



УНИВЕРЗИТЕТ СИНГИДУНУМ БЕОГРАД
Већу департмана за последипломске студије и међународну сарадњу

Сходно члану 57, став 3. Закона о универзитету („Сл.гласник РС“, бр.21/02), а у вези са чланом 128. Закона о високом образовању („Сл.гласник РС“ бр. 76/05, 100/07-аутентично тумачење, 97/08, 44/10, 89/13 и 99/14), Факултет за примењену екологију Футура подноси

ЗАХТЕВ
за давање сагласности на Извештај о оцени урађене докторске дисертације

Факултет за примењену екологију Футура моли Веће департмана за последипломске студије и међународну сарадњу Универзитета Сингидунум да размотри и да сагласност на Извештај о оцени урађене докторске дисертације **ИВАНЕ ЈЕЛИЋ**, под насловом „Примена композитног грађевинског отпада за имобилизацију радионуклида и тешких метала сорпцијом“.

Ужа научна област: НАУКЕ О ЗАШТИТИ ЖИВОТНЕ СРЕДИНЕ.

ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ

1. Име, име једног родитеља, и презиме кандидата:

Ивана, Велимир, Јелић

2. Назив магистарске тезе/мастер рада:

„Еколошки статус и мониторинг водосистема Боговина“

3. Назив факултета на коме је одбрањена магистарска теза/мастер рад:

Факултет за примењену екологију Футура, Универзитет Сингидунум Београд

4. Датум одбране магистарске тезе/мастер рада:

13.07.2013.

Обавештавамо Вас да је Веће департмана последипломских студија Факултета за примењену екологију Футура, на својој 39. седници одржаној 10.06.2017. године, размотрило и усвојило Извештај Комисије о оцени урађене докторске дисертације кандидаткиње Иване Јелић и закључило да упути предлог на сагласност и процедуру код надлежних органа Универзитета Сингидунум.

Број: 431-4/7-17
Београд, 10.06.2017.



ДЕКАН

проф. др Јордан Алексић

Прилози:

1. Извештај Комисије о оцени урађене докторске дисертације кандидаткиње Иване Јелић
2. Одлука Већа о усвајању Извештаја комисије о оцени урађене докторске дисертације кандидаткиње Иване Јелић

Универзитет Сингидунум у Београду
Факултет за примењену екологију – Футура
Већу Департмана последипломских студија

Предмет: Извештај Комисије о оцени израђене докторске дисертације Иване Јелић, мастер аналитичара заштите животне средине из Београда, под насловом „Примена композитног грађевинског отпада за имобилизацију радионуклида и тешких метала сорпцијом“

На 31. седници Већа Департмана последипломских студија Факултета за примењену екологију Футура Универзитета Сингидунум, одржаној 02. децембра 2016. године, именована је Комисија за оцену израђене докторске дисертације **Иване Јелић**, мастер аналитичара заштите животне средине из Београда, под насловом **„Примена композитног грађевинског отпада за имобилизацију радионуклида и тешких метала сорпцијом“**, у саставу: проф. др Драги Антонијевић, ментор, Факултет за примењену екологију Футура, Универзитет Сингидунум и чланови: проф. емеритус др Драган А. Марковић, Факултет за примењену екологију Футура, Универзитет Сингидунум, проф. др Драган М. Марковић, Факултет за примењену екологију Футура, Универзитет Сингидунум и научни сарадник др Марија Шљивић-Ивановић, Институт за нуклеарне науке Винча, Универзитет у Београду.

Комисија, након анализе докторске дисертације и процене њене научне вредности и доприноса науци и струци, подноси Већу следећи

ИЗВЕШТАЈ

САДРЖАЈ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Докторска дисертација Иване Јелић, под наведеним насловом, подељена је у 7 поглавља, којима претходе насловна страна на српском и енглеском језику, страна са информацијама о ментору и члановима Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације, захвалница, резиме на српском и енглеском језику, номенклатура и садржај. Дисертација обухвата 144 стране куцаног текста, у оквиру кога се налазе 31 слика и 8 табела. На крају се налази списак коришћене литературе са 208 литературних јединица и прилози.

Докторска дисертација Иване Јелић обухвата следећа поглавља:

Уводна разматрања;

1. Композитни грађевински материјали;
 2. Радиоактивни отпад и тешки метали;
 3. Теоријске основе процеса сорпције и пратећих експерименталних метода;
 4. Преглед досадашњих истраживања;
 5. Експериментални део;
 6. Резултати и дискусија;
- Закључак.

АНАЛИЗА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

У **Уводним разматрањима** кандидат указује на проблеме које прати генерисање грађевинског (*Construction & Demolition, C&D*) отпада, као што су заузимање велике површине тла и трошкови одлагања грађевинског отпада, али и филозофија одрживог развоја и препорука усклађивања свих процеса са тзв. критеријумом „3Р“: смањење коришћења сировина и штетних емисија (*Reduce*), рециклажа (*Recycle*) и поновно коришћење (*Renew*).

Како кандидат наводи, грађевински отпад се према доступним подацима сматра највећом количином отпада са учешћем од скоро 75% у укупној количини генерисаног отпада.

Веома високи трошкови имобилизације, привременог складиштења и коначног одлагања течног радиоактивног отпада (РАО) и пречишћавања отпадних вода од тешких метала, на пример сорпцијом на активном угљу, стимулишу истраживање развоја исплативих, јефтинијих (*low-cost*) сорбената, посебно оних који у производњи или након употребног века представљају коначни отпад. Како кандидат наглашава, посебно је потребно обратити пажњу и на европско законодавство које подстиче развој „циркуларне економије“, која подразумева ефикасно коришћење материјала.

Кандидат истиче да иако се улажу велики напори да се рециклажа грађевинског отпада значајно подстакне услед његовог нагомилавања на депонијама, још увек постоји потреба за даљим истраживањима и ширењем области употребе ове врсте отпада. За вишенаменску употребу грађевинског отпада посебно је битна чињеница да се генерише и депонује у великим количинама и да је лако доступан. Да би се постигао наведени циљ, кандидат констатује да је неопходно испитати могућности примене грађевинског отпада и у разним другим областима и процесима осим у грађевинској индустрији, као што је, на пример, пречишћавање отпадних вода или имобилизација радионуклида из течног радиоактивног отпада методом сорпције из суспензије. По оцени Комисије кандидат у Уводним разматрањима даје јасне смернице и бенефите истраживања којима се ова докторска дисертација бави.

