



УНИВЕРЗИТЕТ У БАЊОЈ ЛУЦИ
UNIVERSITY OF BANJA LUKA
ТЕХНОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ
FACULTY OF TECHNOLOGY



Dijana Drljača

**KARAKTERIZACIJA I PRIMJENA LETEĆEG
PEPELA U GRAĐEVINARSTVU I ZA SINTEZU
ZEOLITA ZA ADSORPCIJU AMONIJUM JONA
IZ VODE**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Banja Luka, 2020.



УНИВЕРЗИТЕТ У БАЊОЈ ЛУЦИ
UNIVERSITY OF BANJA LUKA
ТЕХНОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ
FACULTY OF TECHNOLOGY



Dijana Drljača

**CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF FLY
ASH IN BUILDING AND FOR SYNTHESIS OF
ZEOLITE FOR ADSORPTION AMMONIUM IONS
FROM WATER**

DOCTORAL DISSERTATION

Banja Luka, 2020.

Mentor	Prof. dr Božo Dalmacija, redovni profesor, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Department za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine
Komentor	Prof. dr Snežana Maletić, vanredni profesor, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Department za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine
Naslov doktorske disertacije	Karakterizacija i primjena letećeg pepela u građevinarstvu i za sintezu zeolita za adsorpciju amonijum jona iz vode

Sažetak

Posljednjih decenija provode se brojna istraživanja širom svijeta na uzorcima elektrofilterskih pepela, sa različitim ciljevima, prvenstveno da se ustanove uslovi koji dovode do migracije teških metala iz elektrofilterskog pepela, ali i da se ispitaju mogućnosti primjene elektrofilterskog pepela, s obzirom na njegov specifičan sastav. Shodno tome, jedan dio istraživanja ove doktorske disertacije odnosi se na detekciju teških metala iz uzoraka elektrofilterskog pepela termoelektrana u Republici Srpskoj (TE Ugljevik, TE Gacko i TE Stanari) primjenom standardnih testova izluživanja (DIN, TCLP, SPLP; MWLP i WET, kao i test pseudo-ukupnog sadržaja metala), ali i sagledavanje mogućnosti njihove migracije testovima sekvencionalnih ekstrakcija (Tessier-ovim i modifikovanim sekvencionalnim ekstrakcijama).

Drugi dio istraživanja odnosi se na ispitivanje mogućnosti primjene elektrofilterskog pepela u građevinarstvu kao barijernog materijala, kao i ispitivanje mogućnosti sinteze zeolita od elektrofilterskog pepela koji bi se koristio za uklanjanje amonijum jona iz otpadnih voda.

Nakon pripreme monolita letećih pepela sa cementom i njihovog očvršćavanja, izvedeni su testovi ekstrakcije u tanku, kako bi se ustanovilo koji elementi i u kojoj količini se izluživanjem oslobođaju u vodotoke.

Nakon sintetize zeolita od uzoraka letećih pepela, primjenom različitih alkalnih postupaka, ispitana je mogućnost uklanjanja amonijum jona iz vodene sredine (određenje efikasnost procesa adsorpcije, precizirani su optimalni uslovi izvođenja adsorpcije, ali i predstavljeni modeli za opisivanje kinetike adsorpcije za originalne uzorke, i adsorpcionih izotermi kako za originalne tako i za regenerisane uzorke). Potom je su realnom uzorku otpadne vode primjenjeni i originalni i regenerisani zeoliti kako bi se ustanovila efikasnost adsorpcionog procesa.

Ključne riječi leteći pepeo, testovi izluživanja, sinteza zeolita, amonijum jon, kinetika, regeneracija, realni uzorak

Naučna oblast Hemijske tehnologije

Naučno polje Neorganske hemijske tehnologije

Klasifikaciona oznaka T 350

Tip odabrane licence kreativne zajednice Autorstvo nekomercijalno (CC BY-NC)

Mentor	Božo Dalmacija, PhD Full Professor, Univerzity of Novi Sad,Faculty of Sciences in Novi Sad, Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection
Komentor	Snežana Maletić, PhD Associate Professor, Univerzity of Novi Sad, Faculty of Sciences in Novi Sad, Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection
Title of the doctoral dissertation	Characterization and application of fly ash in building and for synthesis of zeolite for adsorption ammonium ions from water

Summary

In recent decades, numerous studies have been conducted around the world on fly ash specimens, with different objectives, primarily to identify conditions that lead to the migration of heavy metals from fly ash, but also to investigate the application of fly ash, given its specific composition. Accordingly, one part of the research of this doctoral dissertation concerns the detection of heavy metals from the samples of fly ash of thermal power plants in Republika Srpska (TPP Ugljevik, TPP Gacko and TPP Stanari) using standard leaching tests (DIN, TCLP, SPLP; MWLP and WET, as well as pseudo-total metal content test), as well as considering the possibility of their migration by sequential extraction tests (Tessier's and modified sequential extractions).

The second part of the research is related to examining the possibility of using fly ash in construction as a barrier material, as well as examining the possibility of synthesis of fly ash zeolite that would be used to remove ammonium ions from wastewater.

After the preparation of the cement fly ash monoliths and their curing, leaching tests were performed in the tank to determine which elements and to what extent they were leached into the watercourses. After the synthesis of zeolites from fly ash samples, using various alkaline methods, the possibility of removing ammonium ions from the aqueous medium was investigated (the efficiency of the adsorption process was determined, the optimal adsorption conditions were determined, and the models for describing the adsorption kinetics for the original samples and adsorption isotherms were presented for both original and regenerated samples). Subsequently, both the original and the regenerated zeolites were applied to the real wastewater sample to establish the efficiency of the adsorption process.

Key words	fly ash, leaching tests, zeolite synthesis, ammonium ion, kinetics, regeneration, real sample
Scientific discipline	Chemical technology
Scientific field	Inorganic chemical technologies
Classification code	T 350
Type of selected license Creative commons	CC BY-NC

„SVE NA SVIJETU BIVA NAJPRRIJE KLICA, PA STABLJIKA, PA PUPOVLJAK, CVIJET I NAJZAD PLOD.“

Desanka Maksimović

Za plod ove doktorske disertacije mnogim dragim osobama dugujem veliku zahvalnost:

Najveću zahvalnost dugujem Prof. dr Boži Dalmaciji, koji je svojom dugogodišnjom podrškom, prvo kroz mentorstvo magistarskog rada, a potom i kroz mentorstvo ove doktorske disertacije, otvorio vrata kad mi je bilo najpotrebniye, i spremno pomogao kako riječima, tako i djelom. Biti pod mentorstvom takve osobe je velika čast, ali i velika obaveza. Iskreno se nadam da sam opravdala Vaše nesebično povjerenje.

Komentor ovog rada Prof. dr Snežana Maletić, svojim dragocjenim komentarima navodila me je da rješavam probleme na koje sam nailazila. Imala sam potpunu slobodu da joj se obratim, što je neprocjenljivo. Vjerovatno i ne sluti koliko mi je pomogla samo svojom srdačnošću, i razumijevanjem. Veliko i iskreno Hvala!

Članovi komisije Prof dr Dragica Lazić, Prof. dr Ljiljana Vukić, i Prof. dr Rada Petrović aktivno su učestvovale u izradi disertacije od samog početka, i pomogle su svojim dragocjenim savjetima, podrškom, ali su i pronalazile način da se dođe do željenih rezultata. Hvala Vam!

Eksperimentalni dio ove disertacije najvećim dijelom je urađen u Laboratorijama Tehnološkog fakulteta, i stoga dugujem veliku zahvalnost kolegama i priateljima koji su mi bili podrška i uvijek izlazili u susret nesebično pružajući neophodnu opremu i posuđe. Takođe se zahvaljujem Laboratoriji fabrike „Motornih ulja Modriča“ d.o.o. Modrča, Laboratoriji fabrike „Fabrika cementa Lukavac“ d.o.o. Lukavac i Laboratoriji PMF Departman za hemiju, Univerziteta u Novom Sadu na pomoći, trudu i razumijevanju.

Iako na kraju, najveće Hvala dugujem mojoj porodici, kćerkama, suprugu, sestri i majci. U svakom momentu su bili sa mnom, iako ja nisam bila sa njima.

S poštovanjem i iskrenom zahvalnošću,

Vaša Dijana

PREGLED TEBELA

- Tabela 1.1.** Hemijski sastav pepela prema ASTM C618
Tabela 1.2. Podjela elektrofilterskih pepela prema EN 197–1 i ASTM C618 (*Bušatlić i sar., 2014*)
Tabela 1.3. Prosječni kvalitet uglja gatačkog ugljenog basena (*Studija energetskog sektora u BiH 2008*)
Tabela 1.4. Hemijski sastav pepela u gatačkom ugljenom basenu (*Studija energetskog sektora u BiH 2008*)
Tabela 1.5. Prosječni kvalitet uglja ugljevičkog ugljenog basena (*Studija energetskog sektora u BiH 2008*)
Tabela 1.6. Hemijski sastav pepela u ugljevičkom ugljenom basenu (*Studija energetskog sektora u BiH 2008*)
Tabela 1.7. Prosječni kvalitet uglja stanarskog ugljenog basena (*Studija energetskog sektora u BiH 2008*)
Tabela 1.8. Hemijski sastav pepela u stanarskom ugljenom basenu (*Studija energetskog sektora u BiH 2008*)
Tabela 1.9. Literaturni pregled uslova izvođenja SE po fazama iz uzoraka elektrofilterskog pepela
Tabela 1.10. Zeoliti sintetizovani od letećeg pepela (*Querol i sar., 2002*)
Tabela 1.11. Literaturni pregled metoda i uslova izvođenja sinteza zeolita od elektrofilterskog pepela namijenjenog za uklanjanje amonijum jona
- Tabela 3.1.** Uslovi rada ICP-OES
Tabela 3.2. Uslovi izvođenja Tessier–ovih SE na uzorcima letećih pepela TE Ugljeviki Gacko
Tabela 3.3. Uslovi izvođenja modifikovanih SE na uzorcima letećih pepela TE Ugljevik i Gacko
Tabela 3.4. Izbor ekstrakcionog fluida za TCLP test
Tabela 3.5. Hemijski sastav cementa korišćen u eksperimentu za stabilizaciju elektrofilterskih pepela
- Tabela 4.1.** Pseudo–ukupan sadržaj metala za uzorke LP Ugljevik, Stanari i Gacko
Tabela 4.2. Granične vrijednosti izluživanja za DIN test prema Pravilniku („Sl. gl. R.Srbije“ br.56/2010)
Tabela 4.3. Granične vrijednosti izluživanja regulisanih TCLP procedurom („Sl. gl. R.Srbije“ br.56/2010)
Tabela 4.4. Uslovi ispuštanja otpadnih voda u površinske vode („Sl. gl. RS“ br.40/2001)
Tabela 4.5. Hemijska analiza pripremljenih monolita cementa i elektrofilterskih pepela
Tabela 4.6. Uporedni prikaz % uklanjanja metala iz elektrofilterskog pepela stabilizacijom sa cementom nakon 7 i 28 dana sušenja, u odnosu na koncentracije metala u svježem pepelu (*Tang i sar., 2017*)
Tabela 4.7. Uporedni prikaz hemijske analize uzoraka letećih pepela i dobijenih zeolita
Tabela 4.8. Mineraloška analiza uzoraka letećih pepela i dobijenih zeolita
Tabela 4.9. Teksturalna karakterizacija uzoraka letećih pepela i sintetizovanih zeolita
Tabela 4.10. Parametri nelinearnih kinetičkih modela sa standardnim devijacijama za zeolite sintetizovane od LP Ugljevik
Tabela 4.11. Parametri nelinearnih kinetičkih modela sa standardnim devijacijama za zeolite sintetizovane od LP Stanari
Tabela 4.12. Parametri nelinearnih kinetičkih modela sa standardnim devijacijama za zeolite sintetizovane od LP Gacko
Tabela 4.13. Parametri adsorpcionih modela sa standardnim devijacijama za zeolite sintetizovane od LP Ugljevik
Tabela 4.14. Parametri adsorpcionih modela sa standardnim devijacijama za zeolite sintetizovane od LP Stanari
Tabela 4.15. Parametri adsorpcionih modela sa standardnim devijacijama za zeolite sintetizovane od LP Gacko
Tabela 4.16. Parametri adsorpcionih modela za regenerisane zeolite sintetizovane od LP Ugljevik
Tabela 4.17. Parametri adsorpcionih modela za regenerisane zeolite sintetizovane od LP Stanari
Tabela 4.18. Parametri adsorpcionih modela za regenerisane zeolite sintetizovane od LP Gacko
Tabela 4.19. Uporedni prikaz parametara nelinearnih adsorpcionih modela za originalne i regenerisane zeolite sintetizovane od LP Gacko

PREGLED TABELA U PRILOGU

- Tabela P1.** Koncentracije ispitivanih metala u mg/kg dobijene modifikovanim SE iz uzoraka LP Ugljevik i Gacko
- Tabela P2.** Koncentracije ispitivanih metala u mg/kg dobijene Tessierovim SE iz uzoraka LP Ugljevik i Gacko
- Tabela P3.** Početne i završne pH vrijednosti ekstrakcionih testova za LP Ugljevik, Gacko i Stanari
- Tabela P4.** Koncentracije metala dobijene primjenom pojedinačnih testova izluživanja za uzorak LP Ugljevik
- Tabela P5.** Koncentracije metala dobijene primjenom pojedinačnih testova izluživanja za uzorak LP Gacko
- Tabela P6.** Koncentracije metala dobijene primjenom pojedinačnih testova izluživanja za uzorak LP Stanari
- Tabela P7.** Rezultati ispitivanja prosječne pH vrijednosti ekstrakcionog sredstva nakon izluživanja za sve ispitivane monolite na T=20 °C
- Tabela P8.** Rezultati ispitivanja prosječne pH vrijednosti ekstrakcionog sredstva nakon izluživanja za sve ispitivane monolite na T=50 °C
- Tabela P9.** Rezultati ispitivanja prosječne elektroprovodljivosti ekstrakcionog sredstva nakon izluživanja za sve ispitivane monolite na T=20 °C
- Tabela P10.** Rezultati ispitivanja prosječne elektroprovodljivosti ekstrakcionog sredstva nakon izluživanja za sve ispitivane monolite na T=50 °C
- Tabela P11.** Koncentracije metala u mg/kg izlužene iz monolita, sa različitim učešćem cementa i LP Ugljevik, na temperaturi 20 °C
- Tabela P12.** Koncentracije metala u mg/kg izlužene iz monolita, sa različitim učešćem cementa i LP Ugljevik, na temperaturi 50 °C
- Tabela P13.** Koncentracije metala u mg/kg izlužene iz monolita, sa različitim učešćem cementa i LP Stanari, na temperaturi 20 °C
- Tabela P14.** Koncentracije metala u mg/kg izlužene iz monolita, sa različitim učešćem cementa i LP Stanari, na temperaturi 50 °C
- Tabela P15.** Koncentracije metala u mg/kg izlužene iz monolita sa različitim učešćem cementa i LP Gacko na temperaturi 20 °C
- Tabela P16.** Koncentracije metala u mg/kg izlužene iz monolita sa različitim učešćem cementa i LP Gacko na temperaturi 50 °C
- Tabela P17.** Tačka nultog nanelektrisanja za zeolite sintetizovane od LP Ugljevik (U2M, U5M i UF)
- Tabela P18.** Tačka nultog nanelektrisanja za zeolite sintetizovane od LP Stanari (S2M, S5M i SF)
- Tabela P19.** Tačka nultog nanelektrisanja za zeolite sintetizovane od LP Gacko (G2M, G5M i GF)
- Tabela P20.** Rezultati ispitivanja zavisnosti adsorpcije amonijum jona od vremena kontakta za U2M
- Tabela P21.** Rezultati ispitivanja zavisnosti adsorpcije amonijum jona od vremena kontakta za U5M
- Tabela P22.** Rezultati ispitivanja zavisnosti adsorpcije amonijum jona od vremena kontakta za UF
- Tabela P23.** Rezultati ispitivanja zavisnosti adsorpcije amonijum jona od vremena kontakta za S2M
- Tabela P24.** Rezultati ispitivanja zavisnosti adsorpcije amonijum jona od vremena kontakta za S5M
- Tabela P25.** Rezultati ispitivanja zavisnosti adsorpcije amonijum jona od vremena kontakta za SF
- Tabela P26.** Rezultati ispitivanja zavisnosti adsorpcije amonijum jona od vremena kontakta za G2M
- Tabela P27.** Rezultati ispitivanja zavisnosti adsorpcije amonijum jona od vremena kontakta za G5M
- Tabela P28.** Rezultati ispitivanja zavisnosti adsorpcije amonijum jona od vremena kontakta za GF
- Tabela P29.** Rezultati analize zavisnosti uklanjanja amonijum jona od pH vrijednosti za U2M
- Tabela P30.** Rezultati analize zavisnosti uklanjanja amonijum jona od pH vrijednosti za U5M
- Tabela P31.** Rezultati analize zavisnosti uklanjanja amonijum jona od pH vrijednosti za UF
- Tabela P32.** Rezultati analize zavisnosti uklanjanja amonijum jona od pH vrijednosti za S2M
- Tabela P33.** Rezultati analize zavisnosti uklanjanja amonijum jona od pH vrijednosti za S5M
- Tabela P34.** Rezultati analize zavisnosti uklanjanja amonijum jona od pH vrijednosti za SF
- Tabela P35.** Rezultati analize zavisnosti uklanjanja amonijum jona od pH vrijednosti za G2M
- Tabela P36.** Rezultati analize zavisnosti uklanjanja amonijum jona od pH vrijednosti za G5M
- Tabela P37.** Rezultati analize zavisnosti uklanjanja amonijum jona od pH vrijednosti za GF
- Tabela P38.** Rezultati analiza zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za U2M
- Tabela P39.** Rezultati analiza zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za U5M
- Tabela P40.** Rezultati analiza zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za UF

- Tabela P41.** Rezultati analiza zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za S2M
- Tabela P42.** Rezultati analiza zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za S5M
- Tabela P43.** Rezultati analiza zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za SF
- Tabela P44.** Rezultati analiza zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za G2M
- Tabela P45.** Rezultati analiza zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za G5M
- Tabela P46.** Rezultati analiza zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za GF
- Tabela P47.** Rezultati analiza zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za U2Mr
- Tabela P48.** Rezultati analiza zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za U5Mr
- Tabela P49.** Rezultati analiza zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za UFr
- Tabela P50.** Rezultati analiza zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za S2Mr
- Tabela P51.** Rezultati analiza zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za S5Mr
- Tabela P52.** Rezultati analiza zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za SFr
- Tabela P53.** Rezultati analiza zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za G2Mr
- Tabela P54.** Rezultati analiza zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za G5Mr
- Tabela P55.** Rezultati analiza zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za GFr
- Tabela P56.** Rezultati primjene originalnih i regenerisanih zeolita sintetizovanih od LP Ugljevik na realnom uzorku otpadne vode
- Tabela P57.** Rezultati primjene originalnih i regenerisanih zeolita sintetizovanih od LP Stanari na realnom uzorku otpadne vode
- Tabela P58.** Rezultati primjene originalnih i regenerisanih zeolita sintetizovanih od LP Gacko na realnom uzorku otpadne vode

PREGLED SLIKA

- Slika 1.1.** Šematski prikaz izvođenja pojedinačnih (ravnotežnih) testova izluživanja (*Department of Ecology, 2003*)
- Slika 1.2.** Šematski prikaz pojedinačnih testova ekstrakcije (*Spence i Shi, 2005*)
- Slika 1.3.** Šematski prikaz višestrukih testova ekstrakcije (*Spence i Shi, 2005*)
- Slika 1.4.** Semi dinamički test izluživanja (*Dalmacija, 2010*)
- Slika 1.5.** Idealna tetraedarska struktura zeolita (*Querol, 2002*)
- Slika 1.6.** Šematski prikaz LTL okvirne strukture zeolita (*Thi i sar., 2016*)
- Slika 1.7.** Kristalne strukture zeolita sa različitom veličinom pora (*Querol i sar., 2002*)
- Slika 1.8.** Šematski prikaz procesa adsorpcije i desorpcije (*Jovanović, 2016*)
- Slika 3.1.** Šematski prikaz eksperimentalnog rada
- Slika 4.1.** Rezultati XRF analize uzorka letećih pepela
- Slika 4.2.** XRD analiza uzorka LP Ugljevik
- Slika 4.3.** XRD analiza uzorka LP Stanari
- Slika 4.4.** XRD analiza uzorka LP Gacko
- Slika 4.5.** Procentualno izluživanje metala po frakcijama SE u odnosu na pseudo-ukupni sadržaj metala za uzorak LP Ugljevik
- Slika 4.6.** Procentualno izluživanje metala po frakcijama SEu odnosu na pseudo-ukupni sadržaj metala za uzorak LPGacko
- Slika 4.7.** Početne i završne pH vrijednosti ekstrakcionih testova za LP Ugljevik, Gacko i Stanari
- Slika 4.8.** Izluživanja metala iz LP Ugljevik, LP Gacko i LP Stanari primjenom DIN testa
- Slika 4.9.** Izluživanja metala iz LP Ugljevik, LP Gacko i LP Stanari primjenom TCLP testa
- Slika 4.10.** Izluživanja metala iz LP Ugljevik, LP Gacko i LP Stanari primjenom WET testa
- Slika 4.11.** Izluživanja metala iz LP Ugljevik, LP Gacko i LP Stanari primjenom SPLP testa
- Slika 4.12.** Izluživanja metala iz LP Ugljevik, LP Gacko i LP Stanari primjenom MWLP testa
- Slika 4.13.** Uporedni prikaz koncentracije As, Pb, Ni i Zn u mg/kg izlužene testovima TCLP, WET, SPLP, MWLP iz ispitivanih uzoraka pepela

- Slika 4.14.** Mineraloška analiza monolita cementa i LP Ugljevik (90C/10LP; 75C/25LP; 65C/35LP)
- Slika 4.15.** Mineraloška analiza monolita cementa i LP Stanari (90C/10LP; 75C/25LP; 65C/35LP)
- Slika 4.16.** Mineraloška analiza monolita cementa i LP Gacko (90C/10LP)
- Slika 4.17.** Mineraloška analiza monolita cementa i LP Gacko (750C/25LP i 65C/35LP)
- Slika 4.18.** Promjena prosječne pH vrijednosti tokom izluživanja mješavina cementa i LP Ugljevik, LP Gacko i LP Stanari na 20 °C
- Slika 4.19.** Promjena prosječne pH vrijednosti tokom izluživanja mješavina cementa i LP Ugljevik, LP Gacko i LP Stanari na 50 °C
- Slika 4.20.** Promjena prosječne elektroprovodljivosti tokom izluživanja mješavina cementa i LP Ugljevik, LP Gacko i LP Stanari na 20 °C
- Slika 4.21.** Promjena prosječne elektroprovodljivosti tokom izluživanja mješavina cementa i LP Ugljevik, LP Gacko i LP Stanari na 50 °C
- Slika 4.22.** Izluživanja pojedinih metala u µg/kg iz mješavina cementa sa LP Ugljevik (90C/10LP, 72C/25LP, 65C/35LP) na 20 °C
- Slika 4.23.** Izluživanja pojedinih metala u µg/kg iz mješavina cementa sa LP Ugljevik (90C/10LP, 72C/25LP, 65C/35LP) na 50 °C
- Slika 4.24.** Izluživanja pojedinih metala u µg/kg iz mješavina cementa sa LP Stanari (90C/10LP, 72C/25LP, 65C/35LP) na 20 °C
- Slika 4.25.** Izluživanja pojedinih metala u µg/kg iz mješavina cementa sa LP Stanari (90C/10LP, 72C/25LP, 65C/35LP) na 50 °C
- Slika 4.26.** Izluživanja pojedinih metala u µg/kg iz mješavina cementa sa LP Gacko (90C/10LP, 72C/25LP, 65C/35LP) na 20 °C
- Slika 4.27.** Izluživanja pojedinih metala u µg/kg iz mješavina cementa sa LP Gacko (90C/10LP, 72C/25LP, 65C/35LP) na 50 °C
- Slika 4.28.** Izluživanja Cr, Cu, Zn i Ba u µg/kg iz mješavina cementa i pepela nakon prvog dana izluživanja na 20 °C
- Slika 4.29.** Izluživanja Cr, Cu, Zn i Ba u µg/kg iz mješavina cementa i pepela nakon prvog dana izluživanja na 50 °C
- Slika 4.30.** Prosječan gubitak mase svih ispitivanih monolita u mg/kg tokom procesa izluživanja
- Slika 4.31.** Procentualno izluživanje metala po danima u odnosu na pseudo-ukupni sadržaj metala za uzorak LP Ugljevik u mješavini 65C/35LP
- Slika 4.32.** FTIR spektri za LP Ugljevik i zeolite sintetizovane od LP Ugljevik
- Slika 4.33.** FTIR spektri za LP Stanari i zeolite sintetizovane od LP Stanari
- Slika 4.34.** FTIR spektri za LP Gacko i zeolite sintetizovane od LP Gacko
- Slika 4.35.** Tačka nultog naelektrisanja za zeolite sintetizovane od LP Ugljevik
- Slika 4.36.** Tačka nultog naelektrisanja za zeolite sintetizovane od LP Stanari
- Slika 4.37.** Tačka nultog naelektrisanja za zeolite sintetizovane od LP Gacko
- Slika 4.38.** Zavisnost adsorpcije od kontaktnog vremena za zeolite sintetizovane od LP Ugljevik
- Slika 4.39.** Efikasnost uklanjanja amonijum jona u zavisnosti od kontaktnog vremena za zeolite sintetizovane od LP Ugljevik
- Slika 4.40.** Zavisnost adsorpcije od kontaktnog vremena za zeolite sintetizovane od LP Stanari
- Slika 4.41.** Zavisnost adsorpcije od kontaktnog vremena za zeolite sintetizovane od LP Gacko
- Slika 4.42.** Efikasnost uklanjanja amonijum jona u zavisnosti od kontaktnog vremena za zeolite sintetizovane od LP Stanari i LP Gacko
- Slika 4.43.** Zavisnost količine adsorbovanog amonijum jona od kontaktnog vremena i načina sinteze
- Slika 4.44.** Grafički prikaz srednjih vrijednosti nelinearnih kinetičkih modela (pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda, Elovich-ev i Weber-Morris-ov) za zeolite sintetizovane od LP Ugljevik
- Slika 4.45.** Grafički prikaz srednjih vrijednosti nelinearnih kinetičkih modela (pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda, Elovich-ev i Weber-Morris-ov) za zeolite sintetizovane od LP Stanari
- Slika 4.46.** Grafički prikaz srednjih vrijednosti nelinearnih kinetičkih modela (pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda, Elovich-ev i Weber-Morris-ov) za zeolite sintetizovane od LP Gacko
- Slika 4.47.** Zavisnost uklanjanja amonijum jona od pH vrijednosti za zeolite sintetizovane od LP Ugljevik, LP Gacko i LP Stanari
- Slika 4.48.** Uporedni prikaz zavisnosti kapaciteta adsorpcije od pH vrijednosti i TNN za uzorak SF

