISO 11277 (2009)* metode. pH vrednosti eluata sedimenata S1, S2 i biopepela P primenom testova izluživanja merene su SenTik®21 elektrodom (pH-metar 340i, VTV).

Analiza rendgenskom fluorescencijom (XRF) sredstava za imobilizaciju P i M izvršena je korišćenjem energetski disperzivnog instrumenta Thermo Niton KSL 3t-950 sa zlatnom anodom pri naponu rendgenske cevi od 50 kV i struje od 40 mA.

Analiza rendgenskom difrakcijom (XRD) svih monolitnih smeša i karbonizovanih uzoraka biopepela P izvedena je korišćenjem rendgenskog difraktometra RigakuMiniFlek 600 sa D/teKs Ultra 250 detektorom velike brzine i rendgenskom cevi sa bakarnom anodom. Uslovi merenja su bili sledeći: opseg ugla 3–90°, korak 0,02° i brzina merenja 10°/min. Napon rendgenske cevi bio je 40 kV, a struja 15 mA. Identifikacija minerala izvršene je u softveru HighScore Plus 4.9.0 (PANalytical, the Netherlands). Detekcioni limit XRD analize je oko 1%.

Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energodisperzivnom rendgenskom spektrometrijom (SEM/EDS) je korišćena za kvalitativnu i kvantitativnu analizu elemenata prisutnih u ispitivanom uzorku. Uzorci odabranih monolitnih smeša su osušeni i usitnjeni u fini prah. Praškasti uzorci su pojedinačno nanošeni na karbonsku traku nakon čega je izvršeno snimanje na aparatu QUANTAX 70 EDS System-Hitachi Tabletop Microscope TM3000-Bruker, nemačke proizvodnje. Ova instrumentalna analiza nam je omogućila ispitivanje strukturnih karakteristika, kao i mapiranje prisutnih elemenata u ispitivanim uzorcima.

Pseudo-ukupni sadržaj metala određen je u osušanim uzorcima sedimenata S1 i S2 po metodi *USEPA 3051A (2007)*, mikrotalasnom digestijom (Milestone, star E). Odmereno je po 0,5 g suvih, homogenizovanih uzoraka sedimenata u teflonske kivete, nakon čega je

dodato 9 ml koncentrovane HNO_3 i 3 ml koncentrovane HCl . Nakon digestije i filtriranja uzoraka, sadržaji su analizirani na metale.

Sekvencijalna ekstrakcija je primenjivana za određivanje oblika u kojima su metali vezani u sedimentu i monolitnim smešama po proceduri *Rauret i sar. (1999)*. Na ovaj način je ispitana biodostupnost teških metala u S1 i S2 sedimentima i u svim monolitima. Postupak sekvencijalne ekstrakcije izvođen je u četiri koraka:

Prva frakcija (kiselo-rastvorna): izvršena je ekstrakcije tokom 16 h na 22 ± 5 °C, mešanjem po 1 g suvih uzoraka sa 40 ml sirćetne kiseline (0,11 M) u posudama od 100 ml. Nakon toga uzorci su centrifugirani, a dekantovani supernatanti su se koristili za određivanje metala.

Druga frakcija (reducibilna): preostali delovi uzoraka iz prvog koraka su podvrgnuti ekstrakcijama dodavanjem 40 ml (0,5 M) hidrosilamin hidrohlorida svakom uzorku. Ove ekstrakcije su izvedena na isti način kao u prethodnom koraku, nakon čega je rađeno određivanje metala iz supernatanata.

Treća frakcija (oksidabilna): preostali uzorci su digestirani dodavanjem 10 ml vodonik-peroksida (8,8 M) svakom uzorku i mućkanjem 1 h na sobnoj temperaturi. Nakon toga uzorci su zagrevani na vodenom kupatilu do (85 ± 2 °C) do zapremina od 3 ml. Isti postupak se ponavljao još jednom, do finalnih zapremina od 1 ml. Zatim je svakom uzorku dodano 50 ml amonijum acetata 1 M i vršene su ekstrakcije 16 h na 22 ± 5 °C. Uzorci su centrifugirani, a dekantovani supernatanti su se koristili za određivanje metala.

Četvrta frakcija (rezidualna): uzorci iz treće faze su podvrgnuti razaranju carskom vodom (mešavina HCl i HNO_3 u odnosu 1:3) nakon čega su filtrirani i analizirani na sadržaj metala.

DIN 3841-4 S4 test (1984), prema nemačkom standardnom testu izluživanja uzorci (S1, S2, P i sve monolitne smeše) su usitnjeni do maksimalne veličine čestica od 10 mm. Ekstrakcije su urađene dejonizovanom vodom tokom 24 h na kontinualnoj mešalici. Odnos L/S bio je 10:1 (l/kg) za svaki uzorak. Nakon završenih ekstrakcija, filtrati uzoraka su konzervirani azotnom kiselinom, a zatim je određivan sadržaj metala. Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada („*Sl. glasnik RS*”, br. 56/2010, 93/2019 i 39/2021) koristi ovaj test za utvrđivanje opasnih karakteristika otpada, kao i za klasifikaciju otpada namenjenog odlaganju.

TCLP test (USEPA method 1311, 2003) je primenjivan na uzorcima S1, S2, P i svim monolitnim smešama. Uzorci su usitnjeni do maksimalne veličine čestica od 10 mm. Zatim

je po proceduri za svaki uzorak određen adekvatan fluid pogodan za ekstrakciju. Odmereno je po 5 g uzorka u erlenmajere i dodato 96,5 ml destilovane vode, erlenmajeri su pokriveni sahatnim staklima a sadržaji su se intenzivno mešali 5 minuta. U uzorcima kod kojih je pH vrednost bila ≤ 5 , koristio se ekstrakcioni fluid #1 (5,7 ml glacijalne sirćetne kiseline i 64,3 ml 1 N NaOH u 1 l vode; $\text{pH}=4,93\pm 0,05$), a u uzorcima gde je pH vrednost bila >5 , dodavano je 3,5 ml rastvora HCl (1N). Uzorci su zatim zagrevani na vodenom kupatilu na temperaturi od 50°C tokom 10 minuta. Nakon 10 minuta u ohlađenim uzorcima je ponovo određivana pH vrednost. Za uzorke u kojima je pH vrednost bila ≤ 5 koristio se ekstrakcioni fluid #1, a za uzorke >5 primenjivao se ekstrakcioni fluid #2 (5,7 ml glacijalne sirćetne kiseline razblaženo u 1 l vode; $\text{pH}=2,88\pm 0,05$).

Za sve ispitivane uzorke ustanovljena je pogodnost fluida #2 za ekstrakciju. Tako da je odmereno po 2 g svakog uzorka u staklene sudove i 40 ml ovog fluida. Uzorci su postavljeni na kontinualnu mešalicu 18 h na sobnoj temperaturi. Nakon 18 h mešanja, izmerene su pH vrednosti ekstrakata koji su potom filtrirani kroz staklene ($0,8\ \mu\text{m}$) ili membranske ($0,45\ \mu\text{m}$) filtere. Filtrati su sakupljeni i konzervirani rastvorom azotne kiseline, a zatim su analizirani na sadržaj metala. Granične vrednosti za metale propisane su Pravilnikom o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada („*Sl. glasnik RS*”, br. 56/2010, 93/2019 i 39/2021), su u saglasnosti sa odredbom 40 CFR §261.24 (2005) (U.S. Federal Register), Zakonom o zaštiti i obnavljanju resursa (Resource Conservation and Recovery Act).

Određivanja sadržaja metala u filtratima nakon digestije uzoraka, testova izluživanja i sekvencijalne ekstrakcije vršeno je na atomskom apsorpcionom spektrometru (PerkinElmer AAnalyst 700). Kao atomizer korišćen je plamen ili grafitna peć (*USEPA method 7000B, 2007; USEPA method 7010, 1998*). Rezultati ispitivanja su prikazani kao srednje vrednosti izražene na suhu materiju, a RSD ($n=3$) su bili ispod 5%. Tačnost metode je ispitana analizom sertifikovanog referentnog materijala Sigma-Aldrich CNS395-50G Lot #LRAB0320 koji sadrži elemente u tragovima u slatkovodnom sedimentu. Preciznost određivanja Cu, Ni, Cd i Zn iznosila je 96,11%, 94,4%, 98,8% i 93,6%, respektivno.

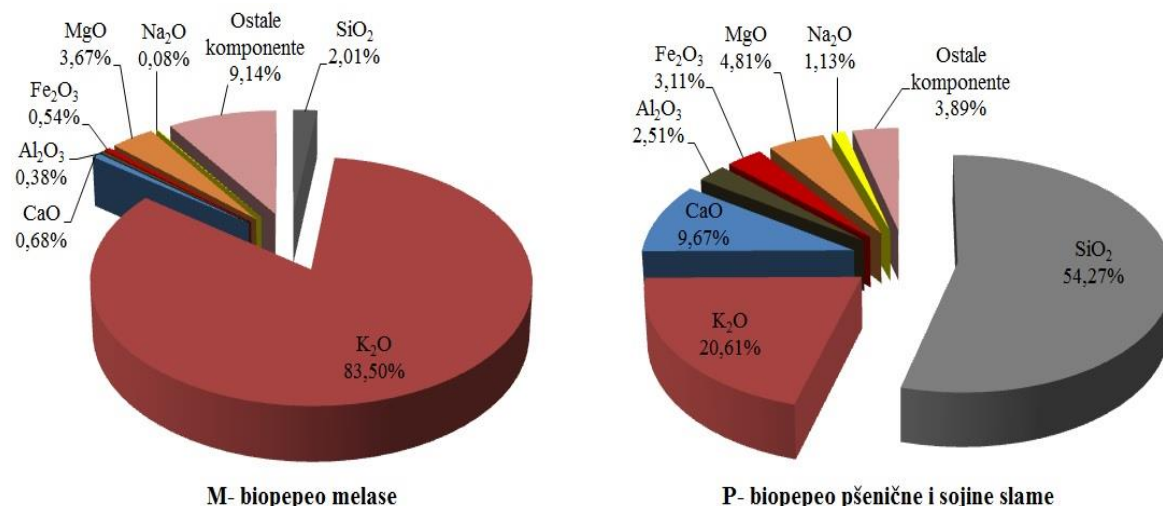
Test toksičnosti (*BS ISO 21338, 2010*) je primenjivan na uzorcima S2 i monolitnim smešama (S2P, S2L i S2PL). Prema proceduri izmereno je po 0,5 g usitnjenih uzoraka i dodano je 20 g/l NaCl. U rastvorima je zatim podešena pH vrednost u opsegu 8-8,5 pomoću 1 M rastvora NaOH i HCl. U rastvorima je izmerena koncentracija rastvorenog kiseonika $>$

3 mgO₂/l, što je bio uslov za korišćenje ovog testa. U slučaju da su u rastvorima izmerene manje vrednosti, trebalo je pristupiti prodivavanju uzorka. Nakon toga pripremljena su suspenzije bakterija *Vibrio Fischeri*, temperiranjem ampula u vodenom kupatilu na 20 °C u trajanju od 10 minuta. Po završetku temperiranja, određena količina suspenzije bakterija je dodavana uzorcima i izvršeno je snimanje inhibicije bioluminiscencije na LUMIStox 300 aparatu. Svi uzorci su snimljeni u duplikatu zajedno sa kontrolama i standardima, a rezultati su obrađeni u softveru LUMISsoftIV (HACH-LANGE GmbH, Nemačka).

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Optimizacija metode ubrzane karbonizacije

Optimizacija metode ubrzane karbonizacije rađena je ispitivanjem uticaja različitog odnosa L/S (tečno/čvrsto) i vremena trajanja procesa na efikasnost tretmana. Uspešnost karbonizacije ispitivana je primenom XRD analize, upoređivanjem najintenzivnijih pikova kalcita i portlandita. Izbor materijala za izvođenje ove studije izvršen je po ugledu na istraživanja *Hills i sar., (1999)* i *Johnson (2000)* koji su dokazali bolje rezultate karbonizacije u materijalima sa većim sadržajem Ca i odnosa Ca/Si. Primenom XRF analize utvrđen je hemijski sastav biopepela (slika 8), nakon čega je odabran uzorak P za optimizaciju metode ubrzane karbonizacije.

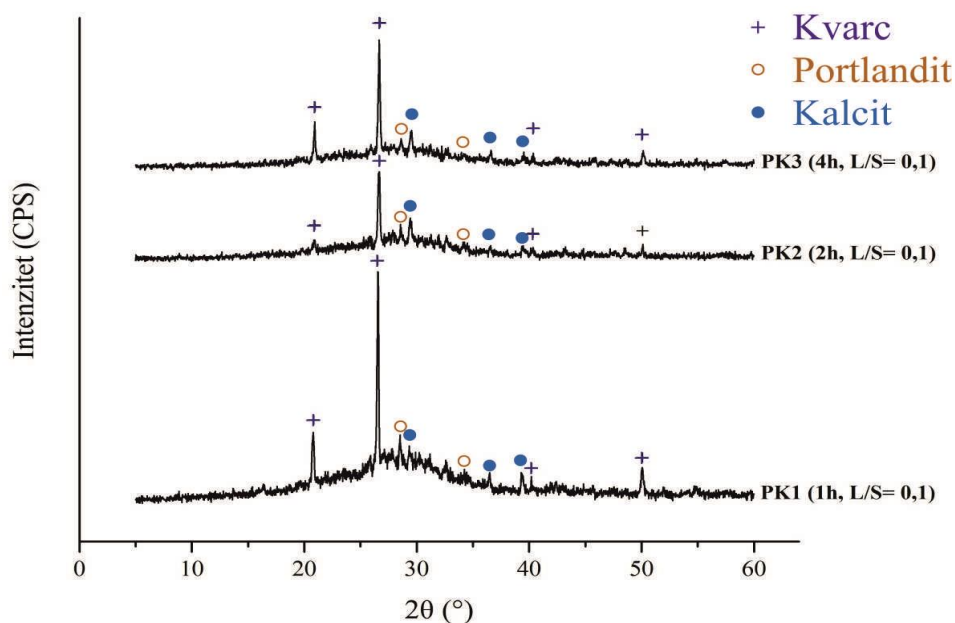


Slika 8. Hemijski sastav ispitivanih materijala dobijen XRF analizom

Difraktogrami karbonizovanog biopepela P (slike 9, 10 i 11) ukazuju na prisustvo kvarca (SiO₂), portlandita (Ca(OH)₂) i kalcita (CaCO₃). Pored kristalnih faza, na difraktogramima biopepela P utvrđeno je i prisustvo amorfne materije. Amorfna materija uočljiva je od 20° do 30° 2θ u obliku širokog disperzionog prstena („grbe”), što ukazuje na kalcijum-silikat-hidrat (C-S-H) kao dominantan proizvod hidratacije pepela (*Li i sar., 2017*).

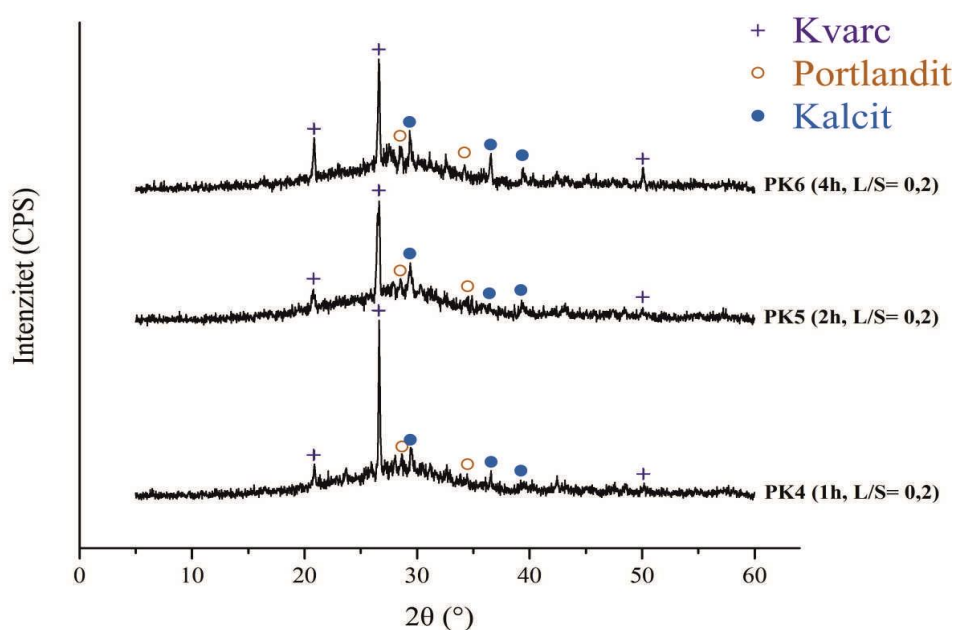
Na slici 9 prikazani su uporedni difraktogrami uzoraka biopepela PK1, PK2 i PK3 nakon tretmana ubrzane karbonizacije pri L/S od 0,1 i različitim vremenima trajanja procesa. Pri ovim uslovima može se uočiti blagi porast intenziteta pika kalcita i smanjenje intenziteta

portlandita sa povećanjem vremena trajanja procesa, što je u korelaciji sa jednačinom (10). Uticaj dužine vremena trajanja procesa na uspešnost karbonizacije izučavali su Wang i sar. (2010) i ukazali na direktnu zavisnost povećanja sadržaja karbonata sa dužinom trajanja procesa ubrzane karbonizacije.

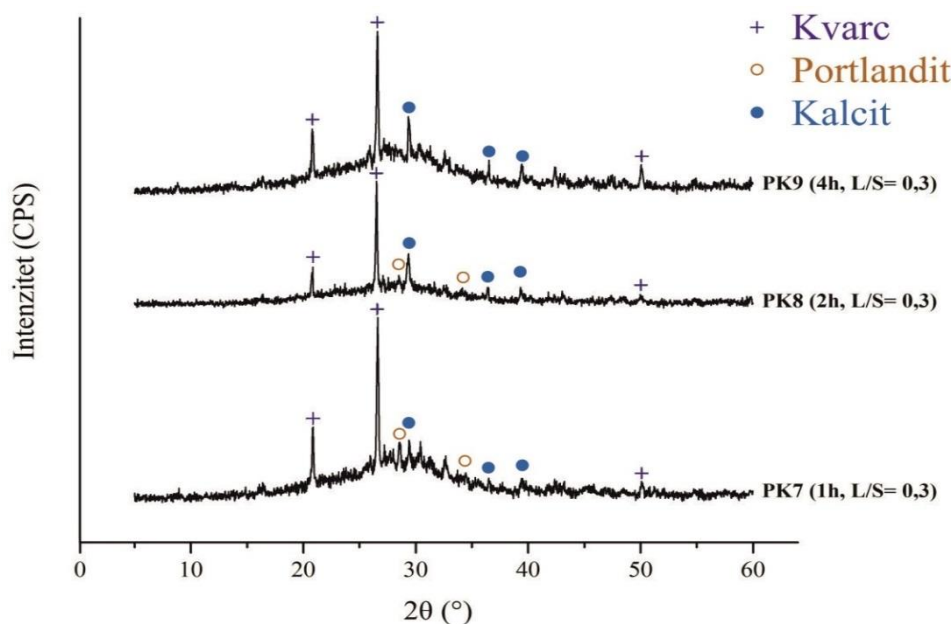


Slika 9. Difraktogrami karbonizovanih uzoraka PK1, PK2 i PK3

U slučaju kada se povećava odnos L/S u procesu ubrzane karbonizacije, na slikama 10 i 11 mogu se uočiti veći intenziteti pikova kalcita u odnosu na sliku 9.



Slika 10. Difraktogrami karbonizovanih uzoraka PK4, PK5 i PK6

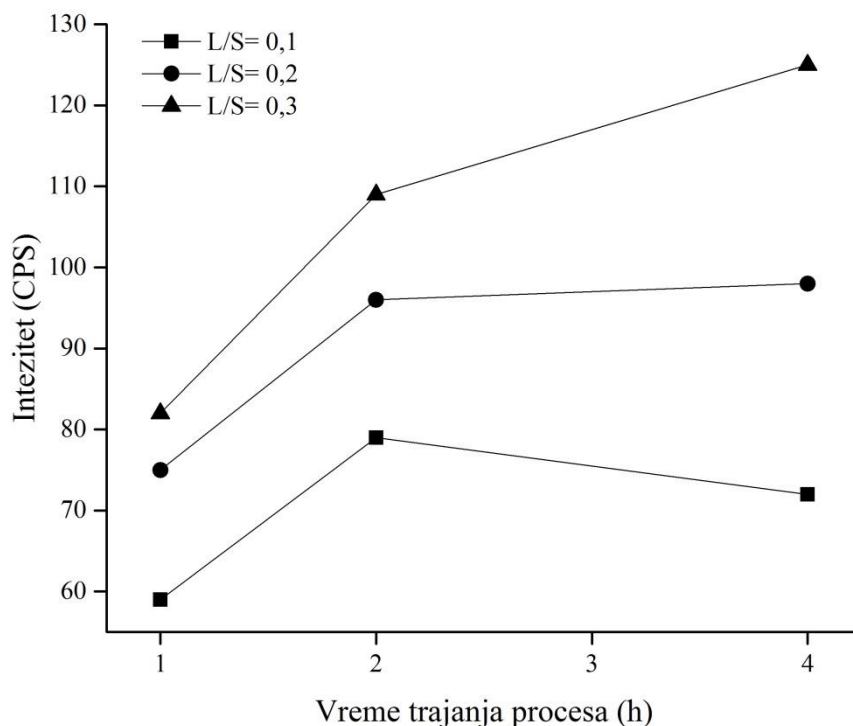


Slika 11. Difraktogrami karbonizovanih uzoraka PK7, PK8 i PK9

Povećanjem sadržaja vlage u pepelu dolazi do veće hidratacije ugljen-dioksida i rastvaranja Ca iz materijala, što može rezultovati nastajanjem veće količine karbonata. *Lange i sar. (1996a)* i *Rendek i sar. (2006a)* su u svojim istraživanjima naveli da je sadržaj vlage u materijalu bitan faktor za uspešnost karbonizacije. Oni su poseban akcenat stavili na optimalan sadržaj vlage, ispitivajući prevelik odnos L/S kao ograničavajući efekat na brzinu reakcije karbonizacije.

Značajan porast intenziteta pikova kalcita uočljiv je na difraktogramima uzoraka PK5, PK6, PK8 i PK9, što ukazuje da dužina trajanja procesa pozitivno utiče na uspešnost ubrzane karbonizacije. Produženje vremena izlaganja materijala ugljen-dioksidu omogućava veću konverziju reaktivnih minerala u kalcijum-karbonat (*Balayssac i sar., 1995; Sulapha i sar., 2003*). Produženo izlaganje ugljen-dioksidu povećava prodiranje ovog gasa u materijal i dubinu karbonizovanog sloja (*Jiang i sar., 2000; Tam i sar., 2005*). Kraće vreme tretmana može rezultirati razvojem loše formiranih kristala (*Domingo i sar., 2006*). Na difraktogramu uzorka PK9 (slika 11) nije indentifikovan portlandit, što ukazuje na njegovu potrošnju za sintezu CaCO_3 pri primenjenim uslovima ubrzane karbonizacije (4 h i 30% vlage). Do ovakvih zaključaka su došli i *Allal i sar. (1998)* i *Wang i sar. (2010)* u svojim istraživanjima karbonizacije letećeg pepela.