У поглављу **1. Композитни грађевински материјали** кандидат укратко представља теоријске основе које су од есенцијалног значаја за истраживање примене композитног грађевинског отпада у циљу имобилизације радионуклида и тешких метала из водених суспензија. Како би се експерименти адекватно спроводили и лакше тумачили добијени резултати, кандидат наглашава да је неопходно познавање састава и физичко-хемијских својстава композитних грађевинских материјала. Отпадни грађевински композити који су разматрани као потенцијални сорбенти радионуклида и тешких метала, у овом истраживању, грубо су подељени у три категорије на основу преобладајућег састава и то на материјале на бази цемента, на бази глине и на бази битумена. Наглашено је да је од великог значаја и што боље познавање њихових карактеристика након периода

експлоатације, с обзиром да се ради о материјалу који је више година или деценија био изложен разним спољашњим утицајима. У наведеном поглављу, по оцени Комисије, концизно и јасно су представљене особине коришћених композита у сврху сорпције.

У поглављу **2. Радиоактивни отпад и тешки метали** кандидат представља главне особине отпада који се, у овом истраживању, третира процесима сорпције на компонентама грађевинског отпада. Информације о овим врстама отпада дате су у циљу што бољег разумевања опасности које овакве отпадне материје могу да проузрокују у животној средини и неопходности проналажења економски и технички што прихватљивих решења за њихову имобилизацију. Представљене су основне особине радионуклида и радиоактивног отпада, као и тешких метала, односно отпадних вода. Комисија сматра да су особине полутаната, у овом поглављу, на адекватан начин истакнуте.

У поглављу **3. Теоријске основе процеса сорпције и пратећих експерименталних метода** кандидат представља теоријске основе сорпције, као основног процеса коришћеног за имобилизацију радионуклида или тешких метала из суспензија. Поред ове методе, у овом поглављу размотрене су и методе експерименталног дизајна мултикомпонентних раствора и секвенцијалне екстракције, имајући у виду да су обе методе уско везане за процесе сорпције. Експерименталним дизајном као статистичком методом, испитивана је конкуренција изабраних јона током сорпције из мултикомпонентних суспензија, док је методом секвенцијалне екстракције јона након сорпције из једнокомпонентних раствора одређена стабилност везе јон – сорбент, односно дефинисана мобилност јона након сорпције.

У овом поглављу побројане су и стандардне методе карактеризације узорака грађевинског отпада, односно испитивање стабилности истраживаних материјала при различитим рН вредностима, као и одређивање рН вредности и електропроводљивости у воденом медијуму, рендгенска дифракциона (XRD) анализа, FT-IR спектроскопија и спектрометрија γ -емитера.

Прецизним дефинисањем процеса сорпције и осталих пратећих метода, према процени Комисије, кандидат омогућава потпуно праћење и сагледавање резултата истраживања.

У поглављу **4. Преглед досадашњих истраживања** кандидат истиче актуелност досадашњих истраживања везаних за процесе сорпције, технологије синтезе различитих сорбената, као и њихову лабораторијску и индустријску примену. Наглашено је да је велики број савремених истраживања заснован на проналажењу сорбената што веће ефикасности, односно капацитета сорпције уз истовремено смањење трошкова њихове производње. Смањење сировина и све већи трошкови синтетизовања нових материјала, како кандидат наглашава, доприносе да се истраживања надаље све више спроводе у смеру примене економски прикладнијих, локално доступних материјала, посебно материјала који настају од обновљивих ресурса, троше мање природних ресурса и енергије за производњу или оних који представљају крајњи отпад након неког процеса производње или свог експлоатационог века и надаље немају никакву употребну вредност. Додатни допринос студија које се баве отпадним материјалима као сорбентима је и директно смањење количина оваквих врста отпада, трошкова њиховог одлагања и умањење опасности од хазарда које неки од ових отпада потенцијално могу да изазову у животној средини. Ово се посебно односи на отпаде из појединих грана индустрије.

Како кандидат наглашава, грађевински отпад и његове композитне компоненте као сорбенти су досада били веома мало испитивани. Међутим, услед велике доступности, обилности и економске исплативости ови материјали представљају велики потенцијал, посебно ако се има у виду широки спектар састава грађевинског отпада (шута). У овом поглављу је акценатовано да је према ограниченим информацијама о могућој примени

грађевинског отпада за потребе сорпције тешких метала из отпадних вода, неопходно да се спроведу даља истраживања, посебно с аспекта примењивости процеса у различитим експерименталним условима и за различите врсте материјала. Такође, напоменуто је да до сада имобилизација течног радиоактивног отпада коришћењем грађевинског отпада уопште није истраживана. С обзиром на сличност цементног матрикса који се користи за имобилизацију радиоактивног отпада са грађевинским отпадом, кандидат сугерише да је неопходно наставити истраживања за коришћење шута и његових компоненти у имобилизацији радиоактивног отпада.

Према оцени Комисије, наведено поглавље је од фундаменталног значаја за праћење развоја метода сорпције и различитих сорбената, као и компарацију њихових еколошких и економских погодности, које истичу потребу проналажења и усавршавања нових економски исплативих сорбената, посебно оних који представљају коначни отпад.

У поглављу **5. Експериментални део** кандидат описује припрему за експериментални део студије, коришћену лабораторијску опрему и све спроведене експерименталне методе и услове под којима су извођене.

За потребе планираних експеримената, сакупљено је девет различитих композитних материјала, односно компонената грађевинског отпада на демолираним објектима на различитим локацијама у граду Београду, у Републици Србији. Компоненте грађевинског отпада које су коришћене у експериментима су различите врсте бетона и пуне опеке, шупља опека (блок), фасадна облога, смеша различитих врста керамичких плочица, цреп и асфалт.

У свим експериментима коришћена су три неактивна двовалентна изотопа јона стронцијума ^{87}Sr , никла ^{58}Ni и кобалта ^{59}Co , као репрезентативни јони течног радиоактивног отпада (изотопи ^{60}Co , ^{63}Ni , ^{90}Sr) и тешких метала (^{58}Ni и ^{59}Co) за процесе сорпције на планираним компонентама грађевинског отпада.