- Slika 4.49.** Zavisnost jonizonanog i nejonizovanog oblika amonijum jona po gramu zeolita od pH vrijednosti i temperature za zeolite sintetizovane od LP Ugljevik
- Slika 4.50.** Zavisnost jonizonanog i nejonizovanog oblika amonijum jona po gramu zeolita od pH vrijednosti i temperature za zeolite sintetizovane od LP Stanari
- Slika 4.51.** Zavisnost jonizonanog i nejonizovanog oblika amonijum jona po gramu zeolita od pH vrijednosti i temperature za zeolite sintetizovane od LP Gacko
- Slika 4.52.** Procentualno učešće ionizovanog (NH_4^+) i neionizovanog azota (NH_3) pri $\text{pH} = 11,08$ i $T = 19,6^\circ\text{C}$
- Slika 4.53.** Zavisnost uklanjanja amonijum jona od korigovanih pH vrijednosti kod sintetizovanih zeolita
- Slika 4.54.** Zavisnost kapaciteta adsorpcije amonijum jona od pH vrijednosti i načina sinteze
- Slika 4.55.** Zavisnost kapaciteta adsorpcije amonijum jona od temperature
- Slika 4.56.** Zavisnost kapaciteta adsorpcije od početnih koncentracija amonijum jona sa % uklanjanja, za zeolite sintetizovane od LP Ugljevik
- Slika 4.57.** Zavisnost kapaciteta adsorpcije od početnih koncentracija amonijum jona sa % uklanjanja, za zeolite sintetizovane od LP Stanari
- Slika 4.58.** Zavisnost kapaciteta adsorpcije od početnih koncentracija amonijum jona sa % uklanjanja, za zeolite sintetizovane od LP Gacko
- Slika 4.59.** Zavisnost kapaciteta adsorpcije od početnih koncentracija za uzorak G2M na $T=18^\circ\text{C}$ i na $T=23,3^\circ\text{C}$
- Slika 4.60.** Zavisnost kapaciteta adsorpcije od početnih koncentracija amonijum jona sa efikasnošću uklanjanja za G2M na $T = 18^\circ\text{C}$
- Slika 4.61.** Zavisnost kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije amonijum jona i načina sinteze
- Slika 4.62.** Langmuir-ove, Freundlich-ove, Tempkin-ove i Dubinin-Radushkevich-eve adsorpcione izoterme dobijene linearnim modelovanjem za uzorke zeolita sintetizovane od LP Ugljevik
- Slika 4.63.** Langmuir-ove, Freundlich-ove, Tempkin-ove i Dubinin-Radushkevich-eve adsorpcione izoterme dobijene linearnim modelovanjem za uzorke zeolita sintetizovane od LP Stanari
- Slika 4.64.** Langmuir-ove, Freundlich-ove, Tempkin-ove i Dubinin-Radushkevich-eve adsorpcione izoterme dobijene linearnim modelovanjem za uzorke zeolita sintetizovane od LP Gacko
- Slika 4.65.** Uporedni prikaz dobijenih zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za originalne i regenerisane zeolite sintetizovane od LP Ugljevik
- Slika 4.66.** FTIR spektri za originalne i regenerisane zeolite sintetizovane od LP Ugljevik
- Slika 4.67.** Uporedni prikaz dobijenih zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za originalne i regenerisane zeolite sintetizovane od LP Stanari
- Slika 4.68.** FTIR spektri za originalne i regenerisane zeolite sintetizovane od LP Stanari
- Slika 4.69.** Uporedni prikaz dobijenih zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za originalne i regenerisane zeolite sintetizovane od LP Gacko
- Slika 4.70.** FTIR spektri za originalne i regenerisane zeolite sintetizovane od LP Gacko
- Slika 4.71.** Primjena originalnih i regenerisanih zeolita na realnom uzorku otpadne vode
- Slika 4.72.** Poređenje kapaciteta adsorpcije zeolita U5Mo i S5Mo na model uzorku ($C_o=6,59 \text{ mg NH}_4^+/\text{dm}^3$) i realnom uzorku otpadne vode ($C_o=6,40 \text{ mg NH}_4^+/\text{dm}^3$)

SADRŽAJ

UVOD	1
1. TEORIJSKI DIO	3
1.1. Elektrofilterski pepeo termoelektrana – osobine i podjela	3
1.1.1. Mikroelementi u elektrofilterskom pepelu	6
1.1.2. Ugalj i elektrofilterski pepeo TE Gacko, Ugljevik i Stanari	8
1.2. Faktori koji utiču na izluživanje	10
1.2.1. Izluživanje u laboratorijskim uslovima	13
1.3. Klasifikacija metoda izluživanja	14
1.3.1. Pojedinačni testovi ekstrakcije	15
1.3.2. Višestruke ekstrakcije	22
1.4. Mogućnost primjene elektrofilterskog pepela	28
1.4.1. Primjena elektrofilterskog pepela u cementnoj industriji i građevinarstvu	31
1.4.2. Primjena elektrofilterskog pepela za sintezu zeolita	34
1.4.2.1. Uklanjanje amonijum jona zeolitima na bazi elektrofilterskog pepela	38
1.5. Mehanizam adsorpcije	40
1.5.1. Kinetika adsorpcionih procesa u stanju ravnoteže	41
1.5.2. Adsorpcione izoterme u stanju ravnoteže	44
2. PREDMET I CILJ ISTRAŽIVANJA	48
3. MATERIJAL I METODE RADA	50
3.1. Karakterizacija uzorka letećih pepela	50
3.2. Testovi izluživanja	50
3.2.1. Pseudo-ukupni sadržaj metala	50
3.2.2. Sekvencijalne ekstrakcije	51
3.2.2.1. Tessier-ova sekvencialna ekstrakcija	51
3.2.2.2. Modifikovana sekvencialna ekstrakcija	52
3.2.3. Pojedinačni testovi izluživanja	53
3.3. Stabilizacija sa cementom	56
3.3.1. Testovi izluživanja monolita u rezervoaru	56
3.4. Sintesa i karakterizacija zeolita	57
3.4.1. Hidrotermalni postupak	57
3.4.2. Fuzioni postupak	57
3.4.3. Karakterizacija dobijenih zeolita	58
3.4.4. Adsorpcioni eksperimenti na sintetizovanim zeolitima	58
3.4.5. Regeneracija zeolita	60
3.4.6. Primjena zeolita na realnom uzorku otpadne vode	60
3.4.7. Obrada rezultata	62

4. REZULTATI I DISKUSIJA	64
4.1. Karakterizacija uzoraka letećih pepela	64
4.2. Testovi izluživanja	67
4.2.1. Pseudo – ukupani sadržaj metala	67
4.2.2. Sekvencialne ekstrakcije	68
4.2.3. Pojedinačni testovi izluživanja	73
4.3. Stabilizacija sa cementom	83
4.3.2. Karakterizacija monolita	83
4.3.2. Testovi izluživanja monolitnog materijala u tanku	86
4.4. Karakterizacija sintetizovanih zeolita	97
4.4.1. Fizičko-hemijska karakterizacija zeolita	97
4.4.2. Zavisnost adsorpcije od vremena kontakta	104
4.4.2.1. Adsorpciona kinetika	107
4.4.3. Zavisnost adsorpcije od pH vrijednosti	113
4.4.4. Zavisnost adsorpcije od početne koncentracije	119
4.4.4.1. Adsorpcione izoterme	125
4.4.5. Regeneracija zeolita	131
4.4.5.1. Adsorpcione izoterme regenerisanih uzorka	135
4.4.6. Primjena zeolita na realnom uzorku	139
5. ZAKLJUČCI	142
6. LITERATURA	147
PRILOG	158

UVOD

Elektrofilterski pepeo, nastao sagorijevanjem uglja, sačinjavaju elementi tipični za stijene i zemljišta, kao što su Si, Al, Fe i Ca, ali i Mg, Na, K, Ti, P, S. Ovi elementi uglavnom su prisutni u obliku silikata (SiO_2), oksida kalcijuma i mangezijuma (CaO i MgO), oksida trovalentnih metala (Al_2O_3 , Fe_2O_3), sulfida (FeS_2), karbonata (CaCO₃, MgCO₃) i sulfata (CaSO₄, MgSO₄). Osim „bezopasnih“ materija, elektrofilterski pepeo može da sadrži i veoma toksične materije poput: As, Be, B, Cd, Cr, Co, Pb, Mn, Hg, Mo, Se i drugih teških metala, kao i dioksine, te policiklične aromatske ugljovodonike, prisutnih u veoma maloj koncentraciji, zbog čega se i nazivaju mikroelementi.

Posljednjih decenija provode se brojna istraživanja širom svijeta na uzorcima elektrofilterskih pepela, sa različitim ciljevima, prvenstveno da se ustanove uslovi koji dovode do migracije teških metala iz elektrofilterskog pepela, ali i da se ispitaju mogućnosti primjene elektrofilterskog pepela, s obzirom na njegov specifičan sastav.

Shodno tome, jedan dio istraživanja ove doktorske disertacije odnosi se na detekciju teških metala iz uzorka elektrofilterskih pepela termoelektrana u Republici Srpskoj (TE Ugljevik, TE Gacko i TE Stanari) primjenom standardnih testova izluživanja, kao i sagledavanje mogućnosti njihove migracije testovima sekvencionalnih ekstrakcija. Drugi dio istraživanja odnosi se na ispitivanje mogućnosti primjene elektrofilterskog pepela u građevinarstvu kao barijernog materijala, kao i ispitivanje mogućnosti sinteze zeolita od elektrofilterskog pepela koji bi se koristio za uklanjanje amonijum jona iz otpadnih voda.

Na uzorcima pepela primjenjeni su pojedinačni testovi izluživanja: DIN, TCLP, SPLP; MWLP i WET, kao i test pseudo–ukupnog sadržaja metala. Rezultati pokazuju da je izluživanje metala zavisno od vrste ekstrakcionog sredstva, ali i od alkalnosti elektrofilterskih pepela.

Izluživanja po fazama sekvencionalnih ekstrakcija različita su zbog različitih uslova u kojima se izvodi izluživanje. Elementi kao što su kobalt, kadmijum, hrom i nikal slabo su rastvorljivi u vodi, što ukazuje na njihovu slabiju mobilnost. Povećana izluživanja koja su vezana za prve dvije faze sekvencionalne ekstrakcije, posljedica su prisustva isparljivih elemenata koji se adsorbuju na čestice elektrofilterskog pepela pri kondenzaciji (As, Cd, Ni, Cr), što dovodi do njihovog pojačanog izluživanja.

Testovi izluživanja, sprovedeni na monolitima pripremljenih od cementa i elektrofilterskih pepela, pokazuju da su izluživanja metala prisutna u veoma malim koncentracijama, i da su teški metali skoro u potpunosti vezani u cementnoj matrici.

Zeoliti sintetisani od elektrofilterskih pepela, pokazuju veliku zavisnost od načina sinteze, odnosno, koncentracije unešenog Na^+ jona, prilikom adsorpcije amonijum jona iz model uzorka. Zeoliti dobijeni fuzionim postupkom sinteze pokazuju bolje adsorpcione karakteristike od zeolita dobijenih hidrotermalnim postupcima.

Sprovedena istraživanja na realnom uzorku otpadne vode potvrđuju činjenicu da sintetički zeoliti na bazi elektrofilterskog pepela, kako originalni tako i regenerisani, imaju značajan potencijal za uklanjanje amonijum-jona iz otpadnih voda, uz napomenu da je za praktičnu primjenu zeolita potrebno izvršiti dodatna ispitivanja u više ciklusa adsorpcija-desorpcija.

1. TEORIJSKI DIO

1.1. ELEKTROFILTERSKI PEPEO TERMOELEKTRANA – OSOBINE I PODJELA

U industrijskoj praksi pod pojmom „pepeo“ podrazumijeva se čvrsti nesagorivi ostatak koji se izdvaja pri sagorijevanju uglja u kotlovima termoelektrana i toplana. Razlikuje se više vrsta pepela, a najčešće se dijele prema mjestu izdvajanja na:

- šljaku (engleski: *bottomash*), koja predstavlja najkrupniji nesagorivi ostatak prilikom sagorijevanja uglja, koji se izdvaja na dnu kotla;
- kotlovske pepeo (engleski: *boilerash*), predstavlja krupnije klase koje se iz kotla izdvajaju zajedno sa dimnim gasovima, ali se na putu do elektrofiltera gravitacijski talože, i
- elektrofilterski pepeo (engleski: *flyash*) predstavlja najsitniju frakciju pepela koja se izdvaja iz struje dimnih gasova elektrostatickom separacijom u elektrofilterima.

Čestice elektrofilterskog pepela predstavljaju prah finih zrna koji se uglavnom sastoji od sferičnih staklastih čestica dimenzija $< 100 \mu\text{m}$ (Krgović, 2015). Zbog toga što je lagan, elektrofilterski pepeo poznat je još i pod nazivom leteći ili lebdeći pepeo. Leteće pepele karakteriše lagana tekstura, relativno velika specifična površina koja se kreće u opsegu $170\text{--}1000 \text{ m}^2/\text{kg}$ (Hung i sar., 2014), i veoma dobra propustljivost vode.

Leteći pepeo zapravo je ostatak nakon sagorijevanja uglja, tako da se načelno sastoji od nesagorljivih supstanci koje se nalaze u uglju. Uopšteno govoreći, 95–99 % pepela čine elementi tipični za stijene i zemljišta, a to su prije svega Si, Al, Fe i Ca. U sastav pepela ulaze i neki drugi elementi kao što su Mg, Na, K, Ti, P, S i još 25–30 elemenata (Krgović, 2015). Navedeni elementi uglavnom su prisutni u obliku silikata (SiO_2), oksida kalcijuma i mangezijuma (CaO i MgO), oksida trovalentnih metala (Al_2O_3 , Fe_2O_3), sulfida (FeS_2), karbonata (CaCO_3 , MgCO_3), sulfata (CaSO_4 , MgSO_4). S obzirom na različit hemijski sastav ugljeva različit je i hemijski sastav letećih pepela. Međutim, na sastav letećeg pepela veliki uticaj imaju i temperatura sagorijevanja uglja, brzina hlađenja (Schwartz i sar., 2018; Tiwari i sar., 2015) ali i tip i konfiguracija uređaja za kontrolu zagađenja vazduha, koji sadrže materijale na bazi kreča koji će gasoviti SO_2 prevesti u CaSO_4 (da Silva i sar., 2018).

Leteći pepeo je čest dodatak cementu, s obzirom da su odavno poznate njegove pucolanske osobine. Pucolani su alumo-silikatne materije koje u prisustvu vlage, hemijski reaguju sa kalcijum-hidroksidom na sobnoj temperaturi i grade jedinjenja koja posjeduju osobine

cementa (*Tasić, 2016*). Naziv *pucolani*– potiče od italijanske varoši Pucuoli, u kojoj se nalazi veliko nalazište ovih materijala.

Klasifikacija pepela na osnovu hemijskog sastava, mineralne građe, vrste uglja od koga nastaje, uslova deponovanja i slično, ima više, pa se čak može reći da je svaka institucija koja se studiozniјe bavila pepelom napravila svoju klasifikaciju (*Tasić, 2016*).

Podjela elektrofilterskih pepela može se izvršiti prema alkalnosti na kisele i bazne, u zavisnosti od toga kakvu reakciju daju sa vodom. Kiseli pepeli nastaju sagorijevanjem kamenih ugljeva, a po hemijskom sastavu sastoje se od 50–80 % SiO_2 i 15–35 % Al_2O_3 . Bazni pepeli nastaju sagorijevanjem mrkih ugljeva i lignita, a osnovnu komponentu sačinjava CaO (20–50 %).

Prema hemijskom sastavu elektrofilterski pepeli se različito kategorisu u USA i Rusiji, iako se radi o istim kategorizacijama letećih pepela:

- klasa F i
- klasa C.

Prema američkom standardu (ASTM C618) podjela letećih pepela na osnovu hemijskog sastava i pucolanskih karakteristika predstavljena je u tabeli 1.1.

Tabela 1.1. Hemijski sastav pepela prema ASTM C618

Sastav	Klasa F	Klasa C
$\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$, min (%)	70,0	50,0
SO_3 , max (%)	5,0	5,0
Vлага, max (%)	3,0	3,0
Gubitak žarenjem, max (%)	6,0	6,0

U ruskoj literaturi najčešće se susreće klasifikacija letećih pepela na osnovu sadržaja CaO . Klasa C sadrži više od 20 % CaO , ima višak alkalija i sulfata, u prisustvu vode se stvrdnjava, a nastaje sagorijevanjem lignita i mlađih mrkih ugljeva. Klasa F, nasuprot tome ima manje od 7 % CaO , kod njih preovladava učešće silicijuma i aluminijuma, posjeduje pucolanska svojstva, a nastaje sagorijevanjem starijeg antracita (*Krgović, 2015*).

Veoma često ove dvije klasifikacije pepela se objedinjavaju u interpretaciji podjele letećih pepela, što je evidentno i u literaturnim navodima (*Ristić, 2015*).

Podjela elektrofilterskih pepela prema EN 197–1 i ASTM C618 prikazana je u tabeli 1.2.

Tabela 1.2. Podjela elektrofilterskih pepela prema EN 197–1 i ASTM C618 (*Bušatlić i sar., 2014*)

<i>Podjela pepela</i>	<i>Niskokalcijumski elektrofilterski pepeo</i>	<i>Visokokalcijumski elektrofilterski pepeo</i>
Porijeklo elektrofilterskog pepela	Bituminozni ugalj i antracit	Sub-bituminozni ugalj i lignit
Princip reakcije	Pucolanska	Pucolanska i hidraulička
Definicija prema EN 197–1	Silicijumski elektrofilterski pepeo, oznaka V	Kalcijumski elektrofilterski pepeo, oznaka W
Reaktivni CaO	< 10 %	≥ 10 %
Definicija prema ASTM C618	Klasa F	Klasa C
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	≥ 70 %	≥ 50 %

RILEM komitet (Udruženje za istraživanje materijala i konstrukcija) TC 67–FAB razvrstao je leteći pepeo u IV tipa (*Miletić i Ilić, 2007; Tasić, 2016*):

- tip I: kiseli pepeo sa izrazitom pucolanskom aktivnošću i sadržajem SiO_2 iznad 50 %, uz Al_2O_3 (25 %), Fe_2O_3 (7–9 %), CaO (5–7 %), i SO_3 (1–3,3 %).
- tip II: alumo–silikatni pepeo sa nižim sadržajem SiO_2 (40–50 %), Al_2O_3 (17–25 %), Fe_2O_3 (8–12 %), CaO (9–22 %), i SO_3 (0,5–5 %). I ovaj pepeo posjeduje pucolansku aktivnost.
- tip III: bazni pepeo sa visokim sadržajem CaO (40–50 %, od čega 10 % slobodnog CaO) uz SiO_2 (1–5 %), Al_2O_3 (7–8 %), Fe_2O_3 (6–8 %), i SO_3 (9 %). Ovaj tip pepela ne pripada pucolanima.
- tip IV: visoko–sulfatni i visoko–bazični pepeo sa visokim sadržajem SO_3 (26 %) i CaO (33 %, od čega je 23 % slobodnog CaO), sa sadržajem SiO_2 nižim nego kod baznog pepela, Al_2O_3 (4 %), SO_3 (3 %), i MgO (4 %). Ova vrsta pepela nema nikakva pucolanska svojstva.

Uobičajena boja elektrofilterskog pepela je siva. Boja pepela je izuzetno značaja, jer je ona pokazatelj sadržaja kreča. Svjetlija boja letećeg pepela ukazuje na veće prisustvo kreča (CaO), dok tamnija boja pepela ukazuje na veće prisustvo organskih materija (prvenstveno nesagorjelog uglja).

Mineraloški sastav letećeg pepela zavisi od geoloških faktora koji su povezani sa stvaranjem i taloženjem uglja, ali i od načina rukovanja i njegovog deponovanja. Dominantne mineralne faze su kvarc, kaolinit, ilit i siderit, a u manjoj mjeri prisutni su kalcit, pirit i hematit. Kvarc i mulit predstavljaju glavnu kristalnu fazu elektrofilterskog pepela sa manjim sadržajem kalcijuma, dok kod pepela sa visokim sadržajem kalcijuma pored kvarca dominiraju i tri–kalcijum aluminat (C3A), tetra–kalcijum–alumo–silikat (C4AS) (*Ahmaruzzaman, 2010*).

Mineraloški sastav elektrofilterskog pepela prema *Akar i sar.* (2012) sačinjavaju kvarc (SiO_2), anhidrit (CaSO_4), kreč (CaO), hematit (Fe_2O_3), dok prema *Franus* (2012) u elektrofilterskom pepelu mogu biti dominantni mulit ($\text{Al}_6\text{O}_5(\text{SiO}_4)_2$) i kvarc (SiO_2), uz manje količine magnetita (Fe_3O_4) i hematita (Fe_2O_3).

Elektrofilterski pepeo kao otpadni material odlaže se prema tzv., „suvom“ i „mokrom“ postupku. „Suvim“ postupkom ostaci od sagorijevanja odlažu se u suvom ili blago vlažnom obliku na odlagališta, koje se sastoji od konvencionalnog zatrpanja. „Mokro“ odlaganje podrazumijeva miješanje ostataka od sagorijevanja (pepela i šljake) sa vodom na lokaciji elektrane, a zatim hidraulički transport putem cjevovoda prema vještačkoj laguni (*Krgović, 2015; Marinković i sar., 2008*).

Producija pepela, nastalog sagorijevanjem uglja, ima dva važna uticaja na životnu sredinu:

- emisija i taloženje ogromnih količina pepela, zagađenje vazduha, vode i zemljišta česticama pepela, uključujući ogroman problem deponija pepela, i
- ispiranje mikro i makro-elemenata pepela u atmosferske i površinske vode (*Tasić, 2016*).

1.1.1. Mikroelementi u elektrofilterskom pepelu

Osim „bezopasnih“ materija, elektrofilterski pepeo može da sadrži i veoma toksične materije poput: arsena, berilijuma, bora, kadmijuma, hrroma, kobalta, olova, mangana, žive, molibdena, selena i drugih teških metala, kao i dioksine, te policiklične aromatske ugljovodonike (*Dutta i sar., 2009; Akar i sar., 2012; Shaheeni sar., 2014; Komonweeraketi sar., 2015*), prisutnih u veoma maloj koncentraciji, zbog čega se i nazivaju mikroelementi.

Prilikom sagorijevanja uglja u termoelektranama dio mikroelemenata se oslobađa u obliku gasova i čadi (naročito Cr, Ni, Mn, Hg, As, Cd), jedan dio se rastvara u vodi prilikom transpotra do laguna i gubi u drenažnim vodama (posebno Fe, Mn, As), dok jedan dio mikroelemenata zaostaje u silikatnoj matrici pepela zajedno sa Si, Al, Ca, Mg, K tj. makroelementima. Nakon hlađenja dimnih gasova elementi kao što su As, B, Cr, Cd i Se mogu se kondenzovati na površini elektrofilterskog pepela, prilikom čega može doći i do formiranja novih stabilnih jedinjenja (*Izquierdo i sar., 2012; Kambara i sar., 2017*). Mikroelementi kao što su Ba, Co, Cr, Mn, Ni i Pb imaju tendenciju da se ravnomjernije raspoređuju po površini ili da zaostanu u silikatnoj matrici pepela. Ovi elementi nisu direktno izloženi ispiranju i zato je njihovo ispiranje kontrolisano difuzijom (*Izquierdo i sar., 2012*). Zbog mogućnosti isparavanja pojedinih mikroelemenata (Cd, Cr, Pb, Ni, Zn, Cu, V, Hg, As i Se) uz naknadnu kondenzaciju, njihova koncentracija u elektrofilterskom pepelu je i do dva

puta veća nego u pepelu koji zaostaje na dnu kotla (šljaci) (*Schwartz i sar.*, 2017), odnosno 4 – 10 puta veća nego koncentracija koju su imali u uzorcima uglja (*Akar i sar.*, 2012).

Zbog prisustva toksičnih materija u elektrofilterskom pepelu, a imajući u vidu način njegovog odlaganja, širom svijeta se pokreću istraživanja koja imaju za cilj da utvrde koje toksične materije i u kojoj količini su prisutne u elektrofilterskom pepelu (*Silvai sar.*, 2010; *Akar i sar.*, 2012; *Kierczak i sar.*, 2014; *Gallardo i sar.*, 2015; *Tuan i sar.* 2019). Podzemne i oborinske vode prilikom svog kretanja kroz propustljive slojeve pepela stupaju u fizičke i hemijske interakcije, koje dovode do promjena u sastavu pepela, ali i procjednih voda. Obimna istraživanja se izvode zbog definisanja uslova pri kojima toksične supstance, putem procijednih voda sa odlagališta, mogu dospijeti u životnu sredinu, te na taj način kontaminirati kako zemljište tako i riječne tokove (*Dandautiya i sar.*, 2018; *Verma i sar.*, 2019). Metalni joni u zemljištu se zadržavaju procesima adsorpcije, taloženja ili kompleksiranja, a iz zemljišta se mogu ukloniti ispiranjem, isparavanjem ili akumulacijom od strane biljaka. „Sudbina“ metalnih jona u zemljištu zavisi od osobina zemljišta, ali i od uslova životne sredine (*Bolan i sar.*, 2014).

Serijskim i dugoročnim ispiranjem u trajanju od 7 dana, pri različitim pH vrijednostima iz uzoraka indijskih elektrofilterskih pepela, različitih alkaliteta, *Dutta i sar.* (2009) ustanovili su prisustvo arsena u svim ekstrakcionim sredstvima za ispiranje bez obzira na pH vrijednost.

Neupane i sar. (2013) izvještavaju o analizi alkalnih i kiselih pepela iz USA, kod kojih su kolonskim testovima ispiranja, kod svih uzoraka pepela, ustanovili prisustvo As, Cr, Mo, Sb, i Se. Izluživanje teških metala letećih pepela, sa različitih lokaliteta Republike Srbije, praćeno je u radu *Terzić i sar.* (2012) u kome je konstatovano zabrinjavajuće prisustvo Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr, Hg, As, Ba, Sb i Se. *Simić i sar.* (2015) upoređivali su kvalitet pet krmnih trava koje rastu na lokalitetu poljoprivrednog zemljišta i pepelišta termoelektrane „Nikole Tesla“ u Obrenovcu. Ustanovili su da su koncentracije As, Cd, Fe i Ni bile veće u travama sa pepelišta, i da nisu bile iznad tolerantog nivoa za ishranu goveda, ali da se takva krmna trava mora oprezno koristiti u ishrani životinja.

Izluživanja teških metala izvedena iz smjesa letećeg pepela i zemljišta, u različitom masenom %, prikazana u radu *Komonweeraket i sar.* (2015) pokazala su da sa porastom udjela letećeg pepela u smjesama dolazi do povećavanja izluživanja, i da je izluživanje Al, Fe, Zn, Cr i Cu zavisno od prisustva oksida i karbonata.

Ispitivanjem riječnih tokova u periodu od 18 mjeseci nakon izljevanja letećeg pepela u Kingstonu (Tennessee, SAD) u radu *Ruhl i sar. (2010)* ustanovljeno je prisustvo teških metala (As, Se, B, Sr, i Ba) kako u riječnim tokovima, tako i u riječnom sedimentu nizvodno od izljevanja.

Prema *Shaheeni sar. (2014)* nekoliko studija se bavilo karakterizacijom organskih zagađujućih materija prisutnih u letećem pepelu, koje su ukazale na prisustvo kompleksnih organskih molekula kao što su: policiklični aromatski ugljovodonici (PAH), polihlorovani bifenili (PCB), polihlorirani dibenzo-p-dioksini (PCDDc), polihlorirani dibenzofurani (PCDFc), koji nastaju reakcijama ciklizacije i kondenzacije isparljive organske materije tokom sagorijevanja uglja.

1.1.2. Ugalj i elektrofilterski pepeo TE Gacko, Ugljevik i Stanari

Termoelektrana Gacko otpočela je sa radom 1983. godine, na području gatačkog ugljenog basena u jugoistočnom dijelu Republike Srpske, tačnije u velikom Gatačkom polju, na nadmorskoj visini od 940 m. Ugljonosni sedimenti ovog basena zauzimaju površinu od oko 40 km². Ispitivanjem kvaliteta uglja ustanovljeno je da se radi o lignitu, čiji je prosječni sastav predstavljen u tabeli 1.3. (*Studija energetskog sektora u BiH, Modul 8 – Rudnici uglja*)

Tabela 1.3. Prosječni kvalitet uglja gatačkog ugljenog basena (*Studija energetskog sektora u BiH 2008*)

Parametar	Vrijednost	Parametar	Vrijednost
Vлага (%)	37,97	Koks (%)	35,71
Pepeo (%)	15,68	Sagorljive materije (%)	45,90
S-ukupni (%)	1,55	Isparljive materije (%)	27,54
S-sagorljivi (%)	0,38 – 0,83	Donja toplotna vrijednost (MJ/kg)	10,17

S obzirom na potrošnju uglja na godišnjem nivou od 2.480.000 t (u 2015-toj godini), u procesu se očekuje oko 350.000 – 400.000 t /godini elektrofilterskog pepela.

Elektrofilterski pepeo TE Gacko je sitnozrnast, jako pokretljiv, velike specifične površine (2500 – 5500 cm²/g), sačinjavaju ga čestice loptastog oblika, najčešće staklaste prirode, i prema RILEM komitetu pripada visoko kalcijumskim pepelima, koji nema nikakva pučolanska svojstva. U reakciji pepela sa vodom daje visoku alkalnu reakciju čiji pH=12,2.

Pepeo TE Gacko je smjesa kreča i anhidrita. Mineraloški sastav elektrofilterskog pepela TE Gacko sačinjavaju: kvarc, kalcit, getit, magnetit, pirit, mulit, anhidrit i nevezani CaO. Najzastupljenija kristalna faza je slobodni CaO što je jedinstven slučaj kod nas, a i u svijetu (<http://gacko-rs.info/wp-content/pdf/Prirodni-resursi-Opštine-Gacko.pdf>).

Prosječni hemijski sastav pepela TE Gacko predstavljen je u tabeli 1.4.