Radi lakše procene uslova pri kojima je ubrzana karbonizacija najuspešnija, na slici 12 prikazan je uticaj različitih odnosa L/S i dužine trajanja ubrzane karbonizacije na intenzitet pikova kalcita nakon karbonizacije uzoraka biopepela P.



Slika 12. Promena intenziteta pikova kalcita nakon karbonizacije biopepela P pri različitim odnosima L/S i vremena trajanja procesa ubrzane karbonizacije

Formiranje kalcita indukuje povećanje intenziteta njegovih pikova na difraktogramu. Maksimalni porast uočljiv je pri odnosu L/S od 0,3, dok se minimalni porast CaCO_3 dogodio pri odnosu L/S od 0,1. Značajne studije o ubrzanoj karbonizaciji komunalnog pepela sa dna ložišta su prikazali *Arickx i sar. (2006)*, *Rendek i sar. (2006b)* i *Baclocchi i sar. (2010)* primenjivajući uobičajenu metodologiju ubrzane karbonizacije, pri čemu su zaključili da je optimalni odnos L/S od 0,2 do 0,3 za uspešnu karbonizaciju pepela.

Povećano vreme izlaganja netretiranog biopepela ugljen-dioksidu pokazalo je bolji efekat karbonizacije. Najveći sadržaj kalcita zabeležen je kod tretmana ubrzane karbonizacije u trajanju od 4 h osim kod uzorka sa odnosom L/S od 0,1. Produženje vremena trajanja karbonizacije ne znači stvaranje još većeg sadržaja kalcita, jer brzina reakcije karbonizacije nije konstantna već se smanjuje s vremenom kako se smanjuje udeo reaktivnog materijala (*Barnard i sar., 2005*). Naknadno ponašanje zavisi od uslova reakcije, ali najefikasnije

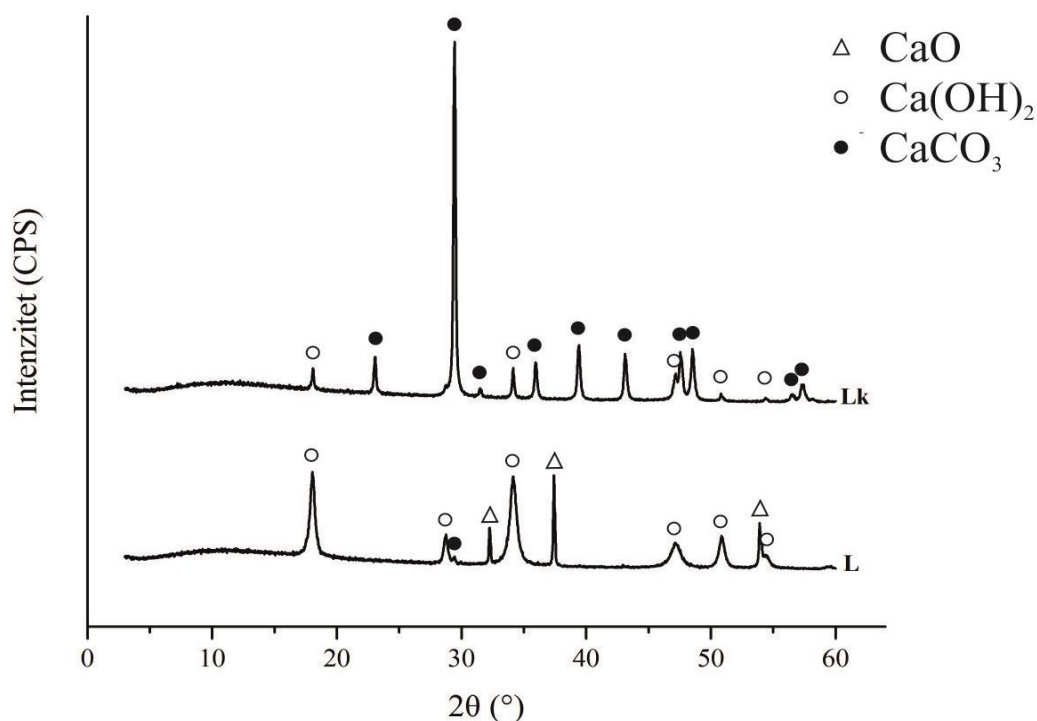
usvajanje ugljen-dioksida obično traje do nekoliko sati, nakon čega dalja izloženost ugljen-dioksidu ima mali ili nikakav dalji efekat (*Soroushian i sar., 2004*).

Na osnovu dobijenih rezultata za proces ubrzane karbonizacije biopepela može se zaključiti da su optimalni uslovi postignuti za uzorak PK9 pri odnosu L/S od 0,3 i vremenu trajanja procesa od 4 h.

4.2. Verifikacija optimalnih uslova karbonizacije na referentnom materijalu

Utvrđeni optimalni uslovi procesa ubrzane karbonizacije biopepela primenjeni su za karbonizaciju CaO (L) i žarenog CaO (LŽ), radi potvrde uspešnosti tretmana. Nakon urađene XRD analize karbonizovanih referentnih materijala dobijeni su difraktogrami (slike 13 i 14) na kojima su identifikavane kristalne faze CaO, Ca(OH)₂ i CaCO₃.

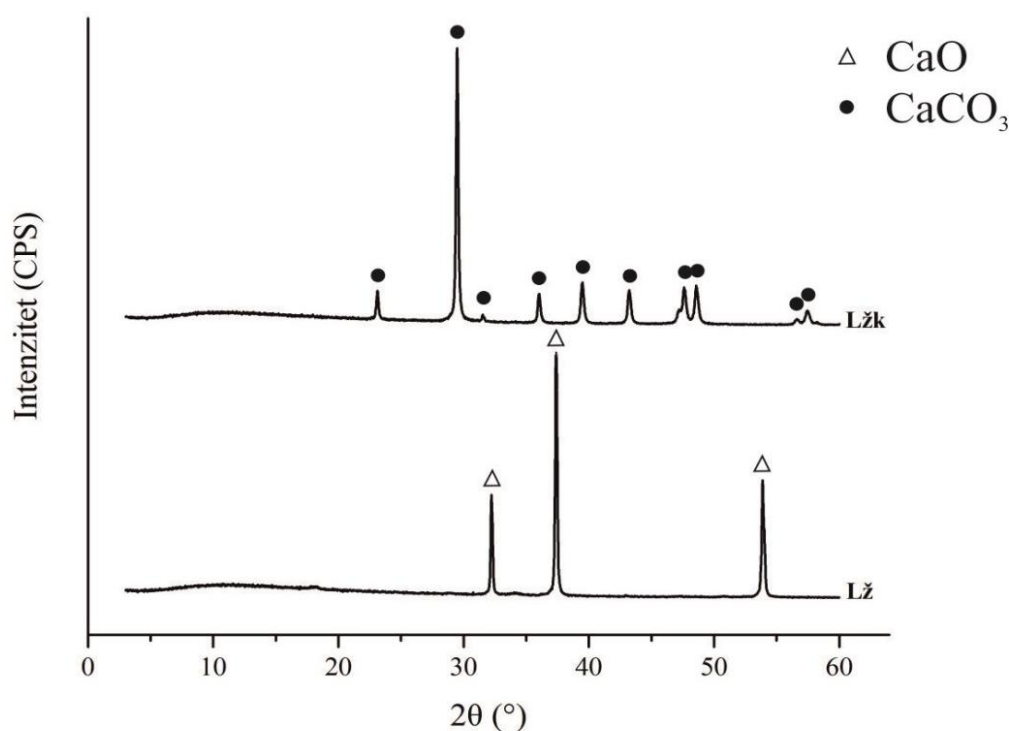
Na difraktogramu uzorka L (slika 13) može se uočiti pojava pikova portlandita i kalcita iako ovaj uzorak nije podvrgnut tretmanu ubrzane karbonizacije.



Slika 13. Difraktogrami uzoraka L i LK

Ovakav rezultat XRD analize može se tumačiti činjenicom da kalcijum-oksidi i u strogo kontrolisanim laboratorijskim uslovima može vezati određen procenat vlage i ugljen-dioksida iz vazduha pri čemu dolazi do prirodne karbonizacije. Za razliku od difraktograma uzorka L, difraktogram tretiranog uzorka LK pokazuje visok intenzitet pikova kalcita i drastično smanjenje intenziteta pikova portlandita. Portlandit koji je preostao u uzorku LK nakon tretmana ukazuje da karbonizacija nije bila potpuna, kao rezultat nedovoljne difuzije ugljen-dioksida kroz masu uzorka.

Na slici 14 prikazani su difraktogrami žarenog CaO pre i nakon procesa ubrzane karbonizacije. Na difraktogramu LŽ detektovani su samo pikovi za CaO, što ukazuje da su prisutni Ca(OH)_2 i CaCO_3 u uzorku L razoreni pirolizom.



Slika 14. Difraktogrami uzoraka LŽ i LŽK

Nakon tretmana ubrzane karbonizacije, na difraktogramu uzorka LŽK identifikovani su jedino pikovi kalcita, potvrđujući potpunu konverziju $\text{CaO} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$ i efikasnu karbonizaciju. Ovakav rezultat ukazuje da se prethodnim žarenjem uzorka povećava efikasnost karbonizacije.

Mehanizam nastajanja CaCO_3 primenom ubrzane karbonizacije objasnili su Cizer i sar. (2012) u svom istraživanju. Oni su formiranje CaCO_3 podelili u dve faze. U I fazi, kada se

CaO pomeša sa vodom formirajući krečnu pastu, rastvor pora je prezasićen jonima Ca^{2+} i OH^- . Uvođenjem gasa CO_2 , dešava se apsorpcija molekula CO_2 u alkalnom vodenom filmu gde se rastvara gradeći jone HCO_3^- i CO_3^{2-} . Nakon toga dolazi do brze hemijske reakcije između jona Ca^{2+} i CO_3^{2-} , okarakterisano kao početno taloženje kristala kalcita na površini. Talozenje kalcita ne zavisi od smanjenja brzine apsorpcije CO_2 , sve do trenutka kada se reakcija reaktivira prelaskom u II fazu ka potpunoj karbonizaciji. Ovo sugerise na prisustvo perioda mirovanja u kome se hemijska reakcija održava još u fazi I. Tačnije, brzina prenosa mase iz gasne u tečnu fazu i rastvorljivost CO_2 u vodi su dovoljno visoki da na hemijsku reakciju koja dovodi do taloženja kalcita ne utiče sve veća dostupnost molekula CO_2 u alkalnom vodenom filmu.

Na osnovu semikvantitativne analize dobijenih difraktograma (slika 13 i 14) dobijeni su procentualni udeli detektovanih minerala u referentnim materijalima pre i nakon ubrzane karbonizacije (tabela 14). Jasno je uočljiva promena procentualnog sadržaja CaCO_3 , Ca(OH)_2 i CaO , odnosno smanjenje hidroksida konverzijom u karbonat usled reakcije karbonizacije.

Tabela 14. Semikvantitativna analiza primenom rendgenske difrakcije za referentne uzorke pre i nakon ubrzane karbonizacije

Uzorak/hemijski sastav (%)	L	LK	LŽ	LŽK
CaCO_3	3,5	92,9	-	100,0
Ca(OH)_2	56,9	7,1	-	-
CaO	39,6	-	100,0	-

Primenjen tretman ubrzane karbonizacije na uzorku LŽ pokazao je maksimalnu efikasnost (100%) jer je u uzorku LŽK identifikovan samo CaCO_3 (slika 14). Stepem konverzije uzorka L u CaCO_3 je 89,4% odnosno, 7,1% Ca(OH)_2 je ostalo neizreagovanog. Potvrda ovakvog hemijskog prinosa karbonizacije potvrđena je i gravimetrijskom analizom, razaranjem karbonata na 800 °C do 950°C pre i nakon tretmana u referentnim uzorcima (tabela 15), primenom jednačine (12), gde je hemijski prinos karbonizacije L uzorka bio 88,3%, a uzorka LŽ 97,4%.

Tabela 15. Procentualni udeo karbonata u referentnim uzorcima pre i nakon ubrzane karbonizacije, izračunat na osnovu gravimetrijske analize

Uzorak/hemijski sastav (%)	L	LK	LŽ	LŽK
CaCO_3	5,1	93,4	-	97,4

4.3. Imobilizacija metala sedimenta S1 primenom tretmana S/S/K- „screening”

4.3.1. Karakterizacija sedimenta S1

U ovom istraživanju korišćen je sediment Kanala Begej nakon elektrokinetičkog tretmana (S1). Karakteristike sedimenta S1, kao i koncentracije akumuliranih metala prikazane su u tabeli 16. Određivanje klasifikacije sedimenta vršeno je u skladu sa Uredbom o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima njihovog dostizanja („Sl. glasnik RS”, br. 55/12), koja je u saglasnosti sa holandskim propisima za klasifikaciju sedimenta (*Ministerie van Volkshuisvesting, 2000*).

Tabela 16. Opšte karakteristike i pseudo-ukupni sadržaj metala sedimenta S1

Parametar		Vrednost (%)		
Organska materija		≈13		
Glina (<2μm)		≈46		

Metali	Katodni deo	Izmerena vrednost	Korigovana vrednost*	Klasa
		(mg/kg)		
Zn	I	1280	857	4
	II	705	473	1
Cu	I	167	119	3
	II	269	192	4
Cd	I	37,2	28,5	4
	II	39,2	30,8	4
Ni	I	87,0	54,0	3
	II	60,9	37,8	2

*Korigovana vrednost metala prema Srpskom standardu („Sl. glasnik RS”, br. 50/12)

Rezultati pokazuju relativno visok sadržaj gline, što je u korelaciji sa povišenim vrednostima izmerenih metala u sedimentu. Brojni istraživači ukazali su na više vrednosti koncentracije metala u finijim frakcijama sedimenta (<2μm), usled veće specifične površine i većeg kapaciteta izmene jona gline (*Zhang i sar., 2014*). Sadržaj organske materije je neznatno povišen u odnosu na standardni opseg (10%), dok korigovane vrednosti metala ukazuju na kontaminaciju Cu i Ni (3. klasa), odnosno Cd i Zn (4. klasa). Prema važećoj Uredbi Republike Srbije („Sl. glasnik RS”, br. 55/12) sanacija ovako kontaminiranog sedimenta je

obavezna ili pak čuvanje u kontrolisanim uslovima uz posebne mere zaštite kako bi se sprečilo rasprostiranje materija u okolinu.

Uzimajući u obzir da su u oba dela sedimenta (I i II) izmerene različite koncentracije metala (ustanovljene su različite klase sedimenata za iste metale) za dalja ispitivanja uključujući i dostupnost metala, sedimenti su pomešani i homogenizovani u jedan uzorak. Određivanje dostupnosti metala vršeno je primenom sekvencijalne ekstrakcije i testova izluživanja, kao neophodnog parametra za procenu potencijalnog oslobađanja metala u životnu sredinu (Gong i sar., 2018).

Rezultati sekvencijalne ekstrakcije (tabela 17) ukazuju da su najveće količine Cd i Zn vezane u prvoj (rastvornoj fazi), što ukazuje na povećanu dostupnost ovih metala dok su Cu i Ni najzastupljeniji u rezidualnoj fazi. Prema Kodu procene rizika (KPR), rizik po životnu sredinu od strane Cd je izuzetno visok, od strane Zn je visok, dok je u pogledu Cu i Ni umeren.

Tabela 17. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije u sedimentu S1

Frakcija sedimenta	Zn	Cu	Cd	Ni	Zn	Cu	Cd	Ni
	(mg/kg)				%			
Kiselo-rastvorna	311	57,0	22,2	12,1	32,0	23,8	54,3	18,0
Reducibilna	212	68,4	10,3	10,2	21,8	29,1	35,1	15,2
Oksidabilna	190	42,2	3,14	14,7	19,5	17,0	7,58	21,8
Rezidualna	260	70,9	5,33	30,4	26,7	30,0	13,0	46,1

Rezultati DIN i TCLP testova (tabela 18) interpretirani su u skladu sa Pravilnikom o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada („Sl. glasnik RS”, br. 56/2010, 93/2019 i 39/2021). Dobijene vrednosti primenom DIN testa ukazuju da svi izmereni metali kategorišu ovaj sediment kao neinertan otpad, ali ne i opasan za odlaganje. Primenom doslovno „agresivnijeg” testa za izluživanje metala (TCLP test), izmerene vrednosti ukazuju da sediment spada u grupu neopasnog otpada. S tim, da posebnu pažnju treba obratiti na Cd, čija vrednost je veoma bliska graničnoj vrednosti (1 mg/l) koja ukazuje na opasan otpad za koji je potreban poseban tretman prilikom odlaganja.

Tabela 18. Rezultati testova izluživanja za sediment S1

Test izluživanja	Zn	Cu	Cd	Ni
DIN (mg/kg)	5,6	9,8	0,80	2,0
TCLP (mg/l)	9,5	6,7	0,99	4,0

4.3.2. Procena rizika odlaganja monolitnih smeša

Izmerene koncentracije Cd, Zn, Cu i Ni u eluatima (tabele 19 i 20) nakon primene DIN i TCLP testova tumačene su u skladu sa Uredbom o kategorijama otpada, ispitivanju i klasifikaciji na inertan, neopasan i opasan („Sl. glasnik RS”, br. 56/2010, 93/2019 i 39/2021). Granične vrednosti u ovoj uredbi u skladu su sa vrednostima iz američke EPA Uredbe (40 CFR Parts 261). TCLP test je posebno dizajniran da oponaša kisele uslove na sanitarnim deponijama, kao i da identifikuje otpade koji su potencijalni zagađivači mesta odlaganja. DIN test u odnosu na TCLP test daje informacije o najdostupnijim sadržajima zagađujućih supstanci usled pH neutralnosti dejonizovane vode kao imobilizacionog agensa.

Tabela 19. Koncentracije izluženih metala prema DIN testu

Uzorci	pH	Zn	Cu	Cd	Ni
		(mg/kg)			
S1	6,7	5,6	9,8	0,80	2,0
S1P15	8,9	0,25	4,7	0,026	0,40
S1P15K	8,7	0,15	3,1	0,014	0,32
S1P30	9,5	0,22	5,0	0,020	0,31
S1P30K	9,1	0,11	2,7	0,011	0,23
S1M15	9,9	0,47	7,0	0,019	0,60
S1M15K	9,8	0,47	4,2	0,021	0,41
S1M30	10,1	0,59	6,9	0,039	0,47
S1M30K	10,0	0,52	3,5	0,040	0,40
A*		4	2	0,04	0,4
B*	> 6	50-200	50-100	1-5	10-40
LAGA Z2*	7-12,5	4	2	1	1

A* - Maksimalna dozvoljena koncentracija za prihvatanje otpada kao inertnog, L/S=10 (l/kg)

B* - Maksimalna dozvoljena koncentracija za prihvatanje otpada kao neopasnog, L/S=10 (l/kg), („Sl. glasnik RS”, br. 56/2010, 93/2019 i 39/2021)

Z2* - gornja preporučljiva vrednost korišćenja (LAGA, 1996)

Prema rezultatima ispitivanja DIN testa, koncentracije izluženog Cu iz svih monolita i Ni za monolite S1M15, S1M15K i S1M30 premašuju maksimalno dozvoljene granice za klasifikaciju otpada kao inertnog. Međutim, s obzirom da izmerene vrednosti nisu premašile maksimalno dozvoljene granice za neopasni otpad, monoliti se mogu smatrati neopasnim za odlaganje. Što se tiče Zn i Cd, svi monoliti se mogu klasifikovati kao inertan otpad koji se može koristiti u određene svrhe. Slične rezultate ispitivanja pokazali su Kerkez i sar. (2020).

Rezultati DIN testa su još poređeni sa kriterijumima za otpad koje propisuje nemačka Državna radna grupa za otpad (LAGA, 1996). Sve koncentracije metala ne prelaze propisane vrednosti, osim Cu čije su vrednosti značajno više, pa se monoliti ne mogu deklarirati bezbednim za primenu u neke druge svrhe.

Tabela 20. Koncentracije izluženih metala prema TCLP testu

Uzorci	pH	Zn	Cu	Cd	Ni
		(mg/l)			
S1	5,4	9,5	6,7	0,99	4,0
S1P15	7,9	0,15	0,18	0,13	0,13
S1P15K	7,5	0,093	0,10	0,014	0,036
S1P30	8,3	0,094	0,15	0,114	0,12
S1P30K	8,0	0,025	0,096	0,005	0,012
S1M15	9,1	4,4	0,24	0,28	0,24
S1M15K	9,0	3,8	0,23	0,21	0,30
S1M30	9,2	2,5	0,27	0,26	0,19
S1M30K	9,1	2,4	0,19	0,27	0,18
Granične vrednosti*		250	25	1	20

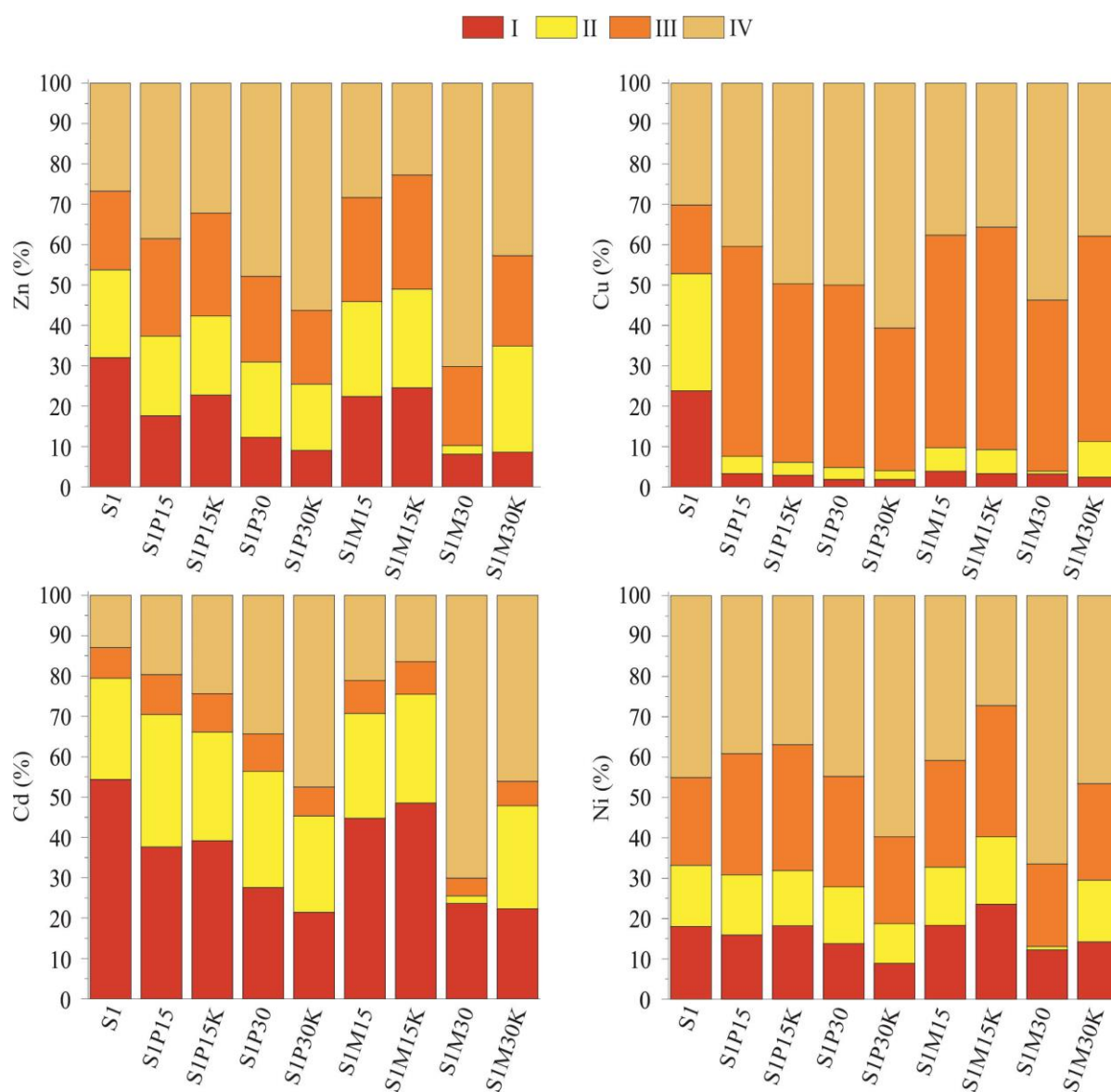
*Granične vrednosti za metale prema TCLP proceduri („Sl. glasnik RS”, br. 56/2010, 93/2019 i 39/2021)

Generalno, koncentracije izluženih metala primenjenim TCLP testom bile su daleko ispod graničnih vrednosti u svim uzorcima. Shodno tome, nijedna monolitna smeša ne poseduju opasne karakteristike i takav otpad se smatra neopasnim i bezbednim za odlaganje u pogledu mogućeg izluženja koncentracija Zn, Cu, Cd i Ni.