У истраживању су коришћени неактивни изотопи због једноставније манипулације и извођења експеримената, с обзиром да се њихове хемијске и физичке особине приликом процеса сорпције не разликују, осим способности радиоактивних нуклида да приликом нуклеарног распада производе радиоактивно зрачење.

У склопу експерименталних анализа прво су урађени експерименти карактеризације узорака грађевинског отпада који су подразумевали следеће методе:

1. Припрема узорака
2. Рендгенска дифракциона (XRD) анализа
3. FT-IR спектроскопска анализа
4. Гама-спектрометрија
5. Стабилност испитиваних материјала на различитим рН вредностима
6. Одређивање рН вредности и електропроводљивости

Након карактеризације узорака урађени су сорпциони експерименти у којима су дефинисане сорпционе изотерме једнокомпонентних раствора (зависност количине јона сорбованих на чврстој фази Q_e [$\text{mmol}_{\text{јона}}/\text{g}_{\text{сорбента}}$] отпадних материјала од резидуалне концентрације јона у течној фази C_e [$\text{mmol}_{\text{јона}}/\text{L}_{\text{раствора}}$] при равнотежним условима), затим испитивање компетитивне сорпције методом експерименталног дизајна, дистрибуција сорбованих јона у отпадним грађевинским компонентама након сорпције из трокомпонентних раствора јона Sr^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} методом секвенцијалне екстракције по модификованој *Tessier*-овој процедури, као и експерименти сорпције на симулираном грађевинском шуту.

По оцени Комисије ово поглавље на адекватан и јасан начин описује примењене експерименталне технике, које омогућавају потпуно сагледавање потреба истраживања у овој области.

У поглављу **6. Резултати и дискусија**, по оцени Комисије, кандидат Ивана Јелић представила је кључне резултате свих експерименталних сорпције, као и осталих пратећих експерименталних анализа, те изнела детаљну анализу добијених резултата.

У потпоглављу **6.1 Резултати карактеризације узорака грађевинског отпада** представљени су резултати поменутих метода из претходног поглавља.

Рендгенска дифракциона (XRD) анализа показала је различите кристалне структуре и минеролошки састав испитиваних узорака. У XRD спектру узорака бетона види се да су анализирани узорци првенствено састављени од кварца, док узорак фасадног материјала, поред кварца, садржи и минерале мусковит и калцит. Иако свеже припремљени узорци бетона садрже као нус-производе производе процеса хидратације Портланд цемента, као што су калцијум силикатни хидрат и друга цементна једињења, односно калцијум алуминат хидрат и калцијум алуминосиликат хидрат, старење бетона под атмосферским условима узрокује декалцификацију и полимеризацију силиката. Сходно томе, одсуство уобичајених пикова у спектру за овакве материјале у испитиваним узорцима је очекивано. Осим тога, присуство калцијум карбоната у материјалима на бази цемента може да се припише делимичној карбонацији портландида, односно реакцији угљен диоксида из ваздуха са калцијум хидроксидом у бетону. XRD анализа је, такође, показала варијације у саставу узорака опеке. Узорак старије пуне опеке састоји се углавном од анортита из фелдспар групе, калцијум салицида, волстонита, мулита и елементарног гвожђа. Узорак новије пуне опеке садржи кварц, санидин и анортит. За разлику од претходна два узорка, шупља опека садржи кварц као једину кристалну фазу. XRD анализа показује да узорак црепа садржи кварц и албит, док су кварц и калцит детектовани у узорку керамичких плочица. Осим тога, у спектрограму керамичких плочица примећени су и пикови који потичу од сребро хром калај селенид сулфида. Присуство ових фаза може да се објасни присуством сребра и калаја у коришћеним бојама, као и коришћењу адитива, тзв. опацификајера (средстава за млечно бели визуелни ефекат) на бази хрома и калаја. Главна кристална структура у узорку асфалта су калцит, доломит и кварц. Ови минерали, примарно, потичу од агрегата (песка и шљунка), који се користе као сировина у производњи асфалта.

FT-IR спектрограми свих узорака показују присуство Si-O површинских група, уз присуство Si-O-Si и O-Si-O вибрација. У спектрограму су уочени и пикови карактеристични за карбонатне групе, и то детектовани у спектрима узорака оба бетона, фасадне облоге, керамичких плочица и асфалта. Спектрограм узорка керамичких плочица садржи пик који одговара тракама C-S веза. Траке ниског интензитета, које потичу од вибрација AlO₆-октаедарских група примећене су у свим узорцима. Кандидат констатује да су, генерално, површинске групе идентификоване FT-IR анализом у доброј корелацији са минералним саставом узорака детектованим помоћу XRD анализе. Међутим, присуство карбонатних група на површини узорака бетона није видљиво у одговарајућим XRD спектрима, што указује на постојање слабих кристалних или аморфних структура калцијум карбоната. У FT-IR спектру асфалта, јаке траке на 2919 и 2850 cm⁻¹ одговарају апсорпционим тракама алкил-група везива, односно битумена у асфалту, како је и очекивано. Трака која се у овом узорку јавља на 720 cm⁻¹ може да се припише вибрацијама у AlO₄-тетраедарским групама, али и дугим угљоводоничним -CH₂- ланцима.

Како сви грађевински материјали садрже значајне количине радионуклида, обавезно је и радиолошко испитивање производа и сировина које се увозе из других земаља, прописано законом Републике Србије. Насупрот томе, анализа материјала произведених у Републици Србији није обавезна. Међутим, ниво радиоактивности материјала који се користе или одлажу у животну средину не сме да буде повећан, како кандидат наглашава, те је грађевинске отпадне компоненте коришћене у овој студији било неопходно испитати и са радиолошког аспекта. Гама-спектрометрија је показала да су најзаступљенији радионуклиди ^{40}K и ^{226}Ra , са распоном активности од 111 ± 26 до 590 ± 80 Bq/kg и од 18 ± 5 до 150 ± 20 Bq/kg, респективно. Резултати указују да специфична активност ^{40}K представља главни допринос укупној активности свих испитиваних узорака. Израчуната вредност Ra_{eq} варира између 35,0 и 288,4 Bq/kg и мања је од 370,0 Bq/kg, која представља максималну дозвољену вредност за безбедно коришћење сировина и готових производа грађевинских материјала (како би се екстерна доза задржала на нивоу испод 1,5 mSv/y). Кандидат констатује да су добијени резултати у сагласности са објављеним вредностима за грађевинске материјале прикупљене у земљама ЕУ. Што се тиче алфа зрачења, услед удисања радона из грађевинског материјала, сви узорци садрже мање од дозвољеног лимита за грађевинске материјале прописаног за ^{226}Ra концентрацију, односно мање од 200,0 Bq/kg специфичне активности ^{226}Ra , од којег нуклеарним распадом и настаје радон. На крају, кандидат закључује да су испитивани материјали грађевинског отпада безбедни за даље коришћење или одлагање са радиолошког аспекта, односно да употреба оваквих материјала за коначно одлагање радиоактивног отпада или имобилизацију тешких метала не може да доведе до било каквих значајних доприноса укупној радијацији нити да проузрокује контаминацију околине.