Tabela 1.4. Hemski sastav pepela u gatačkom ugljenom basenu (*Studija energetskog sektora u BiH 2008*)

Parametar	Vrijednost	Parametar	Vrijednost
SiO ₂ (%)	15,17 – 37,90	MgO	1,26 – 1,59
Al ₂ O ₃ (%)	7,67 – 17,22	Na ₂ O + K ₂ O (%)	0,91 – 1,27
Fe ₂ O ₃ (%)	4,62 – 7,97	SO ₃ (%)	11,64 – 15,79
CaO (%)	21,56 – 53,96	TiO ₂ (%)	–

Termoelektrana Ugljevik otvorena je sa radom 1985. godine, na području ugljevičkog ugljenog basena u sjeveroistočnom dijelu Republike Srpske, tačnije na desnoj obali rijeke Janje i sjeveroistočnim padinama Majevice, na nadmorskoj visini 158 m. Ugljonosni sedimenti ovog basena zauzimaju površinu od oko 50 km². Ispitivanjem kvaliteta uglja ustanovljeno je da se radi o mrkim ugljevima, čiji je prosječni sastav predstavljen u tabeli 1.5.

Tabela 1.5. Prosječni kvalitet uglja ugljevičkog ugljenog basena (*Studija energetskog sektora u BiH 2008*)

Parametar	Vrijednost	Parametar	Vrijednost
Vлага (%)	28,39 – 33,54	Koks(%)	37,12 – 41,50
Pepeo(%)	17,78 – 18,20	Sagorljive materije(%)	47,76 – 53,14
S-ukupni(%)	3,95 – 4,96	Isparljive materije(%)	28,53 – 30,29
S-sagorljivi(%)	2,01 – 4,75	Donja toplotna vrijednost (MJ/kg)	11,42 – 12,81

S obzirom na potrošnju uglja na godišnjem nivou od 1.873.978 t (u 2009–toj godini), u procesu se očekuje oko 476.866 t/godini elektrofilterskog pepela, (<http://www.opstinaugljevik.net/fajlovi/studijacement.pdf>).

Elektrofilterski pepeo TE Ugljevik je sipak, lagan, neljepljiv, sitnozrnast, sivo do crne boje, u reakciji sa vodom daje visoke pH vrijednosti. U reakciji sa krečom i vodom daje čvrste i dugotrajne proizvode, odnosno ima pucolanska svojstva, zbog visokih koncentracija Si i Al jedinjenja. Prema RILEM komitetu pripada silikatno-aluminijskoj vrsti pepela, odnosno prema ASTM standardu C618 svrstava se u klasu F – kiseli pepeo (<http://www.vladars.net/sr-SP-Cyril/Vlada/Ministarstva/mgr/Documents/rjesenje%20i%20studija%20te%20ugljevik%203.pdf>).

Prosječni hemski sastav pepela TE Ugljevik predstavljen je u tabeli 1.6.

Tabela 1.6. Hemski sastav pepela u ugljevičkom ugljenom basenu (*Studija energetskog sektora u BiH 2008*)

Parametar	Vrijednost	Parametar	Vrijednost
SiO ₂ (%)	11,28 – 44,65	MgO	0,09 – 6,59
Al ₂ O ₃ (%)	7,79 – 23,91	Na ₂ O + K ₂ O (%)	0,75 – 4,15
Fe ₂ O ₃ (%)	11,27 – 44,65	TiO ₂ (%)	0,01 – 0,52
CaO (%)	6,20 – 27,44	SO ₃ (%)	6,97 – 29,07

Termoelektrana Stanari otpočela je sa radom 2015. godine, u sjeveroistočnom dijelu Republike Srpske, u blizini Doboja, na nadmorskoj visini od 300 m. Ugljonosni sedimenti ovog basena zauzimaju površinu od oko 50 km². Ispitivanjem kvaliteta uglja ustanovljeno je da se radi o lignitu, čiji je prosječni sastav predstavljen u tabeli 1.7.

Tabela 1.7. Prosječni kvalitet uglja stanarskog ugljenog basena (*Studija energetskog sektora u BiH 2008*)

Parametar	Vrijednost	Parametar	Vrijednost
Vлага (%)	50,75	Koks (%)	23,21
Pepeo (%)	5,74	Sagorljive materije (%)	43,12
S–ukupni (%)	0,17	Isparljive materije (%)	25,76
S–sagorljivi (%)	0,07	Donja toplotna vrijednost (MJ/kg)	9,65

S obzirom na potrošnju uglja na godišnjem nivou od 1.456.916 t (u 2016–toj godini), u procesu se očekuje oko 109.000 t/godini elektrofilterskog pepela.

Granulometrijski sastav letećeg pepela pokazuje veliku finoću pepela i to 91 % mase pepela je krupnoće zrna – 0,063+0,002 mm. Prema ASTM standardu C618 svrstava se u klasu F – kiseli pepeo, i posjeduje pucolanska svojstva.

Minerološki sastav pepela sačinjavaju: kvarc, olivini, granati, korund i apatit. Najzastupljeniji mineral je kvarc sa sadržajem preko 95 %

(<http://www.eft-stanari.net/themes/front/assets/pdf/FIZICKO-HEMIJSKE-KARAKTERISTIKE-PEPELA-TE-Stanari.pdf>).

Prosječni hemijski sastav pepela predstavljen je u tabeli 1.8.

Tabela 1.8. Hemijski sastav pepela u stanarskom ugljenom basenu (*Studija energetskog sektora u BiH 2008*)

Parametar	Vrijednost	Parametar	Vrijednost
SiO ₂ (%)	54,0	MgO	4,0
Al ₂ O ₃ (%)	24,0	Na ₂ O + K ₂ O (%)	1,7
Fe ₂ O ₃ (%)	7,0	SO ₃ (%)	1,91
CaO (%)	6,0	TiO ₂ (%)	–

1.2. FAKTORI KOJI UTIČU NA IZLUŽIVANJE

Izluživanje je proces koji se odvija prolaskom tečne faze kroz propusni materijal – perkolacijom, pri čemu tečna faza odnosi sa sobom rastvorene materije ili suspendovani materijal, a često i oboje (Tiwari i sar., 2015). Sam proces izluživanja je univerzalan za svaki materijal koji je u kontaktu sa vodom, jer materijal može da izlužuje komponente prisutne na površini ili iz unutrašnjosti, u zavisnosti od poroznosti materijala (Dalmacija i Rončević, 2013).

Testovi izluživanja primjenjuju se na dva tipa materijala: monolitne materijale (čvrsti materijali koji nemaju definisan oblik i kao takvi – kompaktni, se izlužuju) i granulovane materijale (rastresiti i praškasti materijali). Oslobađanje zagađujućih materija kod monolitnih materijala uglavnom je uslovljeno procesom difuzije (kretanje bez uticaja strujanja vodene faze), što znači da se rastvorene soli, prisutne na površini, lako rastvaraju i izazivaju ubrzano izluživanje. Kod granulovanih materijala taj proces je kontrolisan perkolacijom, jer je kretanje zagađujućih materija pod uticajem strujanja vodene faze (Dalmacija i Rončević, 2013).

Kod oba tipa materijala na izluživanje utiču kako priroda samog materijala, tako i uslovi pri kojima se izvodi izluživanje.

Veličina čestica je veoma važan faktor kod granulovanog materijala, jer je transport zagađujućih materija veoma brz ukoliko se radi o malim česticama. Sa porastom veličina čestica za transport postaje dominantan proces difuzije. Manje čestice imaju veću površinu, odnosno omogućavaju veći kontakt između čvrstog materijala i rastvora za izluživanje, što ima za rezultat pojačano izluživanje (Department of Ecology, 2003).

Poroznost predstavlja odnos zapremina pora i ukupne zapremine, i utiče kako na granularne, tako i na monolitne uzorke. Transport vode je znatno lakši kod poroznijeg materijala, pa je samim tim i izluživanje kod ovakvih materijala daleko veće.

Veličina i oblik monolita direktno utiču na veličinu slobodne površine koja je izložena dejstvu ekstrakcionog fluida, a samim tim i na proces difuzije. Sa porastom slobodne površine po jedinici mase monolita (m^2/kg) dolazi i do ubrzavanja procesa difuzije, tj. izluživanja.

Osjetljivost na eroziju kod monolitnih materijala može uticati na proces izluživanja dvojako. Erozijom se povećava slobodna površina monolita, a nova slobodna površina, nastala erozijom, povećava gradijent koncentracije zagađujućih materija, što sve utiče na ubrzavanje procesa difuzije.

Vijugavost predstavlja odnos stvarne dužine puta kojom se neka materija transportuje između dvije tačke i najkraćeg puta između te dvije tačke – prave linije, i određuje brzinu difuzije kod monolitnih materijala. Materijali sa razgranatom unutrašnjom struktukrom, tj. materijali sa većom vijugavošću imaju znatno manju brzinu izluživanja (Dalmacija i Rončević, 2013).

Starenje i mineralizacija su faktori koji se vezuju za mijenjanje uzorka sa vremenom. Pri tome može doći do fizičkih promjena površine materijala uslovljene procesima karbonizacije i oksidacije, što se može odraziti i na izluživanje. Mineralizacija podrazumijeva taloženje nove mineralne faze na uzorak, koja dovodi do dodatnog učvršćavanja površine monolita, a samim tim smanjenog izluživanja, što je karakteristično za materijale stabilizovane cementom

i izložene dejstvu vode. Prema *Van der Sloot i sar.* (1997), koji su ispitivali ponašanje stabilizovanih materijala cementom i izloženih dejstvu morske vode, ustanovili su da se novonastali talog sastoji od kalcita i brucita koji su formirani u reakciji kreča iz cementnih proizvoda u kombinaciji sa magnezijumom i sulfatima koji su u visokoj koncentraciji prisutni u morskoj vodi.

S obzirom na različit hemijski i meneraloški sastav ugljeva, različite temperature sagorijevanja koje se koriste u elektranama, kao i različite uređaje za hlađenje, moglo bi se očekivati da pepeli iz različitih zemalja imaju vrlo malo zajedničkog. Međutim, u opsežnom literarnom pregledu pojavljuju se neki opšti trendovi u ponašanju prilikom izvođenja testova izluživanja. Izlužene koncentracije se svakako razlikuju, ali je mogućnost izluživanja pri datim uslovima dosta slična. Sve ovo ukazuje na činjenicu da se faktori koji kontrolišu izluživanje elemenata iz pepela bitnije ne mijenjaju bez obzira na sastav i karakteristike pepela (*Izquierdo i sar.*, 2012).

Postoji nekoliko faktora koji utiču na mobilnost metala.

Mobilnost uslijed promjene pH vrijednosti

Velike oscilacije pH vrijednosti u oborinskim vodama najizraženije su u blizini industrijskih postrojenja zbog emisije SO₂. Pri tom oborinska voda mijenja svoju pH vrijednost (pH=5–6) na pH=4, ili čak i niže. Kisele kiše mogu uzrokovati pojačano izluživanje iz relativno baznih pepela (*Tasić*, 2016). U radu *Izquierdo i sar.* (2012) predstavili su opšte trendove u ponašanju pojedinih metala u zavisnosti od pH vrijednosti. Prema predstavljenim dijagramima pojačano izluživanje u kiselom području vidljivo je kod Al, Be, Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Si i Zn, dok u baznom području može doći do pojačanog izluživanja Al, As, Cr, Ni, Pb, V, i Mo. Prema *da Silva i sar.* (2018) u baznom području dolazi do pojačanog izluživanja As, Cd, Cr, Hg, Pb i Se.

Mobilnost uslijed promjene redoks potencijala

Oksidaciono/redukcionalno stanje materijala i okoline utiče na oblik u kom se nalaze mikro – i makro–elementi. U slučaju teških metala, oksidacija obično povećava izluživanje, dok redukcija ima suprotan efekat. Redoks potencijal podzemnih voda zavisi od sadržaja rastvorenog kiseonika i od sadržaja organske supstance i bitan je za interakcije u kojima učestvuju jedinjenja gvožđa i mangana (*Tasić*, 2016).

Mobilnost uslijed promjene jonske jačine

Jonska jačina rastvora veoma utiče na rastvorljivost komponenata. Pepeo sadrži jako mnogo kalcijuma, pa je za očekivati i procjedne vode deponije obogaćene kalcijumom, što veoma često dovodi i do povećane mobilnosti i prisutnih mikro – elemenata (*Dalmacija i Rončević, 2013; Tasić, 2016*).

Mobilnost uslijed kompleksiranja

Prisustvo kompleksirajućih sredstava može značajno uticati na mobilnost metala. Huminske kiseline, imaju sposobnost da sa metalima grade rastvorljive i nerastvorljive komplekse. Formiranje rastvorljivog kompleksa direktno utiče na povećavanje mobilnosti metala, koji bi inače bili nerastvorljivi pod datim uslovima (*Dalmacija i Rončević, 2013*).

Mobilnost uslijed promjene temperature

Povećavanje temperature obično povećava rastvorljivost, povećava brzinu hemijskih reakcija, i samim tim utiče na povećanje izluživanja difuzijom.

1.2.1. Izluživanje u laboratorijskim uslovima

Parametri koji kontrolišu izluživanje u laboratorijskim uslovima su: heterogenost uzorka, priprema uzorka, prisustvo organskih materija, sastav rastvora za izluživanje, odnos čvrsto/tečno, vrijeme kontakta, kao i metoda po kojoj se radi izluživanje (*Akar i sar., 2012; Dalmacija i Rončević, 2013*).

Priprema uzorka za analizu, kao i njegova heterogenost je od velikog značaja za rezultat analize. Što je materijal manje homogen, to je teže pripremiti uzorak za analizu, što ima za posljedicu da se ispitivanje izvodi na česticama koje su značajno manje, ili veće od prosječne površine materijala. Sve to ukazuje na činjenicu da različite tehnike usitnjavanja materijala mogu samo pogoršati stanje, i dati daleko veće rezultate, ukoliko se analiziraju relativno veći komadi materijala, koji se kao takvi nalaze u prirodi, i ne podliježu smanjivanju pod dejstvom fizikalnih sila u prirodnim uslovima (*Department for Ecology, 2003*).

Prisustvo organskih materija u uzorku može uticati na rastvorljivost pojedinih metala zbog uticaja kompleksiranja. Kod uzorka letećeg pepela ovaj parametar je sveden na minimum, pošto je sadržaj organske frakcije neznatan.

Sastav rastvora za izluživanje

U laboratorijskim testovima izluživanja najčešće upotrebljavano sredstvo za izluživanje je dejonizovana voda. Međutim, veoma često se koriste i blagi rastvori CaCl_2 , MgCl_2 i sl., da bi se ubrzao proces izluživanja, ali i simulirali prirodni uslovi. Kao sredstvo za izluživanje koriste se i rastvori EDTA, acetatne kiseline, limunske kiseline, i oksalne kiseline, ali i rastvori jakih mineralnih kiselina (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 , HF), redukujući reagensi ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) u zavisnosti od toga koje podatke želimo dobiti primijenjenim izluživanjem.

U specifičnim uslovima mogu se koristiti i specijalni rastvori za izluživanje (npr. morska voda, riječna voda, podzemna voda ili kišnica) kako bi se što potpunije simulirali prirodni uslovi izluživanja (Tasić, 2016).

Odnos čvrsto/tečno

Odnos čvrsto/tečno (L/S) u laboratorijskim uslovima je znatno veći nego u prirodnim uslovima. Razlog za to je što je pri većem odnosu L/S lakše odvajanje faza, ali i zbog obezbjeđivanja dovoljnog uzorka za analizu (Dalmacija i Rončević, 2013). Prema Verma i Verma (2019) izluživanje As, Ca, Mg, Mn, Na, S i Zn je maksimalno pri nižem odnosu L/S, i smanjuje se sa povećavanjem odnosa L/S.

Vrijeme kontakta

Vrijeme kontakta utiče na koncentraciju izluženih metala sve dok se ne postigne ravnotežno stanje. Međutim, u realnim uslovima je skoro nemoguće postići ravnotežne uslove. Da bi se rezultati analiza mogli poređiti, u standardnim testovima vrijeme izvođenja analize, ali i ostali parametri koji utiču na izluživanje, se precizno definišu.

1.3. KLASIFIKACIJA METODA IZLUŽIVANJA

Testovi izluživanja se prema Department of Ecology (2003), i Spence i Shi (2005) mogu podjeliti u zavisnosti od toga da li je postignuto ravnotežno stanje tokom testa ili ne. Testovi izluživanja se dijele na:

- pojedinačne testove ekstrakcije (ravnotežne ili statičke testove) i
- višestruke testove ekstrakcije (dinamičke ili protočne testove).

Zajednička karakteristika svih testova izluživanja jeste dobijanje reprezentativnog ekstrakcionog sredstva nakon izluživanja koji će se koristi za analizu.

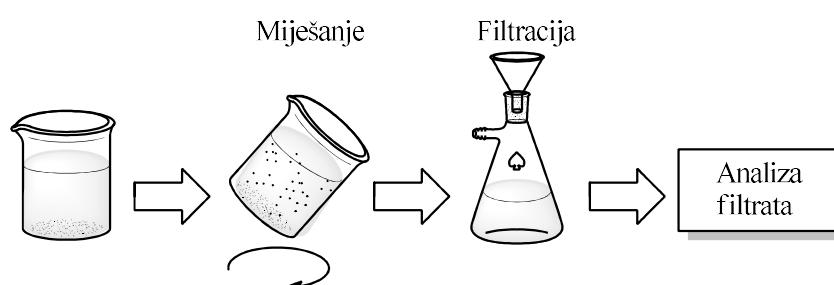
Prema Tiwari i sar. (2015) identifikovano je više od 50 različitih testova izluživanja namijenjenih za različite svrhe i razne materijale, ali samo određeni broj testova naglašava tačne uslove izluživanja. Međunarodna radna grupa za pepeo (IAWG) sa sjedištem u Evropi obavila je opsežan rad na integraciji različitih testova u sveobuhvatan sistem izluživanja.

Rezultati analize uzorka testova ispiranje koriste se ili za simulaciju ispiranja na terenu, ili za procjenu nekog posebnog svojstva materijala. Svaki od testova za izluživanje ima svoj specifični cilj, npr. klasifikacija materijala kao opasnog ili neopasnog, određivanje efikasnosti procesa obrade otpada, procjena potencijala ispuštanja zagađujućih materija pod određenim uslovima upotrebe, ili zbrinjavanja (Department of Ecology, 2003).

Svi testovi posjeduju granične vrijednosti, koji se razlikuju u zavisnosti od namjene testa, sa kojima se porede dobijene vrijednosti izluživanja ispitivanog materijala

1.3.1. Pojedinačni testovi ekstrakcije

Pojedinačni testovi ekstrakcije podrazumijevaju sve testove koji se izvode kontaktom određene količine materijala sa određenom količinom rastvora za izluživanje tokom određenog vremenskog perioda, bez dodavanja rastvora za ispiranje. Nastala procjedna tečnost se uklanja ili u različitim vremenskim intervalima, kako bi se pratila kinetika izluživanja, ili najčešće, na kraju testa, a potom analizira. Princip izvođenja pojedinačnih testova ekstrakcije prikazan je na slici 1.1.

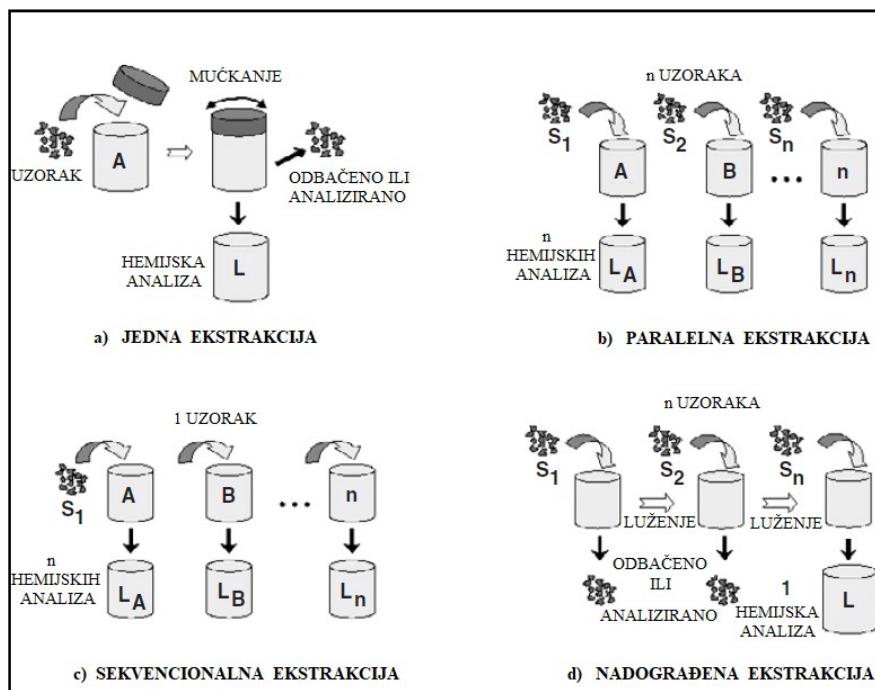


*Slika 1.1. Šematski prikaz izvođenja pojedinačnih (ravnotežnih) testova izluživanja
(Department of Ecology, 2003)*

Pojedinačni testovi ekstrakcije mogu se podijeliti na:

- jednostepenu ekstrakciju (jedan uzorak, jedno sredstvo za izluživanje),
- paralelenu ekstrakciju (n uzoraka, n sredstava za izluživanje),
- sekvencialnu ekstrakciju (jedan uzorak, n rastvora za izluživanje) i
- nadograđenu ekstrakciju (n uzoraka, jedan rastvor za izluživanje).

Na slici 1.2. grafički je predstavljena šema izvođenja pojedinačnih testova ekstrakcije.



Slika 1.2. Šematski prikaz pojedinačnih testova ekstrakcije (Spence i Shi, 2005)

Jednostepena ekstrakcija

Cilj ovakvih vrsta ekstrakcija je karakterizacija rastvorljivosti odnosno otpuštanja zagađujućih materija pri tačno poznatim uslovima sredine (Dalmacija i Rončević, 2013). Postoji više vrsta ovakvih testova, a zajednička osobina im je ta, da je vrijeme izvođenja ekstrakcije relativno kratko (obično nekoliko sati ili dana), pa se zbog toga često nazivaju kratkoročni testovi. Glavne razlike između ovih testova su u odnosu tečne i čvrste faze (L/S), sastavu rastvora za izluživanje, i dužini trajanja ekstrakcija.

ASTM D3987 je prvi standardni test izluživanja koji je izdat 1981. godine, sa posljednjim revidiranjem 1985. god. Namjera testa je bila da se obezbijedi brza ekstrakciona procedura koja će se koristiti u industriji, a da se pri tom ne simuliraju uslovi specifični za bilo kakvu lokaciju. Za test se koristila destilovana/dejonizovana voda, odnos L:S =20:1, tokom 18 h ekstrakcije. Procjedna vode nakon izluživanja koristila se za dobijanje podataka o pH vrijednosti materijala koji se ispituje (Spence i Shi, 2005).

Standardni njemački test izluživanja (DIN 38414-4) se široko koristi u Njemačkoj i Austriji, ali i šire. Kao ekstrakciono sredstvo koristi se dejonizovana voda, omjer L:S=10:1, tokom 24 h ekstrakcije. Ovaj test izluživanja odgovara EN 1257-4 testu propisanom Direktivom 2003/03/EC kao standardni test izluživanja pri utvrđivanju opštih karakteristika granularnih otpadnih materijala i muljeva.

TCLP test (Toxicity Characteristic Leaching Procedere, USEPA metod 1311) je jedan od najčešće primjenjivanih pojedinačnih testova ekstrakcije, a razvijen je sa ciljem da simulira uslove koji se javljaju na deponiji u kojoj je prisutan ispitivani materijal. Jedino kod ovog testa izbor ekstrakcionog sredstva zavisi od alkaliteta ispitivanog materijala. Kao ekstrakciono sredstvo koristi se rastvor glacijalne acetatne kiseline pri pH =2,88 za jako alkalne materijale, i pH=4,93 za sve ostale materijale, omjer L:S=20:1, i vrijeme miješanja 18 h.

Iako je u najširoj upotrebi, TCLP test je kritikovan već duže vrijeme. *Spence i Shi (2005)* ističu da se može dogoditi da neki otpadni materijal bude okarakterisan kao prihvativljiv primjenom ovog testa, a da u prirodnim uslovima otpusti kontaminante u mnogo većim koncentracijama od predviđenih.

Prema *Intrakamhaeng i sar. (2019)* TCLP test ima niži pH i veći sadržaj organske kiseline u odnosu na tipično ispiranje na deponiji. U radu su vršena ispitivanja na otpadnim tokovima sa deponija pepela TE, potom ispitivanja pepela, mješovitih pepela, letećeg pepela, i frakcija pepela sa dna kotla. Autori smatraju da TCLP test nije dosljedno davao procjene izluživanja, i stoga podupiru potrebu za razmatranjem alternativnih metodologija u budućem razvoju Propisa.

SPLP test (Synthetic Precipitation Leaching Procedure, USEPA Method 1312, 2003) je standardni test razvijen kao dopuna TCLP testa za situacije kada se odlaganje otpada vrši van komunalnih deponija. Kao ekstrakciono sredstvo koristi se smjesa mineralnih kiselina (H_2SO_4 i HNO_3) pH vrijednosti 4,2, L:S=20:1, uz vrijeme ekstrakcije od 18 h. Ovim testom nastoji se simulirati dejstvo kiselih kiša, nastalih od prisutnih azotnih i sumpornih oksida u vazduhu, na deponovani materijal.

WET test (Waste Extraction Test, Townsend, 2003) usvojen od Države Kalifornija 1984. god. kao standardni test korišten za kategorizaciju otpada kao opasnog ili neopasnog, vjerujući da puferovani rastvor limunska kiselina bolje oslikava uslove na deponiji nego acetatni pufer koji se koristi u TCLP testu. Međutim pokazalo se da je WET test agresivniji od TCLP testa, i trenutno saznanje o sastavu procjednih voda ne podupire pretpostavku da citratni pufer najbolje oslikava uslove na deponiji (*Department of Ecology, 2003*). WET test koristi puferovani rastvor organske kiseline (limunsku kiselinu) kao ekstrakciono sredstvo, pri pH=5, L:S=10:1, uz vrijeme miješanja 48h.

MWLP test (Mine Water Leaching Procedure, 2006) je sintetički test za izluživanje za procjenu integracije specifičnih (kiselih) podzemnih voda sa deponovanim alkalnim nusproizvodima sagorijevanja uglja. Kao ekstrakciono sredstvo koristi se rastvor sulfatne kiseline, pri omjeru L/S=20 i trajanju ekstrakcije od 18 h.

Paralelna ekstrakcija

Paralelna ekstrakcija uključuje jednu ekstrakciju u različitim uslovima sredine. Cilj ovakvog testiranja je da se predstavi rastvorljivost zagađujućih materija, i njegovo otpuštanje u životnu sredinu, mijenjajući po jedan parametar (odnos L/S, vrijeme kontakta). Najčešće upotrebljavani testovi ove vrste su BS EN 12457 (British Standards Institution, 2002) test, i ANC (Acid Neutralization Capacity) test (*Dalmacija i Rončević, 2003*).

Sekvencialna ekstrakcija

Sekvencialna ekstrakcija (SE) predstavlja postupak u kome se prilikom izluživanja uzorak prenosi u niz ekstrakcionih sredstava, rastuće ekstrakcione moći, uz različite uslove izluživanja, prilikom čega dolazi do selektivnog rastvaranja određene frakcije teškog metala. Na kraju svakog ekstrakcionog koraka tečna faza se odvaja filtracijom, a čvrsta faza se ponovo vraća u ekstrakcionu proceduru.

Postoje različite varijante ovih testova, a kao ekstrakciono sredstvo može se koristiti ili samo jedan fluid, ili se prilikom izvođenja ekstrakcija koriste različita ekstrakciona sredstva, koja će mijenjati uslove izluživanja (pH vrijednost, redoks potencijal i sl.) (*Dalmacija i Rončević, 2003; Krgović, 2015*).

Najreprezentativnija i najviše korištena je Tessier-ova sekvencialna ekstrakcija, koja je prвobitno korištena za analizu sedimenta sljedećih karakteristika: neutralna pH vrednost, visok sadržaj hlorida, mali sadržaj karbonata, srednji sadržaj organskih materija i Fe-oksida, a kasnije je korištena i za analizu zemljišta (*Tessier i sar., 1979*). Frakcije Tessier-ove sekvacionalne ekstrakcije su: izmjenljiva, vezana za karbonate, vezana za okside gvožđa i mangana, vezana za organsku materiju i sulfide i rezidualna frakcija.

Nedostaci ove metode su prije svega promjenljiva efikasnost ekstrakcije, nedovoljno razdvajanje pa čak i preklapanje pojedinih frakcija. Izvornoj Tessier-ovoj metodi uslijedila su mnogobrojna poboljšanja, koja se ogledaju prvenstveno u vremenu i načinu miješanja, korišćenju različitih ekstrakcionih fluida, kako bi se omogućila potpunija reakcija, temperaturi reakcije, ali i poboljšanja vezana za razdvajanja čvrste i tečne faze. Različite modifikacije Tessier-ove sekvencialne ekstrakcije koriste mnogi istraživači širom svijeta, što je vidljivo i u mnogobrojnim radovima (*Akinyemi i sar., 2012; Lokeshappa i sar., 2012; Akinyemi i sar., 2013; Nyale i sar., 2014; Xiong i sar., 2014; Krgović, 2015; Tasić, 2016*).