Test sekvencijalne ekstrakcije primenjen je na svim monolitnim smešama. Dobijeni rezultati prikazani na slici 15 potvrđuju trend opadanja izluživanja metala iz monolita (DIN i TCLP testova) u odnosu na sediment S1 osim za Ni. Ovakvo ponašanje je bilo očekivano, dodavanjem imobilizacionih agenasa mobilnost metala značajno je smanjena, odnosno kiselo rastvorna, najdostupnija frakcija Cd se smanjila za 5 do 30%, Zn za 8 do 24%, Cu do 20%. Slična zapažanja objavili su *Tomašević-Pilipović i sar. (2015)*. Smanjenje najdostupnije frakcije Ni može se uočiti kod monolita S1P15, S1P30, S1P30K, S1M30 i S1M30K i ono iznosi od 2 do 9%.

Najveća efikasnost stabilizacije uočava se kod monolita sa masenim udelom od 30% P i M, tačnije najveći imobilizacioni potencijal za ispitivane metale pokazuje monolitna smeša S1P30K. U ovoj smeši prisutne količine Cd su umereno rizične, dok je rizik po životnu

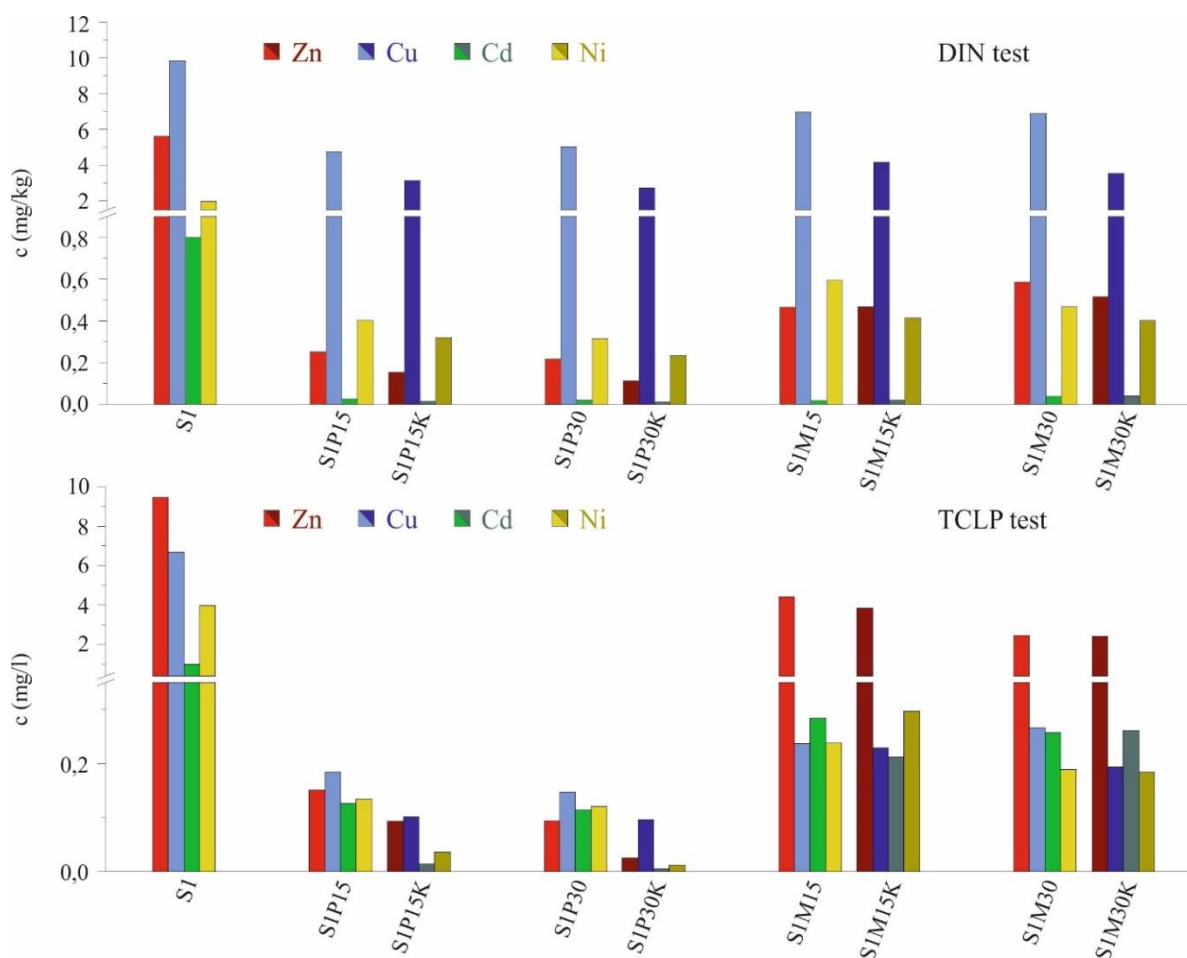
sredinu od strane Zn, Cu i Ni nizak. Kod monolita S1P30 procenat Zn, Cd i Ni ukazuje na umereni rizik po životnu sredinu, izmerene vrednosti su prema KPR u propisanom opsegu od 10% do 30%, dok je za Cu utvrđen nizak rizik. U smešama S1M30 i S1M30K, rizik za životnu sredinu bio je umeren za Cd i Ni, a nizak za Zn i Cu.



Slika 15. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije sedimenta S1 i monolitnih smeša

4.3.3. Efikasnost imobilizacije metala primenom biopepela P i M

Rezultati DIN i TCLP testova primenjenih na monolitne smeše prikazani su pomoću „bar” grafikona radi lakšeg uočavanja razlika izluženih metala (slika 16). Vrednosti dobijene primenom oba testa ukazuju na znatno niže stope izluživanja praćenih metala u odnosu na netretirani sediment S1. Slične rezultate ispitivanja prikazali su *Tomašević i sar., (2013)*, koristeći leteći pepeo za stabilizaciju sedimenta zagađenog teškim metalima.



Slika 16. Izlužene koncentracije analiziranih metala primenom DIN i TCLP testa

Smeše S1P, pokazuju znatno veći potencijal i značajniji uticaj ubrzane karbonizacije na stabilizaciju metala u odnosu na S1M smeše. Do ovakvog zaključka se može doći i upoređivanjem pH vrednosti eluata dobijenih primenom oba testa izluživanja (tabela 19 i 20). Niže vrednosti izmerene su u eluatima monolita formiranih pod uticajem ubrzane karbonizacije, što se može objasniti formiranjem karbonata, reakcijom alkalnog $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i CO_2 (*Lu et al. 2019*). Prema *Fernández Bertos i sar. (2004b)* smanjenje pH ($\text{pH} < 9,5$) u S/S

smešama podvrgnutim ubrzanom karbonizaciji odgovaraju minimalnom rastvaranju teških metala i smanjenoj mobilnosti.

Monolitne smeše S1P i S1M nastale primenom tretmana S/S i tretmana S/S/K analizirani su pomoću XRD analize. Ispitivanje je vršeno radi utvrđivanja karbonatnih minerala kao što je kalcit. Budući da je tačno kvantitativno određivanje kalcita XRD-om nemoguće, relativna zastupljenost kalcita u monolitima izmerena je upoređivanjem intenziteta vrhova kalcita. Intenziteti vrhova kalcita u S1P monolitima povećali su se usled tretmana ubrzane karbonizacije, dok u S1M monolitima nisu (tabela 21).

Tabela 21. Intenziteti vrhova kalcita dobijeni XRD analizom

Uzorak	Kalcit (CPS)
S1P15	108
S1P30	137
S1M15	201
S1M30	233
S1P15K	161
S1P30K	173
S1M15K	184
S1M30K	167

Efikasnost karbonizacije kod S1P smeša je bolja u poređenju sa S1M smešama zbog većeg sadržaja kalcijum-oksida u imobilizacionom agensu P (slika 8). Shodno tome, smanjenje izluženih koncentracija Zn, Cu, Cd i Ni usled primene tretmana ubrzane karbonizacije kod S1P monolita bilo je drastičnije u poređenju sa monolitima S1M (slika 16).

4.4. Imobilizacije metala sedimenta S2 primenom tretmana S/S/K

4.4.1. Karakterizacija sedimenta S2

Sadržaj gline i organske materije u sedimentu značajno utiče na transformaciju, mobilnost i sudbinu prisutnih metala (Baran i sar., 2019; Chen i sar., 2016). Određen sadržaj organske materije ($\approx 14\%$) i gline ($\approx 36\%$) u sedimentu S2, smatra se visokim prema važećem standardu Republike Srbije („Sl. glasnik RS”, br. 50/12). Korekcijom dobijenih vrednosti pseudo-ukupnog sadržaja na standardni sediment sa 25% gline i 10% organske materije u skladu sa Uredbom o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje („Sl. glasnik RS”, br. 50/12) sadržaj As u sedimentu S2 je na nivou prirodnog fona (klasa 0), dok je sediment neznatno zagađen Cr, Pb i Hg (klasa 1 i 2). Prikazani rezultati u tabeli 22 ukazuju da su detektovane prekomerne količine Zn, Cu, Cd i Ni, odnosno sediment u pogledu ova četiri metala pripada klasi 4. Za ovako zagađen sediment obavezna je remedijacija ili čuvanje izmuljenog materijala u kontrolisanim uslovima uz posebne mere zaštite kako bi se sprečilo rasprostiranje zagađujućih materija u okolinu.

Tabela 22. Opšte karakteristike i pseudo-ukupan sadržaj metala u sedimentu S2

Parametar	Vrednost (%)	
Organska materija	≈ 14	
Glina ($<2\mu\text{m}$)	≈ 36	

Metali	Izmerena vrednost		Klasa
	Korigovana vrednost *		
	(mg/kg)		
Zn	1560	1220	4
Cu	419	336	4
Cr	299	246	1
Cd	39,6	32,8	4
Pb	467	397	1
Ni	309	136	4
As	17,6	14,6	0
Hg	1,24	1,08	2

*Korigovana vrednost metala prema Srpskom standardu („Sl. glasnik RS”, br.50/12)

Intenzitet zagađenja nije povezan samo sa ukupnom koncentracijom teških metala, već i sa distribucijom njihovih specijacija koje daju informacije o fundamentalnim reakcijama metala

u sedimentu (Varga, 2017). Različiti oblici teških metala imaju različite efekte na životnu sredinu, što se direktno odražava na njihovu toksičnost, migraciju i prirodni ciklus (Abdallah i Mohamed, 2019; Wei i sar., 2019).

Sekvencijalna ekstrakciona metoda primenjena je u cilju određivanja dostupnog sadržaja metala koji predstavljaju opasnost po akvatične sisteme prema Srpskoj uredbi („Sl. glasnik RS”, br. 50/2012).

Rezultati sekvencijalne ekstrakcije metala za sediment S2 prikazani su u tabeli 23. Može se jasno uočiti da su najveće količine Zn, Cd i Ni prisutne u prvoj, kiselo-rastvornoj frakciji, odnosno od $\approx 70\%$ do 90% ovih metala detektovano je u prve dve frakcije. Ovo zapažanje moguće je objasniti činjenicom da se većina dodatih metala prvenstveno adsorbuje/vezuje za izmenjivu tj., kiselo-rastvornu frakciju i reducibilnu frakciju (Zhang i sar., 2014). Drugačiji trend uočava se kod Cu, koji je najzastupljeniji u oksidabilnoj frakciji, ali takođe oko 40% ovog metala detektovano je u reducibilnoj frakciji. Stoga, može se pretpostaviti da dolazi do vezivanja dodatih količina Cu za okside gvožđa i mangana, koji se nazivaju i „sakupljačima” ovog metala (Sharma i sar., 2015). Prema Kodu procene rizika (Jain, 2004), Cu ima nizak rizik po životnu sredinu, Ni i Zn povišen, dok prisutne količine Cd u kiselo-rastvornoj frakciji ukazuju na izuzetno visok rizik po akvatične sisteme.

Tabela 23. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije u sedimentu S2

Frakcija sedimenta	Zn	Cu	Cd	Ni	Zn	Cu	Cd	Ni
	(mg/kg)				%			
Kiselo-rastvorna	744	39,9	10,2	113	47,8	9,75	54,4	37,1
Reducibilna	508	161	7,85	97,0	32,7	39,4	41,8	31,9
Oksidabilna	203	191	0,345	66,3	13,0	46,6	1,84	21,8
Rezidualna	99,6	17,6	0,370	27,5	6,41	4,31	1,97	9,06

Kako bi se stvorila što jasnija slika dostupnosti metala i procenio rizik sedimenta po životnu sredinu (Martín-Torre i sar., 2014) urađeni su testovi izluživanja DIN i TCLP, čiji su rezultati (tabela 24) interpretirani u skladu sa nacionalnom regulativom za testiranje i klasifikaciju otpada na inertan, opasan i neopasan („Sl. glasnik RS”, br. 56/2010, 93/2019 i 39/2021).

Prema rezultatima DIN testa smatra se da je sediment S2 inertan u pogledu Zn, Cu i Ni, dok se u pogledu Cd sediment karakteriše kao neopasan. S druge strane, dobijene vrednosti TCLP testa, ukazuju na mogućnost bezbednog odlaganje ovog sedimenta sa aspekta

izluženih količina Zn, Cu i Ni, ali detektovane koncentracije Cd karakterišu ovaj sediment kao opasan otpad. Dobijeni rezultati testova izluživanja su u korelaciji sa rezultatima sekvencijalne ekstrakcije, ukazujući da Cd predstavlja najveću opasnost po životnu sredinu.

Tabela 24. Rezultati testova izluživanja u sedimentu S2

Test izluživanja	Zn	Cu	Cd	Ni
DIN (mg/kg)	13	11	3,9	5,8
TCLP (mg/l)	27	7,3	1,9	6,3

4.4.2. Procena rizika odlaganja monolitnih smeša

4.4.2.1. Testovi izluživanja

DIN test je vrlo jednostavan test za izvođenje i cilj njegove primene je simulacija realnih uslova u prirodi primenom dejonizovane vode kao sredstva za izluživanje. Rezultati ovog testa prikazani su u tabeli 25, a interpretacija je vršena korišćenjem nacionalne regulative za testiranje i klasifikaciju otpada na inertan, neopasan i opasan („Sl. glasnik RS”, br. 56/2010, 93/2019 i 39/2021) kao i pravilnika za otpad koje propisuje nemačka Državna radna grupa za otpad (LAGA, 1996). Sve monolitne smeše pokazuju izrazito alkalne osobine, sa promenama pH vrednosti usled primene ubrzane karbonizacije u tretmanu S/S (Popov i sar., 2021). Može se konstatovati relativno mali potencijal izluživanja metala iz svih smeša. Poređenjem koncentracija Zn, Cu i pH vrednosti njihovih eluata sa graničnim vrednostima propisanim navedenim pravilnikom R. Srbije, ovi monoliti mogu se proglasiti inertnim i neopasnim otpadom za odlaganje. Vrednosti Cd i Ni prelaze maksimalno dozvoljene vrednosti za inertan otpad, ali nisu opasne za bezbedno deponovanje. Prema kriterijumima definisanim LAGA uredbom, vrednosti pH eluata monolita S2L30 i S2L40 premašuju zadate vrednosti i kao takvi su nestabilni za bezbednu dalju upotrebu. Ovakva kategorizacija se može dodeliti i S2P monolitima sa aspekta izmerenih vrednosti Cd.

U tabeli 26 prikazane su izmerene vrednosti pH i koncentracija ispitivanih metala u eluatima dobijenim primenom TCLP testa. Svi uzorci zadovoljavaju kriterijume propisane Pravilnikom o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada („Sl. glasnik RS”, br. 56/2010, 93/2019 i 39/2021) i mogu se deklarirati kao neopasan otpad. Izlužene koncentracije metala su znatno više nego prilikom primene DIN testa. Ovakvo ponašanje, kao i niže pH vrednosti

su očekivane usled upotrebe rastvora glacijalne sirćetne kiseline kao ekstrakcionog fluida (Kerkez i sar., 2020).

Monolitne smeše S2P imaju trend opadanja izluživanja metala sledećim redom Zn > Cu > Ni > Cd što je u korelaciji sa izmerenim vrednostima pseudo-ukupnog sadržaja metala u sedimentu S2 (tabela 22). Ove monolitne smeše pokazuju veći potencijal imobilizacije metala usled primene ubrzane karbonizacije, što nije slučaj kod monolita S2L sa aspekta izluživanja Ni.

Tabela 25. Koncentracije izluženih metala prema DIN testu

Uzorci	pH	Zn	Cu	Cd	Ni
		(mg/kg)			
P	12,4	0,50	6,8	0,024	0,33
S2	7,1	13	10	3,9	5,8
S2P15	9,2	3,1	1,7	0,65	1,5
S2P15K	8,9	2,3	1,5	0,39	1,4
S2P30	9,7	2,5	1,4	0,78	1,1
S2P30K	9,3	2,3	1,3	0,39	1,2
S2P40	9,9	2,1	1,2	0,63	1,2
S2P40K	9,4	2,0	1,0	0,21	1,0
S2L15	12,4	1,0	1,6	0,47	0,59
S2L15K	9,2	0,31	0,49	0,17	0,95
S2L30	12,7	1,4	1,8	0,41	0,44
S2L30K	10,6	0,33	0,42	0,14	0,89
S2L40	12,9	2,0	0,87	0,35	0,39
S2L40K	10,7	0,21	0,49	0,13	0,80
S2PL15	12,2	2,0	0,76	0,40	0,53
S2PL15K	9,4	0,31	0,42	0,32	0,80
S2PL20	12,4	2,0	0,52	0,31	0,22
S2PL20K	9,6	0,27	0,34	0,11	0,87
A*		4	2	0,04	0,4
B*	≥ 6	50-200	50-100	1-5	10-40
LAGA Z2*	7-12,5	4	2	1	1

A* - Maksimalna dozvoljena koncentracija za prihvatanje otpada kao inertnog, L/S=10 (l/kg)

B* - Maksimalna dozvoljena koncentracija za prihvatanje otpada kao neopasnog, L/S=10 (l/kg),
(„Sl. glasnik RS”, br. 56/2010, 93/2019 i 39/2021)

Z2* - gornja preporučljiva vrednost korišćenja (LAGA, 1996)

Tabela 26. Koncentracije izluženih metala prema TCLP testu

Uzorci	pH	Zn	Cu	Cd	Ni
		(mg/l)			
P	9,6	1,2	0,16	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$
S2	6,0	27	7,3	1,9	6,3
S2P15	8,3	19	4,9	0,85	4,3
S2P15K	7,8	13	3,8	0,57	3,7
S2P30	8,7	14	3,9	0,57	3,7
S2P30K	8,2	10	3,6	0,50	2,6
S2P40	8,9	12	3,5	0,61	3,5
S2P40K	8,3	8	2,8	0,31	2,7
S2L15	10,3	15	4,2	0,58	2,3
S2L15K	8,6	3,7	2,0	0,45	3,7
S2L30	11,4	17	4,6	0,46	1,9
S2L30K	9,2	5,3	1,6	0,40	3,9
S2L40	11,9	15	2,1	0,50	1,1
S2L40K	8,9	6,0	0,90	0,30	2,4
S2PL15	10,5	15	3,6	0,44	1,5
S2PL15K	8,4	4,7	1,7	0,30	2,9
S2PL20	11,3	11	2,9	0,40	1,0
S2PL20K	9,1	3,1	1,4	0,25	2,0
Granične vrednosti*		250	25	1	20

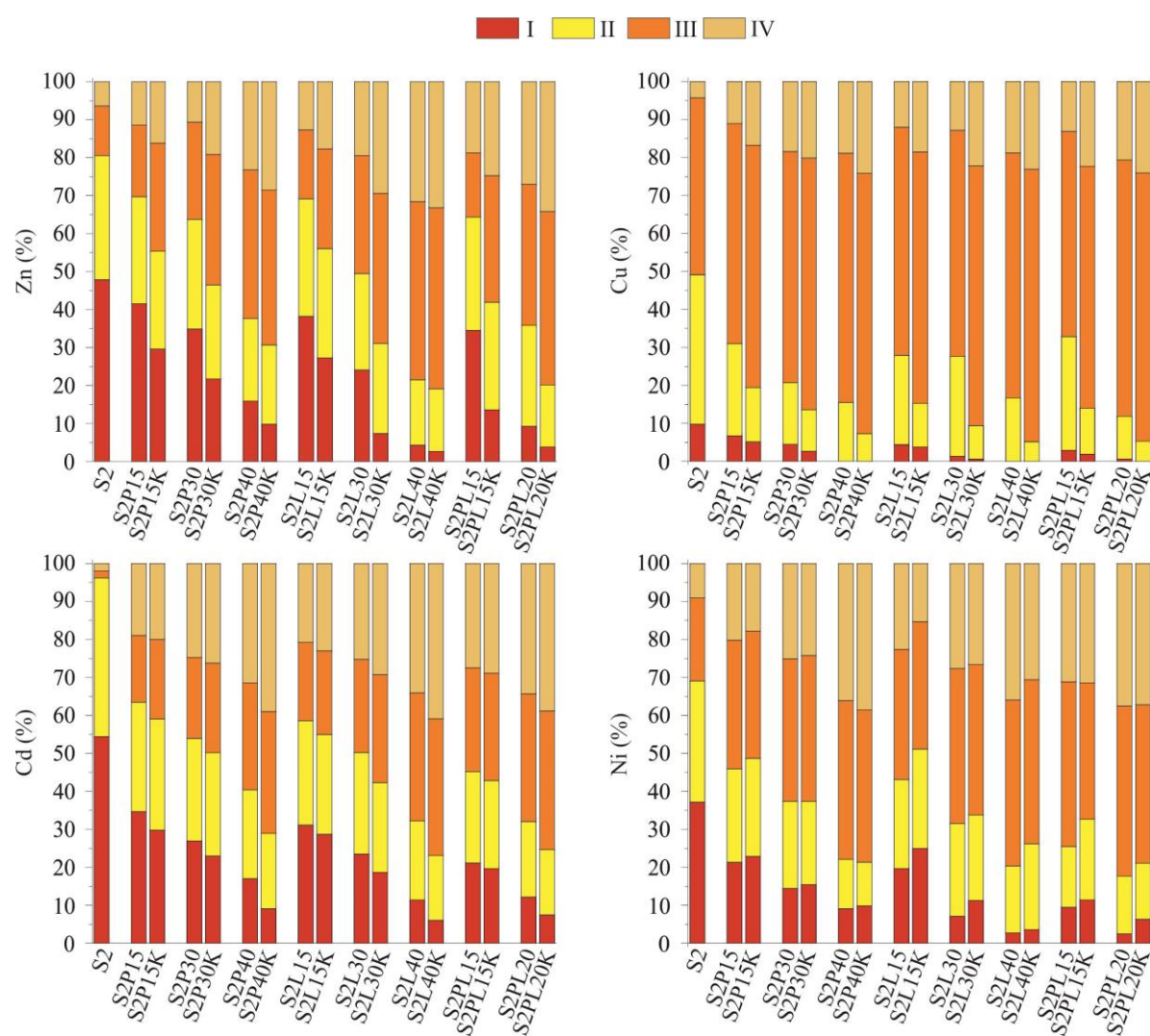
* Granične vrednosti za metale prema TCLP proceduri („Sl. glasnik RS”, br. 56/2010, 93/2019 i 39/2021)

4.4.2.2. Sekvencijalna ekstrakcija

U cilju ispitivanja uticaja karbonizacije na dostupnost metala, ali i zbog što obuhvatnije procene efikasnosti tretmana i uticaja na životnu sredinu primenjena je sekvencijalna ekstrakciona metoda na sve pripremljene monolitne smeše. Dobijeni rezultati ukazuju da se sa povećanjem udela stabilizacionog agensa značajno smanjuje kiselo-rastvorna i reducibilna frakcija za sva četiri ispitivana metala. Na slici 17 može se uočiti znatno smanjenje kiselo-rastvorne frakcije Zn u odnosu na početnu vrednost, i to za 6,4 do 38% kada su u pitanju S2P smeše. Kod S2L smeša postignuto je smanjenje od 9,7 do čak 46%, a kod PL smeša postignuto smanjenje se kretalo od 13 do 44%.