Испитивање стабилности материјала при различитим рН вредностима показује релативно високу количину раствореног Ca^{2+} јона у суспензијама. Висок садржај калцијум(II) јона би потенцијално могао да утиче на сорпцију других јонова, посебно на Sr^{2+} јон услед конкуренције у процесима јонске измене. Оба катјона, и Sr^{2+} и Ca^{2+} припадају земноалкалној групи метала и имају слично хемијско понашање и реактивност. Највећа количина Ca^{2+} јона излужена је при почетној рН 2, док се при вредностима рН 6 и 8 отпуштају скоро исте количине. Сличне финалне рН вредности и нижа количина раствореног Ca^{2+} јона детектована при иницијалним рН вредностима 6 и 8, указује да су испитивани материјали стабилнији у опсегу неутралних рН вредности. Финалне рН вредности и количина излуженог Ca^{2+} директна је последица минералног састава грађевинског отпада и периода експлоатације истраживаних материјала, како кандидат закључује. Повећање рН раствора током контакта са узорцима грађевинског отпада може да се припише растварању неких његових компоненти. Показано је и да су количине излужених Sr^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} јона из свих узорака испод границе детекције примењене аналитичке методе, при свим испитиваним рН условима, што значи да грађевински отпад не садржи испитиване катјоне.

Кандидат наглашава да је одређивање рН вредности грађевинског отпада неопходно како би се проценили његова корозивна својства и потенцијални негативни утицај на животну средину. Пошто је према ЕПА спецификацији отпад корозиван ако је рН вредност суспензије мања од 2 или виша од 12, одлагање и даље коришћење већине испитиваних материјала не може да представља ризик за животну средину. Међутим, добијени резултати указују да суспензије које садрже суспендован узорак зидног бетона у односу чврсто/течно 1:10 или већем јесу корозивне и потенцијално опасне. Електропроводљивост филтрата повећава се са повећањем садржаја чврсте фазе услед

веће концентрације растворених минерала под испитиваним условима, како је закључено.

Према мишљењу Комисије, спроведене методе карактеризације јасно описију компоненте грађевинског отпада, помажући истовремено у поступку сагледавања резултата примењених експеримената.

У потпоглављу **6.2. Сорпционе изотерме једнокомпонентних раствора**, представљен је афинитет грађевинског отпада према Sr^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} јонима у једнокомпонентним растворима дефинисан на основу сорпционих изотерми.

Процес сорпције Sr^{2+} јона из једнокомпонентних раствора на компонентама грађевинског отпада: За узорке бетона и фасадног материјала добија се практично линеарна зависност између израчунатих Q_e и C_e вредности. Наведени материјали показују значајан афинитет према сорпцији Sr^{2+} катјона, са еквивалентним капацитетом од око 0,25 mmol/g за максималне резидуалне концентрације у течној фази C_e при равнотежним условима. Добијени резултати се добро слажу са литературним сорпционим капацитетом Sr^{2+} јона на С-S-Н компонентама која су главни састојци цемента. С обзиром да процес сорпције, на основу облика изотерми, прати линеарну зависност, како је у наставку експеримената и егзактно доказано, кандидат констатује да максимални сорпциони капацитет није постигнут, те да се може очекивати да достигне и вишу вредност са повећањем почетних концентрација датог катјона. Сорпција Sr^{2+} јона на узорцима свих врста опеке је занемарљива. Иако повећање иницијалних концентрација изазива повећање сорбоване количине, она остаје ниска са максималним сорпционим капацитетом до 0,05 mmol/g у случају новије пуне опеке. Изотерма добијена за Sr^{2+} јон на узорку црепа и керамичких плочица показује максимални износ сорбоване количине од 0,030 mmol/g. Изотерма добијена за узорак асфалта показује тренд пораста, али је укупна сорпција веома ниска са капацитетом сорпције од око 0,025 mmol/g.

Процес сорпције Co^{2+} јона из једнокомпонентних раствора на компонентама грађевинског отпада: Највећа ефикасност везивања достигнута је приликом коришћења узорака бетона и фасадног материјала. Највећи максимални сорпциони капацитет је експериментално одређен за узорак зидног бетона и износи 0,32 mmol/g. Узорак црепа показује нижи сорпциони капацитет од 0,065 mmol/g, док је капацитет сорпције на узорку керамичких плочица више него дупло већи и износи 0,17 mmol/g. На основу сорпционих изотерми, узорци опеке и асфалта показују најнижу тенденцију везивања са Co^{2+} јонима, са максималним сорпционим капацитетима од око 0,06 mmol/g.

Процес сорпције Ni^{2+} јона из једнокомпонентних раствора на компонентама грађевинског отпада: Експериментално је показано да је најнефикаснија сорпција Ni^{2+} јона на узорку зидног бетона где је сорпциони капацитет износио 0,55 mmol/g, као и на узорку фасадног материјала где је достигнут сорпциони капацитет од 0,30 mmol/g. Добијени резултати су у складу са литературним подацима где су добијени високи сорпциони капацитети С-S-Н материјала према радиоактивном Co^{2+} и Ni^{2+} јону. Други узорак бетона показује значајно мању сорпцију са максимално сорбованом количином од 0,13 mmol/g. Најнижа максимална сорбована количина је примећена код узорака пуне опеке, црепа, керамичких плочица и асфалта, са сорпционим капацитетима испод 0,13 mmol/g. За разлику од Sr^{2+} и Co^{2+} , сорпција Ni^{2+} јона на узорку шупље опеке показала се ефикаснијом у односу на остале узорке опеке и достигла је максимални капацитет од око 0,17 mmol/g.