Međutim, ono što je zajedničko svim modifikovanim ekstrakcijama i originalnoj Tessier-ovoj ekstrakciji su nazivi frakcija.

Izmjenljiva frakcija je prva frakcija u određivanju i najpokretljivija je. Samim tim što je to najpokretljivija faza sekvencialne ekstrakcije, od izuzetnog je značaja, jer daje uvid u najslabije vezane mikroelemente, a time i najpokretljivije. Da bi se što približnije simulirali uslovi koji vladaju na deponiji, koriste se neutralni rastvori soli kao što su: NH₄OAc, MgCl₂, CaCl₂, BaCl₂, KNO₃, dovoljno visokih koncentracija (obično 1mol/dm³) da bi se izazvala što potpunija jonska izmjena i desorpcija sa svih supstrata (*Tasić, 2015*).

Modifikacije prve faze sekvencialne ekstrakcije ogledaju se u uvođenju dejonizovane vode, kao prvog ekstrakcionog koraka, što se uočava u radovima *Akinyemi i sar. (2012); Nyale i sar. (2014); Krgović (2015)*. Razlog za to je, što je ekstrakcija sa vodom najmobilnija faza, i što daje važne informacije neophodne za procjenu rizika po životnu sredinu iz pepela, prilikom njegovog odlaganja (*Tasić, 2015*).

Karbonatna frakcija predstavlja frakciju sekvencialne ekstrakcije pomoću koje se određuju teški metali vezani za karbonate. Pošto se iz ove frakcije veoma lako mogu rastvarati metali, često se naziva i lako pokretna frakcija. Na karbonatnu frakciju najveći uticaj ima promjena pH vrijednosti sredine, jer snižavanjem pH vrijednosti dolazi do rastvaranja karbonata, a time i do izluživanja teških metala koji su vezani za njih. U prirodnim uslovima do promjene pH vrijednosti u deponovanom otpadnom materijalu može doći uslijed dejstva kiselih kiša.

Da bi se simulirali prirodni uslovi rastvaranja karbonata, u ovoj fazi kao ekstrakciono sredstvo najčešće se koriste rastvori natrijum-acetata i acetatne kiseline (*Akinyemi i sar., 2013; Xiong i sar., 2014*), amonijum-acetat i acetatna kiselina (*Rodgers i sar., 2015*), kao i natrijum-oksalat i oksalna kiselina (*Krgović, 2015*). Veoma često, kiseli rastvori koji se koriste u ovoj frakciji, mogu da dovedu i do djelimičnog rastvaranja hidratisanih oksida gvožđa i mangana (*Krgović, 2015*).

Frakcija vezana za okside Fe i Mn kao ekstrakciono sredstvo koristi redukciono sredstvo hidroksilamin-hidrohlorid u kombinaciji sa acetatnom ili nitratnom kiselinom. Hidratisani oksidi mangana se lakše redukuju od oksida gvožđa. Efikasnije rastvaranje oksida gvožđa postiže se ili povećavanjem koncentracije redukcionog sredstva (najčešće oko 1 mol/dm³), ili snižavanjem pH vrijednosti ekstrakcionog sredstva, sa čime treba biti oprezan jer može doći i do rastvaranja silicijuma i aluminijuma (*Tasić, 2016*).

Rastvaranje metala vezanih za ovu frakciju, bilo da su vezani za Fe – okside, ili Mn – okside zavisi od efikasnosti odabranih reagenasa korištenih u prethodnim fazama. Moguće je da se

dogodi da karbonati u prethodnoj fazi nisu u potpunosti rastvoreni, pa će onda do njihovog rastvaranja doći u ovoj fazi. Takođe, moguće je da je sadržaj Fe i Mn oksida vrlo malo, tako da se izluživanje metala ne može detektovati (*Rodgers i sar., 2015*).

Generalno, metali vezani za ovu fazu smatraju se relativno stabilnim, njihovo otpuštanje u okruženje je veoma lagano tokom dužeg vremenskog perioda, ili se može desiti naglo uslijed promjene redukciono – oksidacionih uslova (*Rodgers i sar., 2015*).

Frakcija vezana za organsku materiju sastoji se od metala vezanih na ogransku materiju i sulfide. Organske materije uglavnom posjeduju karboksilne, fenolne, alkoholne, karbonilne i metoksilne funkcionalne grupe. Za metale ove faze pretpostavlja se da zaostaju u silikatnoj matrici (zbog činjenice da su povezani stabilnim humusnim materijama velike molekulske mase), i da mogu postati mobilni nakon dužeg vremenskog perioda, koje se dešava obično raspadom organske materije (*Rodgers i sar., 2015*).

Rastvaranje ove frakcije može biti uslovljeno povećanjem koncentracije kiseonika. Ekstrakciono sredstvo za razaranje organske supstance je nitratna kiselina. Međutim, prilikom korišćenja nitratne kiseline mora se voditi računa o njenoj koncentraciji, zbog mogućeg razaranja silikatnog materijala, što bi dovelo do obogaćivanja ove frakcije metalima. Istovremeno sa razaranjem organske materije dolazi i do rastvaranja eventualno prisutnih sulfidnih minerala.

Zbog toga je većina istraživača prihvatile upotrebu vodonik-peroksida na povišenoj temperaturi, i pri niskoj pH vrijednosti. Međutim, i vodonik-peroksid ima svojih mana, jer se prilikom oksidacije organske materije oslobađa oksalna kiselina, koja može da reaguje sa hidratisanim oksidima, ili da izazove taloženje teško rastvorljivih oksalata (*Krgović, 2015*).

Rezidualna frakcija je potpuno beznačajna sa aspekta mobilnosti metala, jer obuhvata silikatne i oksidne minerale i u njih inkorporirane metalne jone povezane u jaku kristalnu strukturu. Smatra se da ovi metali ne mogu biti izluženi pod normalnim uslovima životne sredine u dužem vremenskom periodu (*Tasić, 2016*).

Zbog svega toga selektivnost ekstrakcionog sredstva je nepotrebna, pa se mogu koristiti sva sredstva za razaranje mineralne materije. Najčešće su u upotrebi koncentrovane mineralne kiseline kao što su: HCl, HNO₃; HClO₄; HF, kao i njihove smese: HCl/HNO₃; HNO₃/HF; HCl/HClO₄; HF/HClO₄/HNO₃ i sl.

Povezanost sadržaja metala sa ovom frakcijom neki autori definišu kao razliku između pseudo –ukupnog sadržaja metala i zbira prethodnih frakcija, jer je pseudo – ukupni sadržaj metala zaista maksimum za mnoge svrhe procjene, a postizanje tako ekstremnih hemijskih uslova u okolini je malo vjerovatno (*Rodgers i sar., 2015*).

S obzirom na mnogobrojne uslove izvođenja, teško je porebiti pojedine faze različitih sekvencionalnih ekstrakcija po pitanju izluživanja metala, ukoliko proceduralni koraci izvođenja faza nisu precizno naznačeni. Mnogobrojne studije su pokazale da frakcije sekvencionalne ekstrakcije sa istim nazivom mogu biti izvedene pri različitim uslovima (vrijeme ekstrakcije, temperatura i sl.), a koje mogu dati vrlo različite rezultate. Zbog toga, radi poređenja rezultata i dobijanja što preciznijih podataka, potebno je pružiti detaljne podatke o načinu izvođenja svih definisanih koraka sekvencionalne ekstrakcije (*Rodgers i sar., 2015*).

Prema međunarodnoj radnoj grupi za pepeo (IAWG, 1997) rezultati analize sekvencionalne ekstrakcije ne moraju nužno odražavati tačne koncentracije metala na tražene faze, već je njen značaj u tome što omogućava uvid u različite uslove ispiranja pri deponovanju pepela. Izmjenljiva faza je dostupna trenutno za izluživanje, karbonatna faza je potencijalno dostupna u neutralnim uslovima, faze vezane za Fe i Mn i organsku materiju su potencijalno dostupne u uslovima smanjenja pH vrijednosti, dok rezidualna faza ne podliježe izluživanju (*Lubna, 2005*).

Na osnovu predočenih saznanja o sekvencionalnoj ekstrakciji može se reći da je prednost primjene sekvencionalne ekstrakcije u tome što omogućava predviđanje mobilnosti metala u kraćem i dužem vremenskom periodu, i što pruža podatke o načinu vezivanja metala u ispitivanom materijalu.

Naravno, da sekvencionalna ekstrakcija ima i nedostataka koji se ogledaju u tome što je relativno komplikovana i dugotrajna, nedovoljno je selektivna, ne pruža mogućnost razdvajanja organske od sulfidne faze, i što postoji mogućnost readsorpcije metala, koja zavisi od dužine trajanja ekstrakcije, temperature i faktora razblaženja (*Tasić, 2016*).

U tabeli 1.9. predstavljen je literaturni pregled uslova izvođenja sekvencionalne ekstrakcije na uzorcima letećih pepela, s obzirom da su mogućnosti njene izvedbe dosta široke. Razlike u izvođenju faza koje se javljaju između istraživača ogledaju se u korištenju vodene faze, kao prvog ekstrakcionog koraka, zatim u vremenu trajanja ekstrakcija, ali i u načinu filtracije, koje u tabeli nije naglašeno. Posljednjih godina uvodi se obavezno centrifugiranje uzorka prije filtracije na membranskom filter papiru, zbog smanjenja gubitka uzorka prilikom filtracije, uz ispiranje taloga (*Nyale i sar., 2014*).

Tabela 1.9. Literaturni pregled uslova izvođenja SE po fazama iz uzorka elektrofilterskog pepela

<i>Frakcije SE</i>	<i>Uslovi izvođenja</i>	<i>Literaturni navod</i>
Vodena	—	Tessier i sar. 1979.
	Dejonizovana voda	Akinyemi i sar. 2012.
	Dejonizovana voda, 1 h, sobna tem.	Nyale i sar. 2014.
	—	Xiong i sar. 2014.
Izmjenljiva	Bidestilovana voda, 6 h	Krgović, 2015.
	1M MgCl ₂ , pH=7, 1 h na 20 °C	Tessier i sar. 1979.
	1M NaOAc, pH=7	Akinyemi i sar. 2012.
	1M NaOAc, pH=7	Nyale i sar. 2014.
	1M MgCl ₂ , pH=7, 2 h na 25 °C	Xiong i sar. 2014.
Karbonatna	1M NaOAc, 6 h, sobna tem.	Krgović, 2015.
	1M NaOAc, pH=5, 5 h na 20 °C	Tessier i sar. 1979.
	1M NaOAc, pH=5	Akinyemi i sar. 2012.
	1M NaOAc, pH=5	Nyale i sar. 2014.
	1 M NaOAc, pH=5, 5 h na 25 °C	Xiong i sar. 2014.
Frakcija vezana za okside Fe i Mn	0,2M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ +0,2M H ₂ C ₂ O ₄ , pH=3, 10 h	Krgović, 2015.
	0,04M NH ₂ OH·HCl u 25 % HOAc, 6 h na 96 °C	Tessier i sar. 1979.
	1M NH ₂ OH·HCl	Akinyemi i sar. 2012.
	1M NH ₂ OH·HCl u 0,025M HNO ₃	Nyale i sar. 2014.
	—	Krgović, 2015.
Organska	0,04M NH ₂ OH·HCl u 25 % HOAc, 6 h na 96 °C	Xiong i sar. 2014.
	0,02M HNO ₃ +30 % H ₂ O ₂ , pH=2, 2 h na 85 °C+30 % H ₂ O ₂ , pH=2, 3 h na 85 °C+3,2M NH ₄ OAc u 20 % HNO ₃ , 30 min na 20 °C	Tessier i sar. 1979.
	—	Akinyemi i sar. 2012.
	—	Nyale i sar. 2014.
	0,02M HNO ₃ +30 % H ₂ O ₂ , pH=2, 5 h na 85 °C + 3,2M NH ₄ OAc u 20 % HNO ₃ , 1 h na 25 °C	Xiong i sar. 2014.
Rezidualna	30% H ₂ O ₂ , + HNO ₃ , pH=2	Krgović, 2015.
	HF:HClO ₄	Tessier i sar. 1979.
	HF:HClO ₄ :HNO ₃ =3:3:1	Akinyemi i sar. 2012.
	HF:HClO ₄ :HNO ₃ =3:3:1	Nyale i sar. 2014.
	HNO ₃ :HCl=1:3, 4 h, 150 °C	Xiong i sar. 2014.
	6M HCl,	Krgović, 2015.

Nadograđena ekstrakcija

Ovi testovi uključuju više uzoraka u istom rastvoru za izluživanje, čija je zapremina rastvora obično mala u poređenju sa drugim testovima (*Dalmacija i Rončević, 2003*).

1.3.2. Višestruke ekstrakcije

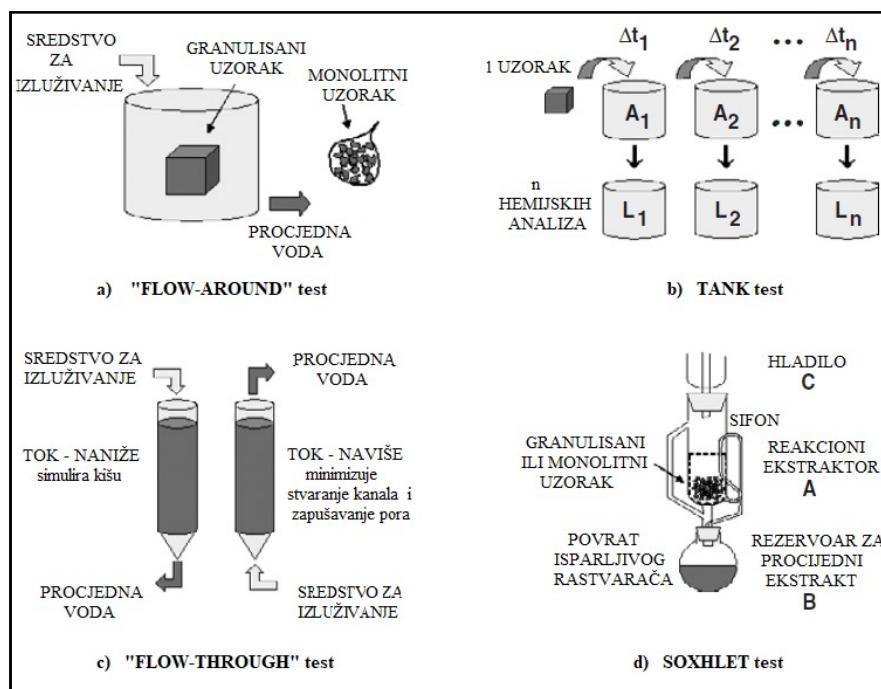
Višestruke ekstrakcije (dinamički testovi) podrazumijevaju kontinuiran protok ili povremenu zamjenu rastvora za izluživanje. Ovi testovi su kompleksniji, skuplji i zahtijevaju više vremena od pojedinačnih testova ekstrakcije (traju od nekoliko dana do nekoliko mjeseci). Dobijeni rezultati izluživanja daju podatke o kinetici mobilizacije metala, ali i o

kompleksnim mehanizmima njihovog vezivanja. Odnos rastvora za izluživanje i čvrstog materijala je daleko veći nego kod pojedinačnih testova ekstrakcije, a učestalost zamjene rastvora za izluživanje može biti kontinuirano ili po unaprijed ustanovljenom rasporedu. Za izluživanja višestrukim ekstrakcijama mogu se koristiti kako monolitni, tako i granulisani materijali, u zavisnosti od procedure izvođenja testa (Dalmacija i Rončević, 2003).

Višestruki testovi ekstrakcije mogu se podijeliti prema Spence i Shi (2005) na:

- protočne testove okolo materijala („flow-around“ testove),
- tank testove,
- kolonske testove („flow-trough“ testove) i
- soxlet testove.

Na slici 1.3. predstavljen je grafički prikaz višestrukih testova ekstrakcije.



Slika 1.3. Šematski prikaz višestrukih testova ekstrakcije (Spence i Shi, 2005)

Protočni testovi okolo materijala

To su dinamički testovi u kojima se rastvor za izluživanje pumpa preko, ili propušta pored površine materijala, a eluat se sakuplja u cjelokupnoj količini. Zbog male brzine difuzije, i velike zapremine, ispitivani metali u eluatu su prisutni ispod praktičnog nivoa određivanja (Dalmacija i Rončević, 2003).

Tank test

Za ovu vrstu testova koriste se monolitni uzorci, a test se sastoji u potpunom potapanju materijala u rastvor za izluživanje u zatvorenoj posudi. Kao rastvor za izluživanje obično se koristi destilovana ili dejonizovana voda, koja se ne mijenja tokom izvođenja testa (statički testovi), ili se periodično zamjenjuje svježom dejonizovanom vodom (semidinamički testovi).

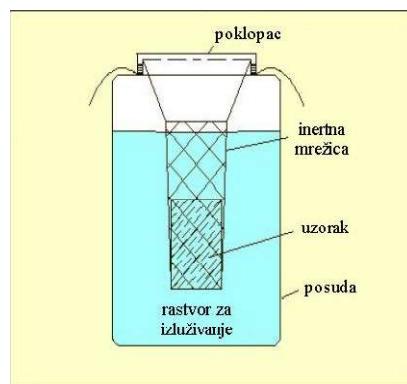
Prednost ovih testova u odnosu na „flow-around“ testove je što je izvođenje ovih testova znatno pojednostavljeni, ne koriste se pumpe za prenos tečnosti, a izlužene koncentracije metala su dovoljno visoke da budu mjerljive analitičkim metodama (*Spence i Shi, 2005*).

Obično se ovi testovi izluživanja sastoje od niza n perioda izluživanja tokom kojih se sastojci oslobađaju iz monolita. Na kraju svakog vremena kontakta, uzorak se uklanja, i postavlja u svježe sredstvo za izluživanje za naredni interval izluživanja. Koncentracije izluženih metala određuju se nakon svakog vremena kontakta, i izražavaju se za svaki vremenski interval (mg/dm^3), ili se izražavaju kumulativno za sve vremenske intervale ($\text{mg}/\text{jedinici površine monolita}$).

Tehnika izluživanja u tanku je posebno povoljna za procjenu trajnosti materijala na bazi cementa, jer su cementni materijali podložni degradacionim mehanizmima povezanim sa postupkom sušenja (skupljanje, ojačavanje i korozija). Standardizovani primjeri tank testova su regulisani Zakonskom regulativom NEN 7375:2004 samo u pojedinim zemljama (Holandija) kao i američki test ANSI/ANS – 16.1:2003.

Ovi testovi su u osnovi slični a razlikuju se po tome što se kod testa NEN 7375:2004 dejonizovana voda dopunjava nakon 8 h, a kod testa ANSI/ANS – 16.1:2004 nakon svakog vremenskog intervala izvodi se potpuna zamjena svježom dejonizovanom vodom, što ima za posljedicu maksimalnu pokretačku silu za izluživanje, i maksimalnu količinu izluženih metala za monolit u stanju mirovanja (*Spence i Shi, 2005*).

Svrha ovog difuzionog testa je da simulira ispiranje neorganskih sastojaka iz monolitnog materijala, različitog geometrijskog oblika (cilindričnog, sfernog, paralelopipednog) koji se u inertnoj mrežici (slika 1.4.) kao nosaču monolita, potpuno potapa u dejonizovanu vodu u omjeru L:S=10:1 (10 zapreminskega procenata (cm^3) dejonizovane vode prema površini monolita (cm^2)). Kod testa NEN 7375:2004 izluživanje se prati nakon 1 dana; 2,25 dana; 4 dana; 9 dana; 16 dana; 32 dana i 64 dana, dok se kod ANSI/ANS – 16.1:2004 izluživanje prati nakon 2 h, 7 h, 1 dan, 2 dana, 3 dana, 4 dana, 5 dana i opcionalno 19 dana, 47 dana, čak i 90 dana.



Slika 1.4. Semi dinamički test izluživanja (Dalmacija, 2010)

Kolonski test

Ovaj test podrazumijeva prolazak rastvora za izluživanje kroz čvrsti materijal koji se nalazi u koloni. Koristi se za analizu kako organskih tako i neorganskih zagađujućih materija prisutnih u čvrstom uzorku. Problemi koji se mogu javiti kod ove vrste testa su kanalisanje prolaska sredstva za izluživanje i začepljavanje pora. Ovi problemi se rješavaju promjenom smjera protoka (slika 1.3). Jedino ograničenje je korištenje materijala izrazito male permeabilnosti (glinovito zemljište i sediment).

Prema *Department of Ecology*, (2003) kolonski testovi izluživanja pokazali su se veoma uspješnim za analizu uzorka letećeg pepela. U *Department of Ecology*, (2003) istaknuti su radovi Hjelmar (1990) i Hansena (2000) koji su se bavili opsežnom i dugotrajnom analizom izluživanja kolonskim testom tokom 7 godina kako deponovanog pepela, tako i analizom svježih uzorka letećeg pepela. Dobijena su dosta dobra slaganja u testovima izluživanja svježeg i deponovanog letećeg pepela i ustanovaljeno je da su kolonski testovi izluživanja korisni alati za predviđanje sastava izluživanja, kao i njegove varijacije uslovljene vremenom, na planiranoj ili postojećoj deponiji letećeg pepela.

Neupane i sar. (2013) ispitivali su tri kisela i jedan alkalni elektrofilterski pepeo, koji su bili podvrgnuti serijskom testu izluživanja tokom 35 dana i kolonskom testu tokom 70 sedmica, dejonizovanom vodom i rastvorom sintetske kiše, kako bi se procijenilo dugoročno izluživanje. Porast koncentracija elemenata As, Cr, Mo, Sb i Se sa vremenom izluživanja ukazuje na dugoročno oslobođanje ovih elemenata, što potencijalno ukazuje na povezanost ovih elemenata sa različitim frakcijama elektrofilterskog pepela, smatraju autori. Izlužene male koncentracije elemenata Cr, Co, Ba, Mn, Ni i Zn, koje se vremenom smanjuju, ukazuju na njihovu adsorptivnu moć na površini elektrofilterskog pepela.

Soxhlet test

U ovom testu je čvrsti uzorak u stalnom kontaktu sa svježim rastvorom za izluživanje, pri čemu dolazi do kontinuiranog uklanjanja zagađujućih materija.

Sumirajući rezultate testova izluživanja u radu *Becker i sar. (2013)* istakli su da pojedinačni testovi imaju važnu ulogu u kategorizaciji materijala prema izluživanju, ali da ne predočavaju prave uslove izluživanja na terenu. Smatraju da bi parametre ispitivanja, prilikom izvođenja analiza, trebalo što više prilagoditi specifičnim uslovima vezanim za lokaciju poput povećanja omjera L:S (da bi se simulirala veća prosječna poroznost), ili smanjenje pH vrijednosti (da bi se simulirao pH blago kiselih zemljišta). Takođe smatraju da je hemijski sastav zemljišta i pepela ključni faktor u određivanju izluživanja metala. Analizirajući rezultate koje su dobili primjenom kolonskih testova istakli su, da u početnoj fazi izluživanja dobijeni rezultati nisu reprezentativni za procjenu dugoročnog rizika od izluživanja.

Do sličnih razmatranja došli su i *Schwartz i sar. (2018)* koji su eksperimentom nastojali da ustanove da li bi jedan test izluživanja (TCLP test) mogao predstaviti izluživanje As i Se u realnim uslovima. Pored TCLP testa, koristili su i test koji simulira prirodni pH zemljišta, test sa aerobnim uslovima izluživanja, i test sa anaerobnim uslovima izluživanja, na različitim uzorcima elektrofilterskog pepela (svježi uzorak, uzorak obrađen krečom i uzorak nakon odsumporavanja dimnih gasova). Testovi izluživanja su pokazali da je količina izluženih metala bila dosta različita između primijenjenih testova, i da bi TCLP test mogao biti koristan u smislu identifikacije materijala visokog rizika. Takođe smatraju, da su geohemijski uslovi sredine odgovorni za mobilizaciju As i Se, ističući da je neophodno razviti „situacioni“ okvir za procjenu rizika izluživanjem u realnim uslovima.

Prema *Neupane i sar. (2013)* veliku pažnju treba posvetiti starijim odlagalištima elektrofilterskih pepela, koja vjerovatno nisu adekvatno pripremljena za odlaganje, te stoga predstavljaju potencijalni izvor opasnosti za izluživanje elemenata u okolinu. Prema autorima, neophodno je razviti efikasne metode unutar lokacija deponovanja kako bi se spriječilo zagađenje podzemnih i površinskih voda mikroelementima.

Lokeshappa i sar. (2011) smatraju da mokro odlaganje elektrofilterskog pepela stvara ozbiljne probleme u životnoj sredini, povećavajući na taj način potencijal za izluživanjem teških metala.

Elektrofilterski pepeo, pored toga što ima veliki uticaj na zemljište na kome se deponuje, na podzemne i riječne tokove putem procjednih voda sa deponije, ustanovljeno je da ima veliki

uticaj i na vazduh. U radu, *Borgata i sar.* (2016) ustanovili su kako se čestice elektrofilterskog pepela mogu smatrati izvorom gvožđa u atmosferi. Uporedna studija analize tri uzorka elektrofilterskih pepela sa tri kontinenta (Amerika, Indija, Evropa) uzorkovanih na dimnjacima TE prije atmosferskih padavina, pokazala je značajne razlike u mobilizaciji gvožđa. Ustanovili su da je razlika u sadržaju Fe^{2+} i Fe^{3+} velika, da je Fe^{2+} jon zaslužan za zagadenje, bioraspoloživ, i da utiče na povećanje kiselih atmosferskih gasova, dok je Fe^{3+} jon stabilniji, i da je za njegovo izluživanje potrebna niska pH vrijednost. Autori smatraju da su uslovi procesa sagorijevanja uglja (vrsta kotla, temperatura sagorijevanja) osnovni uzrok za povećan sadržaj Fe^{2+} jona u elektrofilterskom pepelu, i da je sadržaj površinskog i slabo vezanog Fe^{2+} jona više izraženo u uzorcima elektrofilterskog pepela iz Amerike nego u elektrofilterskim pepelima iz Evrope i Indije.

Na osnovu svega izloženog, može se reći da je problematika izluživanja, kao i stvarna količina izluženih metala na deponiji elektrofilterskog pepela izuzetno složena i kompleksna. Istraživanja koja se izvode širom svijeta imaju samo jedan cilj, a to je da se dobiju rezultati koji će što približnije oslikavati realne uslove na deponiji, te na taj način ustanoviti koji elementi i pod kakvim uslovima postaju mobilni. Zbog toga se u literaturi pronalaze brojne metode i testovi izluživanja, sa naglašenim uslovima izluživanja, kako bi rezultati bili uporedivi. Međutim, očigledno je da se mora voditi računa i o mnogim drugim faktorima, kao što su vrsta peći i temperatura na kojoj se izvodi spaljivanje uglja, adekvatan izbor deponije, posmatrano sa geohemijskog stanovišta, te po mogućnosti ustanoviti međusobnu interakciju pepela i zemljišta, izvoditi prečišćavanje otpadnih tokova sa deponije, kako bi se spriječilo dospijevanje mikroelemenata u životnu sredinu.

1.4. MOGUĆNOST PRIMJENE ELEKTROFILTERSKOG PEPELA

Gledano iz perspektive proizvodnje energije, elektrofilterski pepeo je otpadni materijal, dok je iz perspektive korišćenja uglja elektrofilterski pepeo resurs koji tek treba u potpunosti iskoristiti. Iz tog razloga proizvođači toplotne energije traže načine kako da što bolje iskoriste ovu vrijednu sekundarnu sirovinu (*Ahmaruzzaman, 2010*).

Postoji mnogo razloga za iznalaženje mogućnosti za primjenu elektrofilterskog pepela, a to su: minimizacija troškova zbrinjavanja, smanjivanje područja rezervisanih za odlaganje, ali isto tako i djelimična zamjena oskudnih ili skupih prirodnih resursa.

S obzirom da je elektrofilterski pepeo, generalno posmatrano, suvi, praškasti materijal, sive do crne boje, lagan, velike specifične površine, sastavljen uglavnom od SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 uz promjenljivi sastav kalcijuma, ugljenika, magnezijuma i sumpora, sa malom vrijednošću procenata gubitka žarenjem, traženje mogućnosti njegove primjene je u potpunosti opravdano.

Elektrofilterski pepeli imaju različita fizička i hemijska svojstva, i nemoguće je očekivati da će se sve vrste pepela koristiti samo za jednu namjenu. U cilju uspješne primjene elektrofilterskog pepela mora se voditi računa o strogim uslovima, koji se traže od ispitivanih materijala, da bi oni postali sirovina za tačno određenu namjenu.