U početnom uzorku, Cu je zastupljen manje od 10% u prvoj frakciji, stoga je i očekivano da Cu ne bude detektovan u ovoj frakciji sa povećanjem udela agenasa P i L, ali može se

uvideti smanjenje ovog metala u reducibilnoj frakciji (9 do $\approx 35\%$). Kod S2P monolitnih smeša, količina Cd se u kiselo-rastvornoj frakciji smanjila za 20 do 45%, kod S2L monolita za 23 do 48%, i kod S2PL monolita za 33 do 47% u odnosu na početnu vrednost. Takođe, i kod Ni može se videti drastično smanjenje prve frakcije u odnosu na inicijalnu vrednost, tj., u monolitnim smešama S2P dostupna količina Ni se smanjila za 14 do 28%, u S2L smešama detektovano je od 14 do $\approx 5\%$ manje dostupnog Ni, a u S2PL smešama od 25 do $\approx 35\%$. Na osnovu navedenih rezultata, jasno se uočava veće smanjenje dostupnosti metala kod S2L i S2PL monolita, nego kod S2P monolita.



Slika 17. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije sedimenta S2 i monolitnih smeša

Takođe, mogu se uočiti značajnija smanjenja dostupnosti Zn, Cd i Cu kod monolitnih smeša formiranih primenom ubrzane karbonizacije. Santos i sar. (2013) su objavili da se primenom

ubrzane karbonizacije dostupnost Cu značajno smanjuje. Takođe, *Lin i sar. (2015)* su dokazali da karbonizacija ima pozitivan uticaj na smanjenje izluživanja Zn u životnu sredinu, a *Araizi i sar. (2016)* su to potvrdili i za Cd. Jedini izuzetak je Ni, kod kojeg se ne može zapaziti smanjenje dostupnosti primenom ubrzane karbonizacije, što su potvrdili i *Santos i sar. (2013)*.

Na osnovu dobijenih rezultata dostupnih količina metala u kiselo-rastvornim frakcijama, izvršena je procena rizika prema KPR (*Jain, 2004*). Manje od 10% Zn detektovano je u monolitnim smešama S2P40K, S2PL15K, S2L40, S2L40K, S2PL20 i S2PL20K što se smatra niskim rizikom po životnu sredinu. Isto se može zaključiti kada su u pitanju izmerene vrednosti Ni u pomenutim smešama, sa izuzetkom smeše S2PL15K u kojoj prisutna količina ovog metala ukazuje na umeren rizik po životnu sredinu ($10\% < \text{izmerena vrednost} < 30\%$). Izmerene količine Cu u svim monolitima takođe predstavljaju nizak rizik po okolinu, s tim da smeše S2P40, S2P40K S2L30K, S2L40, S2L40K, S2PL20 i S2PL20K se odlikuju količinama ovog metala bliskim granici detekcije što govori o potpunoj bezbednosti po okolinu. Najveću stabilnost Cd pokazuju monoliti S2P40K, S2L40K i S2PL20K, čije vrednosti nisu prelazile 10%, što svrstava ove smeše u grupu sa niskim rizikom po okolinu. Na osnovu svega navedenog, može se zaključiti da najveću imobilizacionu moć za ispitivane metale imaju monolitne smeše S2P40K, S2L40K i S2PL20K, jer su samo ove smeše okarakterisane u pogledu sva četiri metala kao nisko rizične po životnu sredinu.

4.4.3. Minerološki sastav i mikrostrukturne osobine monolitnih smeša

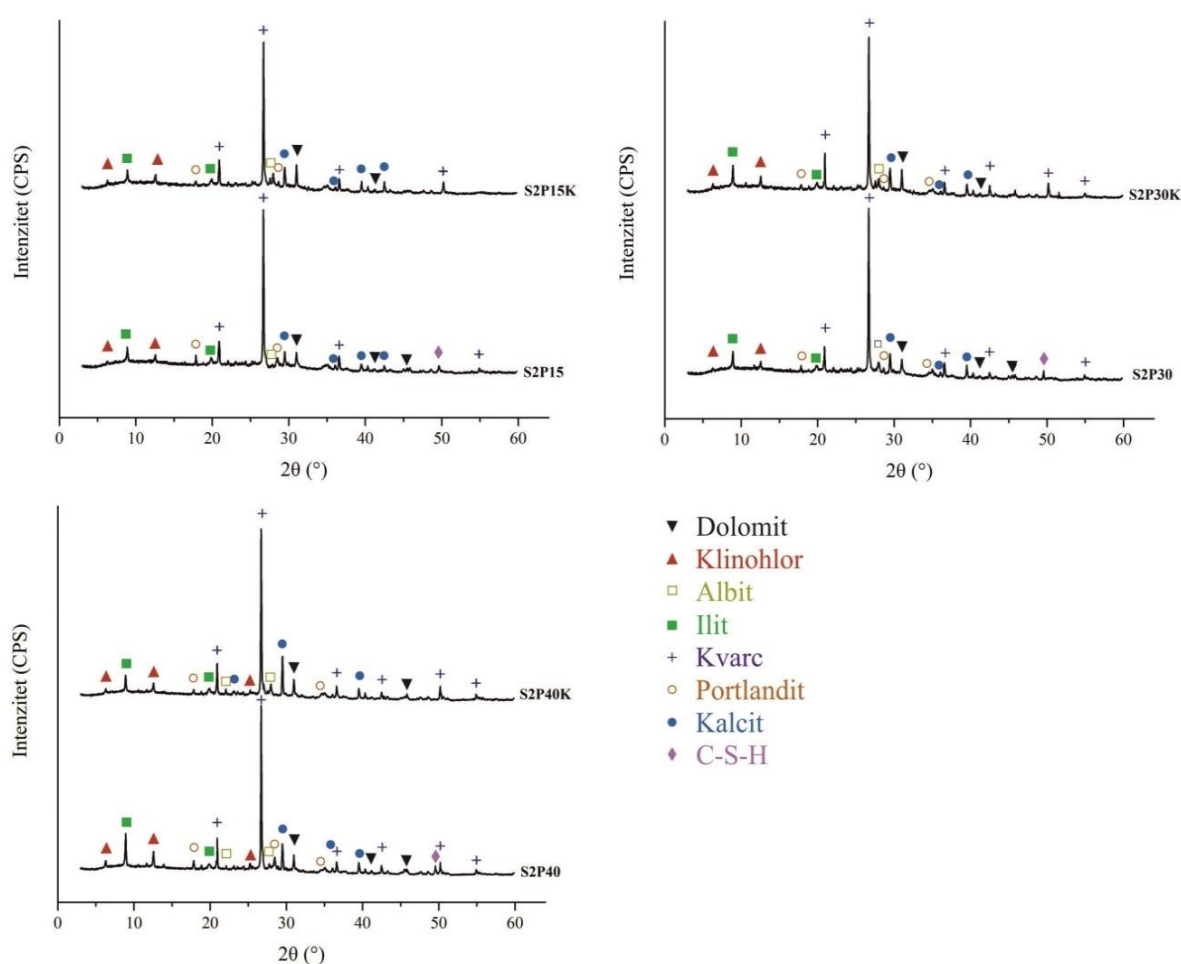
Rendgenska-difrakciona tehnika je osnova za analizu kristalnih faza u čvrstim materijalima, pružajući informacije o promenama nastalim usled izlaganja materijala ugljen-dioksidu (*Gunning, 2011b*). XRD analiza urađena je na monolitnim smešama sedimenta (S2) sa biopepelom (P), kalcijum-oksidom (L) i njihovom kombinacijom, nastalih kao proizvod S/S tretmana ili S/S/K (slika 18, 19 i 20). Identifikovane su sledeće kristalne faze: dolomit, klinohlor, albit, ilit, kvarc, portlandit, kalcijum-silikat-hidrat (C-S-H) i kalcit.

Širina osnove pika (oštrina) ukazuje na stepen kristaliteta faza, dok intenzitet ukazuje na udeo detektovane faze u uzorku. Stoga se može zaključiti, da je najzastupljeniji mineral u svim ispitanim uzorcima kvarc, dok ostali identifikovani minerali dolomita, klinohlora,

albita i ilita mogu ukazivati na svoje poreklo iz sedimenta Velikog bačkog kanala, što je u skladu sa rezultatima objavljenim u *Varga (2017)*.

4.4.3.1. XRD analiza monolitnih smeša sedimenta i biopepela

Na slici 18 prikazani su difraktogrami monolitnih smeša S2P, nastalih S/S tretmanom i S/S/K tretmanom. U monolitima koje nisu izložene ugljen-dioksidu prisutna je C-S-H faza, za koju je karakterističan pik na uglu $49,9^\circ 2\theta$. Nastajanje C-S-H faze se dešava pri visokim pH vrednostima usled povećanja rastvorljivosti kvarcnog i amornog silicijuma i rastvorenog kalcijuma (*Dermatas i Meng, 2003*).



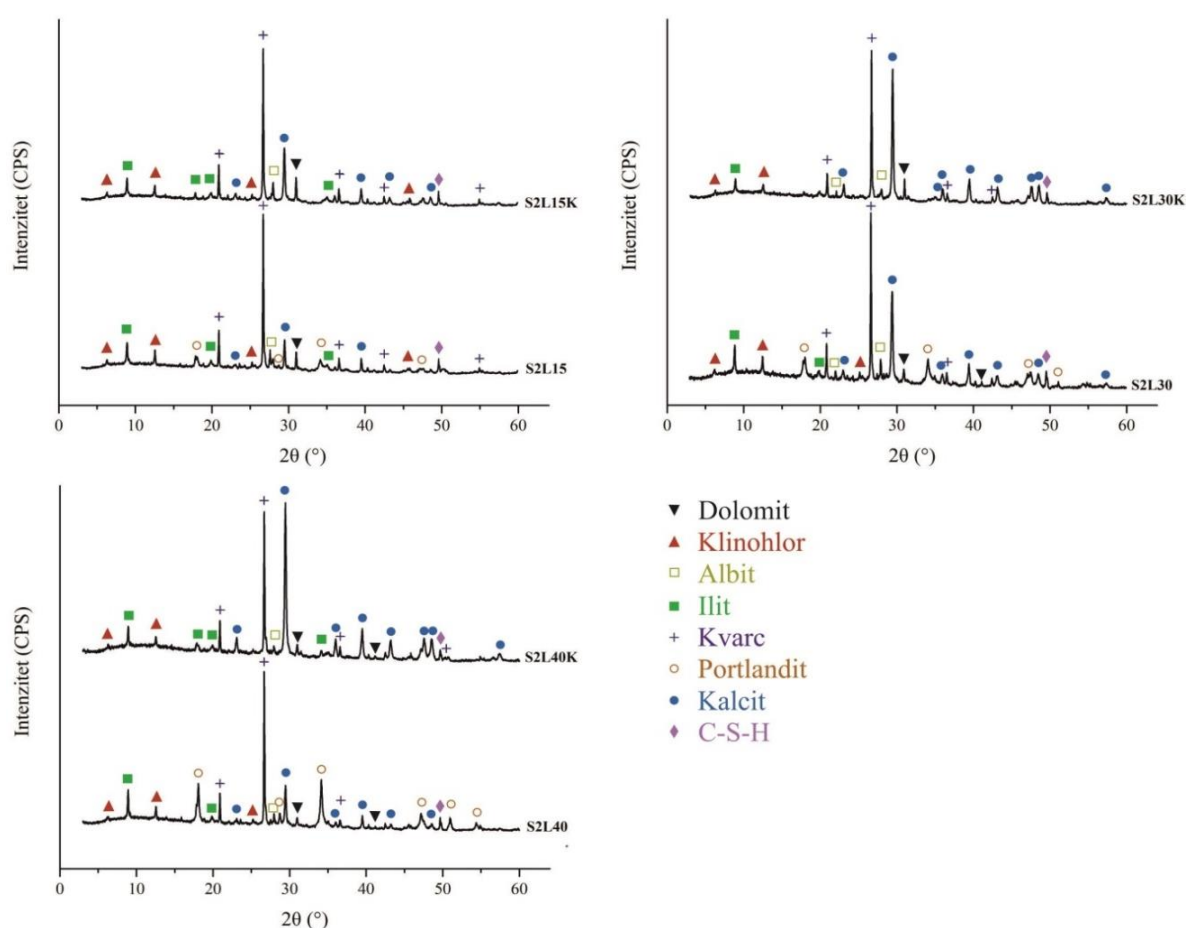
Slika 18. Difraktogrami S2P monolitnih smeša

Primena ubrzane karbonizacije uticala je na stvaranje karbonatnih minerala u monolitima, što je dovelo do razlike u mineralološkom sastavu karbonizovanih i nekarbonizovanih smeša. Stoga se kod karbonizovanih smeša može uočiti niži intezit pika portlandita ($\approx 28^\circ 2\theta$), kao i

pojava intenzivnijeg pika kalcita ($29,4^\circ 2\theta$) u odnosu na nekarbonizovane smeše. Identično zapažanje pokazali su i Wang i sar. (2010) prilikom karbonizacije letećeg pepela. Specifično je još za karbonizovane smeše, nemogućnost detektovanja karakterističnog pika C-S-H usled uticaja ugljen-dioksida. Takvu pojavu moguće je objasniti reakcijom dekalifikovanja C-S-H i stvaranje silikat gela i karbonata (Zha i sar., 2019) ili nemogućnost formiranja C-S-H usled potrošnje $\text{Ca}(\text{OH})_2$ za reakciju karbonizacije.

4.4.3.2. XRD analiza monolitnih smeša sedimenta i kalcijum-oksida

XRD analize monolitnih smeša S2L pokazale su sličan mineraloški sastav kao monoliti S2P (slika 19).



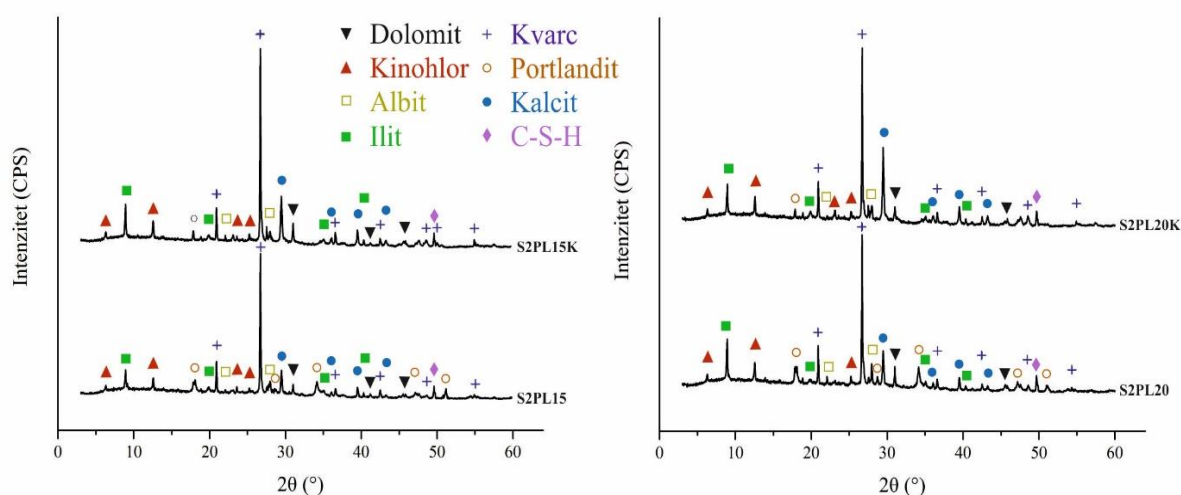
Slika 19. Difraktogrami S2L monolitnih smeša

Identifikovani pikovi kalcita i portlandita su većeg intenziteta u poređenju sa pikovima na difraktogramima sa slike 18. Ovakvo ponašanje se može objasniti činjenicom da S2P smeše

u odnosu na S2L smeše imaju znatno niži sadržaj $\text{Ca}(\text{OH})_2$ koji potiče iz imobilizacionih agenasa.

4.4.3.3. XRD analiza monolitnih smeša sedimenta, biopepela i kalcijum-oksida

Monolitne jedinice nastale mešanjem sedimenta S2 sa L i P imaju identičan mineraloški sastav kao monoliti S2L (slika 20). U tretmanu S/S formirane su C-S-H faze koje predstavljaju karakteristične cementne strukture (Bullard i sar., 2011), dok tretman sa S/S/K utiče na pojavu većih intenziteta kalcita i znatno manjih intenziteta pikova portlandita i C-S-H faze.



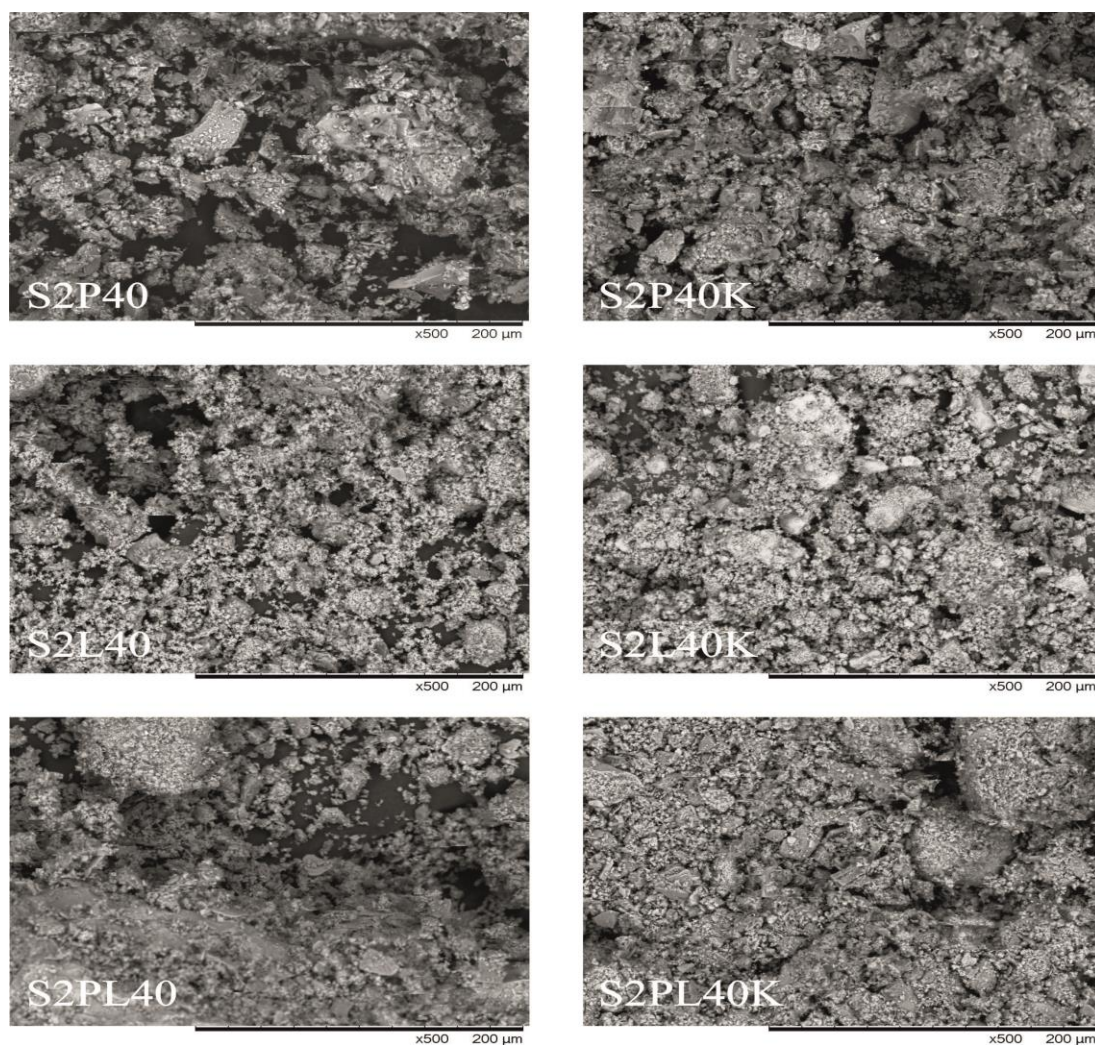
Slika 20. Difraktogrami S2PL monolitnih smeša

Na osnovu svih prikazanih difraktograma može se zaključiti da je najbolja efikasnost karbonizacije postignuta na S2L smešama, kao i da udeo L agensa utiče na pojavu C-S-H faze u svim monolitnim smešama S2L i S2PL. Razlike u mineraloškom sastavu koje se javljaju među nekarbonizovanim i karbonizovanim oblicima ovih smeša ukazuju na stvaranje većih količina kalcita, potpunu ili delimičnu potrošnju portlandita, kao i neznatnim promenama sadržaja C-S-H faza.