Добијени резултати у складу су са резултатима других истраживања која показују да различити SiO_2 узорци имају променљив афинитет према Co^{2+} и Ni^{2+} јонима.

pH вредности након процеса сорпције су генерално веће од почетних pH вредности раствора датих катјона (која је износила око 5,5), услед растварања компоненти које су нестабилне под примењеним условима.

На основу добијених резултата одређене су константе у *Langmuir*-овој и *Freundlich*-овој линеарној једначини сорпционих изотерми, као и тзв. коефицијенти одређености (R^2) применом *ANOVA* теста, на основу чега је одређен модел који најбоље описује процес сорпције коришћених јона на датим узорцима грађевинског отпада ($R^2 > 0,9$). Имајући у виду израчунате вредности R^2 које су веће од 0,9 може да се сматра да постоји посебно добро слагање са *Langmuir*-овим моделом при сорпцији Sr^{2+} јона на узорку асфалта, Co^{2+} јона на узорцима фасаде и старије пуне опеке, као и код већине процеса сорпције Ni^{2+} јона и то на узорцима бетона, пуне опеке и керамичких плочица. Добро слагање са *Freundlich*-овим моделом показују процеси сорпције Sr^{2+} јона на узорку црепа, Co^{2+} јона на узорцима црепа и керамичких плочица и сорпција јона Ni^{2+} на узорку фасадног материјала. Сорпција Co^{2+} јона на узорку зидног бетона је специфична, јер за овај процес сорпције није пронађен одговарајући модел. Одступања од Л-типа изотерме показује и сорпција Sr^{2+} јона, која показује нешто разноврсније карактеристике. Наиме, процес сорпције Sr^{2+} јона на свим компонентама грађевинског отпада, осим на узорцима зидног бетона, црепа и асфалта, описује се линеарним изотермама. Вредности коефицијената одређености су веће од 0,9 што указује да се наведени линеарни модели добро слажу са експерименталним подацима. Међутим, сорпција Sr^{2+} јона на узорку зидног бетона може да се опише само сигмоидалним, С-типом изотерме, односно сигмоидалном *Langmuir*-овом једначином.

Како кандидат напомиње, на основу поређења са сорпционим капацитетима неких отпадних *low-cost* материјала из других студија, добијени сорпциони капацитети за компоненте грађевинског отпада, показују сасвим задовољавајући афинитет ових материјала према одговарајућим металним јонима.

При тумачењу резултата, кандидат напомиње да је неопходно узети у обзир и да сорпциони капацитет није само повезан са особинама сорбента, него и са другим параметрима процеса као што су однос чврсто/течно, pH вредност, величина честица сорбента, јонска јачина раствора и слично, па је у том смислу тешко директно међусобно поредити податке из литературе. Честице мање величине имају развијенију специфичну површину, а тиме и већи капацитет сорпције. Испитиване честице сорбената далеко су веће (0,3 – 0,6 mm) од оних из других упоредних студија. Услед тога, реално је очекивати да се специфична површина и ефикасност сорпције сорбената испитиваних у овом истраживању повећају смањивањем величине њихових честица. Исто тако, оптимизацијом односа чврсто/течно и pH вредности раствора могли би да се створе услови за повећање сорпционих капацитета. Оно што указује на добар потенцијал испитиваних сорбената, како кандидат констатује, су задовољавајући сорпциони капацитети на сировим материјалима на којима није спроведен никакав предтретман. Термички или хемијски предтретмани могли би да повећају сорпциони капацитет испитиваних грађевинских отпадних материјала. Иако би овакви третмани подразумевали и утрошак енергије и хемијских реагенаса исплативост примењених сорбената би ипак могла да се увећа што свакако и јесте сугестија кандидата за нека даља проучавања. Свакако, сви испитивани сорбенти су врло компатибилни са солидификованим смешама коришћеним за одлагање радиоактивног отпада, као и минералима за пречишћавање отпадних вода што већ представља њихов велики потенцијал.

Комисија оцењује да је у наведеном потпоглављу детаљно елабориран процес сорпције у задатим експерименталним условима, као и да су добијени резултати од есенцијалног значаја за истраживање и спровођење осталих извршених експеримената.

У потпоглављу **6.3. Испитивање конкуритивне сорпције методом експерименталног дизајна**, испитивање конкуритивне сорпције извршено је *Simplex Centroid* матрицом различитог састава раствора, односно различитог односа Sr^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} јона у мултикомпонентним суспензијама.

Нађено је да је највећа сорбована количина Sr^{2+} јона у једнокомпонентном раствору и то на узорцима бетона, фасадног материјала, новије пуне опеке и керамичких плочица. Капацитет сорпције опада од вредности 0,12 mmol/g за узорак зидног бетона до 0,04 mmol/L за узорак керамичких плочица. Сорпција Sr^{2+} јона у трокомпонентном еквимоларном раствору је дупло мања од наведене, $Q_e \approx 0,05$ mmol/g и то само на узорку зидног бетона и нешто нижа на узорку препа у трокомпонентном раствору односа Sr:Co:Ni => 4:1:1, односно раствору који садржи већу количину Sr^{2+} јона. Све остале сорбоване количине су испод наведених и занемарљиве су. Како је речено, само процес сорпције Sr^{2+} јона на узорку препа одговара *Freundlich*-овом моделу, док *Langmuir*-овом моделу одговара сорпција Sr^{2+} јона на узорку асфалта. Из линеарне зависности следи да сорпциони капацитет расте са порастом концентрације примењеног јона, па су резултати добијени у експериментима сорпције из једнокомпонентних раствора у доброј корелацији са добијеним резултатима у овом експерименту, како кандидат наводи.

Јони Co^{2+} и Ni^{2+} показују значајно ефикаснију сорпцију од Sr^{2+} јона, у неким случајевима и до три пута већу.