Sve je veći broj radova koji pronalaze različite mogućnosti upotrebe elektrofilterskog pepela, za različite namjene (*Wang i sar., 2006; Ahmaruzzaman, 2010; Blissett i sar., 2012*). U radovima se elektrofilterski pepeo koristi za: proizvodnju cementa (*Kostović, 2013; Sobiecka, 2013; Menéndez i sar., 2014; Glinicki i sar., 2016*), proizvodnju stakla i keramike (*Vu i sar., 2012; Mi i sar., 2017*), obradu otpadnih voda za uklanjanje teških metala (*Wang i sar., 2006; Mohan i sar., 2009; Salam i sar., 2011*), kao adsorbenti za čišćenje dimnih gasova (*Ahmaruzzaman, 2010*), za adsorpciju boje (*Sayal i sar., 2012; Das i sar., 2013*), dobijanje metala (*Sohoo i sar., 2016*), izradu geopolimera (*Nikolić i sar., 2012; Dragaš i sar., 2013; Kosor, 2017; Sitar-Palczak i sar., 2019*). U svim predstavljenim radovima vidljivo je da se elektrofilterski pepeo može primjenjivati direktno, ili nakon određenog tretmana.

Sve navedene mogućnosti primjene elektrofilterskog pepela mogu se svrstati u velike grupe:

- mogućnost primjene u poljoprivredi,
- mogućnost primjene u proizvodnji keramike, staklo–keramike i stakla,
- mogućnost primjene za uklanjanje kiselih gasova,
- mogućnost primjene u cementnoj industriji i građevinarstvu,
- mogućnost primjene za sintezu zeolita, koji mogu imati različite namjene

- mogućnost primjene u proizvodnji geopolimera i
- mogućnost primjene za dobijanje metala.

Mogućnost primjene u poljoprivredi

Direktna primjena u poljoprivredi zasniva se na uticaju elektrofilterskog pepela na fizičke osobine zemljišta kao što su tekstura zemljišta i sposobnost zadržavanja, ali i na hemijske osobine, pH vrijednost, rastresitost, dostupnost hranljivih sastojaka. Međutim, ograničavajući faktor upotrebe je pH vrijednost. Za većinu usjeva neophodan je pH između 6 i 7, dok elektrofilterski pepeo može biti i bazan i kiseo.

U literaturi se mogu pronaći radovi koji govore o primjeni letećeg pepela u poljoprivredi kao sredstvu za poboljšavanje tla (*Blissett i sar., 2012; Ram i sar., 2014*).

Ram i sar. (2014) u preglednom radu izvještavaju da mnogobrojne studije govore o ogromnom potencijalu upotrebe elektrofilterskog pepela za poboljšanje obradivog zemljišta, otpadnog zemljišta, a takođe i za ispunjavanje napuštenih rudnika, jer poboljšava fizičke, hemijske i biološke osobine zemljišta na koje se nanosi. Međutim, u zavisnosti od karakteristika pepela izluživanje elemenata u tragovima može biti ograničavajući problem. Mnogobrojna istraživanja su obavljena miješanjem pepela sa različitim organskim i neorganskim materijalima, kao što su: kreč, gips, crveni mulj, stajsko đubrivo, kompost, blato, bio-inokulanti i sl., čime se povećava dostupnost hranljivih materija, smanjuje bioraspoloživost toksičnih metala, omogućava puferovanje pH vrijednosti, mikrobna stimulacija, odnosno poboljšava se opšte stanje zemljišta. Autori naglašavaju da cijelokupnu primjenu pepela u ove svrhe treba da prati neprekidno istraživanje, i sprovođenje regulacionih mjera zbog definisanja uslova primjene.

Mogućnost primjene u proizvodnji keramike, staklo–keramike i stakla

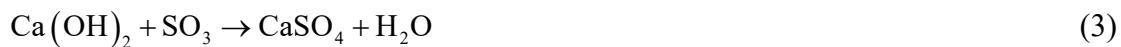
Hemijski sastav elektrofilterskog pepela privukao je pažnju istraživača za proizvodnju keramike, staklo–keramike i staklenih materijala, a temperatura obrade sirovog elektrofilterskog pepela, kao i korišteni aditivi u procesu proizvodnje formiraju konačni oblik dobijenog proizvoda tj. stakla ili keramike. (*Blissett i sar., 2012*).

Prema *Wang i sar. (2014)* najperspektivnija opcija za upotrebu elektrofilterskog pepela je direktna primjena u proizvodnji staklo–keramičkog materijala uz dodatak natrijumovog stakla, koje će smanjiti temperaturu topljenja, i proces obrade učiniti lakšim, uz upotrebu modifikatora kao što su CaO, MgO, TiO₂, ZrO₂, i oksida u tragovima V₂O₅, BaO, koji će materijalu dati

konačne osobine staklo–keramike. Prema *Vu i sar.* (2012) staklo–keramički materijali na bazi elektrofilterskog pepela u pogledu hemijskih i mehaničkih osobina pokazali su veliku hemijsku otpornost, identično kao i materijali proizvedeni bez upotrebe pepela, i vrlo malu koncentraciju izluženih teških metala, uz isticanje da postupak dobijanja ovih materijala savremenim metodama može biti relativno jednostavno i jeftinije od konvencionalnih termičkih metoda.

Primjena elektrofilterskog pepela za uklanjanje gasova

Da bi se smanjila emisija sumpornih gasova (SO_x) u atmosferu ugrađuje se oprema za odsumporavanje. Jedan tip uređaja („mokri tip“) zasniva se na upotrebi krečnih skrubera, čiji se rad zasniva na reakcijama:



Ovi uređaji su jednostavnii za rad, i dosta jeftini, međutim osnovni nedostatak im je velika potrošnja vode, te potreba za prečišćavanjem otpadnih voda.

Drugi tip uređaja („suvi tip“) koristi velike količine adsorbensa (aktivnog uglja), što dosta poskupljuje proces. Elektrofilterski pepeo je jeftin, može biti dobar adsorbens za SO_x , i pokazuje dobre rezultate na tom polju prema nekim autorima (*Wang i sar.*, 2006; *Ahmaruzzaman*, 2010). U preglednom radu *Wang i sar.* (2006) ističu rad u kome se poredi efikasnost adsorpcije SO_2 sa aktivnim ugljem i smjesom elektrofilterskog pepela i Ca(OH)_2 , u kom je ustanovljeno da je efikasnost uklanjanja sumpornih gasova dosta slična.

Prema *Ahmaruzzaman* (2010) mogućnost primjene elektrofilterskog pepela je komercijalizovana i neka industrijska postrojenja postigla su i do 90 % uklanjanja sumpornih gasova, kao što su termoelektrane u Ebetsu i Tomtoh Atsuma u Japanu. Ove termoelektrane nemaju potrebu za prečišćavanjem otpadnih voda, ili zagrijavanja gasa, i postupak se smatra idealnim izborom za sprečavanje emisije sumpor–dioksida, a ekološki je prihvratljiv.

Primjena elektrofilterskog pepela za izradu geopolimera

Alkalna aktivacija alumosilikata je nazvana geopolimerizacijom, koju je prvi put predstavio 1970–tih Davidovits (citirano u *Blissett i sar.*, 2012). Geopolimer predstavlja neorganske polimere sačinjene od tetraedarskih veza SiO_4 i AlO_4 , koje nastaju reakcijom polikondenzacije

između alkalinog rastvora i alumosilikatnog materijala. Formiranje trodimenzionalne porozne mreže predstavlja jednu od glavnih strukturnih karakteristika geopolimera (*Mladenović, 2018*).

Proizvodnja geopolimera kao sirovini koristi industrijski otpad: leteći pepeo, pepeo rižine slame, trosku visoke peći, žareni glineni otpad i sl., a proces geopolimerizacije se izvodi na temperaturama od 60 °C do 90 °C (*Kosor, 2017*). Prema *Kosor (2017)*, geopolimeri imaju znatno bolju hemijsku otpornost od betona, jer ne reaguju sa agresivnim jonima iz okoline, i otporni su na sulfatnu koroziju, što osigurava čvrstoću i trajnost u dužem vremenskom periodu. Slični su prirodnim zeolitima, jer rade na principu jonske izmjene, a razlikuju se od njih što umjesto kristalne posjeduju amorfnu strukturu. Novi sorbenti, prema *Sitar–Palczak i sar. (2019)* dizajnirani su kao alternativni materijal za industrijsku primjenu (građevinarstvo, transport i sl.), imaju visoku efikasnost uklanjanja teških metala iz vodenih rastvora, a ispitivanje njihovih katalitičkih osobina će biti predmet budućih istraživanja.

Mogućnost primjene za dobijanje metala

U literaturi se mogu pronaći i radovi koji govore o mogućnosti dobijanja pojedinih metala iz elektrofilterskog pepela. Ovakav način primjene elektrofilterskog pepela pored smanjivanja troškova odlaganja i zaštite životne sredine, omogućava i alternativnu mogućnost dobijanja pojedinih metala. U radu *Sohoo i sar. (2016)* predstavili su dosadašnja istraživanja hidrometalurške obrade elektrofilterskog pepela razvijene za dobijanje osnovnih elemenata Si, Al i Fe, ali i mikroelemenata kao što su Ge i Ga, iz pepela. Ustanovili su da je proces bio veoma uspješan. Takođe, postupak je postigao veoma dobar rezultat pri dobijanju magnetnih materijala i nesagorjelog ugljenika. Međutim, za ostale mikroelemente u tragovima potrebna su dalja istraživanja kako bi se razvio odgovarajući postupak za njihovo dobijanje. Autori takođe naglašavaju, da je većina ispitivanih metoda proučavana u laboratorijskim uslovima, i da je komercijalizacija postupka dosta ograničena, uz preporuku da se intenziviraju istraživanja u ovoj oblasti, kako bi se postupci dobijanja metala što prije komercijalizovali.

1.4.1. Primjena elektrofilterskog pepela u cementnoj industriji i građevinarstvu

Jedna od mogućnosti direktnе primjene elektrofilterskog pepela, koja je već zaživjela u industrijskim uslovima, jeste proizvodnja cementa. Hemski sastav i pucolanske karakteristike elektrofilterskog pepela su osnovni uslov za primjenu u proizvodnji cementa, dok faktori kao što su raspodjela veličina čestice, nisu toliko bitni. Čak i visok sadržaj ugljenika, koji može biti ograničavajući korak u većini drugih namjena, može biti koristan

prilikom proizvodnje cementa, jer predstavlja skromni udio u potrošnji goriva neophodnog za proces kalcinacije tokom proizvodnje cementa (*Ahmaruzzaman, 2010*).

Upotreba letećeg pepela termoelektrana u proizvodnji cementa zastupljena je i u BiH u fabrici cementa „Lukavac cement“ d.o.o. u proizvodima SUPRALUK (CEM II/B-M (V-L) 42,5 N), FINELUK (CEM II/B-M (V-L) 32,5 N) sa učešćem od 65–79 % portlandskog cementnog klinkera, 21–35 % silicijumskog letećeg pepela iz termoelektrane i krečnjaka, kao glavnih sastojaka (<http://lukavaccement.ba/cement-u-rinfuzi/>). Tvornica cementa „Kakanj cement“ u proizvodima PUCOLANSKI CEMENT (CEM IV/B-W 32,5 N) sadrži 45–64% portlandskog cementnog klinkera, 36–55% kalcijumskog letećeg pepela, proizvod CEMENT (CEM II/B – W 42,5 N) sadrži 65–79 % portlandskog cementnog klinkera i 21–35 % kalcijumovog letećeg pepela (file:///C:/Users/user/Downloads/brosura_cement_new_web.pdf).

Ispitivanja vezana za mogućnost korišćenja elektrofilterskog pepela TE Kakanj predstavljena su i u radu *Bušatlić (2009)* u kome se navodi da je leteći pepeo TE Kakanj, kako sa hemijskog tako i sa fizičkog aspekta, pogodan za primjenu u proizvodnji cementa, i to kao dodatak klinkeru u fazi mljevenja cementa.

Ristić (2015) navodi da svjetska proizvodnja elektrofilterskog pepela iznosi oko 700 miliona tona godišnje, a da se samo 6% ovog otpadnog materijala koristi u proizvodnji cementa, i sastavni je dio cementa sa oznakom CEM II. Takođe, elektrofilterski pepeo se može koristiti i kao djelimična zamjena Portland cementa ili kao mineralni dodatak koji se dodaje direktno u mješalicu prilikom pripreme betona.

Upotreba elektrofilterskog pepela kao dodatka u proizvodnji cementa nalazi svoje mjesto i u Zakonskoj regulativi kod nas (BAS EN 197–1:2003), i u svijetu (EN 197–1:2011). Prema Standardu pepeo koji se koristi u proizvodnji cementa mora biti dobijen isključivo elektrostatičkim ili mehaničkim taloženjem iz dimnih gasova peći koje koriste sprašeni uglj za sagorijevanje. Pepeo može biti silikatno-aluminatni, koji ima pucolanske osobine, ili silikatno-kalcijumski sa hidrauličnim osobinama, čiji gubitak žarenja mora biti ispod 5%.

Pored upotrebe elektrofilterskog pepela za proizvodnju cementa i betonskih proizvoda, primjenu pronalazi i u izgradnji puteva i nasipa (*Alata,s i sar., 2013; Cetin i sar., 2013*), kao barijerni materijal (*Menéndez i sar., 2014*), dodatak građevinskim materijalima kao laki agregat (*Ahmaruzzaman, 2010; Lima i sar., 2012*) i sl.

Alata,s i sar. (2013) ispitivali su mehanička svojstva asfalta koristeći kombinovanu upotrebu stiren-butadiena-stiren (SBS) i modifikaciju bitumena uz dodatak elektrofilterskog pepela. Na

osnovu rezultata došli su do zaključka da upotreba letećeg pepela smanjuje optimalni sadržaj bitumena, dok upotreba SBS povećava taj sadržaj. Takođe je ustanovljeno da su korištenjem mješavina sa letećim pepelom poboljšane osobine otpornosti na normalnu temperaturu, otpornost izazvana vlagom, vijek zamora materijala i čvrstoća na trajne deformacije.

Cetin i sar. (2013) ispitivali su izluživanje iz materijala pripremljenog za izradu nasipa za autoputeve. Materijal je pripremljen miješanjem pješčane zemlje (koja se koristi za izgradnju nasipa u državi Merilend) uz dodatak elektrofilterskog pepela (visoko karbonatnog pepela i pepela klase C) u masenom procentu 10 %, 20 % i 40 %. Izvedeni su testovi izluživanja sa vodom i kolonski testovi kako bi se ustanovila mogućnost izluživanja B, Mn, Mo i Se iz pripremljenih smesa. Rezultati su pokazali da sa porastom udjela elektrofilterskog pepela raste i pH vrijednost vode nakon izluživanja, kao i koncentracija izluženih metala. Autori konstatuju da je izlužena koncentracija ispitivanih metala bila veća primjenom testova izluživanja sa vodom, nego kolonskim testovima, i da sadržaj neizreagovanog ugljenika nije imao direktno dejstvo na izluživanje metala.

Menéndez i sar. (2014) koristili su tank test izluživanja smjese elektrofilterskog pepela i cementa prema Standardu NSF/ANSI 61-2009 za barijerne materijale koji su izvedeni na različitim temperaturama (23 °C i 60 °C), i pri različitim pH vrijednostima (pH=5, i pH=10) i ustanovili da su koncentracije Fe, Mn, Ti, P bila ispod granice detekcije. Smatrali su da temperatura izvođenja izluživanja ima veliki uticaj na mobilnost, i da pri visokim temperaturama pH vrijednost vrlo malo utiče na izluživanje. Međutim, izluživanje uzorka na sobnoj temperaturi pokazuje veliku zavisnost od pH vrijednosti, uz napomenu, što je niža pH vrijednost to je veće izluživanje.

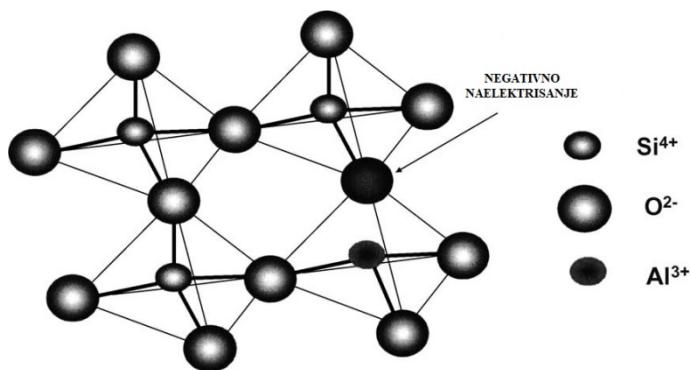
Lima i sar. (2012) ispitivali su dvije tehnike kao mogućnosti ponovne upotrebe različitih vrsta pepela (komunalnog čvrstog otpada, slame i elektrofilterskog pepela) tehnikama sanacije i tehnikom očvršćavanja (stabilizacije). Prema autorima elektrofilterski pepeo je dao obećavajuće rezultate kao zamjena argerata u malteru i možda u betonu, zbog svoje konstantne čvrstoće na pritisak, ali pri tom treba dodati i visok sadržaj Ni. Autori u konačnom zaključku ističu da intergaciju otpada u sintezi novih „zelenih“ materijala treba uzeti sa predostrožnošću, i pri tom izvoditi konstantne testove vezane za ispitivanje uticaja na životnu sredinu i zdravlje.

Nagataki i sar. (2002) ispitivali su uticaj izluživanja teških metala u cementnim malterima na bazi elektrofilterskog pepela pri različitim pH uslovima. Rezultati su pokazali da dolazi do

izluživanja, ali da je ono malo, i da se izluživanje povećava sa povećanjem učešća elektrofilterskog pepela. Naglašavaju da je proces izluživanja kontrolisan procesom difuzije. Na proces izluživanja jako utiče promjena pH vrijednosti, na primjer: pri pH oko 7 izluživanje Mn, Zn, Cr i Pb biće znatno veće u poređenju sa izluživanjem pri pH oko 12. Vrijeme očvršćavanja nije pokazalo očigledan uticaj na izluživanje.

1.4.2. Primjena elektrofilterskog pepela za sintezu zeolita

Prema *Franus i sar. (2014)* zeoliti su prirodni ili sintetički mezoporozni hidratizirani alumosilikati alkalnih i zemoalkalnih metala, povezanih u kristalnu tetraedarsku strukturu sa atomom kiseonika (slika 1.5).



Slika 1.5. Idealna tetraedarska struktura zeolita (Querol, 2002)

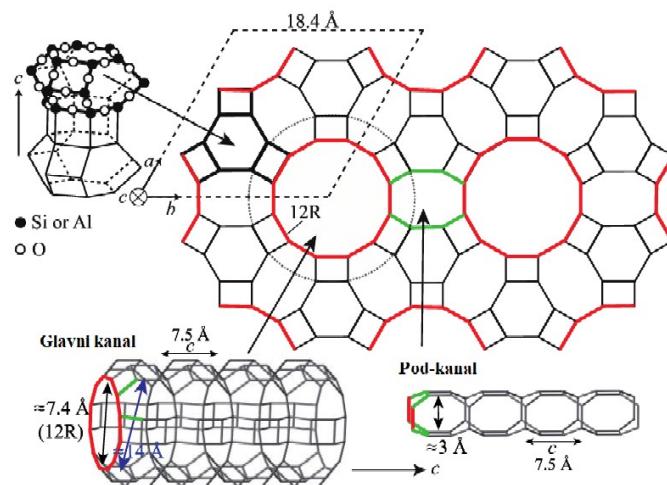
Trodimenzionalna kristalna struktura je uzrok posebnih osobina zeolitnih materijala. Kristalna struktura sadrži brojne kanale i praznine, veličine nekoliko angstrema, što omogućava brz pristup drugim molekulama, pa su zbog toga zeoliti pogodni materijali za procese adsorpcije, jonske izmjene, ali i katalitičke procese.

Prirodni zeoliti su zastupljeni u prirodi sa više od 100 mineralnih formi, formiraju se u različitom geološkom okruženju (magmatskom, sedimentnom i metamorfnom), ali samo neki od njih (klinoptilolit, mordenitnit, filipsit i habazit) nalaze se u obliku koji se može ekstrahovati i obrađivati (*Wdowin i sar., 2014*).

Krajem prošlog vijeka počinje se naglo razvijati tehnologija proizvodnje sintetičkih zeolita sa specifičnim strukturnim parametrima, što je omogućilo njihovu primjenu u industriji.

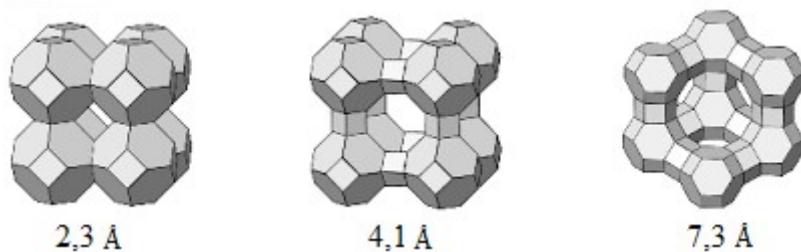
Sintetički zeoliti imaju daleko veću primjenu od prirodnih zeolita, jer ih odlikuje čistija kristalna struktura i jednoličnost u veličini čestica (*Shaila i sar., 2015*).

Na slici 1.6. prikazana je heksagonalna struktura zeolita sa 12 prstenova.



Slika 1.6. Šematski prikaz LTL okvirne strukture zeolita (Thi i sar., 2016)

Osnovni cilj prilikom izvođenja sinteze zeolita jeste dobiti zeolit sa velikom veličinom pora, jer se time povećava i njegov kapacitet izmjene (slika 1.7).



Slika 1.7. Kristalne strukture zeolita sa različitom veličinom pora (Querol i sar., 2002)

Prilagođenom sintezom mogu se dobiti zeoliti za različite namjene, što širi mogućnosti njihove primjene u mnogim granama industrije: poljoprivredi, medicini, hemijskoj i prehrambenoj industriji, inženjerstvu u zaštiti okoline, tekstilnoj industriji i mnogim drugim. Zbog povećane potražnje, ali i potražnje zeolita sa specifičnim osobinama, proizvodnja zeolita se izvodi kako kontinuiranim, tako i u šaržnim uređajima. To ukazuje na činjenicu da je proces proizvodnje sintetičkog zeolita dinamičke prirode, i da je neophodno pratiti najnovija saznanja vezano za eksperimentalne uslove dobijanja koji se direktno odražavaju na kvalitet i količinu sintetizovanih zeolita (Shaila i sar., 2015).

Do danas je ustanovljeno preko 200 različitih struktura zeolita. Mnogi od njih su dosta slični prirodnim zeolitima, dok većina njih ima jedinstvenu strukturu. Strukture zeolita mogu se pronaći u bazi podataka Međunarodnog zeolitskog udruženja (*International Zeolite*

Association, IZA), i svrstane su u Atlasu zeolitnih struktura koje izdaje ovo udruženje. Svakom zeolitu dodijeljuje se strukturni kod od 3 slova, na primjer: HEU za hojlandit i njegov strukturni analog klinoptilolit, SOD za sodalit, FAU za fožasit i njegove strukturne analoge zeolite tipa X i Y, LTA za zeolite tipa A, itd. (Jovanović, 2016).

Konverzija elektrofilterskog pepela u zeolite zasniva se na reakciji alumosilikatne kristalne strukture pepela sa alkalnim rastvorima (NaOH ili KOH), pri čemu dolazi do formiranja i taloženja zeolita.

U zavisnosti od koncentracije dodanog NaOH ili KOH, odnosa alkalnog rastvora i elektrofilterskog pepela, temperature reakcije, pritiska, kao i vremena izvođenja reakcije, može se sintetizovati 13 različitih tipova zeolita od istog pepela (*Querol i sar., 2002; Blissett i sar., 2012*) koji su predstavljeni u tabeli 1.10.

Tabela 1.10. Zeoliti sintetizovani od letećeg pepela
(*Querol i sar., 2002*)

Tip zeolita	Formula
NaP1	Na ₆ Al ₆ Si ₁₀ O ₃₂ ·12H ₂ O
phillipsite	K ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ ·H ₂ O
K-chabazite	K ₂ Al ₂ SiO ₆ ·H ₂ O
zeolit F linde	KAlSiO ₄ ·1,5H ₂ O
herschelite	Na _{1,08} Al ₂ Si _{1,68} O _{7,44} ·1,8H ₂ O
faujasite	Na ₂ Al ₂ Si _{3,3} O _{8,8} ·6,7H ₂ O
zeolite A	NaAlSi _{1,1} O _{4,2} ·2,25H ₂ O
zeolite X	NaAlSi _{1,23} O _{4,46} ·3,07H ₂ O
zeolite Y	NaAlSi _{2,43} O _{6,86} ·4,46H ₂ O
perrialite	K ₉ NaCaAl ₁₂ Si ₂₄ O ₇₂ ·15H ₂ O
analcime	NaAlSi ₂ O ₆ ·H ₂ O
hidroksi-sodalita	Na _{1,08} Al ₂ Si _{1,68} O _{7,44} ·1,8H ₂ O
hidroksi-kankrinite	Na ₁₄ Al ₁₂ Si ₁₃ O ₅₁ ·6H ₂ O
kalsilit	KAlSiO ₄
tobermorite	Ca ₅ (OH) ₂ Si ₆ O ₁₆ ·4H ₂ O

Glavni nedostaci procesa sinteze zeolita su relativno dugo vrijeme izvođenja reakcije, i relativno visoka temperatura (125 °C – 250 °C) koja ne pogoduje formiranju zeolita sa velikim porama i visokim kapacitetom izmjene. Ako se temperatura procesa smanji, prinos sinteze se znatno smanjuje, a vrijeme aktivacije postaje veoma dugo (*Querol i sar., 2002*).

Prema *Blissett i sar. (2012)* visoka temperatura aktivacije oko 200 °C, uz koncentraciju alkalnog rastvora oko 5 mol/dm³, dovodi do stvaranja zeolita sa malim kapacitetom izmjene, i obrnuto, niska temperatura aktivacije (<150 °C) i niska koncentracija alkalnog rastvora (0,5 mol/dm³ – 3 mol/dm³) dovodi do stvaranja zeolita sa većim kapacitetom izmjene.

Mnogobrojne studije širom svijeta govore o različitim mogućnostima primjene zeolita sintetizovanih od elektrofilterskog pepela, kao što su: adsorpcija boje u tekstilnoj industriji, uklanjanje gasovitih organskih komponenti, uklanjanje teških metala iz vodenih sredina, katalitička primjena u proizvodnji biodizela, i mnoge druge.

Das i sar. (2013) su izvršili sintezu zeolita od elektrofilterskog pepela koji su koristili za adsorpciju boja šafranit-T i metil oranž. Sintesa je podrazumijevala predobradu (kalcinaciju, i obradu sa HCl-om), a potom alkalnu aktivaciju sa NaOH. Dobijeni rezultati pokazuju da sintetizovani zeolit ima visoku adsorptivnu moć prema bojama, a pri tom je jeftin.

Sayal i sar. (2012) su takođe, izvršili predobradu elektrofilterskog pepela kalcinacijom i sa HCl-om, a zatim alkalnu aktivaciju. Novostvoreni zeolit koristili su za uklanjanje dvobazne boje (Amido Black and Thionine) a dobijene rezultate poredili sa adsorpcijom na prirodnom zeolitu klinoptilolitom. Njihov zaključak je da se pripremljeni zeolit može uspješno primijeniti za adsorpciju Amido-Black boje iz vodenih rastvora, i da je daleko efikasniji od prirodnog zeolita.

Bandura i sar. (2016) sintetizovali su dva različita tipa zeolita od elektrofilterskog pepela, koji su koristili za uklanjanje ksilena, toluena i benzena iz dimnih gasova, a dobijene rezultate poredili sa prirodnim zeolitima klinoptilolitom i diatomitom. Cilj njihovog rada je pronaći alternativni adsorbens umjesto skupog aktivnog uglja. Uporedili su adsorpcione kapacitete svih zeolita, ustanovili da on raste sljedećim redoslijedom: ksilen > toluen > benzen, i da je proces zavisan od strukture i veličine pora adsorbenta. Zeolit sa većom veličinom pora, dobijen sintezom iz elektrofilterskog pepela, pokaziva je najbolji adsorpcioni kapacitet, pa autori prepostavljaju da su veličine pora ključni faktor za adsorpciju gasovitih organskih komponenti. Pored toga, dobijeni materijal je okarakterisan kao obećavajući, zbog niskih investicionih troškova, a visokog afiniteta prema česticama adsorbata.