Razlika u mineraloškom sastavu nekarbonizovanih i karbonizovanih S2P smeša veoma je slična razlici koja se javlja u S2L i S2LP smešama u pogledu nastajanja kalcita i smanjenja sadržaja portlandita. Formirane C-S-H faze se mogu uočiti samo kod nekarbonizovanih S2P smeša usled reaktivnosti ugljen-dioksida i sa mineralnim fazama u kojima je kalcijum vezan (Gunning i sar., 2010).

4.4.3.4. SEM/EDS analiza monolitnih smeša

Isptivanje mikrostrukturnih karakteristika odabranih monolitnih smeša vršeno je SEM/EDS tehnikom. Odabir monolita za ovu analizu izvršen je na osnovu prethodno dobijenih rezultata XRD analize. Na difraktogramima (slika 18, 19 i 20) uočene su najveće razlike u mineraloškom sastavu kod monolita sa najvećim sadržajem imobilizacionih agenasa usled izlaganja smeša ugljen-dioksidu. Stoga, SEM/EDS analiza urađena je na monolitima S2L40, S2L40K, S2P40, S2P40K, S2PL20 i S2PL20K. Na slici 21 prikazana je SEM analize sa uvećanjem od x500 koje potvrđuju veću aglomeraciju čestica kao i stvaranje kompaktnijih matrica kod monolita S2P40K, S2L40K i S2PL20K dobijenih tretmanom S/S/K.



Slika 21. SEM analiza odabranih monolitnih smeša dobijenih tretmanom S/S i S/S/K

Uticao ubrzane karbonizacije na mikrostrukturne karakteristike ispitivanih monolita ogleda se u vezivanju sitnijih čestica i fiksacijom u porama između krupnijih zrna, kristalizacijom kalcijum-karbonatata nastalog u reakciji materijala sa ugljen-dioksidom (*Gunning, 2011b*). Monoliti nastali tretmanom S/S sadrže krupnije čestice koje su izraženije kod S2P40 S2PL20 u odnosu na S2L40. Ovakve strukturne karakteristike je moguće povezati sa mineraloškim sastavom ispitivanih monolita, odnosno sa sadržajem biopepela P koji je bogat kvarcom čije nepravilni oblik je dominantan (*Rađenović, 2020*). Određivanje elemenata od interesa u odabranim monolitima vršeno je pomoću energodisperzivne spektroskopije X-zracima (EDS) na površini čestica korišćenjem spot analize. Spot analiza rađene je na tri odabrana mesta u uzorku sa najgušćom formacijom čestica, radi dobijanja preciznijih rezultata hemijskog sastava. U tabeli 27 su prikazane srednje vrednosti atomskih udela elemenata određivanih u ispitivanim monolitima.

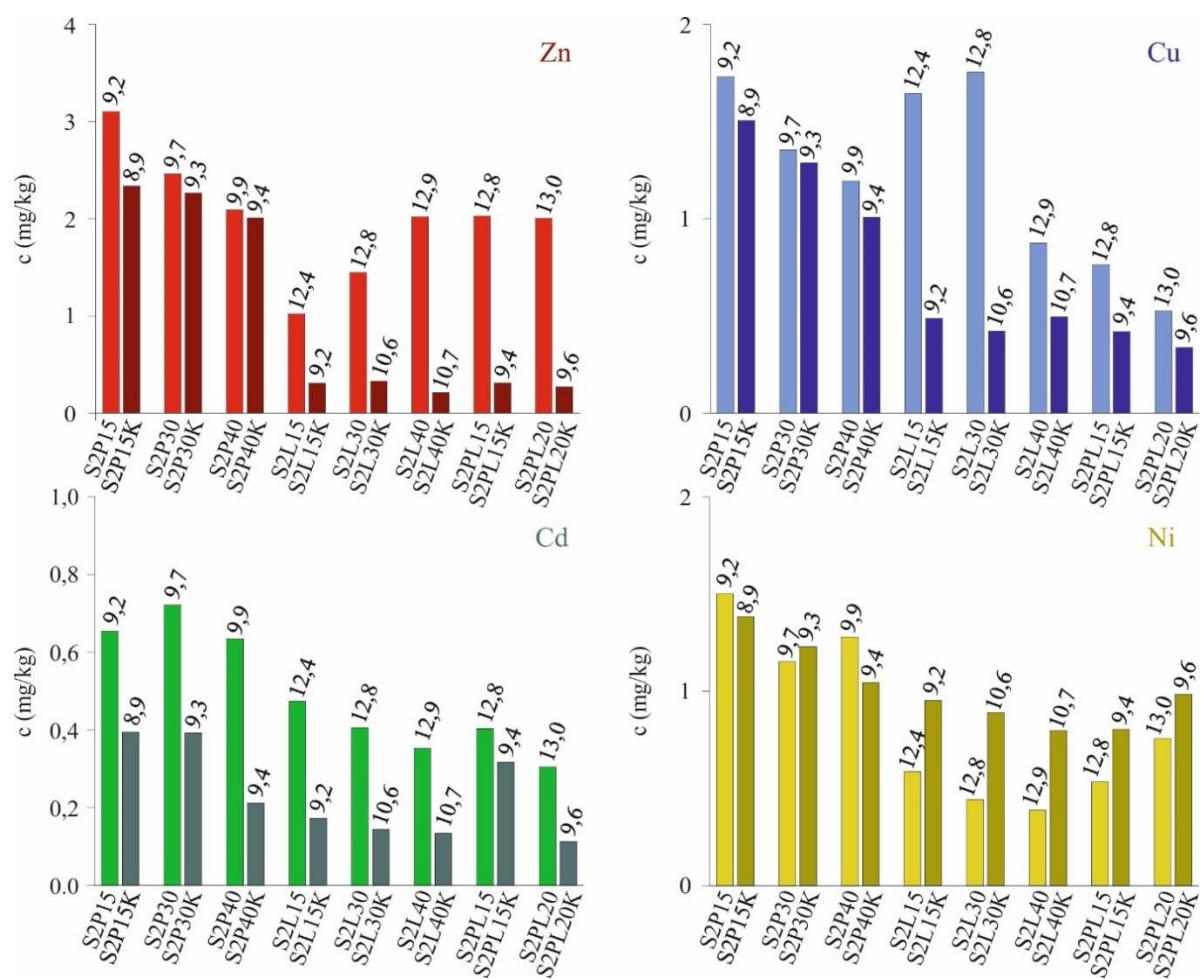
Tabela 27. Atomski udeli elemenata u monolitnim smešama

Monolitna smeša	Element (%)			
	Si	Ca	C	O
S2P40	26,07	8,06	19,34	46,53
S2P40K	21,44	7,36	22,40	48,80
S2L40	12,05	34,69	8,89	44,37
S2L40K	3,01	33,74	13,23	50,02
S2PL20	19,38	23,68	14,58	42,36
S2PL20K	17,92	18,90	17,02	46,16

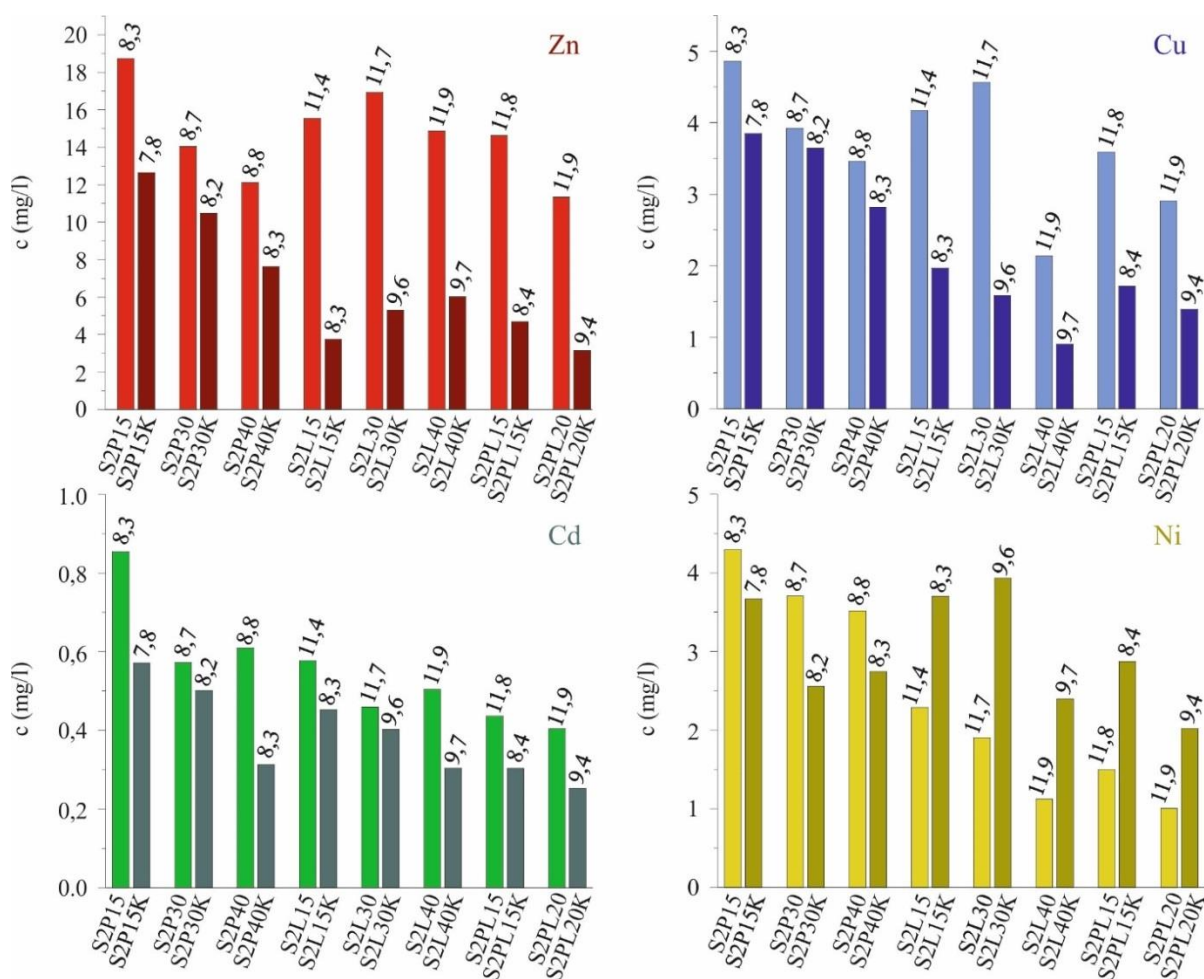
Procentualni sadržaj ugljenika i kiseonika je veći u monolitnim smešama nastalim tretmanom S/S/K u odnosu na monolite dobijene tretmanom S/S. Ovakav trend je očekivan s obzirom da je došlo do povećanja sadržaja elemenata koji su konstituenti ugljen-dioksida korišćenog u tretmanu S/S/K. Rezultati XRD analiza monolitnih smeša (slika 18, 19 i 20) ukazivali su na formiranje većih količina kalcita kod smeša podvrgnutih ubrzanoj karbonizaciji što je sada i potvrđeno EDS analizom izmerenim sadržajem ugljenika i kiseonika. Sadržaj silicijuma je najveći u monolitima S2P dok sadržaj kalcijuma u monolitima S2L, što ukazuje na zastupljenost ovih elemenata u korišćenim imobilizacionim agensima P i L. Njihov niži sadržaj u karbonizovanim uzorcima uslovljen je povećanjem sadržaj ugljenika i kiseonika, koji utiče na ukupnu sumu ispitivanih elemenata od 100%.

4.4.4. Uticaj promene pH vrednosti na dostupnost metala

Reakcija karbonizacije menja pH vrednost materijala, što utiče na stabilnost i izluživanje metala (*Van der Sloot, 2002*). Ovo je posebno važno za rastvorljivost regulisanih opasnih metala, koja može biti povećana ili smanjena u zavisnosti od pH (*Van Ginneken i sar., 2004*). Izmereni metali u filtratima dobijenim DIN i TCLP testovima nisu identifikovani u mineralnim fazama analizom rendgenske difrakcije (XRD) zbog visoke granice detekcije metode. Ponašanje katjonskih vrsta u pogledu karbonizacije je složeno, a različiti autori su dobili različite rezultate (*Van Gerven i sar., 2004b*). Stoga se tumačenje izluživanja metala može povezati sa promenama pH filtrata nakon primene navedenih testova (*Gunning, 2011*). Niže pH vrednosti filtrata monolita nastalih pod uticajem ubrzane karbonizacije (slika 22 i 23), predstavljaju rezultat formiranja ugljene kiseline (H_2CO_3), kao intermedijera u procesu nastajanja karbonata (*Tarabadkar, 2009*).



Slika 22. Izluženi metali iz monolitnih smeša primenom DIN testa sa pH vrednostima eleuata



Slika 23. Izluženi metali iz monolitnih smeša primenom TCLP testa sa pH vrednostima eluata

Primenom oba testa izmerene pH vrednosti u eluatima S2P uzoraka su niže u odnosu na ostale. Sve nekarbonizovane smeše pokazuju više pH vrednosti, dok znatno veće razlike u pH jedinicama pokazuju nekarbonizovane i karbonizovane S2L i S2LP smeše.

Manje izluživanje Cu, Zn i Cd može se zapaziti kod svih karbonizovanih smeša usled nižih pH vrednosti u odnosu na nekarbonizovane. Ovakav trend izluživanja Zn oučili su *Lin i sar. (2015)* prilikom karbonizacije zagađenog pepela sa dna kotla, nastalog spaljivanjem gradskog teškog otpada, dok niže vrednosti izluženih Cu i Cd su *Van Gerven i sar. (2005)* i *Popov i sar. (2021)* zapazili nakon karbonizacije otpada.

Smanjen potencijal imobilizacije metala u karbonizovanim S2L i S2LP smešama u odnosu na nekarbonizovane se može zapaziti za Ni. *Santos i sar. (2013)* su ukazali na povećanu stabilnost ovog metala u jako alkalnim sredinama (pH ≈ 12) ispitivajući stabilizaciju pepela komunalnog otpada različitim tehnikama, između ostalog i karbonizacijom. Ovakav trend se

ne može pripisati izluživanju Ni iz S2PK monolita. Neznatno smanjeno izluživanje Ni, moguće je objasniti malom razlikom pH vrednosti između karbonizovanih i nekarbonizovanih uzoraka, odnosno, promena pH vrednosti u tom opsegu nije uticala značajno na izluživanje Ni. Navedene konstatacije su u korelaciji sa komentarima i rezultatima sekvencijalne ekstrakcije (odeljak 4.3.2.).

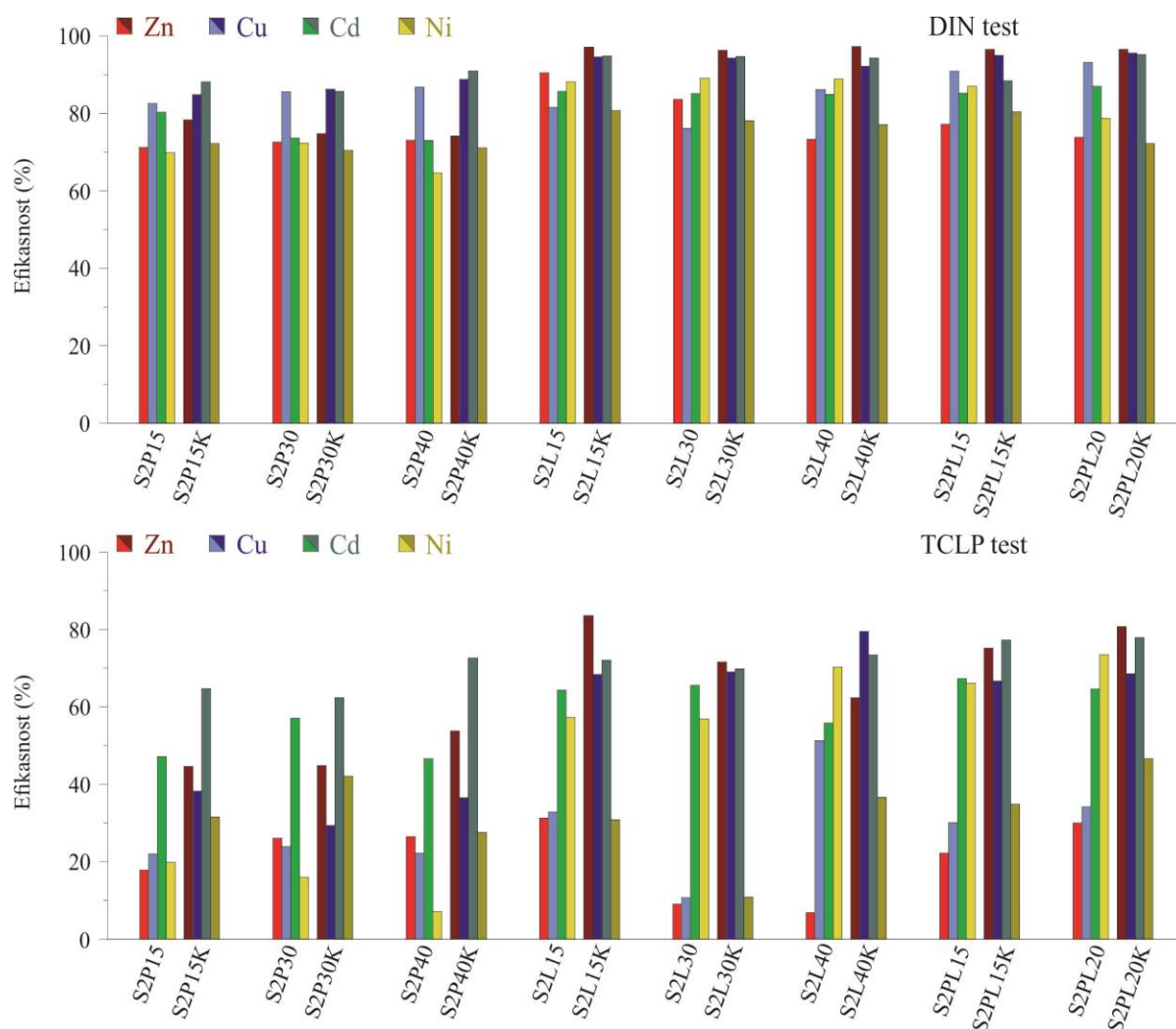
Promene pH vrednosti u eluatima sugerišu na mikrostrukturne promene koje utiču na zadržavanje zagađujućih supstanci (Gunning, 2011). Najčešće promene koje nastaju primenom ubrzane karbonizacije su precipitacija metalnih karbonata malih rastvorljivosti, kao i inkapsuliranje metala taloženjem kalcijum-karbonata usled opadanja pH (Van Gerven i sar., 2004a).

4.4.5. Procena efikasnosti tretmana S/S i S/S/K

Efikasnost primenjenih tretmana računata je na osnovu izluženih koncentracija metala iz monolita, S2 i P i M primenom DIN i TCLP testova, prema jednačinama 13 i 14. Na osnovu dobijenih rezultata može se reći da tretmani S/S i S/S/K daju pozitivne rezultate za imobilizaciju ispitivanih metala (slika 24).

Veća efikasnost i manja razlika u efikasnosti dva tretmana se može uočiti kod primene DIN testa u odnosu na TCLP test. Ovakav rezultat je u korelaciji sa primenom dva različita ekstrakciona fluida u ovim testovima (dejonizovana voda i sirćetna kiselina). Tačnije izluživanje metala iz monolita je niže primenom vode kao ekstrakcionog fluida, što može ukazivati na ispiranje i delimično rastvaranje nagrađenih mineralnih faza dok rastvorom sirćetne kiseline dolazi do reakcije neutralizacije sa formiranim alkalnim i karbonatnim fazama u monolitu i većeg izluživanja metala. Stoga, pouzdanija procena razlike u efikasnosti dva tretmana se može izvršiti na osnovu rezultata dobijenih TCLP testom, o kojoj će se govoriti u daljem tekstu.

Efikasnost stabilizacije Zn, Cu i Cd primenom ubzane karbonizacije se može uočiti kod svih monolitnih smeša. Karbonizovani S2L uzorci pokazuju veću stabilnost ovih metala u odnosu na karbonizovane S2P uzorke. Ovakav trend je moguće objasniti većim sadržajem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ neophodnog za odvijanje reakcije sa ugljen-dioksidom. Najveća razlika u efikasnosti dva tretmana za stabilizaciju Zn i Cu utvrđena je kod monolita sa 30% L, dok je za Cd ta razlika bila najveća kod monolita sa 40% P.



Slika 24. Efikasnost primenjenih tretmana izražena kao procenat smanjenja izluživanja analiziranih metala u odnosu na početni sediment S2

Monoliti S2L i S2PL pokazuju veću efikasnost stabilizacije Ni u odnosu na S2P monolite, s tim da je ta efikasnost niža kod karbonizovanih S2L i S2PL. Antagonističko delovanje ubrzane karbonizacije na povećanu dostupnost Ni zapaženo je kod S2L i S2PL smeša. Ovakvo ponašanje se može objasniti snižavanjem pH vrednosti usled formiranja karbonata, što rezultuje povećanom mobilnošću ovog metala.

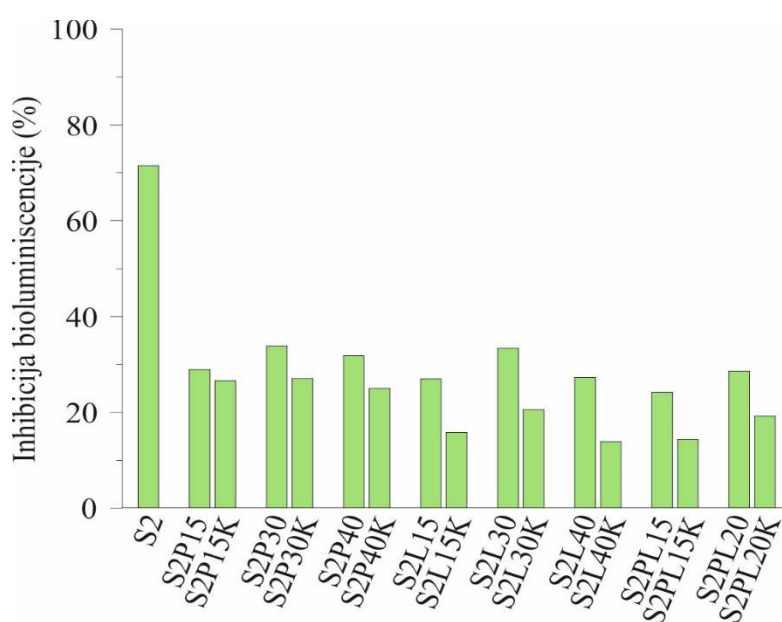
Primenom ubrzane karbonizacije u tretman S/S dovodi do mineraloških (slika 18, 19, 20) i promena pH vrednosti (slika 22 i 23) ispitivanih monolita. Nastale promene utiču na poboljšanje S/S tretmana, povećanjem zapremine, smanjenjem poroznosti materijala i stabilizacijom metala (*Rendek i sar. 2006a*). Formiranje kalcita može uticati na: povećanje zapremine i do 17% u odnosu na portlandit, može smanjiti poroznost za 5-15%, kao i propustljivost za tri do pet redova veličine (*Jerga, 2004, Van Gerven i sar., 2005*). Ovakva

promena fizičkih karakteristika materijala utiče na kapsuliranje zagađujućih supstanci, kao i na povećanje čvrstoće materijala (Aguilera i sar., 2003).