Сорбована количина Co^{2+} јона из двокомпонентног Sr-Co раствора је солидна када је узорак зидног бетона у питању (0,28 mmol/g), а практично је и највећа у односу на све узорке без обзира на састав раствора. Сорбована количина Co^{2+} јона у једнокомпонентном раствору најзначајнија је на узорцима бетона са капацитетима сорпције 0,21 и 0,16 mmol/g. Једина значајна сорбована количина Co^{2+} јона из двокомпонентног Co-Ni раствора је на узорку зидног бетона и износи око 0,18 mmol/g. У трокомпонентним растворима, раствор са Co^{2+} јоном у вишку и еквимоларни раствор, показују задовољавајућу количину сорбованог Co^{2+} јона на узорку зидног бетона са вредношћу 0,16 и 0,13 mmol/g, респективно.

Јон Ni^{2+} се понаша врло слично као и Co^{2+} јон. У еквимоларном двокомпонентном раствору Sr-Ni јон Ni^{2+} показује значајну сорпцију на узорку зидног бетона (око 0,32mmol/g), и то по сорбованој количини врло сличну као и при сорпцији из једнокомпонентног раствора. У једнокомпонентном раствору сорпција Ni^{2+} јона највише је изражена на узорцима на бази цемента. У трокомпонентним растворима, раствор са Ni^{2+} јоном у вишку, показује задовољавајућу количину сорбованог Ni^{2+} јона на узорку зидног бетона са вредношћу 0,14 mmol/g. У еквимоларном двокомпонентном раствору Co-Ni јон Ni^{2+} показује солидну сорпцију на узорку зидног бетона са капацитетом сорпције од око 0,18mmol/g.

Кандидат наглашава да је сорпција из вишекомпонентних раствора са различитим односима сорбата релативно мало испитивана. Литературни подаци показују да коегзистирајући катјон може да изазове и антагонистичке и синергијске ефекте при целокупном процесу сорпције у зависности од састава раствора, као и од врсте примењеног сорбента, те да даља истраживања у овом смислу могу да буду од великог значаја.

Резултати експерименталног дизајна анализирани су коришћењем вишеструког регресионог модела. Најкомплекснији модел који може да се користи за описивање резултата *Simplex Centroid* дизајна за трокомпонентну смесу је специјални кубни модел. На основу добијених вредности параметара *ANOVA* теста, могу да се дефинишу статистички значајни чланови полинома (95%) који представљају улазне променљиве (процесне варијабле) чија промена значајно утиче на промену одговора система. Графичка интерпретација регресионих једначина приказује се у облику тернарних контура. Добијене једначине, односно тернарне контуре у доброј су корелацији са добијеним капацитетима сорпције у вишекомпонентним растворима. За сорпцију Sr^{2+} на узорку црепа, као и за Ni^{2+} сорпцију на узорку керамичких плочица из вишекомпонентних раствора, адекватан статистички значајан модел није пронађен. За сорпцију Co^{2+} и Ni^{2+} на узорку црепа, дефинисан је модел у интервалу поверења 90%.

На основу израчунатих регресионих коефицијената и резултата *ANOVA* теста, може да се закључи да добијене једначине изузетно добро описују експерименталне резултате ($R^2 > 95\%$) за сорпцију Co^{2+} на узорку зидног бетона и сва три катјона на подном бетону и фасадном узорку. Такође, висок степен корелације ($R^2 > 95\%$) добијен је и за сорпцију Sr^{2+} и Ni^{2+} јона на узорку старије пуне опеке, сва три катјона на узорку новије пуне опеке и Sr^{2+} и Co^{2+} јона на узорку шупље опеке, као и за сорпцију Sr^{2+} јона на узорку керамичких плочица и сорпцију Sr^{2+} и Ni^{2+} јона на узорку асфалта. За сорпцију на узорку црепа није пронађен добар модел ни са значајношћу $R^2 > 90\%$. Кандидат наводи да добијени резултати указују на то да је експериментални дизајн метода која веома успешно може да се употреби за описивање и предикцију сорбованих количина испитаних јона на различитим отпадним грађевинским компонентама.

Према оцени Комисије, у овом потпоглављу наведени су резултати сорпције који представљају битне информације, с обзиром да су процеси сорпције у мултикомпонентним растворима и суспензијама најближи реалним условима.

Поглавље 6.4. Дистрибуција сорбованих јона у *C&D* компонентама након сорпције из трокомпонентних раствора јона Sr^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} приказује резултате мобилности испитиваних јона након сорпције, односно јачину везе сорбент/сорбат, те њихове доступности.

Јачина интеракција између сорбованих јона и чврстих матрица је упоређена применом методе секвенцијалне екстракције по једној од модификованих *Tessier*-ових процедура. Резултати указују да дистрибуција испитиваних јона у великој мери зависи и од катјона и од врсте сорбента.

Јон Sr^{2+} се претежно највише екстрахује у најлабилнијим фазама *F1* и *F2*, показујући највећу мобилност у односу на друга два испитивана катјона. За разлику од Sr^{2+} , дистрибуција Co^{2+} и Ni^{2+} јона је међусобно слична и указује на много јаче везивање. Излужена количина јона Co^{2+} је прилично мала у фази *F1* (< 10%), док је у фази *F2* више од 25%. Поред *F2* фазе, већина акумулираних катјона налази се у фази *F3*. Дистрибуција сорбованог Ni^{2+} јона на испитиваним материјалима је слична оној као за јон Co^{2+} . Генерално, више од 85% Ni^{2+} јона пронађено је у *F2* и *F3* фазама.

У складу са резултатима дистрибуције јона, испитивани катјони показали су највећу стабилност када су сорбовани на узорцима на бази цемента.

Потпоглавље 6.5. Сорпција на симулираном грађевинском (*C&D*) шуту представља експерименте сорпције на највероватнијем саставу шута који је симулиран од три врсте грађевинског отпада према доступним ЕУ подацима (бетон, пуна опека и асфалт) у три различита односа. Како кандидат потенцира, у реалном шуту немогуће је прецизно

познавање његовог основног састава, као и учешће других композитних грађевинских материјала као примеса, међутим, наведена три типа шута као смесе са највећим учешћем три основне компоненте грађевинског отпада послужила су за предикцију сорпције мултикомпонентног раствора катјона у случају конкурентних сорбената. Ово је посебно важно зато што је овакав експеримент најближи реалним условима. Од свих симулираних мешавина најефикаснију сорпцију показао је узорак са највећом количином зидног бетона (60%) који је и у експериментима сорпције из једнокомпонентних раствора показао и највећи сорпциони афинитет према сва три испитивана јона Sr^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} . Према резултатима, сорпција Sr^{2+} јона на свим варијантама симулираног шута изузетно је ниска, док се процентуалне вредности друга два катјона крећу између 11,5 и 18,0%.