Takođe, *Bandura i sar.* (2015) proučavali su efikasnost sintetizovanog zeolita, klinoptilolita i komercijalno dostupnog adsorbenta „Absodan“ za imobilizaciju motornih ulja. Sintetizovani zeolit pokazao je daleko bolju adsorpcionu moć (0,91 g/g motornog ulja) od komercijalnog adsorbensa (0,52 g/g motornog ulja), dok je klinoptilotit imao najslabiju moć adsorpcije (0,36 g/g motornog ulja). Autori su, takođe, istakli da je veličina pora ključna u adsorpcionom procesu.

Volli i sar. (2015) izvršili su kompleksniju sintezu zeolita korištenog u katalitičke svrhe. Elektrofilterski pepeo nakon žarenja sa NaOH i nakon hidrotermalne obrade, podvrgnut je kiseloj obradi sa HCl-om, da bi mu se povećala aktivnost. Potom je zeolitu jonskom izmjenom uveden K-jon obradom sa K-acetatom. Dobijeni zeolit koristili su kao katalizator

u dobijanju biodizela iz ulja dobijenog presovanjem sjemenki. Maksimalna konverzija procesa iznosila je 84,6 % pri masenom učešću katalizatora od 5 %, a dobijeni biodizel ima kaloričnu vrijednost od 37,5 MJ/kg. Autori zaključuju da upotreba zeolita na bazi elektrofilterskog pepela može biti dobra alternativa heterogenim katalizatorima za sintezu biodizela.

Brojne su studije koje govore o mogućnosti uklanjanja teških metala zeolitima sintetizovanim od elektrofilterskog pepela. Najviše su istražena uklanjanja pojedinačnih metala Pb, Ni, Cr, Cu, Cd i Hg, prema *Wangu i sar. (2006)*, ali i smjese metala (*Hui i sar., 2005*).

Karanac (2018) koristi sirovi uzorak elektrofilterskog pepela, ali i uzorke pepela nakon mješanja sa Ca(OH)₂ ili sa cementom za efikasno uklanjanje Cu, Zn, Cd, Pb i As.

Prema *He i sar. (2016)* zeolit dobijen fuzionim postupkom (žarenjem) korišćen je za uklanjanje Pb, Cd, Cu, Ni i Mn u vodenim rastvorima. Dobijeni adsorpcioni kapacitet zeolita ispitani su i na industrijskim otpadnim vodama, a dobijeni rezultati su pokazali da se zeolit može koristiti, kao alternativni adsorbent za uklanjanje jona teških metala iz industrijskih voda.

Hidrotermalnom sintezom zeolita *Remena'rova i sar. (2014)* uklanjuju efikasno kadmijum, i zaključuju da su zeoliti od elektrofilterskog pepela pogodni materijali za uklanjanje toksičnih metala, te se mogu koristiti u tercijalnom tretmanu industrijskih otpadnih voda.

1.4.2.1. Uklanjanje amonijum jona zeolitima na bazi elektrofilterskog pepela

Jedna od mogućnosti korišćenja letećeg pepela kao zeolita jeste i uklanjanje amonijum jona iz vode. Prisustvo amonijum jona u vodi izaziva konstantnu pažnju istraživača širom svijeta jer izaziva brojne probleme u vodotocima. Akumulacija amonijum jona dovodi do eutrofikacije u jezerima, barama, rezervoarima i povećava potrošnju kiseonika u procesu nitrifikacije. Poznajući sve štetne efekte povećanja koncentracije amonijum jona, zakonska regulativa ograničava njegovu koncentraciju, kako u vodi za piće, tako i u otpadnim vodama koje se ispuštaju u riječne tokove. U našoj zakonskoj regulativi (Republika Srpska, BiH) dozvoljena koncentracija amonijum jona u industrijskim otpadnim vodama koje se smiju ispuštati direktno u vodotok je 10 mg NH₄-N/dm³ (*Sl. Glasnik RS br.44 str. 913*). Različite metode uklanjanja amonijum jona ispitivane su i primjenjene u realnim uslovima, npr.: stripovanje vazduhom, biološki tretman – nitrifikacija (*Qin i sar., 2016; Drljača, 2011; Kubare i sar., 2010; Delatolla i sar., 2009*), izmjena jona na klinoptilolitu (*Gaćeša i Klašnja, 1994; Eturki i sar., 2012*).

O upotrebi zeolita, sintetizovanih od letećeg pepela, nastalog sagorijevanjem uglja, namijenjenih uklanjanju amonijum jona, govori i izvjestan broj autora u radovima u kojima primjenjuju model uzorak, ali i realne uzorke otpadnih voda (*Zhang i sar., 2011; Franus, 2012; Cheng i sar., 2014; Shaila i sar., 2015; Gao i sar., 2018*).

Da bi se izvršila sinteza zeolita od letećeg pepela, neophodno je sprovesti alkalni hidrotermalni tretman, ili kalcinaciju, a potom hidrotermalni tretman (fuzioni metod sinteze) (*Bandura i sar., 2016; Cheng i sar., 2014; Hung i sar., 2014*).

U tabeli 1.11. predstavljeni su samo pojedini literaturni pregledi načina sinteze zeolita od elektrofilterskog pepela namijenjenog uklanjanju amonijum jona.

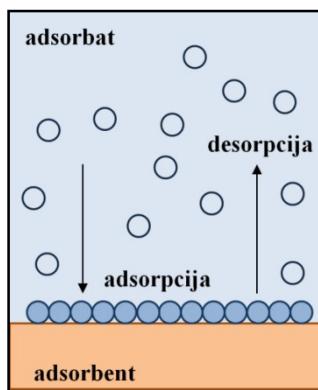
Tabela 1.11. Literaturni pregled metoda i uslova izvođenja sinteza zeolita od elektrofilterskog pepela namijenjenog za uklanjanje amonijum jona

Metoda sinteze	Uslovi sinteze	Literaturni navod
Hidrotermalna obrada	S:L=0,3:1 (2M NaOH) 80–85 °C (6–9 h) sušenje na 60 °C	<i>Pa i sar., 2007</i>
Fuzionom metodom uz hidrotermalnu obradu	S:S =1:1,3 600 °C (90 min), 80 °C (1h) hidrotermalna obrada sa vodom, 100 °C (9 h) u autoklavu sušenje na 100 °C (12 h)	<i>Zhang i sar., 2011a</i>
Pepeo sa manjim sadržajem kalcijuma fuzionom metodom uz hidrotermalnu obradu	1:1,3 (LP:NaOH) 600 °C (90 min), 80 °C (1h) hidrotermalna obrada sa vodom, 100 °C (9 h) u autoklavu sušenje na 100 °C (12 h)	<i>Zhang i sar., 2011b</i>
Hidrotermalna obrada	20 g LP + 0,5 dm ³ (0,5–3 mol/dm ³ NaOH) 75 °C (24 h)	<i>Franus i sar., 2014</i>
Fuzionom metodom uz hidrotermalnu obradu	S:S =1:1,5 800 °C (120 min), 20 °C (1h) hidrotermalna obrada sa vodom, sušenje na 100 °C (24 h)	<i>Jiang i sar., 2016</i>
Hidrotermalni obrada	500 g LP + 2M NaOH 80 °C (8 h) u autoklavu sušenje na 100 °C (4 h)	<i>Talware i sar., 2016</i>
Hidrotermalni obrada	LP + 3M NaOH 125 °C (8 h), filtracija 30 g Ze-Na+250 mL 1M NaOH 20 °C (24 h)filtracija, Ze-Na+250 mL 1M KCl 20 °C (2 h) sušenje na 50 °C (72 h)	<i>You i sar., 2017</i>

S obzirom na različite uslove sinteze zeolite od elektrofilterskog pepela namijenjenog uklanjanju amonijum jona (tabela 1.11), veoma teško je izvršiti poređenje kapaciteta adsorpcije u predstavljenim radovima, imajući u vidu i različite fizičko–hemiske osobine polaznih elektrofilterskih pepela.

1.5. MEHANIZAM ADSORPCIJE

Adsorpcija je proces u kome dolazi do vezivanja jedne ili više komponenti (adsorbata) iz smjese za površinu čvrstog materijala (adsorbenta), formirajući pri tom atomski ili molekulski sloj. Suprotan proces adsorpciji je desorpcija, kada adsorbat sa čvrste površine prelazi u tečnu, odnosno gasovitu fazu (slika 1.8).



Slika 1.8. Šematski prikaz procesa adsorpcije i desorpcije (Jovanović, 2016)

U zavisnosti od prirode veze koja se formira između adsorbenta i adsorbata proces adsorpcije može biti fizički i hemijski.

Kod fizičke adsorpcije (fizisorpcije) adsorbat se slabim međumolekulskim silama (Van der Waals-ovim silama) vezuje za površinu adsorbenta, u jednom sloju (monoslojna adsorpcija) ili u više slojeva (višeslojna adsorpcija). Entalpija fizičke adsorpcije iznosi 5 kJ/mol – 40 kJ/mol (Jovanović, 2016).

Zbog slabog vezivanja adsorbenta i adsorbata, fizička adsorpcija je reverzibilna, čime je omogućeno i jednostavno izvođenje procesa regeneracije. Fizička adsorpcija se uglavnom odigrava veoma brzo, osim kod poroznih adsorbenata, kao što su zeoliti, kada je usporavanje procesa uzrokovano prenosom mase.

Kod hemijske adsorpcije (hemisorpcije) adsorbat se hemijskim vezama (jonskom ili kovalentnom) vezuje za površinu adsorbenta, obično u jednom sloju. Entalpija hemijske adsorpcije iznosi 40 kJ/mol – 800 kJ/mol (Jovanović, 2016). Regeneracija je dosta složena i otežana, zbog jačih međumolekulskih veza, i gotovo nemoguće je izvesti u potpunosti.

U mnogim slučajevima adsorpcija je mješovite prirode, što znači prisustvo i fizisorpcije i hemisorpcije, a kod zeolitnih materijala veoma često dolazi do ispreplitanja procesa adsorpcije i jonske izmjene.

Jonska izmjena je proces u kome se u ekvivalentnoj količini izmjenjuju joni iz tečne i čvrste faze, a entalpija procesa obično je mala, $< 8 \text{ kJ/mol}$ (*Zhang i sar., 2011; Jovanović, 2016*).

1.5.1. Kinetika adsorpcionih procesa u stanju ravnoteže

Prenos mase iz rastvora do mjesta adsorpcije na česticama zeolita ograničen je prenosom mase koji određuje vrijeme potrebno za postizanje ravnoteže (*Worch, 2012*). Brzina kojom se amonijum joni prenose iz rastvora na površinu adsorbenta i tamo akumuliraju, određuje kinetiku adsorpcije. Proces adsorpcije odvija se kroz niz "mikro procesa" koji imaju sopstvene kinetike, a koje takođe zavise od brojnih faktora, te posredno ili neposredno utiču na ukupnu kinetiku adsorpcije, koja je stoga ograničena najsporijim korakom procesa transporta (*Tomić, 2016*).

Procesi adsorpcije – desorpcije, odnosno kretanje komponente iz jedne faze u drugu, odvijaju se do uspostavljanja ravnoteže, odnosno momenta kad su u ravnoteži proces adsorpcije i desorpcije. Od momenta kontakta dviju faza, pa do momenta uspostavljanja ravnoteže adsorpcionog procesa prođe odneđeno vrijeme t (min). Poznavanje vremena potrebnog za postizanje ravnoteže neophodno je za izvođenje adsorpcionih eksperimenata.

Za opisivanje procesa adsorpcije moguće je upotrijebiti više različitih kinetičkih modela. Prema izboru odgovarajućeg pristupa tokom ispitivanja kinetike, modeli mogu biti podijeljeni u dvije grupe: reakcioni i difuzioni modeli (*Tran i sar., 2017*).

Reakcioni modeli kinetike zasnivaju se na principima hemijske kinetike, gdje se red brzine hemijske reakcije može posmatrati kao broj parametara koji utiču na brzinu njenog odvijanja. Najčešće korišćeni reakcioni modeli za opisivanje kinetike adsorpcije jona iz rastvora su model pseudo prvog reda, model pseudo drugog reda i Elovich-ev model.

Model pseudo-prvog reda

Model pseudo prvog reda je jedan od najviše korišćenih modela koji opisuje adsorpciju rastvorene supstance iz rastvora na adsorbentu, a po ovom modelu jedna adsorbat reaguje sa jednim aktivnim centrom formirajući adsorpcioni mono-kompleks. Ovaj model može se predstaviti nelinearnom jednačinom (*Tran i sar., 2017*):

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

gdje su: q_e – ravnotežna količina adsorbovanog amonijum jona na adsorbentu (mg/g), q_t – količina adsorbovanog amonijum jona na adsorbentu (mg/g) u određenom vremenskom trenutku t (min) i k_1 – konstanta brzine reakcije prvog reda (1/min).

Za granične uslove $q_t = 0$ za $t = 0$ i $q_t = q_e$, za $t = t$ može se izvršiti linearizacija jednačine.

Model pseudo-drugog reda

Model pseudo drugog reda zasnovan je na prepostavci da se na površini adsorbenta odigravaju istovremeno adsorpcija i jonska izmena, a da je ograničavajući faktor brzine adsorpcije hemijsko vezivanje za aktivna mesta. Model pseudo-drugog reda naročito dobro opisuje hemisorpciju na čvrstim materijalima, a može se prikazati nelinearnom jednačinom (*Tran i sar., 2017*):

$$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t} \quad (5)$$

gdje su: q_t – količina adsorbovanog amonijum jona nakon određenog vremena (mg/g), q_e – količina adsorbovanog amonijum jona u ravnotežnom stanju (mg/g), t – vrijeme (min), k_2 – konstanta brzine pseudo drugog reda (g/mg min).

Za granične uslove $q_t = 0$ za $t = 0$ i $q_t = q_e$, za $t = t$ i njenom linearizacijom mogu se dobiti IV tipa linearnih jednačina.

Elovich-ev model

Elovich-ev model zasniva se na kapacitetu adsorpcije, uz prepostavku da je čvrsta površina adsorbenta energetski heterogena i da na kinetiku adsorpcije pri maloj pokrivenosti površine ne utiču kako desorpcija, tako ni interakcije između adsorbovanih vrsta. U model je uvrštena i prepostavka da brzina adsorpcije opada eksponencijalno sa povećanjem količine adsorbovanog jedinjenja (*Gupta i Bhattacharyya, 2011*). Model je prvobitno razvijen i korišćen kako bi se njime opisala adsorpcija gasova, međutim, u poslednje vreme sve je više rezultata koji ukazuju da ovaj model može efikasno da se koristi i za adsorpciju iz vodenih rastvora.

U literaturi model je, osim pod imenom Elovich model, poznat i kao Roginsky-Zeldovich model, koji se prikazuje nelinearnom jednačinom (*Tran i sar., 2017*):

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \cdot \beta \cdot t) \quad (6)$$

gdje su: q_t – količina adsorbovanih jona nakon određenog vremena (mg/g), t – vrijeme (min), α – početna brzina adsorpcije (mg/(g min)) i β – konstanta desorpcije (g/mg).

Ako se usvoji prepostavka da je vrijednost $\alpha\beta t$ mnogo manja od 1 ($\alpha\beta t \ll 1$), i za granične uslove $q_t = 0$, za $t = 0$ dobija se linearni oblik ovog modela.

Posmatranjem dužeg vremenskog perioda odvijanja adsorpcionog procesa ($t \rightarrow \infty$), jednačina ispoljava ne-fizičko ponašanje, što je posljedica zanemarivanja brzine simultanog pojavljivanja procesa desorpcije. Imajući u vidu ovu činjenicu, jasno je da je primjena Elovich-eve jednačine u praksi ograničena samo na inicijalni period odvijanja adsorbent-adsorbat interakcija, kada se posmatrani sistem nalazi relativno daleko u odnosu na stanje ravnoteže. Kvantitativno je dokazano da je ponašanje ove jednačine identično ponašanju jednačine pseudo-drugog reda, kada je frakcionala prekrivenost površine manja od oko 0,7 (Rudzinski i Plazinski, 2009).

Drugu grupu modela za opisivanje kinetike adsorpcije čine difuzioni modeli, nastali proučavanjem difuzionih procesa u dvofaznim sistemima u kojima se odvijaju fenomeni adsorpcije. Osnovu ovih modela predstavljaju zakonitosti i principi difuzionih procesa u vodenom rastvoru. Polazeći od teorijskih principa fenomena na granici faza, mogu se definisati tri koraka koji opisuju kompletan mehanizam difuzije jona iz vodenih rastvora na površini zeolita. Prvi korak je difuzija jona iz rastvora do filma tečnosti koji se obrazuje oko čestica zeolita (koja nije značajna ukoliko se suspenzija miješa, čime se onemogućava formiranje koncentracionog gradijenta); zatim slijedi difuzija jona kroz film do površine čestica i na kraju difuzija jona sa površine u jezgro adsorbenta, odnosno zeolita. Za opisivanje kinetike ovih procesa koriste se modeli međufazne i unutarčestične difuzije (Weber–Morrisov model).

Weber-Morris-ov model

Modelovanje kinetike adsorpcionih procesa u kojima učestvuju adsorbenti porozne strukture zahtijeva, pored svega do sada navedenog, i razmatranje difuzije adsorbata unutar njihovih pora. Porna difuzija, koja u mnogim slučajevima može imati odlučujuću ulogu u pogledu brzine posmatranog adsorpcionog procesa, definiše se sledećom jednačinom Weber-a i Morris-a, a koja se može napisati u nelinearnom obliku (Tran i sar., 2017):

$$q_t = k_p \sqrt{t} + C \quad (7)$$

gdje je C – odsječak na y osi.

Značajna karakteristika ove jednačine jeste ta, da bi prava koje se dobija crtanjem grafika linearne zavisnosti q_t i $t^{0,5}$ trebala da prolazi kroz koordinatni početak datog grafika, tj. da se odlikuje nultom vrednošću odsečka (C=0 za t=0), ukoliko je porna, intra-čestična difuzija ograničavajući korak brzine posmatranog adsorpcionog procesa. Kada ovo nije slučaj, smatra se da je kinetika procesa određena brzinom odvijanja neke druge pojave npr. difuzije

adsorbata kroz eksterni tečni film adsorbenta, ili pak simultano uslovljena brzinama odvijanja više različitih pojava npr. intra-čestičnom difuzijom i vezivanjem adsorbata za aktivna mesta na površini adsorbenta.

Potrebno je napomenuti da jednačina Weber-Morris-a predstavlja pojednostavljeni difuzioni kinetički model, s obzirom da ne uzima u obzir uticaj dimenzija pora adsorbenta na brzinu porne difuzije (*Alkan i sar., 2007*).

1.5.2. Adsorpcione izoterme u stanju ravnoteže

U stanju ravnoteže u određenom vremenu t , sva raspoloživa mjesta na adsorbentu su zauzeta molekulama ili jonima adsorbata. Ravnoteža se prikazuje ravnotežnim (adsorpcionim) izotermama.

Adsorpcione izoterme predstavljaju zavisnost količine vezanog adsorbata po jedinici mase adsorbensa i ravnotežne koncentracije adsorbata u posmatranoj sredini:

$$q_e = f \quad (8)$$

Navedena zavisnost je relevantna samo ukoliko je u sistemu uspostavljeno stanje adsorpcione ravnoteže.

Adsorpcione izoterme zasnivaju se na brojnim pretpostavkama o tipu, kao i o načinu adsorpcije, pa se modeli adsorpcionih izotermi ne mogu jednoznačno primijeniti na sve sisteme adsorbent – adsorbat.

Najčešće korišćeni modeli adsorpcionih izotermi su modeli Langmuir-a i Freundlich-a. Ovi modeli razvijeni su početkom XX vijeka, vrlo su jednostavni, i imaju najviše uspjeha u prikazivanju brojnih adsorpcionih izotermi. Drugi modeli uglavnom se zasnivaju na ovim modelima, uz određena poboljšanja, ali i komplikovaniju primjenu, kao što su adsorpcione izoterme sa dva parametra: Duninin–Radushkevich–a, Tempkin–a, Hill–ova, Flory–Huggins–a, ili adsorpcione izoterme sa tri parametra Redlich–Peterson–ova, Sips–a, Toth–ova, Khan–ova, Koble–Corrigan–ova.

Lamgmuir-ova izoterna

Lamgmuir-ov empirijski model podrazumijeva monoslojnu adsorpciju (adsorbovani sloj je debljine jednog molekula), sa adsorpcijom koja se može izvesti samo na konačnom (fiksnom) broju lokalizovanih aktivnih centara. To znači da Langmuir-ova izoterna predstavlja homogenu adsorpciju, čiji svaki molekul ima konstantne entalpije i aktivacione energije sorpcije usled toga što svaki molekul posjeduje podjednak afinitet prema adsorbatu.

Takođe, model prepostavlja da adsorbovane vrste u okviru monosloja ne stupaju u međusobne interakcije, niti imaju mogućnost da se kreću i mijenjaju mesta na površini adsorbenta. Jednom kada adsorbat zauzme određeno adsorpciono mjesto, proces adsorpcije na tom mjestu se više ne može odvijati. Ovo znači da će u jednom trenutku površina adsorbenta dostići tačku zasićenja, u kojoj će sva adsorpciono dostupna mesta na njoj biti zauzeta.

U nelinearnom obliku Langmuir-ova adsorpciona izoterma glasi (*Tran i sar., 2017*):

$$q_e = \frac{(Q_{\max}^0 \cdot K_L \cdot C_e)}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad (9)$$

Gdje su: q_e – ravnotežna količina adsorbovanog adsorbata (mg/g), q_m – maksimalna količina adsorbovanog adsorbata po jednici mase adsorbenta pri potpuno formiranom monosloju (mg/g), K_L – Langmuir-ova konstanta, parametar afiniteta, vezan za entalpiju vezivanja adsorbata (dm^3/mg) i C_e – ravnotežna koncentracija adsorbata (mg/dm^3).

Suštinske karakteristike Langmuir-ove adsorpcione izoterme mogu biti izražene preko bezdimenzionalne konstante, poznate pod nazivom ravnotežni parametar ili separacioni faktor (R_L):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (10)$$

Vrijednost konstante R_L ukazuje na prirodu adsorpcionog procesa, koja može biti:

- *nefavorizovana* (značajan stepen adsorpcije postiže se tek pri visokim koncentracijama adsorbata u rastvoru; $R_L > 1$),
- *linearna* (stepen adsorpcije direktno je proporcionalan koncentraciji adsorbata u rastvoru; $R_L = 1$ – kriva je predstavljena pravom linijom),
- *favorizovana* (pri niskim koncentracijama adsorbata u rastvoru postiže se visok stepen adsorpcije, koji postepeno opada kako koncentracija adsorbata u rastvoru raste; $0 < R_L < 1$)
- *ireverzibilna* (stepen adsorpcije ostaje konstantan u širokom opsegu koncentracija adsorbata, tako da praktično nije uslovljen promjenom njegove koncentracije $R_L > 1$).

Freundlich-ova izoterma

Freundlich-ova izoterma predstavlja jedan od prvih matematičkih modela koji opisuju neidealnu, reverzibilnu adsorpciju, koja nije ograničena na formiranje monosloja adsorbata na površini adsorbenta. Ovaj empirijski model može se primijeniti za opisivanje višeslojne adsorpcije na adsorbentima heterogene površine, koja se odlikuje neuniformnom distribucijom

adsorpcione toplove, kao i neuniformnim afinitetom prema vezivanju komponenata posmatranog adsorbata.

Model prepostavlja da najveći afinitet prema vezivanju adsorbata imaju energetski najbogatija mjesta na površini adsorbenta. Na ovim mjestima formiraju se najjače veze između adsorbenta i adsorbata uz oslobođanje najveće količine energije. Popunjavanjem ovih mesta, komponente adsorbata postepeno zauzimaju i druga adsorpciona mjesta, pri čemu energija adsorpcije eksponencijalno opada kako se adsorpcioni proces odigrava. Matematički (nelinearni) oblik Freundlich -ove izoterme može se prikazati jednačinom (*Tran i sar., 2017*):

$$q_e = K_f \cdot C_e^n \quad (11)$$

gdje su: q_e – ravnotežna količina adsorbovanog adsorbata (mg/g); K_f – parametar koji se odnosi na kapacitet vezivanja adsorbata, C_e – ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru (mg/dm³) i n – konstanta koja ukazuje na afinitet adsorbenta prema adsorbatu, ili površinske heterogenosti adsorbenta.

Opisivanje procesa adsorpcije Freundlich-ovom izotermom odlikuje se određenim nepravilnostima. Osnovna mana ovog modela ispoljava se kada posmatrani sistem dostiže stanje ravnoteže. Naime, posmatrajući jednačinu, jasno je da će q_e nastaviti da raste sa porastom C_e , što u realnim uslovima, kada dati sistem dostigne stanje ravnoteže, nije moguće, jer u ravnotežnom sistemu q_e je konstantno i ne zavisi od promjene C_e . Dodatno, pouzdanost opisivanja sistema, u kojima je adsorbat prisutan u koncentracijama manjim od potrebne da dođe do zasićenja adsorbenta, nije na visokom nivou, što je posljedica empirijske prirode Freundlich-ovog modela.

Tempkin-ova izoterma

Tempkin-ova adsorpciona izoterma je model kod kog se prepostavlja da površina adsorbenta sadrži mesta sa različitim afinitetima prema adsorbatu pri čemu za svako mjesto važe pravila Langmuir-ovog modela sa različitim vrijednostima energije adsorpcije. Ovaj model zanemaruje veoma niske, kao i veoma visoke koncentracije, uz prepostavku da je energija adsorpcije linearна, a ne logaritamska funkcija pokrivenosti površine adsorbenta. Pokazalo se da mesta sa velikim energijama adsorpcije moraju biti zauzeta već pri vrlo malim koncentracijama adsorbata, te su za zavisnost adsorpcije od koncentracije odgovorna mesta sa manjim energijama vezivanja. Kompleksni adsorpcioni sistemi uključujući adsorpcione

izoterme tečne faze obično nisu pogodni za prikazivanje ovim tipom izoterme. Tempkin-ova adsorpciona izoterma može se prikazati nelinearnim izrazom:

$$Q_e = \frac{R \cdot T}{b_T} \ln(A_r \cdot C_e) \quad (12)$$

gdje su: q_e – ravnotežna količina adsorbovanog adsorbata (mg/g), b_T – energija adsorpcije (J/mol), A – je Tempkinova konstanta vezivanja koja definiše maksimalnu energiju veze (dm^3/g), C_e – ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru (mg/ dm^3), R – univerzalna gasna konstanta (J/(mol K)) i T – temperatura (K).

Dubinin-Radushkevich-eva izoterma

Dubinin-Radushkevich-eva izoterma je tri – parametarski model, koji osim q_e i C_e uvodi kao treći parametar temperaturu ispitivane adsorpcije. Ovaj model odnosi se na adsorpciju u mikroporama adsorbenta. Primjenjuje se za opisivanje mehanizma adsorpcije na heterogenoj površini i razvijen je za interpretaciju sorpcije organskih jedinjenja u gasnoj fazi na poroznim adsorbentima, ali se može primijeniti i za opisivanje adsorpcije iz tečnosti. Matematički (nelinearni) oblik Dubinin-Radushkevich-eve izoterme može se prikazati jednačinom (*Tran i sar., 2017*):

$$q_e = q_{DR} \cdot e^{(K_{DR} \cdot \varepsilon^2)} \quad (13)$$

gdje su: q_e – teorijski ravnotežni kapacitet adsorpcije (mg/g), q_{DR} – maksimalni kapacitet adsorpcije, K_{DR} – konstanta izoterme (mol^2/kJ^2), T – temperatura adsorpcionog procesa (K), R – univerzalna gasna konstanta, (8,314 J/(mol·K)) i, ε – konstanta izoterme Dubinin-Radushkevich-a koja je jednaka izrazu:

$$\varepsilon = R \cdot T \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (14)$$

Na osnovu poznavanja konstante K_{DR} moguće je odrediti srednju adsorpcionu energiju, E (kJ/mol) po molekulu adsorbata koja je neophodna za uklanjanje molekula sa njegove lokacije u prostoru sorpcije do beskonačnosti:

$$E = \left[\frac{1}{\sqrt{2 \cdot K_{DR}}} \right] \quad (15)$$

2. PREDMET I CILJ ISTRAŽIVANJA

Istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji su podijeljena po segmentima, pa su prema tome predmeti i ciljevi istraživanja višestruki i mogu se podijeliti u tri grupe.

Provodenje testova izluživanja na uzorcima letećih pepela, sa sljedećim ciljevima:

- Detekcija teških metala u elektrofilterskom pepelu termoelektrana Gacko, Ugljevik i Stanari primjenom standardnih testova izluživanja, radi sagledavanja njihovog mogućeg uticaja na životnu sredinu.
- Sagledavanje mogućnosti migracije teških metala kao i uslova koji su neophodni za njihovo oslobođanje i dospijevanje u životnu sredinu ispitivanjem uzorka elektrofilterskog pepela sekvenčijalnom ekstrakcijom.