4.4.6. Procena toksičnosti monolitnih smeša

Procena globalne toksičnosti uzoraka okoline pomoću mikroorganizama, dafnija, riba ili kultivisanih ćelija postali su sve zastupljeniji u svetu sa ciljem ispitivanja hemijske toksičnosti zagađujućih materija ekosistema. Razvijeno je mnoštvo komercijalnih in vitro biotestova koji su pogodni za rutinska ispitivanja u laboratorijama.

Bakterija *Vibrio fischeri* se koristi u testovima toksičnosti zbog svojih funkcija u ekosistemu, kao što su procesi degradacije i kruženja hranljivih materija (Abbas i sar., 2018). Rezultati toksičnosti ispitivanog sedimenta i monolita predstavljeni su kao procenat (%) inhibicije bioluminiscencije ovih bakterija (slika 25). Slično istraživanje uradili su i Ledda i sar., (2013), ispitujući toksičnost pepela, lave i cemetnih agregata primenom ovih bakterija.



Slika 25. Test toksičnost sedimenta S2 i monolita primenom bakterija *Vibrio fischeri*

Procena toksičnosti ispitivanih uzoraka posmatrana je sa aspekta dostupnosti praćenih metala (Zn, Cu, Cd i Ni) i njihovog uticaja na aktivnost bakterija *Vibrio fischeri*. Najveći procenat inhibicije pokazuje sediment S2 što je u dobroj korelaciji sa procenjenim rizikom ovog sedimenta primenom testova izluživanja i sekvencijalne ekstrakcije. Svi monoliti pokazuju inhibitorni efekat niži od 40%, s tim da karbonizovane smeše imaju nešto niže

vrednosti ispitivanog parametra u odnosu na nekarbonizovane. Ovakav trend, na prvi pogled ukazuje na smanjenu mobilnost metala, usled inkapsulacije i stvaranja stabilnijih agregata formiranjem karbonata. Ova činjenica nije u potpunoj podudarnosti sa izluženim vrednostima Ni iz S2L monolita pri nižim pH vrednostima (slika 22 i 23) koje su bliske podešenim vrednostima u ovom testu (pH 7,5-8,0). Dešavanje ovakvog antagonizma se može objasniti mehanizmom: inicijalna doza-odgovor organizma. Tačnije, različite vrste metala utiču različito na aktivnost bakterija pri određenim koncentracijama. *Cukurluoglu i sar., (2012)* su ispitivali toksičnost Cr, Cd, Ni, Pb, Cu i Zn znatno viših koncentracija na bakterijama *Vibrio fischeri* i ustanovili najmanji inhibitorni efekat kod Ni. Prikazani rezultati nam ne omogućuju precizno utvrđivanje zavisnosti povećanja udela imobilizacionog sredstva na smanjenje inhibicije bioluminiscencije, što ukazuje na složen mehanizam otpornosti ovih bakterija i uticaj heterogenog sastava monolita.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitan je uticaj ubrzane karbonizacije na solidifikaciju/stabilizaciju teških metala u sedimentu, kao i procena rizika odlaganja stabilizovanih materijala u životnu sredinu.

Ispitivanje je vršeno na zagađenom delu sedimenta kanala Begej nakon primenjenog elektrokinetičkog tretmana (S1) i sedimentu Velikog bačkog kanala dodatno zagađenog metalima (S2).

Istraživanja su sprovedena kroz tri eksperimenta iz kojih su dobijeni rezultati na osnovu kojih su doneti sledeći zaključci:

I eksperiment: *Optimizacija metode ubrzane karbonizacije*

- XRF analizom utvrđen je veći sadržaj kalcijum-oksida u biopepelu P (9,7%), nastalog sagorevanjem smeše pšenične i sojine slame, u odnosu na biopepeo M (0,7%), nastalog sagorevanjem melase, stoga je biopepeo P odabran za optimizaciju metode ubrzane karbonizacije.
- Optimizacija metode ubrzane karbonizacije vršena je upoređivanjem najintenzivnijih pikova kalcita i portlandita primenom XRD analize. Ustanovljeni su optimalni uslovi za izvođenje metode pri odnosu L/S od 0,3 i vremenu trajanja procesa od 4 h.
- Utvrđeni optimalni uslovi karbonizacije potvrđeni su na referentnim materijalima, kalcijum-oksidu (L) i žarenom kalcijum-oksidu (LŽ). Semikvantitativnom analizom dobijenih difraktograma pre i nakon karbonizacije određen je visok stepen konverzije uzorka L u kalcijum-karbonat od 89,4% i za uzorak LŽ od 100%. Ovakav hemijski prinos reakcije karbonizacije potvrđen je i gravimetrijskom analizom ispitivanih uzoraka. Dobijeni su prinosi od 88,3% za uzorak L i 97,4% za uzorak LŽ, što ukazuje na visoku efikasnost metode.

II eksperiment: *Ispitivanja imobilizacije metala zagađenog sedimenta nakon elektrokinetičkog tretmana primenom tretmana solidifikacije/stabilizacije sa ubrzanom karbonizacijom (S/S/K) – „screening”*

- Korigovane vrednosti izmerenih sadržaja pseudo-ukupnih metala u sedimentu S1 ukazuju na kontaminaciju Cu i Ni (3. klasa), odnosno Cd i Zn (4. klasa). Sanacija

ovako kontaminiranog sedimenta je obavezna ili pak čuvanje u kontrolisanim uslovima uz posebne mere zaštite kako bi se sprečilo rasprostiranje materija u okolinu.

- Primenom sekvencijalne ekstrakcije u sedimentu S1 utvrđene su najveće količine Cd i Zn u prvoj (rastvornoj fazi), dok su Cu i Ni najzastupljeniji u rezidualnoj fazi. Prema Kodu procene rizika (KPR), izuzetno visok rizik po životnu sredinu predstavlja Cd, dok Zn predstavlja visok rizik, a Cu i Ni umeren.
- Prema DIN testu svi izmereni metali kategorišu sediment S1 kao neinertan otpad ali ne i opasan za odlaganje. Izmerene vrednosti metala prema TCLP testu osim Cd ukazuju da sediment spada u grupu neopasnog otpada. Vrednost Cd je veoma bliska propisanoj graničnoj vrednosti (1 mg/l) koja ukazuje na opasan otpad za koji je potreban poseban tretman prilikom odlaganja.
- Prema DIN i TCLP testu sve monolitne smeše se mogu smatrati neopasnim i bezbednim za odlaganje u pogledu mogućeg izluživanja Zn, Cu, Cd i Ni. Prema kriterijumima za otpad koje propisuje nemačka Državna radna grupa za otpad (LAGA, 1986) izmerene koncentracije metala primenom DIN testa ne prelaze propisane vrednosti, osim Cu, čije su vrednosti znatno više, pa se monoliti ne mogu deklarirati bezbednim za primenu u neke druge svrhe.
- Test sekvencijalne ekstrakcije primenjen na svim monolitnim smešama potvrđuje trend opadanja izluživanja metala iz monolita (DIN i TCLP testova) u odnosu na sediment S1 osim za Ni. Najveći imobilizacioni potencijal za ispitivane metale pokazuje monolitna smeša S1P30K. U ovom monolitu prema KPR prisutne količine Cd su umereno rizične, dok je rizik po životnu sredinu od strane Zn, Cu i Ni nizak.
- Upoređivanjem izluženih koncentracija Zn, Cu, Cd i Ni primenom DIN i TCLP testa može se zaključiti da monoliti S1P, pokazuju znatno veći potencijal za imobilizaciju metala u odnosu na S1M monolite. Uticaj ubrzane karbonizacije ogledao se u povećanju zastupljenosti kalcita (XRD analiza) u monolitima S1PK u odnosu na S1P monolite što je uslovalo veću imobilizaciju metala. Stoga je efikasniji imobilizacioni agens P korišćen za opširnije ispitivanje njegove primene u tretmanima S/S i S/S/K sedimenta S2 (Eksperiment III).

III eksperiment: *Ispitivanja imobilizacije metala dodatno zagađenog sedimenta primenom tretmana S/S/K*

- Korigovane vrednosti izmerenih sadržaja pseudo-ukupnih metala u sedimentu S2 ukazuju na kontaminaciju Cu, Ni, Cd i Zn (4. klasa). Za ovako zagađen sediment obavezna je remedijacija ili čuvanje izmuljenog materijala u kontrolisanim uslovima uz posebne mere zaštite kako bi se sprečilo rasprostiranje zagađujućih materija u okolinu.
- Sekvencijalnom ekstrakcijom sedimenta S2 utvrđene su najveće količine Zn, Cd i Ni u prvoj rastvornoj fazi. Cu je najzastupljeniji u oksidabilnoj frakciji, ali takođe oko 40% ovog metala detektovano je u reducibilnoj frakciji. Prema KPR Cu ima nizak rizik po životnu sredinu, Ni i Zn povišen, dok prisutne količine Cd ukazuju na izuzetno visok rizik.
- Prema rezultatima testova izluživanja, sediment S2 se može okarakterisati kao neopasan za deponovanje u pogledu izluženih metala Zn, Cu i Ni. Vrednosti izluženog Cd primenom TCLP testa kategorišu ovaj sediment kao opasan otpad. Ovakvi rezultati su u korelaciji sa rezultatima sekvencijalne ekstrakcije, ukazujući da Cd predstavlja najveću opasnost po životnu sredinu.
- Dobijeni rezultati primenom testova izluživanja ukazuju da se sve monolitne smeše i mogu proglasiti neopasnim za bezbedno odlaganje. Prema kriterijumima definisanim LAGA uredbom, vrednosti pH eluata monolita S2L30 i S2L40 i izmerene vrednosti Cd u eluatima S2P monolita premašuju zadate vrednosti i kao takvi su nestabilni za bezbednu dalju upotrebu.
- Test sekvencijalne ekstrakcije primenjen na svim monolitnim smešama potvrđuje trend opadanja izluživanja metala iz monolita (DIN i TCLP testova) u odnosu na sediment S2 osim za Ni. Najveću imobilizacionu moć za ispitivane metale imaju monolitne smeše S2P40K, S2L40K i S2PL20K - kod ovih monolita sva četiri metala su nisko rizična po životnu sredinu.
- Na osnovu difraktograma dobijenih XRD analizom svih monolitnih smeša može se zaključiti da je najbolja efikasnost karbonizacije postignuta na S2L smešama, kao i da udeo L agensa utiče na pojavu C-S-H faze u svim monolitnim smešama S2L i S2PL. Razlike u mineraloškom sastavu se javljaju među nekarbonizovanim i

karbonizovanim oblicima ovih smeša i ukazuju na stvaranje većih količina kalcita, potpunu ili delimičnu potrošnju portladita, kao i neznatnim promenama sadržaja C-S-H faze. Slične mineraloške razlike u sastavu nekarbonizovanih i karbonizovanih smeša su uočene i kod S2P monolita, s tim da se C-S-H faza može uočiti samo kod nekarbonizovanih S2P smeša.

- SEM/EDS analizom monolita S2L40, S2L40K, S2P40, S2P40K, S2PL20 i S2PL20K utvrđena je veća aglomeracija čestica, kompaktnija matrica i veći sadržaj ugljenika i kiseonika kod monolita dobijenih tretmanom S/S/K. Ovakvi rezultati su potvrda dobijenih rezultata XRD analize, gde su na difraktogramima detektovani intenzivniji pikovi kalcita kod karbonizovanih smeša.
- Primenom testova izluživanja u eluatima monolitnih smeša izmerene su niže pH vrednosti kod karbonizovanih smeša, usled formiranja ugljene kiseline (H_2CO_3) kao intermedijera u procesu nastajanja karbonata. Manje razlike u pH vrednostima i niže pH vrednosti pokazale su S2P smeše u odnosu na S2L i S2LP smeše. Manje izluživanje Zn, Cu i Cd zapaženo je kod svih karbonizovanih smeša usled nižih pH vrednosti, što nije bio slučaj i za Ni kod karbonizovanih S2P i S2PL smeša.
- Obuhvatnija procena razlike u efikasnosti dva tretmana (S/S i S/S/K) se može izvršiti na osnovu rezultata dobijenih TCLP testom. Veća efikasnost imobilizacije Zn, Cu i Cd je kod monolita nastalih primenom tretmana S/S/K. Karbonizovane S2L i S2PL smeše pokazuju veću stabilnost ovih metala u odnosu na karbonizovane S2P smeše. Veća efikasnost stabilizacije Ni je postignuta kod S2L i S2LP u odnosu na S2P monolite, s tim da je ubrzana karbonizacije uticala na opadanje ove efikasnosti kod karbonizovanih S2L i S2LP monolita.
- Procena toksičnosti sedimenta S2 i monolitnih smeša vršena je ispitivanjem njihovog uticaja na aktivnost bakterija *Vibrio fischeri*. Najveći procenat inhibicije bioluminiscencije pomenutih bakterija pokazuje sediment S2 što je u dobroj korelaciji sa procenjenim rizikom ovog sedimenta primenom testova izluživanja i sekvencijalne ekstrakcije. Svi monoliti pokazuju inhibitorni efekat niži od 40%, s tim da karbonizovane smeše imaju nešto niže vrednosti ispitivanog parametra u odnosu na nekarbonizovane.

Primena ubrzane karbonizacije kao tehnike za unapređenje tretmana solidifikacije/stabilizacije sedimenta zagađenog metalima dala je pozitivne efekte na imobilizaciju Zn, Cu i Cd primenom biopepela pšenične i sojine slame, kao i kalcijum-oksida. Ubrzana karbonizacija je uticala na imobilizaciju ovih metala precipitacijom u metalne karbonate malih rastvorljivosti kao i inkapsulaciju taloženjem kalcijum-karbonata. Sve monolitne smeše su neopasne za bezbedno odlaganje sa aspekta izluženih Zn, Cu, Cd i Ni sa znatno nižim toksičnim efektom u odnosu na originalni sediment.

Prednosti tretmana solidifikacije/stabilizacije sa ubrzanom karbonizacijom su mogućnost iskorišćavanja velikih količina otpada (biopepeo) za sanaciju zagađenih lokaliteta, kao i mogućnost bezbednog i trajnog skladištenja ugljen-dioksida radi smanjenja štetnih efekata usled njegove povećane emisije u atmosferu.

6. LITERATURA

1. 40 CFR Parts 261 (2005) Identification and listing of Hazardous Waste. Solid waste and emergency response (5305W) EPA 530-K-05-012.
2. Abbas, M., Adila, M., Ehtisham-ul-Haquea, S., Munir, B., Yameen, M., Ghaffar, A., Shar, G. A., Tahir, M. A., Iqbal, M. (2018) *Vibrio fischeri* bioluminescence inhibition assay for ecotoxicity assessment: A review. *Science of The Total Environment*, 626:1295-1309.
3. Abdallah, M. A. M. and Mohamed, A. A. (2019) Mobility and risk assessment of heavy metals by sequential extraction in coastal sediment south Mediterranean Sea, Egypt. *Marine Systems & Ocean Technology*, 14:42-50.
4. Aguilera, J., Martínez-Ramírez, S., Pajares-Colomo, I., Blanco-Varela, M. T. (2003) Formation of thaumasite in carbonated mortars. *Cement and Concrete Composites*, 25:991-996.
5. Allal, K. M., Dolignier, J. C., Martin, G. (1998) Reaction Mechanism of Calcium Hydroxide with Gaseous Hydrogen Chloride. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 53:871-880.
6. Anstice, D. J., Page, C. L., Page, M. M. (2005) The pore solution phase of carbonated cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 35:377-383.
7. Antemir, A., Hills, C., Carey, P., Magnié, M., Polettini, A. (2010) Investigation of 4-year-old stabilised/solidified and accelerated carbonated contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 181:543-555.
8. Arain, M. B., Kazi, T. G., Jamal, M. K., Afridi, H. I., Jalbani, N., Sarfraz, R. A., Baig, J. A., Kandhro, G. A., Memon, M. A. (2008) Time saving modified BCR sequential extraction procedure for the fraction of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sediment samples of polluted lake. *Journal of Hazardous Materials*, 160:235-239.
9. Araizi, P., Hills, C., Maries, A., Gunning, P., Wray, D. (2016) Enhancement of accelerated carbonation of alkaline waste residues by ultrasound. *Waste Management*, 50:121-129.

10. Arandigoyen, M., Bicer-Simsir, B., Alvarez, J. I., Lange, D.A. (2006) Variation of microstructure with carbonation in lime and blended pastes. *Applied Surface Science*, 252:7562-7571.
11. Arickx, S., Van Gerven, T., Vandecasteele, C. (2006) Accelerated carbonation for treatment of MSWI bottom ash. *Journal of Hazardous materials*, 137:235-243.
12. ASTM D1557-00 (2000) Standard test method for laboratory compaction characteristics of soil using modified effort American Society for Testing Materials. Annual Book of ASTM Standards: D1557-91, Philadelphia, USA.
13. Available at: <https://itrcweb.org/Guidance/GetDocument?documentID=95>.
14. Baciocchi, R., Costa, G., Di Bartolomeo, E., Poletini, A., Pomi, R. (2009) The effects of accelerated carbonation on CO₂ uptake and metal release from incineration APC residues. *Waste Management*, 29:2994-3003.
15. Baciocchi, R., Costa, G., Lategano, E., Marini, C., Poletini, A., Pomid, R., Postorino, P., Rocca S. (2010) Accelerated carbonation of different size fractions of bottom ash from RDF incineration. *Waste Management*, 30:1310-1317.
16. Bacon, J. and Davidson, C. (2008) Is there a future for sequential chemical extraction? *Analyst*, 133:25-46
17. Balayssac, J. P., Détriché, Ch. H., Grandet, J. (1995) Effects of curing upon carbonation of concrete. *Construction and Building Materials*, 9:91-95
18. Baran, A., Mierzwa-Hersztek, M., Gondek, K., Tarnawski, M., Szara, M., Gorczyca, O., Koniarz, T. (2019) The influence of the quantity and quality of sediment organic matter on the potential mobility and toxicity of trace elements in bottom sediment. *Environmental Geochemistry and Health*, 41:2893-2910.
19. Barnard, L., Boardman, D., Rogers, C., Hills, C., Carey, P, Canning, K., Macleod, C. (2005) Influence of Soil and Binder Properties on the Efficacy of Accelerated Carbonation. *Startnet Conference*, University of Cambridge.
20. Birch, G. F. and Apostolatos, C. (2013) Use of sedimentary metals to predict metal concentrations in black mussel (*Mytilus galloprovincialis*) tissue and risk to human health (Sydney estuary, Australia). *Environmental Science and Pollution Research*, 20:5481-5491.
21. Bird, G., Brewer, P. A., Macklin, M. G., Balteanu, D., Driga, B., Serban, M., Zaharia, S. (2003) The solid state partitioning of contaminant metals and As in river channel

- sediments of the mining affected Tisa drainage basin, northwestern Romania and eastern Hungary. *Applied Geochemistry*, 18:1583-1595.
22. Bone, B., Barnard, L., Boardman, D., Carey, P., Hills, C., Jones, H., MacLeod, C., Tyrer, M. (2004) Review of scientific literature on the use of stabilisation/solidification for the treatment of contaminated soil, solid waste and sludges (SC980003/SR2). *The Environment Agency, Bristol*, 1-375.
 23. EN 12457-4 (2002) Characterisation of waste. Leaching. Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges.
 24. ISO 21338 (2010) Water quality. Kinetic determination of the inhibitory effects of sediment, other solids and coloured samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (kinetic luminescent bacteria test).
 25. Bullard J., Jennings H., Livingston R., Nonat A., Scherer G., Schweitzer J., Scrivener K., Thomas J. (2011) Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research*, 41:1208-1223.
 26. Capobianco, O., Costa, G., Thuy, L., Magliocco, E., Hartog, N., Baciocchi, R. (2014) Carbonation of stainless steel slag in the context of in situ Brownfield remediation. *Minerals Engineering*, 59:91-100.
 27. Cappuyns, V., Swennen, R., Verhulst, J. (2004) Assessment of acid neutralizing capacity and potential mobilisation of trace metals from land-disposed dredged sediments. *Science of the total Environment*, 333:233-247.
 28. Caric, M., and Soles, a D. (2014) Biomass ash renewable energy source and waste treatment technologies for biogas production. *DAI: Leskovac, Serbia*, 13.
 29. Chen, Q. Y., Tyrer, M., Hills, C., Yang, X. M., Carey, P. (2009) Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: a review. *Waste management*, 29:390-403.
 30. Chen, Y.M., Gao, J., Yuan, Y.Q., Ma, J., Yu, S. (2016) Relationship between heavy metal contents and clay mineral properties in surface sediments: Implications for metal pollution assessment. *Continental Shelf Research*, 124:125-133.
 31. Cizer, Ö., Van Balen, K., Elsen, J., Van Gemert, D. (2012) Real-time investigation of reaction rate and mineral phase modifications of lime carbonation. *Construction and building materials*, 35:741-751.

32. Clemente, R., Almel, a C., Bernal, M. P. (2006) A remediation strategy based on active phytoremediation followed by natural attenuation in a soil contaminated by pyrite waste. *Environmental Pollution*, 143:397-406.
33. Couvidat, J., Chatain, V., Bouzahzah, H., Benzaazoua, M. (2018) Characterization of how contaminants arise in a dredged marine sediment and analysis of the effect of natural weathering. *Science of the total environment*, 624:323-332.
34. Craven, A., Aiken, G., Ryan, J. (2012) Copper (II) binding by dissolved organic matter: importance of the copper-to-dissolved organic matter ratio and implications for the biotic ligand model. *Environmental science & technology*, 46:9948-9955.
35. Crnković, D., (2020) Multikriterijalno modelovanje teških metala i policikličnih aromatičnih ugljovodonika u rečnim sedimentima Save i Dunava. *Doktorska disertacija*, Univerzitet u Beogradu, Tehnološki-metalurški fakultet.
36. Cukurluoglu, S., Muezzinoglu, A. (2012) Assessment of toxicity in waters due to heavy metals derived from atmospheric deposition using *Vibrio fischeri*. *Journal of Environmental Science and Health*, 48:57-66.
37. Cuypers, C., Pancras, T., Grotenhuis, T., Rulkens, W. (2002) The estimation of PAH bioavailability in contaminated sediments using hydroxypropyl- β -cyclodextrin and Triton X-100 extraction techniques. *Chemosphere*, 46:1235-1245.
38. DECC (2008) The Energy Act 2008. Department of Energy and Climate Change, http://www.decc.gov.uk/en/content/cms/legislation/energy_act_08/energy_act_08.aspx
39. DTI (2002) Review of the feasibility of carbon dioxide capture and storage in the UK: Cleaner Fossil Fuels Programme. <http://www.dti.gov.uk>.
40. DTI (2003) Carbon dioxide capture and storage - a win-win option? <http://www.dti.gov.uk>.
41. Dalmacija, M., (2010) Procena potencijala remedijacije sedimenta kontamiranog metalima primenom imobilizacionih agenasa. *Doktorska disertacija*, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet.
42. Dalmacija, B., Prica, M., Ivančev-Tumbas, I., Van der Kooij, A., Rončević, S., Krčmar, D., Bikit, I., Teodorović, I. (2006) Pollution of the Begej Canal sediment-metals, radioactivity and toxicity assessment. *Environment International*, 32:606-615.