У потпоглављу **6.6. Значај добијених резултата и могућност примене**, на основу добијених резултата, кандидат констатује да коришћење шута и његових компоненти у циљу пречишћавања водених раствора и суспензија представља обећавајућу методу.

Поређењем са литературним вредностима сорпционих капацитета за неке *low-cost* сорбенте из других истраживања, добијени сорпциони капацитети за компоненте грађевинског отпада, показују задовољавајући афинитет ових материјала према датим катјонима. Генерално, посебно добре сорпционе карактеристике показују материјали на бази цемента.

Међутим, пошто капацитет сорпције није повезан само са особинама сорбента него и са другим параметрима процеса, како је већ поменуто, поређење података из литературе са резултатима добијеним у овом истраживању није потпуно егзактно. Посебно треба имати у виду да су у овој студији коришћени сорбентни материјали са минималним механичким третманом у смислу хомогенизације честица до релативно велике гранулације. Услед тога, кандидат наглашава да је реално очекивати да се са смањивањем величине честица датих сорбената повећа специфична површина, а тиме и ефикасност сорпције.

У овом потпоглављу кандидат елаборира све наведене чињенице које иду у прилог коришћењу шута као сорбента радионуклида и тешких метала. Посебно је наглашено да, имајући у виду да је сагрегација шута врло захтеван и економски неприхватљив процес, коришћење шута, као хетерогене смесе, у сврху сорпције катјона никако не сме да се занемари.

Ово потпоглавље, по оцени Комисије, представља један од кључних доприноса ове дисертације и указује на ефикасност испитиваних сорбената и њихов даљи потенцијал.

У **Закључним разматрањима** кандидат даје синтезни преглед резултата истраживања, и посебно наглашава:

- основни предмет ове докторске дисертације је процена могућности примене композитног грађевинског (*C&D*) отпада за имобилизацију течног радиоактивног отпада (РАО) и јона тешких метала процесом сорпције, односно могућности употребе композита грађевинског отпада као сорбената;
- грађевински отпад и његове наведене компоненте до сада су незнатно испитивани и очекује се да резултати истраживања имају значајан практичан допринос;
- високи трошкови имобилизације, привременог складиштења и коначног одлагања течног РАО и пречишћавања отпадних вода од тешких метала додатно стимулишу истраживања ове врсте, односно развој исплативих сорбената, посебно оних који у производњи или након употребног века представљају коначни отпад;

- репрезентативне компоненте грађевинског отпада коришћени су на бази цемента (бетони и фасадни материјал), глине (више врста опеке, цреп и керамичке плочице) и битумена (асфалт), као и њихове смесе (симулиране врсте шута), услед сличности састава са сорбентима који су већ у употреби;
- физичко-хемијска карактеризација узорака грађевинског отпада приказала је више битних особина компонента грађевинског отпада у складу са циљем истраживања;
- сорпција Sr^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} јона на компонентама *C&D* отпада истражена је у различитим условима, променом експерименталних параметара; у односу на већину испитиваних узорака, сорпција Sr^{2+} јона се показала прилично лимитираном, делимично због великих количина конкурентног Ca^{2+} јона излуженог из узорака сорбената у раствор током фазе уравнотежавања; међутим, узорци бетона и фасадног материјала показују значајан афинитет за сорпцију Sr^{2+} катјона; високи капацитет сорпције Sr^{2+} јона на наведеним материјалима може да се повеже са њиховим карбонатним саставом, с обзиром да присуство ових анјона може да изазове преципитацију стронцијанита (стронцијум карбоната); показано је да је и сорпција Co^{2+} и Ni^{2+} јона најефикаснија на узорцима на бази цемента, али у овом случају услед високих равнотежних рН вредности;
- опис експерименталних података, генерално, добијен је *Freundlich*-овим или *Langmuir*-овим моделом сорпционих изотерми код већине испитаних компоненти грађевинског отпада, осим за узорке на бази цемента при сорпцији Sr^{2+} јона; процес сорпције Sr^{2+} на отпадним грађевинским материјалима показује значајне разлике у погледу облика изотерми сорпције; за узорке бетона и фасадног материјала практично се добија линеарна зависност између израчунатих Q_e и C_e вредности; сорпција Sr^{2+} јона на узорку зидног бетона може да се опише С-типом изотерме, док за сорпцију Co^{2+} јона на овом узорку није пронађен одговарајући модел;
- експерименталним дизајном мултикомпонентних раствора утврђено је да при сорпцији Sr^{2+} јона постоји конкуренција са коегзистирајућим Co^{2+} и Ni^{2+} јонима, смањујући сорпциони капацитет Sr^{2+} јона; с друге стране, процес сорпције Co^{2+} и Ni^{2+} одвија се независно од постојања других катјона у мултикомпонентном раствору;
- анализа резултата секвенцијалне екстракције показала је да, у складу са ниским капацитетом сорпције Sr^{2+} јона, грађевински отпадни материјали након сорпције показују високу мобилност сорбованог Sr^{2+} јона; најслабије везе су формиране између испитиваних катјона и узорка шупље опеке, која као кристалну фазу садржи само SiO_2 ; с друге стране, показано је да су сорбовани катјони везани најјачим везама за узорке бетона;
- експерименти сорпције мултикомпонентних раствора примењених јона на симулираном шуту различитог састава показали су лошије капацитете сорпције од оних добијених за сорпцију на појединачним компонентама из еквимоларних трокомпонентних раствора; услед могуће конкурентности и антагонистичких ефеката између сорбената у суспензији, неопходно је даље испитивање процеса сорпције оваквих врста суспензија; на основу података о сорпционим капацитетима неких компоненти грађевинског отпада, добијених у сорпционим експериментима из једнокомпонентних суспензија, може се запазити да су њихове вредности ниже него у експериментима на симулираном шуту, те коришћење грађевинског шута у сврху сорпције катјона никако не сме да се занемари, посебно због чињенице да је процес сагрегације шута врло захтеван и економски неприхватљив процес;
- резултати ове студије показали су да грађевински отпад има висок потенцијал за сорпцију металних загађивача из водених раствора, те је коришћење грађевинског отпада у циљу пречишћавања водених раствора обећавајућа метода уз даљу