Mogućnost primjene elektrofilterskih pepela u građevinarstvu za izradu barijernog materijala, sa ciljevima:

- Ustanoviti koji elementi i u kojoj količini se izluživanjem oslobođaju u vodotoke iz monolita pripremljenog na bazi elektrofilterskog pepela i cementa.
- Ustanoviti kakav uticaj imaju tokom procesa vezivanja i zadržavanja u gotovom proizvodu.

Za ispitivanje mogućnosti sinteze zeolita od elektrofilterskog pepela primjenom različitih alkalnih postupaka, a koji bi služili za uklanjanje amonijum jona iz vodene sredine, neophodno je bilo provesti:

- Određivanje efikasnosti procesa adsorpcije na sintetizovanim zeolitima.
- Određivanje optimalnih uslova za izvođenje procesa adsorpcije.
- Primjena modela za opisivanje kinetike adsorpcije i adsorpcionih izotermi.

Hipoteze i doprinos istraživanju

Postavljeni ciljevi i pristup istraživanju, odredili su nekoliko polaznih naučnih hipoteza ove doktorske disertacije:

- Primjenom standardnih testova izluživanja, kao i sekvencijalnih ekstrakcionih testova može se ustanoviti koja količina mikroelemenata je prisutna u uzorcima letećih pepela i pod kakvim uslovima može doći do izluživanja, tj. njihovog oslobođanja;
- Sastav i struktura letećeg pepela determiniše njegovu primjenu kao sekundarne sirovine;
- Pripremom cementnih mješavina na bazi letećeg pepela, te sprovodenjem odgovarajućih testova izluživanja, može se procijeniti koliko je sigurna upotreba takvog materijala sa stanovišta izluživanja u vodotoke, ukoliko se on koristi kao barijerni materijal (izgradnja nasipa, brana i sl.);
- Odgovarajućom obradom letećeg pepela mogu se dobiti zeoliti, koji imaju sposobnost adsorpcije amonijačnog jona iz vode.

Doprinos ove disertacije sastojao se u tome da je naučnim metodama ispitno i definisano ponašanje elektrofilterskog pepela kao otpadnog materijala, te ustanovljena i potvrđena mogućnost njegove primjene kao sekundarne sirovine, s obzirom na specifičnost sastava i porijekla ugljeva iz ove regije, čijim je sagorijevanjem i nastao.

3. MATERIJAL I METODE RADA

Uzorci letećih pepela analizirani u ovom radu uzimani su sa elektrofiltera termoelektrana Ugljevik, Stanari i Gacko.

3.1. KARAKTERIZACIJA UZORAKA LETEĆIH PEPELA

Uzorci letećih pepela ispitivani su sljedećim metodama:

- Rendgenskom fluoroscentnom spektroskopijom (XRF – *Bruker, WDXRF „S8 TIGER“*).
- Rendgenskom difraktometrijom (XRD).
- FTIR analizom (*Bruker, Tensor 27*). IR spektar sniman je u talasnom području od 400 cm^{-1} – 4000 cm^{-1} .
- Teksturalnom analizom – određivanje specifične površine, karakteristike i zapremine pora. Specifična površina i zapremina pora izmjerene su primjenom adsorpcije azota na 77 K upotrebom analizatora za određivanje specifične površine i veličine pora (*AutosorbTM i Q, Quantochrome Instruments, USA*). Uzorci su prije određivanja sušeni na 200°C tokom 2 h. Specifična površina je izračunata pomoću BET metode (*Brunauer-Emmett-Teller*). Zapremina mezopora je određena prijmenom desorpcionih izotermi BJH modela (Barrett-Joyner-Halenda), dok je zapremina mikropora izračunata upotrebom metode t-testa i Horwath-Kawazoe (HK) metodom.

3.2. TESTOVI IZLUŽIVANJA

Nakon utvrđivanja fizičko-hemijskog sastava, slijedi izluživanje teških metala iz uzorka elektrofilterskih pepela, kako bi se identifikovale i kvantifikovale količine metala koje se potencijalno mogu naći u životnoj sredini nakon odlaganja pepela.

Primjenjeni su sljedeći testovi izluživanja: pseudo-ukupni sadržaj metala, sekvencialne ekstrakcije, kao i pojedinačni testovi izluživanja. Svi testovi izluživanja urađeni su u paralelkama.

3.2.1. Pseudo–ukupni sadržaj metala

Određivanje pseudo–ukupne koncentracije metala, prema *USEPA Method 3050B*, izvedeno je na svježim uzorcima letećih pepela u količini od 0,5 g, sa 12 cm^3 smjese nitratne i hloridne kiseline (3:1) ekstrakcijom na vodenom kupatilu sa refluksom u trajanju od 4 h. Uzorci su potom filtrirani na uređaju za membransku filtraciju (*Sartorius, Membranfilter GMBIH Goffingen, Germani*) kroz $0,45 \mu\text{m}$ membranski filter papir i čuvani u frižideru.

Koncentracije teških metala u filtratima nakon izluživanja, određene su primjenom optičkog emisionog spektrometra sa indukovano kuplovanom plazmom ICP-OES (*PerkinElmer Optima 8000*), čiji su uslovi rada dati u tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Uslovi rada ICP-OES

<i>Element</i>	<i>Talasna dužina (nm)</i>	<i>Limit detekcije (mg/L)</i>
As	396,153	0,025
Ba	233,527	0,005
Cd	214,440	0,005
Co	228,616	0,005
Cr	267,716	0,005
Cu	324,752	0,005
Mn	257,610	0,005
Mo	203,845	0,005
Ni	231,604	0,005
Pb	220,353	0,010
Se	196,026	0,050
Ti	334,940	0,005
V	292,402	0,005
Zn	206,200	0,010

3.2.2. Sekvencijalne ekstrakcije

Sekvencijalno-ekstrakcioni postupak koji je predložio Tessier je najprezentativniji, i izvorno je primijenjen za analizu zemljišta. Ovaj metod sastoji se od pet različitih oblika ekstrakcije i to: izmjenljiva (IF), karbonatna (KT), Fe i Mn frakcija (Fe i Mn F), frakcija vezana na organsku materiju (OF) i rezidualna frakcija (RF). Iako je Tessier-ova ekstrakcija najprezentativnija, modifikacija pomenutog postupka za izradu ovog rada bila je neophodna, s obzirom na činjenicu, da su za analizu korišteni uzorci letećih pepela, a ne uzorci zemljišta.

3.2.2.1. Tessier-ova sekvencionalna ekstrakcija

Za ekstrakciju su, prema *Xiong i sar. (2014)* korištene plastične centrifugalne kivete od 50 cm^3 u koje su vagani uzorci letećih pepela od oko 1 g, prethodno sušenih na 105°C tokom 24 h. Nakon svakog ekstrakcionog koraka, uzorak je centrifugiran, filtriran, i ispiran sa 30 cm^3 dejonizovane vode dva puta, uz centrifugiranje nakon svakog ispiranja, kako bi se gubici uzorka pri filtraciji sveli na minimum. Svi filtrati su objedinjeni. Filtracija je izvedena na uređaju za membransku filtraciju (*Sartorius, Membranfilter GMBH Goffingen, Germani*) kroz $0,45\text{ }\mu\text{m}$ membranski filter papir. Filtrati su potom zakiseljeni pomoću HNO_3 (1:1) do $\text{pH} = 2$, i čuvani u frižideru do određivanja tragova metala na ICP–OEC (*Perkin Elmer Optima 8000*).

Čvrsti ostatak je, nakon filtriranja, čuvan zatvoren u frižideru do sljedećeg ekstrakcionog koraka. Obrada, kao i uslovi izvođenja Tessier-ovih sekvencionalnih ekstrakcija (SE) na uzorcima letećih pepela termoelektrana Ugljevik i Gacko prikazani su u tabeli 3.2.

Tabela 3.2. Uslovi izvođenja Tessier-ovih SE na uzorcima letećih pepela TE Ugljeviki Gacko

<i>Frakcija</i>	<i>Ekstrakcioni reagens</i>	<i>Uslovi ekstrakcije</i>		<i>Uslovi centrifugiranja</i>	
		<i>Vrijeme miješanja</i> (h)	<i>Temp.</i> (°C)	<i>Broj obrtaja</i> (ob/min)	<i>Vrijeme</i> (min)
Izmjenljiva frakcija (VF)	15 cm ³ MgCl ₂ (c=1 mol/dm ³), pH=5,80	2	25±1	3500	15
Karbonatna frakcija (KF)	15 cm ³ NaOAc (c=1 mol/dm ³), pH=5,00	5	25±1	3500	15
Fe i Mn frakcija (Fe i Mn F)	40 cm ³ NH ₂ OH·HCl (c=0,04 mol/dm ³) u 25% HAc pH=2,00	5	94±1	3500	15
Organska frakcija (OF)	6 cm ³ HNO ₃ (c=0,02 mol/dm ³) + 10 cm ³ 30% H ₂ O ₂ podešenog sa HNO ₃ na pH=2	5	85±1	3500	15
	10 cm ³ NH ₄ OAc (c=3,2 mol/dm ³), u 20% HNO ₃	1	25±1	3500	15

3.2.2.2. Modifikovana sekvencionalna ekstrakcija

Za ekstrakciju su, prema Nyale i sar. (2014), korištene plastične centrifugalne kivete od 50 cm³ u koje su vagani uzorci letećih pepela od oko 1 g, prethodno osušenih na 105°C tokom 24 h. Ekstrakcije su se izvodile na sobnoj temperaturi, miješanjem na orbitalnom šejkeru (*Laboratory Instruments WiseShake SHO-2D witeg, Germani*) u trajanju od 1 h. Da bi se gubici uzorka pri filtraciji sveli na minimum, nakon svakog ekstrakcionog koraka uzorak je centrifugiran pri 3000 ob/min tokom 20 min. Potom je uzorak filtriran na uređaju za membransku filtraciju (*Sartorius, Membranfilter GMBIH Goffingen, Germani*) kroz 0,45 µm membranski filter papir. Čvrsti ostatak je, nakon centrifugiranja, ispiran sa 30 cm³ dejonizovane vode, centrifugiran, filtriran, nakon čega je čuvan zatvoren u frižideru do sljedećeg ekstrakcionog koraka, a filtrati objedinjeni. Dobijen filtrat zakiseljen je pomoću HNO₃ (1:1) do pH = 2, i čuvan u frižideru do određivanja tragova metala na ICP–OEC (*Perkin Elmer Optima 8000*).

Obrada, kao i uslovi izvođenja modifikovanih sekvencionalnih ekstrakcija na uzorcima letećih pepela termoelektrana Ugljevik i Gacko prikazani su u tabeli 3.3.

Tabela 3.3. Uslovi izvođenja modifikovanih SE na uzorcima letećih pepela TE Ugljevik i Gacko

<i>Frakcija</i>	<i>Ekstraktioni reagens</i>	<i>Uslovi ekstrakcije</i>		<i>Uslovi centrifugiranja</i>	
		<i>Vrijeme miješanja</i> (h)	<i>Broj obrtaja</i> (ob/min)	<i>Broj obrtaja</i> (ob/min)	<i>Vrijeme</i> (min)
Vodena frakcija (VF)	V=45 cm ³ Dejonizovana voda	1	60	3000	20
Izmjenljiva frakcija (IF)	V = 45 cm ³ NH ₄ Ac (c=1 mol/dm ³), pH=7,01	1	60	3000	20
Karbonatna frakcija (KT)	V = 45 cm ³ NH ₄ Ac,(c=1 mol/dm ³), pH=5,00	1	60	3000	20
Fe i Mn frakcija (Fe i Mn F)	V = 45 cm ³ NH ₂ OH HCl (c=1 mol/dm ³), u HNO ₃ (c=0,025 mol/dm ³) pH=2,00	1	60	3000	20

3.2.3. Pojedinačni testovi izluživanja

Na svježim uzorcima letećih pepela primjenjeni su sljedeći testovi izluživanja:

- Standardni njemački test izluživanja (*DIN 38414-4*),
- TCLP test (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure, USEPA metod 1311, 2003*),
- MWLP test (*The Mine Water Leaching Procedure*),
- SPLP test (*Synthetic Precipitation Leaching Procedure, USEPA Method 1312, 2003*),
- WET test (*California Waste Extraction Test, Townsend, 2003*).

Prije svakog ekstrakcionog testa izmjerena je pH vrijednost ekstrakcionih rastvora (*Multi Line P4, WTW*). Nakon kratkotrajnog miješanja uzoraka letećih pepela i primjenjenog ekstrakcionog fluida u plastičnim kivetama, slijeganja taloga, izmjerena je početna pH vrijednost u bistrom dijelu ekstrakcionog fluida iznad taloga za svaki ispitivani test. Uzorci su potom miješani na orbitalnom šejkeru (*Laboratory Instruments WiseShake SHO-2D witeg, Germani*). Nakon isteka vremena miješanja regulisanog testom, i slijeganja taloga, izmjerena je konačna pH vrijednost u bistrom dijelu ekstrakcionog fluida iznad taloga.

Uzorci su filtrirani na uređaju za membransku filtraciju (*Sartorius, Membranfilter GMBIH Goffingen, Germani*) kroz 0,45 µm membranski filter papir, a filtrati zakiseljeni sa HNO₃ (1:1), i čuvani u frižideru do određivanja tragova metala na ICP–OEC (*Perkin Elmer Optima 8000*).

Nakon provedenih testova izluživanja u dobijenim filtratima određene su koncentracije sljedećih elemenata: As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Ti, V, Zn. Dobijene vrijednosti mikro i makroelemenata u $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ preračunate su na mg/kg uzorka. Svi testovi izluživanja urađeni su u paralelkama.

Metoda DIN 38414-4

Za ekstrakciju su korištene plastične kivete sa poklopcima od 50 cm^3 u koje su vagani uzorci letećih pepela u količini od oko 2 g, a potom je dodano 20 cm^3 dejonizovane vode (odnos tečno/čvrsto 10:1). Ekstrakcije su se izvodile na sobnoj temperaturi, miješanjem na orbitalnom šejkeru (*Laboratory Instruments WiseShake SHO-2D witeg, Germani*) brzinom od 60 ob./min., i trajanju od 24 h. Ovaj test izluživanja odgovara EN 12457-4 testu propisanom Direktivom 2003/03/EC, kao standardni test izluživanja pri utvrđivanju opštih karakteristika granulisanih otpadnih materijala i muljeva.

Metoda TCLP (USEPA metod 1311, 2003)

Izbor ekstrakcionog fluida za izvođenje TCLP testa zavisi od alkaliteta otpadnog materijala. Jako alkalni materijali se izlužuju sa rastvorom glacijalne acetatne kiseline čiji je pH = $2,88 \pm 0,05$. Ostali materijali se izlužuju sa rastvorom glacijalne acetatne kiseline čiji je pH podešen na $4,93 \pm 0,05$ dodatkom rastvora NaOH (1 mol/dm 3).

Izbor ekstrakcionog fluida:

Određivanje odgovarajućeg ekstrakcionog fluida se sastoji u mjerenuju pH vrijednosti 5 % – nog rastvora uzorka u dejonizovanoj vodi, nakon intenzivnog miješanja od 5 min.

Ako je pH uzorka ≤ 5 koristi se *ekstrakcioni fluid 1* ($5,7 \text{ cm}^3$ glacijalne acetatne kiseline i $64,3 \text{ cm}^3$ NaOH (1 mol/dm 3) čiji je pH = $4,93 \pm 0,05$.

Ukoliko je pH uzorka > 5 , vrši se dodatna obrada uzorka, tako da se u uzorak dodaje $3,5 \text{ cm}^3$ HCl (1 mol/dm 3) i zagrijava na 50°C uz konstantno miješanje tokom 10 min.

Ukoliko je pH vrijednost nakon hlađenja uzorka ≤ 5 koristi se ekstrakcioni fluid 1, a ukoliko je pH > 5 koristi se *ekstrakcioni fluid 2* ($5,7 \text{ cm}^3$ glacijalne acetatne kiseline u 1 dm^3 vode) čiji je pH = $2,88 \pm 0,05$.

TCLP test je izведен u plastičnim kivetama sa poklopcima od 50 cm^3 , u koje su vagani uzorci LP u količini od 2 g uz dodatak odgovarajućeg ekstrakcionog fluida (40 cm^3), pri čemu odnos tečne i čvrste faze iznosi 20:1. Vrijeme miješanja na orbitalnom šejkeru (*Laboratory Instruments WiseShake SHO-2D witeg, Germani*) je iznosilo 18 h ($\pm 2 \text{ h}$) pri brzini od 60 ob./min. Dobijene vrijednosti tragova metala porede se sa Graničnim vrijednostima za metale regulisane TCLP procedurom. U tabeli 3.4. predstavljena su mjerena pH vrijednosti prilikom izbora ekstrakcionog fluida za TCLP test.

Tabela 3.4. Izbor ekstrakcionog fluida za TCLP test

Izbor ekstrakcionog fluida	LP Ugljevik	LP Gacko	LP Stanari
pH	5% rastvor LP u dejonizovanoj vodi + 3,5 cm ³ 0,1M HCl na 50 °C	11,05 _{23,9 °C} 4,18 _{24,9 °C}	13,21 _{23,9 °C} 12,99 _{25,04 °C}
Odabrani fluid	Fluid 1 (pH = 4,93±0,05)	Fluid 2 (pH = 2,88±0,05)	Fluid 1 (pH = 4,93±0,05)

pH vrijednost ekstrakcionog fluida za TCLP test nije ista za sve uzorke elektrofilterskih pepela (tabela 3.4). Razlog za to je izbor ekstrakcionog fluida koji zahtijeva metoda, a koji se bira u odnosu na alkalitet uzorka elektrofilterskog pepela. Osnovni karakter pepela obično se pripisuje slobodnom kalcijumu, rastvorljivim solima metala, oksidima, hidroksidima i karbonatima (*Akar i sar., 2012*).

Metoda SPLP (USEPA Method 1312, 2003)

SPLP test je izведен u plastičnim kivetama sa poklopcima od 50 cm³, u koje su vagani uzorci LP u količini od 2 g uz dodatak odgovarajućeg ekstrakcionog fluida (40 dm³), pri čemu odnos tečne i čvrste faze iznosi 20:1.

Kao ekstrakcioni fluid korištena je smjesa kiselina sastavljena od sulfatne i nitratne kiseline (60:40 w/w) pri pH vrijednosti 4,2. Vrijeme miješanja na orbitalnom šejkeru (*Laboratory Instruments WiseShake SHO-2D witeg, Germani*) je iznosilo 18 h (±2 h) pri brzini od 60 obr./min. Koncentracije izluženih metala porede se sa Standardima za kvalitet površinskih voda.

Metoda MWLP (Mine Water Leaching Procedure, 2006)

MWLP test je izведен u plastičnim kivetama sa poklopcima od 50 cm³, u koje su vagani uzorci LP u količini od 2 g, koji se ekstrahuju sa rastvorom H₂SO₄ (0,02 mol/dm³) u količini od 40 cm³, pri čemu je odnos tečne i čvrste faze 20:1. Miješanje je izvedeno na miješalici brzinom od 60 ob./min., tokom 18 h.

Metoda WET (Waste Extraction Test, Townsend, 2003)

WET test je izведен u plastičnim kivetama sa poklopcima od 50 cm³, u koje su vagani uzorci LP u količini od 2 g uz dodatak odgovarajućeg ekstrakcionog fluida (20 cm³), pri čemu odnos tečne i čvrste faze iznosi 10:1. Ekstrakcioni fluid je pripremljen kombinacijom rastvora limunske kiseline (0,2 mol/dm³) i rastvora NaOH (4,0 mol/dm³) do pH = 5,0±0,1. Miješanje je izvedeno na miješalici brzinom 60 ob./min., tokom 48 h. Izlužene koncentracije metala porede se sa istim graničnim vrijednostima kao i koncentracije dobijene TCLP testom.

3.3. STABILIZACIJA SA CEMENTOM

Izvođenje eksperimenta stabilizacije letećih pepela sa cementom sastojao se u pripremi mješavina cementa (C) i letećih pepela (LP Ugljevik, LP Gacko, LP Stanari) u različitim masenim omjerima (90C–10LP; 75C–25LP; 65C–35LP) uz dodatak vode i kvarcnog pjeska (granulacije: 0,1 – 0,65 mm). Odnos pjeska i cementa (pijesak/cement=3), kao i cementa i vode (voda/cement=0,66) je u skladu sa pripremom hidrotehničkih maltera koji se koriste kao barijerni materijal. Hemski sastav cementa korišćenog za stabilizaciju predstavljen je u tabeli 3.5.

Tabela 3.5. Hemski sastav cementa korišćen u eksperimentu za stabilizaciju elektrofilterskih pepela

Komponenta	Vrijednost	Parametar	Vrijednost
SiO ₂ (%)	20,77	CaO (%)	58,88
Al ₂ O ₃ (%)	5,5	MgO	0,99
Fe ₂ O ₃ (%)	2,39	SO ₃ (%)	2,95

Priprema mješavina podrazumijevala je homogenizaciju suvih komponenti u plastičnim čašama, potom miješanje sa propellerskom mješalicom oko 5 min uz dodatak vode. Pripremljenim mješavinama punjeni su plastični kalupi dimenzija oko 3cm x 3cm x 3 cm, i uzorci ostavljeni da očvršćavaju 48 h u kalupu. Očvrsle kocke izvađene su iz kalupa nakon 48 h, i čuvane u inertnim plastičnim vrećicama da ne gube vlagu tokom 28 dana, na temperaturi od oko 20 °C. Nakon 28 dana uzorci su podvrgnuti testu izluživanja monolita u rezervoaru. U svim pripremljenim mješavinama cementa i letećih pepela određena je hemijska i mineraloška analiza, kao i pseudo–ukupni sadržaj metala, čiji je postupak određivanja opisan u poglavljju 3.2.1. Svi monoliti napravljeni su i analizirani u paralelkama.

3.3.1. Testovi izluživanja monolita u rezervoaru (NSF/ANSI 61-2009)

Test izluživanja monolita u rezervoaru izведен je u staklenim posudama, u kojima se nalazi ekstrakcioni fluid – dejonizovana voda. Uzorci su smješteni u inertne poliamidne mrežice, koje su u visećem položaju postavljene u plastičnu posudu sa dejonizovanom vodom, tako da je uzorak sa svih strana udaljen od zidova posude najmanje 2 cm³. Odnos tečne i čvrste faze (L/S) iznosio je 10:1 (cm³/cm² monolita) (slika 1.4).

Semi-dinamički uslovi podrazumijevali su potapanje monolita u svjež rastvor dejonizovane vode nakon 1, 2, 4 i 7 dana na temperaturi od 20 °C i 50 °C. Uzorci su, zbog poređena rezultata, istovremeno termostatirani u dva različita inkubatora (*Velp Scientific FOC 120l Cooled Incubator* i *Thermo Heraeus B6-IP20*). Ekstrakcionim fluidima je, nakon svake serije izluživanja, izmjerena pH vrijednost i elektroprovodljivost, a potom su filtrirani na membranskom filteru (0,45 µm), zakiseljeni, i u njima određena koncentracija teških metala

ICP-MS tehnikom. Uzorci monolita su, nakon sedmog dana izluživanja, ostavljeni u inertnim mrežicama da se suše na sobnoj temperaturi, kako bi se mogao pratiti gubitak mase monolita tokom izluživanja.

3.4. SINTEZA I KARAKTERIZACIJA ZEOLITA

U ovom segmentu rada ispitana je uticaj različitih postupaka sinteze zeolita na različite uzorke letećih pepela (TE Ugljevik, Gacko i Stanari) kako bi se ustanovila efikasnost uklanjanja amonijum jona.

3.4.1. Hidrotermalni postupak

Hidrotermalni postupak podrazumijeva je, prema *Zhang i sar. (2011a)*, alkalnu aktivaciju sva tri uzorka letećeg pepela (Ugljevik, Gacko, Stanari) na sljedeći način:

- a) 20 g letećeg pepela sa 200 cm^3 NaOH koncentracije 2 mol/dm^3 (S:L = 1:10)
- b) 20 g letećeg pepela sa 200 cm^3 NaOH koncentracije 5 mol/dm^3 (S:L = 1:10).

Sinteza zeolita izvođena je u erlenmajer tikvicama od 250 cm^3 sa brušenim čepom, na vodenom kupatilu sa tresilicom (*Memmert WNB 22, Germani*) na temperaturi od 85°C , i reakcionom vremenu od 8 h. Nakon sinteze izvršeno je odvajanje čvrste faze filtracijom, a dobijeni čvrsti ostatak ispiran je sa destilovanom vodom do postizanja pH ~ 9 . Uzorci su potom sušeni u sušioniku na 105°C tokom 12 h.

Navedenim postupkom dobijeni su uzorci zeolita:

- pripremljeni sa 2M NaOH: Ugljevik 2M (U2M), Gacko 2M (G2M) i Stanari 2M (S2M);
- pripremljeni sa 5M NaOH: Ugljevik 5M (U5M), Gacko 5M (G5M) i Stanari 5M (S5M).

3.4.2. Fuzioni postupak

Fuzioni postupak podrazumijeva je prema *Zhang i sar. (2011a)* homogenizaciju uzorka letećih pepela sa perlama NaOH u omjeru 1:1,3 (30 g LP sa 39 g NaOH), a zatim alkalno topljenje (kalcinacija) na 600°C tokom 2,5 h. Ohlađeni čvrsti produkt podvrgnut je hidrotermalnoj obradi, koja podrazumijeva dodatak destilovane vode pri odnosu čvrsto-tečno (1:5) i miješanje na magnetnoj mješalici na temperaturi od $70 - 80^\circ\text{C}$ tokom 1,5 h pri čemu dolazi do formiranja alumosilikatnog gela. Zagrijavanje je potom nastavljeno pod pritiskom tokom 5 h. Nakon hidrotermalne obrade uzorci su isprani sa velikim količinama destilovane vode do postizanja pH vrijednosti oko 9, a potom su sušeni u sušioniku na 105°C tokom 12 h.

Navedenim postupkom dobijeni su uzorci zeolita pripremljeni fuzionim postupkom:

- Ugljevik fuzioni (UF),
- Gacko fuzioni (GF) i
- Stanari fuzioni (SF).

3.4.3. Karakterizacija dobijenih zeolita

Sintetizovani uzorci zeolita ispitivani su sljedećim metodama:

- Rendgenskom fluoroscentnom spektroskopijom (XRF – *Bruker, WDXRF „S8 TIGER“*),
- Rendgenskom difraktometrijom (XRD),
- FTIR analizom (*Bruker, Tensor 27*),
- Teksturalnom analizom – određivanje specifične površine, karakteristike i zapremine pora,
- Metodom titracije mase za porozne materijale (pH_{TNN}) radi određivanje tačke nultog nanelektrisanja. Metoda se sastoji u sljedećem: pripremljena su tri rastvora 0,01M NaNO₃ različitih pH vrijednosti (pH=3, 6 i 12) podešenih sa 0,1M HNO₃ i 0,1M NaOH. Odmjerenoj čvrstoj masi u vijalima dodan je rastvor 0,01M NaNO₃ u količini od 2,5 cm³, tako da se dobiju različiti maseni omjeri (1 %, 5 %, 10 %, 15 %, 20 %). Suspenzije pripremljene na ovaj način su zatvorene i miješane na orbitalnom šejkeru (*Laboratory Instruments WiseShake SHO-2D witeg, Germani*) tokom 24 h brzinom od 100 ob./min. Po isteku ovog vremenskog perioda, uzorci su ostavljeni da stoe oko 1 h, kako bi se adsorbent u potpunosti istaložio. Izdvojeni supernatanti filtrirani su kroz 0,45µm filter, a u dobijenim filtratima određena je pH vrijednost.

3.4.4. Adsorpcioni eksperimenti na sintetizovanim zeolitima

Osnovni adsorpcioni rastvor dobijen je rastvaranjem NH₄Cl (prethodno osušen na 105 °C) u destilovanoj vodi pri čemu je koncentracija rastvora iznosila 2 g NH₄Cl/dm³. Radni rastvori, koji su korišteni za adsorpcije, dobijeni su razblaživanjem osnovnog rastvora.

Svi adsorpcioni eksperimenti izvedeni su u laboratorijskim čašama od 100 cm³ poklopljenim sa satnim stakлом. U čaše su, na analitičkoj vagi, izmjereni sintetizovani zeoliti (sa tačnošću 0,01 mg) u količini od 2 g/dm³, a potom je dodan odgovarajući adsorpcioni rastvor NH₄Cl u količini od 50 cm³, čija koncentracija je određena Nesllerovom metodom neposredno pred upotrebu. Uzorci su kontinuirano miješani na magnetnim mješalicama na sobnoj temperaturi. Po završetku adsorpcije uzorci su filtrirani kroz acetatno-celulozni membranski filter papir 0,45µm, a potom je u filtratu određena koncentracija amonijum-jona Nesllerovom metodom.