43. de Mora, A., Ortega-Calvo, J. J., Cabrera, F., Madejón, E. (2005) Changes in enzyme activities and microbial biomass after “in situ” remediation of a heavy metal-contaminated soil. *Applied soil ecology*, 28:125-137.
44. Dermatas, D. and Al-Tabbaa, A. (2007) Stabilisation/solidification treatment and remediation: Advances in S/S for waste and contaminated land. *Journal of Hazardous Materials*, 141:353-353.
45. Dermatas, D. and Meng, X. (2003) Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils. *Engineering Geology*, 70:377-394.
46. Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., Richer-Lafèche, M. (2008) Metal-contaminated soils: remediation practices and treatment technologies. *Practice periodical of hazardous, toxic, and radioactive waste management*, 12:188-209.
47. DIN 3841-4 S4 (1984) German standard methods of the examination of water, waste water and sludge. Sludge and sediments (group S). Determination of leachability by water (S4).
48. Domingo, C., Loste, E., Gomez-Morales, J., Garcia-Carmona, J., Fraile, J. (2006) Calcite precipitation by a high-pressure CO₂ carbonation route. *The Journal of Supercritical Fluids*, 36:202-215.
49. Duffus, J. (2002) "Heavy metals" a meaningless term? (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 74:793-807.
50. Duncan, A. E., de Vries, N., Nyarko, K. B. (2018). Assessment of heavy metal pollution in the sediments of the River Pra and its tributaries. *Water, Air, & Soil Pollution*, 229:1-10.
51. Edelstein, M. and Ben-Hur, M. (2018) Heavy metals and metalloids: Sources, risks and strategies to reduce their accumulation in horticultural crops. *Scientia Horticulturae*, 234:431-444.
52. EN 12879 (2000) Characterization of sludge - determination of the loss on ignition of dry mass.
53. EN 12880 (2000) Characterization of sludges - determination of dry residue and water content.
54. Fairbrother, A., Wenstel, R., Sappington, K., Wood, W. (2007) Framework for metals risk assessment. *Ecotoxicology and environmental safety*, 68:145-227.

55. Fernandes, L., Nayak, G. N., Ilangoan, D., Borole, D. V. (2011) Accumulation of sediment, organic matter and trace metals with space and time, in a creek along Mumbai coast, India. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 91:388-399.
56. Fernández Bertos, M., Li, X., Simons, S. J. R., Hills, C., Carey, P. (2004a) Investigation of accelerated carbonation for the stabilisation of MSW incinerator ashes and the sequestration of CO₂. *Green Chemistry*, 6:428-436.
57. Fernández Bertos, M., Simons, S. J. R., Hills, C., Carey, P. (2004b). A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂. *Journal of hazardous materials*, 112:193-205.
58. Garbarino, J. R., Hayes, H., Roth, D., Antweider, R., Brinton, T. I., Taylor, H. (1995) Contaminants in the Mississippi River US Geological survey circular 1133. Virginia USA.
59. Garnier, J. M., Ciffroy, P., Benyahya, L. (2006) Implications of short and long term (30 days) sorption on the desorption kinetic of trace metals (Cd, Zn, Co, Mn, Fe, Ag, Cs) associated with river suspended matter. *Science of the Total Environment*, 366:350-360.
60. Gillot, C. (2014) The use of pozzolanic materials in Maya mortars: new evidence from Río Bec (Campeche, Mexico). *Journal of archaeological science*, 47:1-9.
61. Gong, Y., Zhao, D., Wang, Q. (2018) An overview of field-scale studies on remediation of soil contaminated with heavy metals and metalloids: Technical progress over the last decade. *Water Research*, 147:440-460
62. Grgić, M. (2019) Procena remedijacionog potencijala sedimenta zagađenog prioritetnim organskim zagađujućim materijama. *Doktorska disertacija*, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet.
63. Guha, B., Hills, C., Carey, P., Macleod, C. (2006) Leaching of mercury from carbonated and non-carbonated cement-solidified dredged sediments. *Soil & Sediment Contamination*, 15:621-635.
64. Gundersen, P. and Steinnes, E. (2003) Influence of pH and TOC concentration on Cu, Zn, Cd, and Al speciation in rivers. *Water Research*, 37:307-318.
65. Gunning, P. (2011) Accelerated Carbonation of Hazardous Wastes. *Doctoral dissertation*, School of Science, University of Greenwich, Medway Campus, Chatham Maritime, Kent, ME4 4TB, UK.

66. Gunning, P., Hills, C., Carey, P. (2009) Production of lightweight aggregate from industrial waste and carbon dioxide. *Waste Management*, 29:2722-2728.
67. Gunning, P., Hills, C., Carey, P. (2010) Accelerated carbonation treatment of industrial wastes. *Waste Management*, 30:1081-1090.
68. Guven, D. E. and Akinici, G. (2013) Effect of sediment size on bioleaching of heavy metals from contaminated sediments of Izmir Inner Bay. *Journal of Environmental Sciences*, 25:1784-1794.
69. Harbottle, M. J., Al-Tabba, A., Evans, C. W. (2008) Sustainability of land remediation. Part 1: overall analysis. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Geotechnical Engineering*, 161:75-92.
70. Heiri, O., Lotter, A. F., Lemcke, G. (2001) Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *Journal of paleolimnology*, 25:101-110.
71. Hill, N., Simpson, S., Johnston, E. (2013) Beyond the bed: effects of metal contamination on recruitment to bedded sediments and overlying substrata. *Environmental Pollution*, 173:182-191.
72. Hills, C. and MacLeod, L. (2000). Recycling CO₂ in contaminated land. *Sustainable Build Environment*, 1:34-38.
73. Hills, C., Sweeney, R., Buenfeld, N. (1999) Microstructural study of carbonated cement-solidified synthetic heavy metal waste. *Waste Management*, 19:325-331.
74. Hong, S. W., Kim, H. S., Chung, T. H. (2010) Alteration of sediment organic matter in sediment microbial fuel cells. *Environmental Pollution*, 158:185-191.
75. Hou, D., He, J., Lü, C., Ren, L., Fan, Q., Wang, J., Xie, Z. (2013) Distribution characteristics and potential ecological risk assessment of heavy metals (Cu, Pb, Zn, Cd) in water and sediments from Lake Dalinouer, China. *Ecotoxicology and environmental safety*, 93:135-144.
76. Hsieh, C. Y., Tsai, M. H., Ryan, D. K., Pancorbo, O. C. (2004) Toxicity of the 13 priority pollutant metals to *Vibrio fisheri* in the Microtox chronic toxicity test. *Science of The Total Environment*, 320:37-50.
77. Huang, J., Ge, X., Wang, D. (2012) Distribution of heavy metals in the water column, suspended particulate matters and the sediment under hydrodynamic conditions using an annular flume. *Journal of Environmental Sciences*, 24:2051-2059.

78. Huncce, S. Y., Akgul, D., Demir, G., Mertoglu, B. (2012) Solidification/stabilization of landfill leachate concentrate using different aggregate materials. *Waste management*, 32:1394-1400.
79. IPCC (2005) Carbon dioxide capture and storage: summary for policymakers and technical summary. <http://www.ipcc.ch/activity/ccsspmpdf>.
80. ISO 11277 (2009) Soil quality - determination of particle size distribution in mineral soil material - method by sieving and sedimentation.
81. ITRC (2011) Development of Performance Specifications for Solidification/Stabilization. S/S-1. Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council, Solidification/Stabilization Team.
82. Jain, C. K. (2004) Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna, India. *Water research*, 38:569-578.
83. Jerga, J. (2004) Physico-mechanical properties of carbonated concrete. *Construction and Building Materials*, 18:645-652.
84. Jiang, L., Lin, B., Cai, Y. (2000) A model for predicting carbonation of high-volume fly ash concrete. *Cement and Concrete Research*, 30:699-702.
85. Johannesson, B. and Utgenannt, P. (2001) Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar. *Cement and concrete Research*, 31:925-931.
86. John, E., Matschei, T., Stephan, D. (2018) Nucleation seeding with calcium silicate hydrate- A review. *Cement and Concrete Research*, 113:74-85.
87. Johnson, D. (2000) Accelerated carbonation of waste calcium silicate materials. Science Lecture Series, *Society of Chemical Industry*, 1-10.
88. Johnson, D., MacLeod, C., Carey, P., Hills, C. (2003) Solidification of stainless steel slag by accelerated carbonation. *Environmental technology*, 24:671-678.
89. Kabata-Pendias, A. and Mukherjee, A. B. (2007) *Trace elements from soil to human*. Springer Heildeberg, Berlin, ebook.
90. Kabata-Pendias, A. and Pendias, H. (2001) *Trace elements in soils and plants*. 3rd edition CRC Press. Boca Raton, ebook.
91. Kalantzi, I., Black, K. D., Pergantis, S. A., Shimmield, T. M., Papageorgiou, N., Sevastou, K., Karakassis, I. (2013). Metals and other elements in tissues of wild fish from fish farms and comparison with farmed species in sites with oxic and anoxic sediments. *Food chemistry*, 141:680-694.

92. Kelderman, P. and Osman, A. A. (2007) Effect of redox potential on heavy metal binding forms in polluted canal sediments in Delft (The Netherlands). *Water research*, 41:4251-4261.
93. Kerkez, Đ., Radjenović, D., Tomašević-Pilipović, D., Bečelić-Tomin, M., Slijepčević, N., Rončević, S., Dalmacija, B. (2020) Leachability and microstructural analysis of clay and lime stabilized/solidified polluted sediment-long-term performance. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 64:93-105.
94. Kim, R. Y., Yoon, J. K., Kim, T. S., Yang, J. E., Owens, G., Kim, K. R. (2015) Bioavailability of heavy metals in soils: definitions and practical implementation-a critical review. *Environmental geochemistry and health*, 37:1041-1061.
95. Kiventerä, J., Sreenivasan, H., Cheeseman, C., Kinnunen, P., Illikainen, M. (2018) Immobilization of sulfates and heavy metals in gold mine tailings by sodium silicate and hydrated lime. *Journal of environmental chemical engineering*, 6:6530-6536.
96. Kogbara, R. B. (2014) A review of the mechanical and leaching performance of stabilized/solidified contaminated soils. *Environmental reviews*, 22:66-86.
97. Kraus, U. and Wiegand, J. (2006) Long-term effects of the Aznalcóllar mine spill— heavy metal content and mobility in soils and sediments of the Guadiamar river valley (SW Spain). *Science of the Total Environment*, 367:855-871.
98. Krčmar, D., Dubovina, M., Grba, N., Pešić, V., Watson, M., Tričković, J., Dalmacija, B. (2017). Distribution of organic and inorganic substances in the sediments of the “Great Bačka Canal”, a European environmental hotspot. *Science of the Total Environment*, 601, 833-844.
99. Kuang-Chung, Y., Tsai, L. J., Chen, S. H., Ho, S. T. (2001) Chemical binding of heavy metals in anoxic river sediments. *Water Research*, 35:4086-4094.
100. Kumar, S. and Mansson, A. (2017) Covalent and non-covalent chemical engineering of actin for biotechnological applications. *Biotechnology advances*, 35:867-888.
101. Lafabrie, C., Pergent, G., Kantin, R., Pergent-Martini, C., Gonzalez, J. L. (2007) Trace metals assessment in water, sediment, mussel and seagrass species—validation of the use of *Posidonia oceanica* as a metal biomonitor. *Chemosphere*, 68:2033-2039.
102. LAGA (1996) Cooperation of the German federal authorities on waste, Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen; 5th September 1995, Berlin, Erich Schmidt Verlag.

103. Lagomarsino, A., Mench, M., Marabottini, R., Pignataro, A., Grego, S., Renella, G., Stazi, S. R. (2011) Copper distribution and hydrolase activities in a contaminated soil amended with dolomitic limestone and compost. *Ecotoxicology and environmental safety*, 74:2013-2019.
104. Lange, L., Hills, C., Poole, A. (1996a) The effect of accelerated carbonation on the properties of cement-solidified waste forms. *Waste Management*, 16:757-763.
105. Lange, L., Hills, C., Poole, A. (1996b) The influence of mix parameters and binder choice on the carbonation of cement solidified wastes. *Waste Management*, 16:749-756.
106. Lasheen, M. R., Ashmawy, A. M., Ibrahim, H. S., Moniem, S. M. A. (2013) Pozzolanic-based materials for stabilization/solidification of contaminated sludge with hazardous heavy metal: case study. *Desalination and Water Treatment*, 51:2644-2655.
107. Ledda, C., V. Rapisarda, M. Bracci, L. Proietti, M. Zuccarello, R. Fallico, Maria Fiore, Margherita Ferrante (2013) Professional exposure to basaltic rock dust: assessment by the *Vibrio fischeri* ecotoxicological test, *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*, 8:23.
108. Li, N., Farzadnia, N., Shi, C. (2017) Microstructural changes in alkali-activated slag mortars induced by accelerated carbonation. *Cement and Concrete Research*, 100:214-226.
109. Lin, W. Y., Heng, K. S., Sun, X., Wang, J.Y. (2015) Accelerated carbonation of different size fractions of MSW IBA and the effect on leaching. *Waste Management*, 41:75-84.
110. Liu, L., Ha, J., Hashida, T., Teramura, S. (2001) Development of a CO₂ solidification method for recycling autoclaved lightweight concrete waste. *Journal of materials science letters*, 20:1791-1794.
111. Liu, L., Li, W., Song, W., Guo, M. (2018) Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability. *Science of the Total Environment*, 633:206-219.
112. Lores, E. M., Pennock, J. R. (1998) The effect of salinity on binding of Cd, Cr, Cu and Zn to dissolved organic matter. *Chemosphere*, 37:861-874.
113. Lu, C. C., Huang, Hsu, M., Lina, Y. P. (2019) Evaluation of heavy metal leachability of incinerating recycled aggregate and solidification/stabilization products for

- construction reuse using TCLP, multi-final pH and EDTA-mediated TCLP leaching tests. *Journal of Hazardous Materials*, 368:336-344.
114. Ma, C., Zheng, R., Zhao, J., Han, X., Wang, L., Gao, X., Zhang, C. (2015) Relationships between heavy metal concentrations in soils and reclamation history in the reclaimed coastal area of Chongming Dongtan of the Yangtze River Estuary, China. *Journal of Soils and Sediments*, 15:139-152.
115. Mahar, A., Wang, P., Ali, A., Awasthi, M. K., Lahori, A. H., Wang, Q., Lia, R., Zhang, Z. (2016) Challenges and opportunities in the phytoremediation of heavy metals contaminated soils: a review. *Ecotoxicology and environmental safety*, 126:111-121.
116. Majid, A. and Argue, S. (2001) Remediation of heavy metal contaminated solid wastes using agglomeration techniques. *Minerals Engineering*, 14:1513-1525.
117. Malviya, R. and Chaudhary, R. (2006) Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 137:267-276.
118. Martín-Torre, M.C., Payán, M.C., Galán, B., Coz, A., Viguri, J. R. (2014) The use of leaching tests to assess metal release from contaminated marine sediment under CO₂ leakages from CCS. *Energy Procedia*, 51:40-47.
119. Matias, G., Faria, P., Torres, I. (2014) Lime mortars with heat treated clays and ceramic waste: A review. *Construction and Building Materials*, 73:125-136.
120. Ministerie van Volkshuisvesting (2000) Circular on target values and intervention values for soil remediation - Dutch target and intervention values. Netherlands Government Gazette, Netherlands.
121. Moon, D. H. and Dermatas, D. (2007) Arsenic and lead release from fly ash stabilized/solidified soils under modified semi-dynamic leaching conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 141:388-94.
122. Mulligan, C. N., Yong, R. N., Gibbs, B. F. (2001) An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments. *Journal of hazardous materials*, 85:145-163.
123. Nedrich, S., Burton, Jr, A. (2017) Sediment Zn-release during post-drought re-flooding: Assessing environmental risk to *Hyalella azteca* and *Daphnia magna*. *Environmental Pollution*, 230:1116-1124.

124. Nizoli, E. C. and Luiz-Silva, W. (2012) Seasonal AVS–SEM relationship in sediments and potential bioavailability of metals in industrialized estuary, southeastern Brazil. *Environmental geochemistry and health*, 34:263-272.
125. Nobi, E. P., Dilipan, E., Thangaradjou, T., Sivakumar, K., Kannan, L. (2010) Geochemical and geo-statistical assessment of heavy metal concentration in the sediments of different coastal ecosystems of Andaman Islands, India. *Estuarine, coastal and shelf science*, 87:253-264.
126. Okoronkwo, M. U., Balonis, M., Katz, L., Juenger, M., Sant, G. (2018) A thermodynamics-based approach for examining the suitability of cementitious formulations for solidifying and stabilizing coal-combustion wastes. *Journal of environmental management*, 217:278-287.
127. Olmedo, P., Pla, A., Hernández, A. F., Barbier, F., Ayouni, L., Gil, F. (2013) Determination of toxic elements (mercury, cadmium, lead, tin and arsenic) in fish and shellfish samples. Risk assessment for the consumers. *Environment international*, 59:63-72.
128. Pan, K, and Wang, W. X. (2012) Trace metal contamination in estuarine and coastal environments in China. *Science of the total environment*, 421:3-16.
129. Paul, D. (2017) Research on heavy metal pollution of river Ganga: A review. *Annals of Agrarian Science*, 15:278-286.
130. Peng, J. F., Song, Y. H., Yuan, P., Cui, X. Y., Qiu, G. L. (2009) The remediation of heavy metals contaminated sediment. *Journal of hazardous materials*, 161:633-640.
131. Pesonen, J., Yliniemi, J., Illikainen, M., Kuokkanen, T., Lassi, U. (2016) Stabilization/solidification of fly ash from fluidized bed combustion of recovered fuel and biofuel using alkali activation and cement addition. *Journal of environmental chemical engineering*, 4:1759-1768.
132. Pietrzykowski, M., Socha, J., van Doorn, N. S. (2014) Linking heavy metal bioavailability (Cd, Cu, Zn and Pb) in Scots pine needles to soil properties in reclaimed mine areas. *Science of the Total Environment*, 470:501-510.
133. Popov, N., Rončević, S., Duduković, N., Krčmar, D., Mihaljev, Ž., Živkov Baloš, M., Đorđević, S. (2021) Ex situ remediation of sediment from Serbia using a combination of electrokinetic and stabilization/solidification with accelerated

- carbonation treatments. *Environmental Science and Pollution Research*, 28:14969-14982.
134. Pulatsü, S. and Topçu, A. (2015) Review of 15 years of research on sediment heavy metal contents and sediment nutrient release in inland aquatic ecosystems, Turkey. *Journal of Water Resource and Protection*, 7:85-100.
135. Queiroz, H. M., Nóbrega, G. N., Otero, X. L., Ferreira, T. O. (2018) Are acid volatile sulfides (AVS) important trace metals sinks in semi-arid mangroves?. *Marine pollution bulletin*, 126:318-322.
136. Rađenović, D. (2020) Uticaj starenja stabilizovanog i solidifikovanog sedimenta na strukturne karakteristike matriksa i izluživanje metla. *Doktorska disertacija*, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet.
137. Rađenović, D., Kerkez, Đ., Tomašević Pilipović, D., Dubovina, M., Grba, N., Krčmar, D., Dalmacija, B. (2019) Long-term application of stabilization/solidification technique on highly contaminated sediments with environment risk assessment. *Science of the Total Environment*, 684:186–195.
138. Raj, D., Suman, S., Aparna, C., Rekha, P., Bindhu, V. H., Anjaneyulu, Y. (2005) Stabilisation and solidification technologies for the remediation of contaminated soils and sediments: an overview. *Land Contamination & Reclamation*, 13:23-48.
139. Ranjit, N. K., Zain, M. F. M., Rabiul, A., Kadhum, A. A. H. (2012) A review on the effect of carbonation and accelerated carbonation of cementitious materials and its consequence in waste treatment. *Journal of Applied Sciences Research*, 8:2473-2483.
140. Rauret, G., López-Sánchez, J. F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., Quevauviller, P. (1999) Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring*, 1:57-61.
141. Reddy, K., Xu, C. Y., Chinthamreddy, S. (2001) Assessment of electrokinetic removal of heavy metals from soils by sequential extraction analysis. *Journal of hazardous materials*, 84:279-296.
142. Reis, E., Lodolo, A., Miertus, S., (2007) International Centre for Science and High Technology. *Survey of Sediment Remediation Technologies*.