модификацију сорбената и оптимизацију експерименталних услова у сврху побољшања процеса ефикасности;

- показано је да материјали на бази цемента, услед високог афинитета према испитаним јонима, представљају матрицу која чврсто веже контаминанте, смањује њихову мобилност и биодоступност, те да су погодни за уклањање неактивних Sr^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} јона;
- услед јаке везе сорбент/сорбат, утрошени сорбент не би представљао хазард по околину и могао би да се одложи на комуналну депонију; веома је важно да је поред имобилизације стабилних изотопа Sr^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} , могућа и имобилизација радиоактивних изотопа; при томе, грађевински отпад би могао да се искористи у предтретману течног РАО за неки од процеса солидификације, након којег би уследило трајно одлагање високо радиоактивног отпада као јединог прихватљивог решења за очување животне средине и здравља људи.

ОЦЕНА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

На основу представљеног садржаја и приказаних резултата докторске дисертације докторанда Иване Јелић може да се констатује да је кандидат одабрао веома актуелни научни и стручни проблем који је сагледан и проучен са више аспеката, те да отвара могућности даљих истраживања у овој области.

Дисертација је систематична и прегледна, а резултати истраживања су репродуктивни и репетабилни, те употребљиви за примену у другим истраживањима и пракси. Ова докторска дисертација представља пионирско истраживање у овој области, с обзиром да садржи до сада непознате податке који могу да буду полазна основа за даља научна истраживања, као што је испитивање сорпционих процеса на *C&D* компонентама контаминаната из комплекснијих система.

На основу анализе свих поглавља, потпоглавља и текста у целини, посебно резултата истраживања и могућности њихове примене, комисија констатује да докторска дисертација кандидаткиње Иване Јелић, мастер аналитичара заштите животне средине, представља оригиналан научни рад, да је задатак истраживања у потпуности испуњен, као и да добијени резултати имају значајну научну и апликативну вредност.

Компетентност кандидата, актуелност изабраног проблема и значај спроведених истраживања у оквиру докторске дисертације Иване Јелић, потврђени су и објављеним научним радовима од којих је један уврштен у референтне часописе са *SCI* листе:

ЧАСОПИСИ ИНТЕРНАЦИОНАЛНОГ ЗНАЧАЈА (M22)

1. Jelic, I., Sljivic-Ivanovic, M., Dimovic, S., Antonijevic, D., Jovic, M., Serovic, R., Smiciklas, I. (2016). Utilization Of Waste Ceramics And Roof Tiles For Radionuclide Sorption. *Process Safety and Environment Protection, Volume 105*, 348-360. DOI: <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.psep.2016.11.021>.

ЧАСОПИСИ НАЦИОНАЛНОГ ЗНАЧАЈА (M51)

1. Шеровић, Р., Јелић, И., Антонијевић, Д., Аџемовић, М., Вујовић, З., Јовановић, В., Матић, Б. (2016). Генерисање и управљање медицинским отпадом у Србији – Преглед. *Техника*, 16, 3. 487-493.

ЗБОРНИЦИ МЕЂУНАРОДНИХ НАУЧНИХ СКУПОВА:

1. Sljivic-Ivanovic, M., Smiciklas, I., Jovic, M., Dimovic, S., Jelic, I. (2016). Kinetic study of Co^{2+} sorption by different soil types. XXIV International Conference „Ecological truth“ – Eco-Ist'16., Vrnjacka Banja, Serbia, 442-448.
2. Јелић, И. (2015). Улога карактеризације полутаната при фиторемедијацији јаловишта и пепелишта. III Научно-стручни скуп Политехника-2015, Београд, Србија, 117-122.
3. Plecas, I., Jelic, I., Kostic, M., Aleksic, S. (2015). Comparative Study of Japanese and Serbian Bentonite in Cement- Ion Exchange Resins-Bentonite Clay Composition. XXVIII Симпозијум друштва за заштиту од зрачења Србије и Црне Горе, Вршац, Србија, 379-386.

Докторска дисертација кандидаткиње Иване Јелић, мастер аналитичара заштите животне средине, **успешно је прошла процедуру провере на антиплагијаризам** која је спроведена на Универзитету Сингидунум.

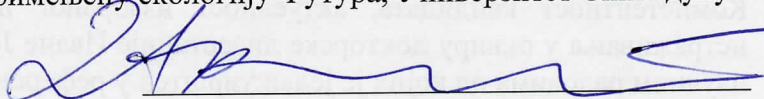
ЗАКЉУЧАК И ПРЕДЛОГ

На основу предочене анализе, Комисија предлаже Већу департмана последипломских студија Факултета за примењену екологију Футура Универзитета Сингидунум да се израђена докторска дисертација Иване Јелић, мастер аналитичара заштите животне средине, под насловом **„Примена композитног грађевинског отпада за имобилизацију радионуклида и тешких метала сорпцијом“**, усвоји и да се кандидаткињи одобри јавна одбрана.

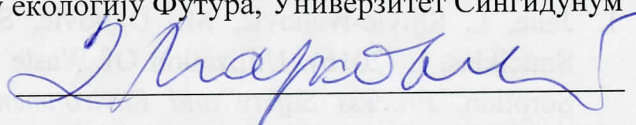
У Београду, 05.06.2017.

КОМИСИЈА:

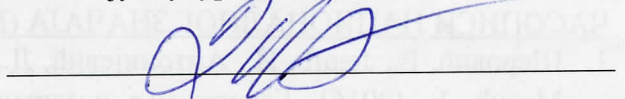
1. др Драги Антонијевић, редовни професор, ментор,
Факултет за примењену екологију Футура, Универзитет Сингидунум



2. др Драган А. Марковић, професор емеритус,
Факултет за примењену екологију Футура, Универзитет Сингидунум



3. др Драган М. Марковић, редовни професор,
Факултета за примењену екологију Футура, Универзитет Сингидунум



4. др Марија Шљивић-Ивановић, научни сарадник,
Институт за нуклеарне науке „Винча“, Универзитет у Београду