143. Rendek, E., Ducom, G., Germain, P. (2006a) Carbon dioxide sequestration in municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ash. *Journal of hazardous materials*, 128:73-79.
144. Rendek, E., Ducom, G., Germain, P. (2006b) Influence of organic matter on municipal solid waste incinerator bottom ash carbonation. *Chemosphere*, 64:1212-1218.
145. Ribeiro, A. P., Figueiredo, A. M. G., dos Santos, J. O., Dantas, E., Cotrim, M. E. B., Figueira, R. C. L., Filho, E. V. S., Wasserman, J. C. (2013) Combined SEM/AVS and attenuation of concentration models for the assessment of bioavailability and mobility of metals in sediments of Sepetiba Bay (SE Brazil). *Marine pollution bulletin*, 68:55-63.
146. Rinklebe, J., Kumpiene, J., Du Laing, G., Sik, O. Y. (2017) Biogeochemistry of trace elements in the environment-Editorial to the special issue. *Journal of environmental management*, 186:127-130.
147. Saedi, M., Li, L. Y., Karbassi, A. R., Zanjani, A. J. (2013) Sorbed metals fractionation and risk assessment of release in river sediment and particulate matter. *Environmental monitoring and assessment*, 185:1737-1754.
148. Saetta, A. V. and Vitaliani, R. V. (2005) Experimental investigation and numerical modelling of carbonation process in reinforced concrete structures. Part II: Practical applications. *Cement & Concrete Research*, 35:958-967.
149. Sanchez, F., Gervais, C., Garrabrants, A. C., Barna, R., Kosson, D. S. (2002) Leaching of inorganic contaminants from cement-based waste materials as a result of carbonation during intermittent wetting. *Waste Management*, 22:249-260.
150. Santos, R. M., Mertens, G., Salman, M., Cizer, Ö., Van Gerven, T. (2013) Comparative study of ageing, heat treatment and accelerated carbonation for stabilization of municipal solid waste incineration bottom ash in view of reducing regulated heavy metal/metalloid leaching. *Journal of Environmental Management*, 128:807-821.
151. Schuwirth, N. and Hofmann, T. (2006) Comparability of and Alternatives to Leaching Tests for the Assessment of the Emission of Inorganic Soil Contamination (11 pp). *Journal of Soils and Sediments*, 6:102-112.
152. Sekaly, A., Mandal, R., Hassan, N., Murimboh, J., Chakrabarti, C. L., Back, M. H., Grégoire, D. C., Schroeder, W. H. (1999) Effect of metal/fulvic acid mole ratios on the

- binding of Ni (II), Pb (II), Cu (II), Cd (II), and Al (III) by two well-characterized fulvic acids in aqueous model solutions. *Analytica Chimica Acta*, 402:211-221.
153. Sharma, B.B., Sarma, H.P., Borah, L. (2015) Chemical speciation of copper and cadmium in Kameng river sediments using sequential extraction procedure. *International Journal of Environmental Sciences*, 6:88-96.
154. Shtepenکو, O., Hills, C., Brough, A., Thomas, M. (2006) The effect of carbon dioxide on β -dicalcium silicate and Portland cement. *Chemical Engineering Journal*, 118:107-118.
155. Sl.glasnik RS, br. 36/2009 i 88/2010 14/2016 i 95/2018 i (dr. zakon) Zakon o upravljanju otpadom.
156. Sl. glasnik RS, br. 26/21, Zakon o klimatskim promenama.
157. Sl. glasnik RS, br. 50/12, Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovim dostizanje.
158. Sl. glasnik RS, br. 56/10, 93/2019 i 39/2021, Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada.
159. Söregård, M., Gago-Ferrero, P., Kleja, D. B., Ahrensa, L. (2019) Laboratory-scale and pilot-scale stabilization and solidification (S/S) remediation of soil contaminated with per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs). *Journal of Hazardous Materials*, 402:123453.
160. Soroushian, P., Aouadi, F., Chowdhury, H., Nossoni, A., Sarwar, G. (2004) Cement-bonded straw board subjected to accelerated processing. *Cement and Concrete Composites*, 26:797-802.
161. Spence, R. and Shi, C. (2005) Stabilization and solidification of hazardous, radioactive and mixed wastes. Book imprint by CRC Press, Boca Raton.
162. SRPS ISO 11464 (2004) Kvalitet zemljišta - Prethodna obrada uzoraka za fizičko-hemijske analize.
163. SRPS ISO 5667-12 (2019) Water quality - Sampling - Part 12: Guidance on sampling of bottom sediments from rivers, lakes and estuarine areas.
164. Steffens, A., Dinkler, D., Ahrens, H. (2002) Modeling carbonation for corrosion risk prediction of concrete structures. *Cement and Concrete Research*, 32:935-941.
165. Strom, D., Simpson, S., Batley, G., Jolley, D. (2011) The influence of sediment particle size and organic carbon on toxicity of copper to benthic invertebrates in

- oxic/suboxic surface sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30:1599-1610.
166. Sulapha, P., Wong, S. F., Wee, T. H., Swaddiwudhipong S. (2003) Carbonation of Concrete Containing Mineral Admixtures. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 15:134-143.
167. Šupić, S., (2019) Primena pepela nastalog sagorevanjem žetvenih ostataka kao mineralnog dodatka u cemetnim kompozitima. *Doktorska disertacija*, Univerzitet u Novom Sadu, Fakultet tehničkih nauka.
168. Tam, V. W. Y., Gao, X. F., Tam, C. M. (2005) Carbonation around near aggregate regions of old hardened concrete cement paste. *Cement and Concrete Research*, 35:1180-1186.
169. Tang, J., Wang, S., Fan, J., Long, S., Wang, L., Tang, C., Tam, N. F., Yang, Y. (2019) Predicting distribution coefficients for antibiotics in a river water–sediment using quantitative models based on their spatiotemporal variations. *Science of the Total Environment*, 655:1301-1310.
170. Tantawy, M. A., El-Roudi, A. M., Salem, A. A. (2012) Immobilization of Cr (VI) in bagasse ash blended cement pastes. *Construction and Building Materials*, 30:218-223.
171. Tarabadkar, K. (2009) Accelerated carbonation of contaminated sediments and its application. *Master's Theses and Capstones*. University of New Hampshire.
172. Teramura, S., Isu, N., Inagaki, K. (2000) New building materials from waste concrete by carbonation. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 12:288-293.
173. Tessier, A., Campbell, P. G., Bisson, M. J. A. C. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, 51:844-851.
174. Tomašević, D., Dalmacija, M., Prica, M., Dalmacija, B., Kerkez, Đ., Bečelić-Tomin, M., Roncevic, S. (2013) Use of fly ash for remediation of metals polluted sediment – green remediation. *Chemosphere*, 92:1490-1497.
175. Tomašević-Pilipović, D., Dalmacija, B., Došić, A., Kerkez, Đ., Slijepčević, N., Bečelić-Tomin, M. (2015) Potential application of nanomaterials in the treatment of contaminated sediment. *Zaštita Materijala*, 56:289-296.

176. Trajković, I. (2014) Akumulacija Ni i Cr u organima vinove loze uslovljena ishranom azotom pri rekultivaciji peskovitih deosola. *Doktorska disertacija*. Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet.
177. Twardowska, I., Allen, H. E., Kettrup, A. F., Lacy, W. J. (2004) *Solid waste: assessment, monitoring and remediation*. Elsevire, London, ebook.
178. US EPA (US Environmental Protection Agency) (2001). The incidence and severity of sediment contamination in Surface Waters of the United States, National sediment quality survey: second edition.draft. Washington D.C., United States.
179. USEPA Method 1311, (2003) Toxicity Characteristic Leaching Procedure, Test Methods for Evaluation of Solid Wastes, Physical/Chemical Methods, SW846.
180. USEPA Method 3051A (2007) Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils, SW-846: test methods for evaluating solid waste-physical/chemical methods.
181. USEPA method 7000B (2007) Flame atomic absorption spectrophotometry, SW-846: test methods for evaluating solid waste - physical/chemical methods.
182. USEPA method 7010 (1998) Graphite furnace atomic absorption spectrophotometry, SW-846: test methods for evaluating solid waste - physical/chemical methods.
183. Van der Sloot, H. A. (2002) Characterization of the leaching behaviour of concrete mortars and of cement-stabilized wastes with different waste loading for long term environmental assessment. *Waste Management*, 22:181-186.
184. Van Gerven, T., Moors, J., Dutre, V., Van de Castele, C. (2004a) Effect of CO₂ on leaching from a cement-stabilized MSWI fly ash. *Cement and concrete research*, 34:1103-1109.
185. Van Gerven, T., Van Baelen, D., Dutre, V., Van de Castele, C. (2004b) Influence of carbonation and carbonation methods on leaching of metals from mortars. *Cement and Concrete Research*, 34:149-156.
186. Van Gerven, T., Van Keer, E., Arickx, S., Jaspers, M., Wauters, G., Vandecasteele, C. (2005) Carbonation of MSWI-bottom ash to decrease heavy metal leaching, in view of recycling. *Waste Management*, 25:291-300.
187. Van Ginneken, L., Dutré, V., Adriansens, W., Weyten, H. (2004) Effect of liquid and supercritical carbon dioxide treatments on the leaching performance of a cement-stabilised waste form. *The Journal of Supercritical Fluids*, 30:175-188.

188. Vareda, J., Valente, A., Durães, L. (2019) Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review. *Journal of environmental management*, 246:101-118.
189. Varga, N. (2017) Uticaj unapređenih tretmana elektrokinetičke remedijacije na mobilnost i uklanjanje metala u sedimentu. *Doktorska disertacija*, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet.
190. Venhuis, M. and Reardon, E. J. (2003) Carbonation of cementitious wastefoms under supercritical and high pressure subcritical conditions. *Environmental Technology*, 24:877-887.
191. Ventolà, L., Vendrell, M., Giraldez, P., Merino, L. (2011) Traditional organic additives improve lime mortars: New old materials for restoration and building natural stone fabrics. *Construction and Building Materials*, 25:3313-3318.
192. Veselinović, D. (2015) Uzroci zagađivanja životne sredine. *Zaštita materijala*, 56:387-396.
193. Vitale, E., Deneele, D., Paris, M., Russo, G. (2017) Multi-scale analysis and time evolution of pozzolanic activity of lime treated clays. *Applied Clay Science*, 141:36-45
194. Vitale, E., Deneele, D., Russo, G., Ouvrard, G. (2016) Short-term effects on physical properties of lime treated kaolin. *Applied Clay Science*, 132:223-231.
195. Voglar, G. E. and Leštan, D. (2010) Solidification/stabilisation of metals contaminated industrial soil from former Zn smelter in Celje, Slovenia, using cement as a hydraulic binder. *Journal of Hazardous Materials*, 178:926-933.
196. Walton, J., Bin-Shafique, S., Smith, R., Gutierrez, N., Tarquin, A. (1997) Role of carbonation in transient leaching of cementitious wastefoms. *Environmental Science & Technology*, 31:2345-2349.
197. Wang, L., Jin, Y., Nie, Y. (2010) Investigation of accelerated and natural carbonation of MSWI fly ash with a high content of Ca. *Journal of Hazardous Materials*, 174:334-343.
198. Wei, J., Duan, M., Li Y., Nwankwegu, A. S., Ji, Y., Zhang, J. (2019) Concentration and pollution assessment of heavy metals within surface sediments of the Raohe Basin, China. *Scientific Reports*, 9:1-7.

199. Wuana, R. and Okieimen, F. (2011) Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *International Scholarly Research Notices*, 2011.
200. Yan, N., Liu, W., Xie, H., Gao, L., Han, Y., Wang, M., Li, H. (2016) Distribution and assessment of heavy metals in the surface sediment of Yellow River, China. *Journal of Environmental Sciences*, 39:45-51.
201. Yao, Z., Li, J., Xie, H., Yu, C. (2012) Review on remediation technologies of soil contaminated by heavy metals. *Procedia Environmental Sciences*, 16:722-729.
202. Yousuf, M., Mollah, A., Hess, T., Tsai, Y. N., Cocke, D. (1993) An FTIR and XPS investigations of the effects of carbonation on the solidification/stabilization of cement based systems-Portland type V with zinc. *Cement and Concrete Research*, 23:773-784.
203. Zha, X., Ning, J., Saafi, M., Dong, L., Dassekpo, J. B. M., Ye, J. (2019) Effect of supercritical carbonation on the strength and heavy metal retention of cement-solidified fly ash. *Cement and Concrete Research*, 120:36-45.
204. Zhang, C., Yu, Z., Zeng, G., Jiang, M., Yang, Z., Cui, F., Zhu, M., Shen, L., Hu, L. (2014) Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. *Environment International*, 73:270-81.
205. Zhang Z., Wang J., Ali A., DeLaune D. (2016) Heavy metal distribution and water quality characterization of water bodies in Louisiana's Lake Pontchartrain Basin, USA. *Environmental monitoring and assessment*, 188:1-14.
206. Zhu, Y., Fan, W., Zhou, T., Li, X. (2019) Removal of chelated heavy metals from aqueous solution: A review of current methods and mechanisms. *Science of the Total Environment*, 678:253-266.
207. Zoumis, T., Schmidt, A., Grigorova, L., Calmano, W. (2001) Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation. *Science of the total environment*, 266:195-202.

BIOGRAFIJA



Nenad Popov rođen je 05.01.1989. godine u Vršcu. Osnovnu školu „Branko Radičević” pohađao je u Velikom Središtu i kao dobitnik Vukove diplome i nosilac zvanja Đaka generacije upisao je Gimnaziju „Borislav Petrov-Braca” u Vršcu. U osnovnoj školi osvojio je I i II mesto na opštinskim takmičenjima, a u srednjoj školi I i III mesto na takmičenjima iz hemije u Regionalnom centru „Mihajlo Pupin” u Pančevu. Osnovne akademske studije hemije na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu, Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, upisao je 2008. godine, nakon čega je 2014. godine završio i master studije. U toku Osnovnih akademskih studija bio je član Marketing tima fakulteta, član Nastavno-naučnog veća Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, stipendista Fondacije „Hemofarm” i Fondacije „Privrednik”. Dobitnik je prve nagrade za najbolje postersko saopštenje od strane Evropskog hemičarskog društva na Konferenciji mladih hemičara održane u Nišu 2014. godine. Iste godine upisao je Doktorske akademske studije zaštite životne sredine na Departmanu za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine i kao stipendista Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, biva uključen u naučno-istraživački rad, kao i u realizaciju laboratorijskih vežbi na Katedri za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine. Od 2018. godine zaposlen je na Naučnom institutu za veterinarstvo „Novi Sad” u Novom Sadu u zvanju istraživač-saradnik na Odeljenju za hemijska i radiološka ispitivanja. Autor i koautor je tri rada u međunaradnim časopisima, četiri rada u nacionalnim časopisima međunarodnog značaja, pet radova u istaknutim nacionalnim časopisima, jednog tehničkog rešenja (metode) primenjenog na nacionalnom nivou i preko deset saopštenja sa međunarodnih i domaćih skupova.

SPISAK NAUČNIH RADOVA

Publikacija u međunarodnom časopisu sa SCI liste proistekla na osnovu rezultata istraživanja u okviru ove doktorske disertacije (u celosti):

1. **Popov, N.**, Rončević, S., Duduković, N., Krčmar, D., Mihaljev, Ž., Živkov Baloš, M., Đorđievski, S. (2021) Ex situ remediation of sediment from Serbia using a combination of electrokinetic and stabilization/solidification with accelerated carbonation treatments. *Environmental Science and Pollution Research*, 28:14969-14982. **M22; IF (3,306)**

Ostale publikacije u međunarodnim časopisima sa SCI liste:

1. Živkov Baloš, M., **Popov, N.**, Prodanov Radulović, J., Stojanov, I., Jakšić, S. (2020) Sugar Profile of Different Floral Origin Honeys from Serbia. *Journal of Apicultural Research*, 59:398-405. **M21; IF (1,870)**
2. Jakšić, S., Živkov Baloš, M., **Popov, N.**, Torović, Lj., Krstović, S. (2021) Optimisation, validation and comparison of methods for aflatoxin M1 determination in cheese. *International Journal of Dairy Technology*, in press. **M23; IF (1,535)**

Tehničko rešenje (metoda) primenjeno na nacionalnom nivou:

1. Jakšić, S., Živkov Baloš, M., Mihaljev, Ž., **Popov, N.**, Pajić, M., Nešić, K., Polaček, V. (2020) Postupak ispitivanja efikasnosti adsorbenta za vezivanje aflatoksina u cilju dobijanja optimalne formulacije proizvoda Mycostop. Novi Sad, Naučni institut za veterinarstvo. **M82**

Овај Образац чини саставни део докторске дисертације, односно докторског уметничког пројекта који се брани на Универзитету у Новом Саду. Попуњен Образац укоричити иза текста докторске дисертације, односно докторског уметничког пројекта.

План третмана података

Назив пројекта/истраживања
Испитивање могућности примене убрзане карбонизације у процесу солидификације/стабилизације седимента загађеног тешким
Назив институције/институција у оквиру којих се спроводи истраживање
а) Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет б) Научни институт за ветеринарство „Ноби Сад” у Новом Саду в) Институт БиоСенс, Истраживачко-развојни институт за информационе технологије биосистема у Новом Саду г) Институт за рударство и металургију Бор у Бору
Назив програма у оквиру ког се реализује истраживање
Докторске академске студије заштите животне средине на Природно-математичком факултету, Универзитета у Новом Саду. Пројекат у оквиру ког је рађена докторска дисертација: Унапређење ремедијационих технологија и развој метода за процену ризика загађених локалитета, евиденциони број пројекта III43005.
1. Опис података
1.1 Врста студије <i>Укратко описати тип студије у оквиру које се подаци прикупљају</i> <u>Докторска дисертација</u> <u>Подаци су прикупљени у оквиру израде докторске дисертације Испитивање могућности примене убрзане карбонизације у процесу солидификације/стабилизације седимента загађеног тешким. Докторска дисертација рађена је у оквиру пројекта финансираног од стране Министарства просвете, науке и технолошког развоја чији је шири циљ унапређење метода ремедијације седимента и порне (оцедне) воде (III43005).</u>
1.2 Врсте података (а) квантитативни (б) квалитативни

1.3. Начин прикупљања података

- a) анкете, упитници, тестови
- б) клиничке процене, медицински записи, електронски здравствени записи
- в) генотипови: навести врсту _____
- г) административни подаци: навести врсту _____
- д) узорци ткива: навести врсту _____
- ђ) снимци, фотографије: Фотографије приликом испитивања микроструктурних карактеристика монолитних смеша
- е) текст, навести врсту: преглед литературе
- ж) мапа, навести врсту _____
- з) остало: лабораторијски експерименти и мерења

1.3 Формат података, употребљене скале, количина података

1.3.1 Употребљени софтвер и формат датотеке:

- а) Ехсел фајл, датотека: .xlsx, .csv
- б) SPSS фајл, датотека _____
- с) PDF фајл, датотека: pdf
- д) Текст фајл, датотека: .docx
- е) JPG фајл, датотека: .jpg, .tif
- ф) Остало: фајлови аналитичких инструмената коришћених за обраду узорака - Excel, Word, Origin, ASC

1.3.2. Број записа (код квантитативних података)

- а) број варијабли 10
- б) број мерења (испитаника, процена, снимака и сл.) 2000-3000

1.3.3. Поновљена мерења

- а) да
- б) не

Уколико је одговор да, одговорити на следећа питања:

- а) временски размак између поновљених мера је 48 часова
- б) варијабле које се више пута мере односе се на испитиване концентрације метала
- в) нове верзије фајлова који садрже поновљена мерења су инкорпориране у постојеће фајлове

Напомене: _____

Да ли формати и софтвер омогућавају дељење и дугорочну валидност података?

- а) Да
- б) Не

Ако је одговор не, образложити _____

2. Прикупљање података

2.1 Методологија за прикупљање/генерисање података

2.1.1. У оквиру ког истраживачког нацрта су подаци прикупљени?

- а) експеримент: анализа монолитних смеша у циљу праћења промена излужених концентрација метала, структурних и минеролошких карактеристика матрикса насталих услед примене убрзане карбонизације у третман солидификације/стабилизације загађеног седимента.
- б) корелационо истраживање: регресиона и мултиваријантна анализа прикупљених експерименталних података
- ц) анализа текста: прикупљање података из литературе
- д) остало: фотографије приликом испитивања микроструктурних карактеристика монолитних смеша

2.1.2 Навести врсте мерних инструмената или стандарде података специфичних за одређену научну дисциплину (ако постоје).

Атомска апсорпциона спектроскопија (AAS), скенирајућа електронска микроскопија са енергодисперзивном рендгенском спектроскопијом (SEM/EDS), рендгенски дифрактометар (XRD), рендгенски флуоресцентни анализатор (XRF), Microtox анализатор, рН-метар, микроталасна пећница, ISO, EPA, TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure), DIN 38414-4 (German Organisation for Standardisation), ASTM процедура.

2.2 Квалитет података и стандарди

2.2.1. Третман недостајућих података

а) Да ли матрица садржи недостајуће податке? Да Не

Ако је одговор да, одговорити на следећа питања:

- а) Колики је број недостајућих података? _____
- б) Да ли се кориснику матрице препоручује замена недостајућих података? Да Не
- в) Ако је одговор да, навести сугестије за третман замене недостајућих података
-

2.2.2. На који начин је контролисан квалитет података? Описати

Квалитет података је контролисан на основу статистичке процене добијених резултата, одбацивањем екстремних резултата и поређењем експерименталних и теоријских података.

2.2.3. На који начин је извршена контрола уноса података у матрицу?

Контрола уноса података у матрицу је извршена статистичком контролом изведеног резултата.

3. Третман података и пратећа документација

3.1. Третман и чување података

3.1.1. Подаци ће бити депоновани у Репозиторијум докторских дисертација на Универзитету у Новом Саду.

3.1.2. URL адреса: <https://cris.uns.ac.rs/searchDissertations.jsf>

3.1.3. DOI _____

3.1.4. Да ли ће подаци бити у отвореном приступу?

- Да
- б) Да, али после ембарга који ће трајати до _____
- в) Не

Ако је одговор не, навести разлог _____

3.1.5. Подаци неће бити депоновани у репозиторијум, али ће бити чувани.

Образложење

3.2 Метаподаци и документација података

3.2.1. Који стандард за метаподатке ће бити примењен?

3.2.1. Навести метаподатке на основу којих су подаци депоновани у репозиторијум.

Ако је потребно, навести методе које се користе за преузимање података, аналитичке и процедуралне информације, њихово кодирање, детаљне описе варијабли, записа итд.

3.3 Стратегија и стандарди за чување података

3.3.1. До ког периода ће подаци бити чувани у репозиторијуму? _____

3.3.2. Да ли ће подаци бити депоновани под шифром? Да Не

3.3.3. Да ли ће шифра бити доступна одређеном кругу истраживача? Да Не

3.3.4. Да ли се подаци морају уклонити из отвореног приступа после извесног времена?

Да Не

Образложити

4. Безбедност података и заштита поверљивих информација

Овај одељак МОРА бити попуњен ако ваши подаци укључују личне податке који се односе на учеснике у истраживању. За друга истраживања треба такође размотрити заштиту и сигурност података.

4.1 Формални стандарди за сигурност информација/података

Истраживачи који спроводе испитивања с људима морају да се придржавају Закона о заштити података о личности (https://www.paragraf.rs/propisi/zakon_o_zastiti_podataka_o_licnosti.html) и одговарајућег институционалног кодекса о академском интегритету.

4.1.2. Да ли је истраживање одобрено од стране етичке комисије? Да Не

Ако је одговор Да, навести датум и назив етичке комисије која је одобрила истраживање

4.1.2. Да ли подаци укључују личне податке учесника у истраживању? Да Не

Ако је одговор да, наведите на који начин сте осигурали поверљивост и сигурност информација везаних за испитанике:

- а) Подаци нису у отвореном приступу
 - б) Подаци су анонимизирани
 - ц) Остало, навести шта
-
-

5. Доступност података

5.1. Подаци ће бити

а) јавно доступни

б) доступни само уском кругу истраживача у одређеној научној области

ц) затворени

Ако су подаци доступни само уском кругу истраживача, навести под којим условима могу да их користе:

Уз претходну комуникацију и писмено одобрење власника података

Ако су подаци доступни само уском кругу истраживача, навести на који начин могу

приступити подацима:

Добијањем шифре од власника података за приступ подацима који су похрањени на Репозиторијуму Универзитета у Новом Саду

5.4. Навести лиценцу под којом ће прикупљени подаци бити архивирани.

Ауторство - некомерцијално

6. Улоге и одговорност

6.1. Навести име и презиме и мејл адресу власника (аутора) података

Ненад Попов, е-mail: nenad.p@niv.ns.ac.rs

6.2. Навести име и презиме и мејл адресу особе која одржава матрицу с подацима

Ненад Попов, е-mail: nenad.p@niv.ns.ac.rs

6.3. Навести име и презиме и мејл адресу особе која омогућује приступ подацима другим истраживачима

Ненад Попов, е-mail: nenad.p@niv.ns.ac.rs