Koncentracija adsorbovanog amonijum-jona na sintetizovanim zeolitima q_e (mg/g), kao i procenat uklanjanja amonijum-jona u nekom trenutku (t), izračunati su prema sljedećim relacijama u skladu sa literaturom (Tran i sar., 2017):

$$q_e = \frac{C_0 - C_1}{m} \cdot V \quad (16)$$

$$\text{Procenat uklanjanja amonijum-jona (\%)} = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \cdot 100 \quad (17)$$

Gdje je:

C_0 i C_1 – koncentracija amonijum-jona (mg/dm³) u rastvoru u početnom i trenutku t (min), V – zapremina rastvora korištenog za adsorpciju (dm³), i m – masa adsorbenta (g).

Zavisnost adsorpcije od kontaktnog vremena

Za ispitivanje adsorpcione kinetike korišten je radni rastvor koncentracije 100 mg NH₄Cl/dm³, dobijen razblaživanjem osnovnog rastvora. pH vrijednost radnog rastvora podešavana je sa 0,1mol/dm³ NaOH neposredno pred izvođenje eksperimenta na pH~8 (zbog simulacije pH vrijednosti prirodnih voda). Izvedeni eksperimenti urađeni su u paralelkama, a imali su za cilj ispitivanje uticaja kontaktnog vremena sintetizovanih zeolita na uklanjanje amonijum jona. Pri koncentraciji zeolita od 2 g/dm³ i temperaturi od 26 °C ispitivano vrijeme adsorpcije iznosilo je 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 6 h, 24 h, 48 h i 72h.

Zavisnost adsorpcije od pH vrijednosti

Zavisnost adsorpcije amonijum jona na sintetizovanim zeolitima od pH vrijednosti ispitivana je u pH području od pH 3 do pH 11. Koncentracija adsorpcionog rastvora iznosila je 100 mg NH₄Cl/dm³, koncentracija zeolita 2 g/dm³, a temperatura 19,7 °C. Podešavanje pH vrijednosti adsorpcionog rastvora sa 0,1mol/dm³ NaOH ili 0,1mol/dm³ HCl izvršeno je neposredno pred izvođenje eksperimenta. Ispitivana je zavisnost adsorpcije amonijum jona na sljedećim pH vrijednostima 3, 5, 7, 8, 9 i 11. Vrijeme trajanja adsorpcije preuzeto je iz zavisnosti adsorpcije od kontaktnog vremena. Za uzorce U2M, U5M, UF, S2M, S5M, SF, G2M vrijeme trajanja adsorpcije iznosilo je 24 h, dok je za G5M i GF vrijeme adsorpcije iznosilo 48 h. Svi adsorpcioni eksperimenti urađeni su u paralelkama.

Adsorpcionie izoterme

Koncentracije radnih rastvora korištenih u ovom eksperimentu iznosile su: 40 mg NH₄Cl/dm³, 50 mg NH₄Cl/dm³, 100 mg NH₄Cl/dm³, 120 mg NH₄Cl/dm³, 150 mg NH₄Cl/dm³, 170 mg NH₄Cl/dm³, 200 mg NH₄Cl/dm³, 250 mg NH₄Cl/dm³, 300 mg NH₄Cl/dm³, 350 mg NH₄Cl/dm³, i 400 mg NH₄Cl/dm³. pH vrijednosti radnih rastvora podešena je sa 0,1mol/dm³ NaOH neposredno pred izvođenje eksperimenta, uz koncentraciju zeolita od 2 g/dm³, temperaturu od 24 °C i dužinu trajanja adsorpcije dobivenu iz zavisnosti adsorpcije od kontaktnog vremena, odnosno 24 h za uzorke zeolita U2M, U5M, UF, S2M, S5M, SF i G2M, i 48 h za uzorke zeolita G5M i GF. Svi eksperimenti su izvedeni u paralelkama, a imali su za cilj ispitivanje uticaja različite početne koncentracije radnih rastvora na adsorpciju amonijum-jona.

3.4.5. Regeneracija zeolita

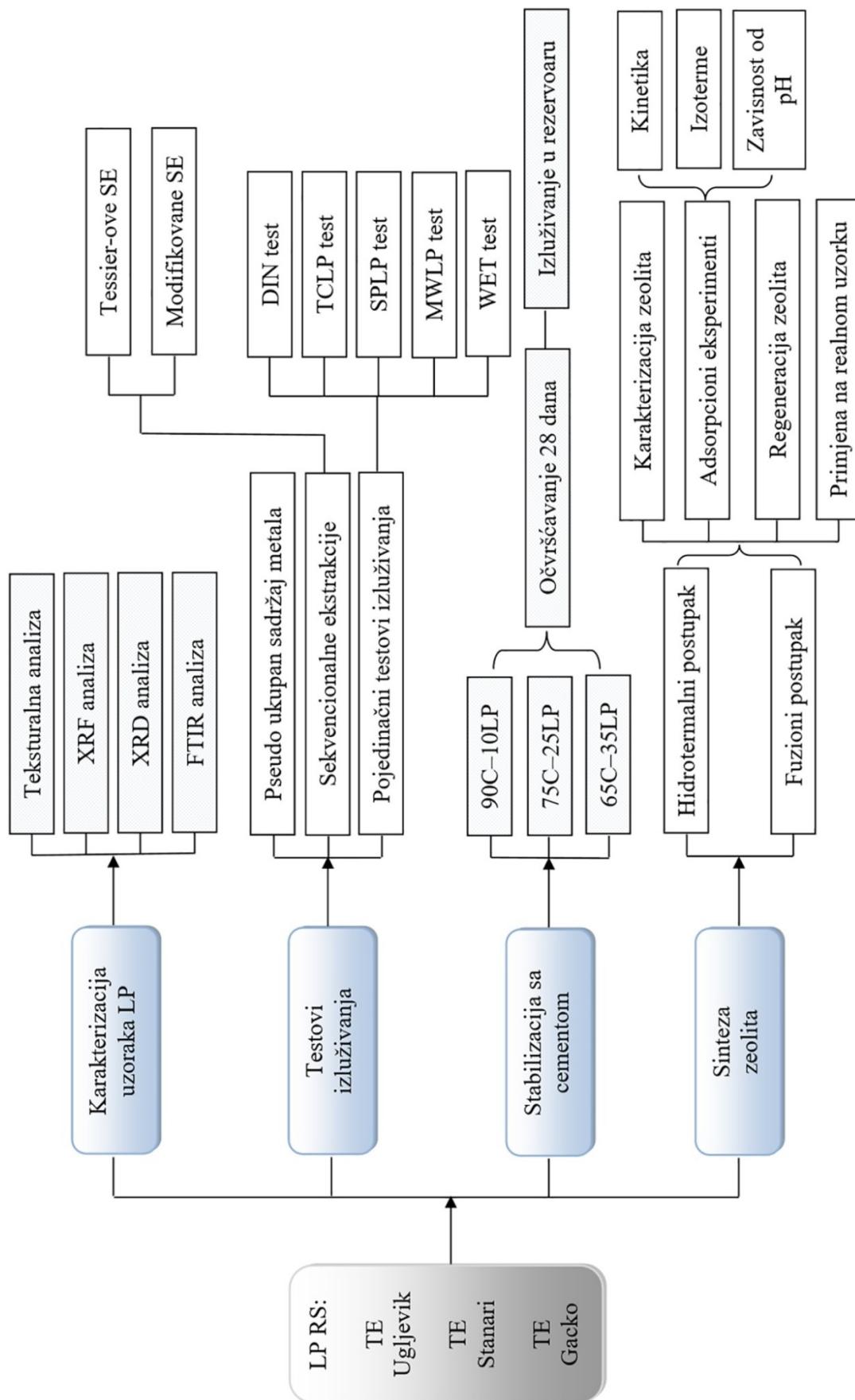
Za regeneraciju zeolita korišteno je 25 cm³ rastvora 1 mol/dm³ NaCl za 1 g suvog zasićenog zeolita. Vrijeme trajanja regeneracije iznosilo je 24 h za uzorke U2M, U5M, UF, S2M, S5M, SF, G2M, dok je za G5M i GF vrijeme regeneracije iznosilo 48 h. Nakon regeneracije uzorci su filtrirani i isprani sa 500 cm³ destilovane vode, i sušeni u sušioniku na 105 °C tokom 24 h.

Na regenerisanim zeolitima ispitana je uticaj različite početne koncentracije rastvora NH₄Cl na adsorpciju amonijum jona. Koncentracije radnih rastvora korištene za adsorpciju identične su kao i kod eksperimenata na originalnim zeolitima. pH vrijednost radnih rastvora podešavana je sa 0,1mol/dm³ NaOH neposredno pred izvođenje eksperimenta na pH~8, uz koncentraciju zeolita od 2 g/dm³, temperaturu od 18 °C. Eksperimenti su urađeni u paralelkama, i imali su za cilj ispitivanje mogućnosti ponovne upotrebe regenerisanih zeolita.

3.4.6. Primjena zeolita na realnom uzorku otpadne vode

Za ovu seriju eksperimenata korištena je otpadna voda iz gradskog kanalizacionog toka grada Banja Luka. Za analizu su korišteni kako originalno dobijeni zeoliti, tako i regenerisani. Sve analize urađene su u paralelkama pri koncentraciji zeolita od 2 g/dm³ i 50 cm³ uzorka iste otpadne vode (zbog izbjegavanja mogućih interferencija) čija se pH vrijednost bez korekcije kretala između 7,97 – 8,17. Neposredno prije postavljanja eksperimenta određena je polazna koncentracija amonijum jona u otpadnoj vodi.

Šema cjelokupnog eksperimentalnog rada predstavljena je na slici 3.1.



Slika 3.1. Šematski prikaz eksperimentalnog rada

3.4.7. Obrada rezultata

Adekvatnost aproksimacije eksperimentalnih rezultata primjenjenim modelima procijenjena je preko koeficijenta determinacije R^2 . Koeficijent determinacije ukazuje na kvalitet prikazivanja rezultata pomoću regresione linije, odnosno ukazuje na pouzdanost predviđanja jedne varijable pomoću druge.

Adsorpciona kinetika

U cilju identifikacije koraka koji određuje brzinu ukupnog procesa adsorpcije amonijum jona na sintetizovanim zeolitima, urađeno je modelovanje eksperimentalnih podataka primjenom nekoliko kinetičkih modela: model pseudo-prvog reda, model pseudo-drugog reda, Elovich-ov model, kao i Weber-Morris-ov model.

Model pseudo-prvog reda

U obradi rezultata korišćena je nelinearna jednačina (4) modela pseudo-prvog reda.

Model pseudo-drugog reda

U obradi rezultata korišćena je nelinearna jednačina (5) modela pseudo-drugog reda.

Elovich-ev model

U obradi rezultata korišćena je nelinearna jednačina (6) Elovich-evog modela.

Weber-Morris-ov model

U obradi rezultata korišćena je nelinearna jednačina (7) Weber–Morrisa.

Adsorpcione izoterme

U radu su ispitani modeli adsorpcionih izotermi Langmuir-a, Freundlich-a, Tempkin-a i Dubinin-Radushkevich-a.

Langmuir-ova izoterna

U obradi rezultata korišćena je linearna jednačina Langmuir–ovog modela tipa I (*Tran i sar., 2017*):

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{Q_{\max}^0} \right) \cdot C_e + \frac{1}{Q_{\max}^0 \cdot K_L} \quad (18)$$

Crtanjem zavisnosti $\frac{C_e}{q_e}$ i q_e određuju se konstante izoterme.

Freundlich-ova izoterma

U obradi rezultata korišćena je linearna jednačina pomoću koje su određene konstante Freundlich-ove izoterme, K_F kao antilogaritam vrijednosti odsječka prave na ordinati, a n iz vrijednosti koeficijenta pravca:

$$\log q_e = n \log C_e + \log K_F \quad (19)$$

Tempkin-ova izoterma

U obradi rezultata korišćena je linearna jednačina prema (*Zhang i sar. 2011a*):

$$q_e = \frac{R \cdot T}{b_T} \ln C_e + \frac{R \cdot T}{b_T} \ln A_r \quad (20)$$

Crtanjem zavisnosti $\ln C_i$ q_t određuju se konstante izoterme.

Dubinin-Radushkevich-eva izoterma

U obradi rezultata korišćena je linearna jednačina:

$$\ln q_e = -K_{DR} \cdot \varepsilon^2 + \ln q_{DR} \quad (21)$$

Crtanjem zavisnosti ε^2 od $\ln q_{DR}$ dobija se prava linija sa odsječkom $\ln q_{DR}$ i nagibom $-K_{DR}$.

Za izračunavanje parametara kinetičkih modela i adsorpcionih izotermi neophodnih za adekvatnu diskusiju dobijenih rezultata u nelinearnom obliku korišćena je program „Solver“ u programskom paketu „Microsoft Excel“.

Matematička funkcija korišćena u radu, a koja opisuje greške regresione analize, je nelinearni hi-kvadrat test („nonlinear chi-square test“, χ^2), izračunat predstavljenom jednačinom prema (*Tran i sar. (2017)*):

$$\chi^2 = \sum_{i=n}^n \frac{(q_{e,exp} - q_{e,izrac.})^2}{q_{e,izrac.}} \quad (22)$$

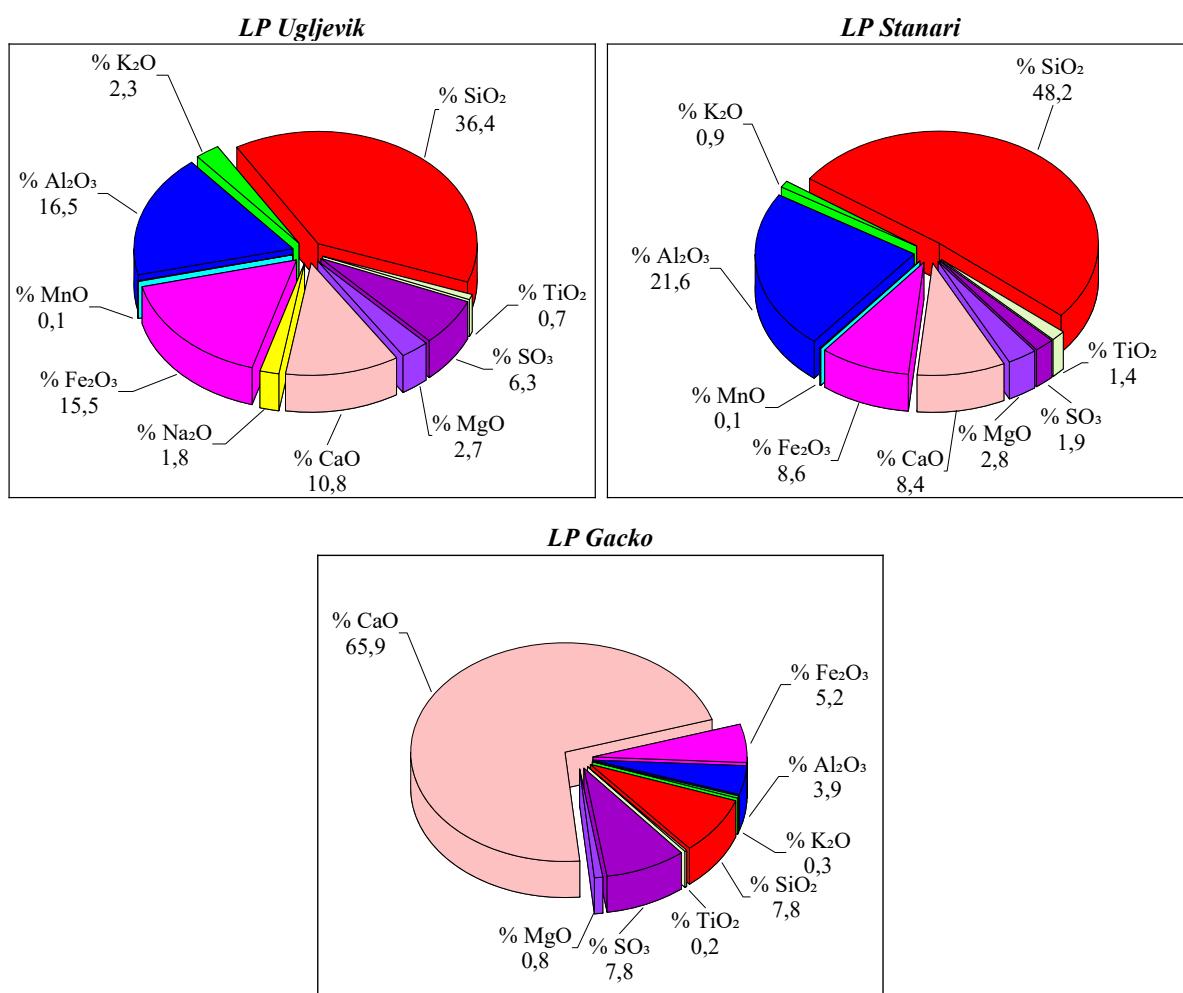
Sve slike predstavljene u radu urađene su u programskom paketu Origin 2018.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Karakterizacija uzoraka letećih pepela

Početak istraživanja podrazumijevao je detaljnu karakterizaciju uzoraka letećih pepela iz termoelektrana Ugljevik, Stanari i Gacko, što je urađeno metodama XRF i XRD.

Rezultati XRF analize letećih pepela prikazane su na slici 4.1. Prema slici 4.1. dominantne komponente kod LP Ugljevik su SiO_2 – 36,4 %; Al_2O_3 – 16,5 %; Fe_2O_3 – 15,5 % i CaO – 10,8 %, čime se ovaj pepeo svrstava u LP klase F. Kod pepela klase F ukupna količina kalcijuma obično varira od 1 % do 12 %, većinom u obliku kalcijum hidroksida, kalcijum sulfata i staklastih komponenti u kombinaciji sa silicijum dioksidom i aluminijum oksidom.

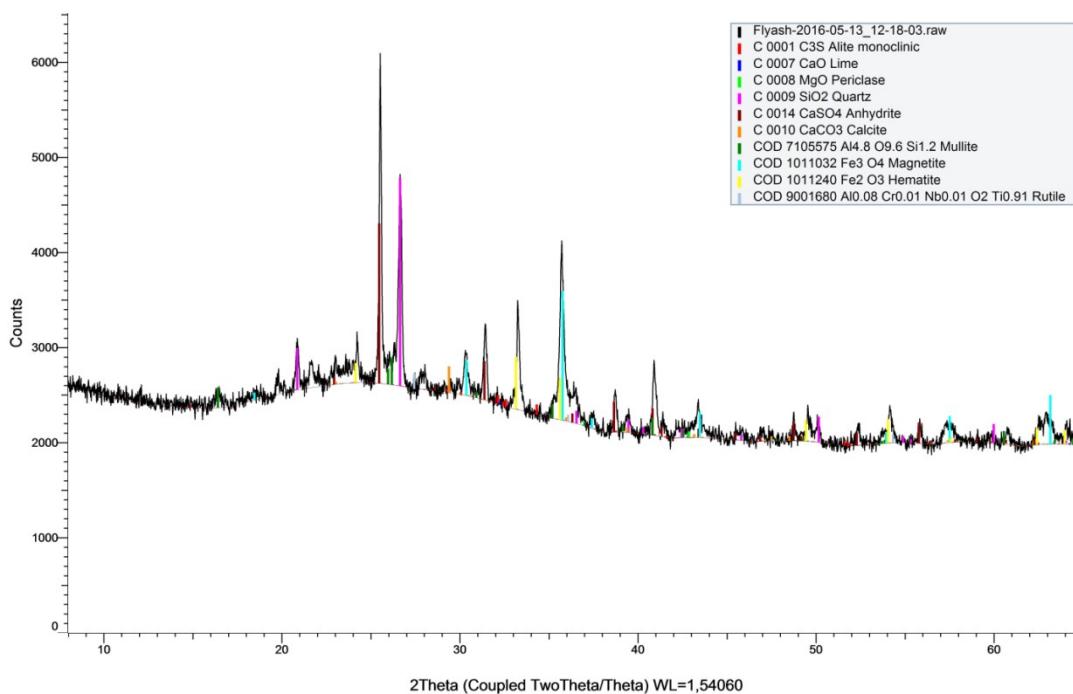


Slika 4.1. Rezultati XRF analize uzoraka letećih pepela

Dominantne komponente kod LP Stanari takođe su SiO_2 – 48,2 %; Al_2O_3 – 21,6 %; Fe_2O_3 – 8,6 % i CaO – 8,4 %, što i ovaj uzorak svrstava u LP klase F.

Dominantna komponenta kod LP Gacko je CaO – 65,9 %, dok je sadržaj SiO₂ znatno manji i iznosi SiO₂ – 7,8 %; Al₂O₃ – 4,0 %; Fe₂O₃ – 5,2 %, čime se ovaj pepeo svrstava u LP klase C.

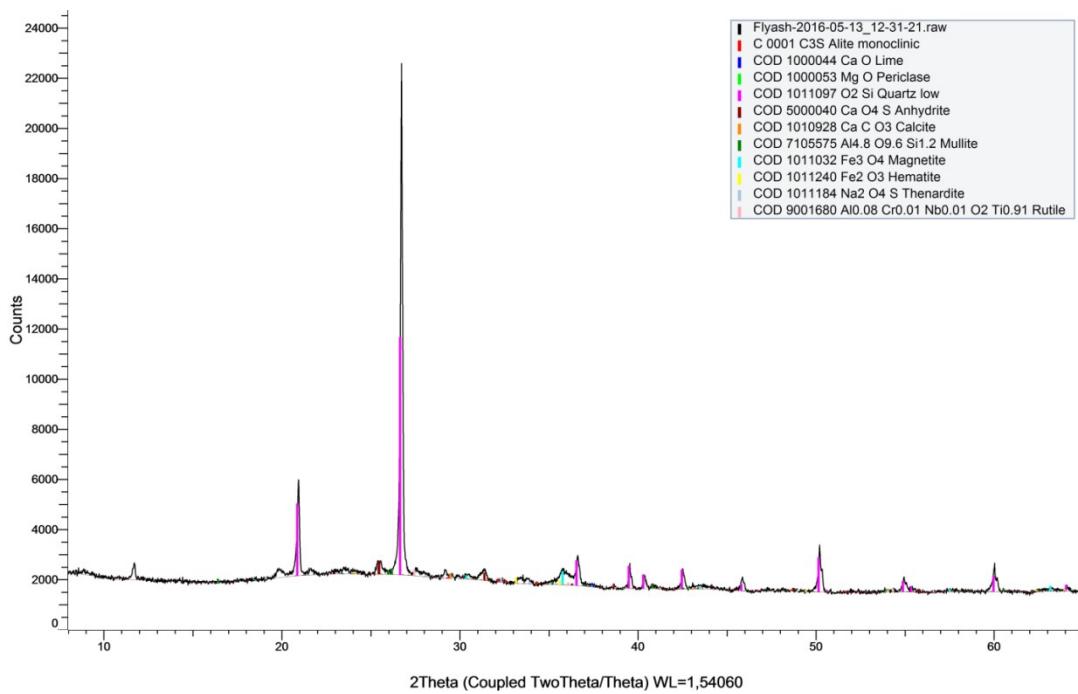
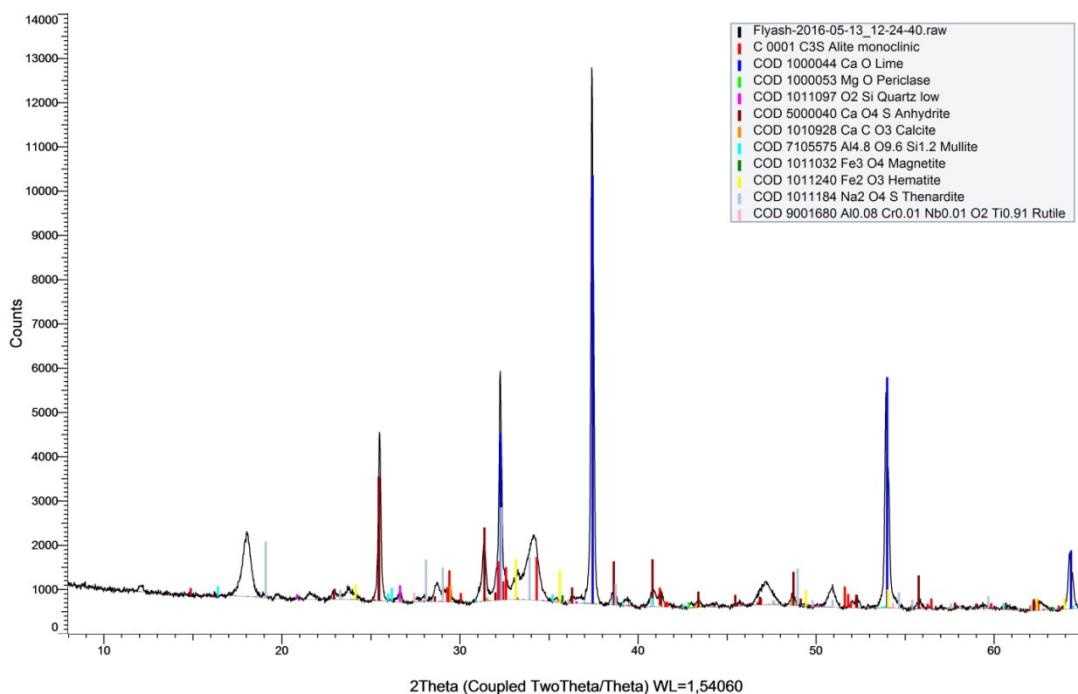
Mineraloškom analizom letećih pepela ustanovljeno je da je kod uzorka LP Ugljevik najzastupljeniji mineral kvarc (SiO₂) u količini od 42,3 %, ali je vidljivo i prisustvo anhidrita (CaSO₄) u količini od 32,5 % (slika 4.2). U znatno manjoj količini zastupljeni su anhidrit, mulit, kalcit, magnetit, hematit, tenardit, rutil, lime i periklas. Mulit, koji se pojavljuje u pepelu, nastaje prvenstveno termičkom dekompozicijom kaolinita prisutnog u uglju (*Akinyemi i sar., 2013*).



Slika 4.2. XRD analiza uzorka LP Ugljevik

Takođe, kod LP Stanari dominantna komponenta je kvarc (SiO₂) u količini od 66,0 % (slika 4.3). Ostali minerali su prisutni u manjim količinama.

Mineraloška analiza za uzorak LP Gacko pokazuje znatno prisustvo kreča (CaO) u količini od 29,9 % i anhidrita (CaSO₄) u količini od 22,9 % (slika 4.4), čime se samo potvrđuje konstatacija da je uzorak LP Gacko izuzetno bogat sa kalcijumom, dok je sadržaj kvarca kod ovog uzorka dosta nizak i iznosi 1,3 %.

*Slika 4.3. XRD analiza uzorka LP Stanari**Slika 4.4. XRD analiza uzorka LP Gacko*

4.2. Testovi izluživanja

Testovi izluživanja koji su izvedeni u okviru ovog rada su: test pseudo – ukupnog sadržaja metala, testovi sekvencialne ekstrakcije (Tessier–ove SE i modifikovane SE), i pojedinačni testovi izluživanja (DIN test, TCLP test, WET test, SPLPtest i MWLP test).

4.2.1. Pseudo – ukupan sadržaj metala

Rezultati istraživanja testa pseudo–ukupnog sadržaja metala za uzorke LP Ugljevik, Stanari i Gacko predstavljeni su u tabeli 4.1.

Tabela 4.1. Pseudo–ukupani sadržaj metala za uzorke LP Ugljevik, Stanari i Gacko

Uzorak	LP Ugljevik	LP Stanari	LP Gacko	MDK za glinovito zemljište
Metal	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
As	438	26,0	6,71	20
Ba	608	465	629	100
Cd	2,32	0,52	1,52	2
Co	27,5	69,4	13,0	60
Cr	528	508	240	120
Cu	69,2	91,4	28,5	120
Mn	1320	1242	619	–
Ni	570	750	154	75
Ti	2430	–	1960	–
V	147	–	66,9	50
Zn	171	55,3	84,3	200

S obzirom da se leteći pepeo uglavnom deponuje na zemljištu, poređenje dobijenih vrijednosti izvedeno je u odnosu na maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) sadržaja teških metala i potencijalno toksičnih elemenata u poljoprivrednom zemljištu, izraženih u mg/kg suvog zemljišta (*Sl. Glasnik RS br.56., 2016*). Poređenjem dobijenih vrijednosti za pseudo–ukupni sadržaj metala sa Pravilnikom može se konstatovati da je sadržaj Zn i Cu, kod svih uzoraka letećih pepela ispod MDK. Izluženi Co iz uzorka LP Ugljevik i LP Gacko je takođe ispod MDK, dok kod uzorka LP Stanari neznatno premašuje graničnu vrijednost, što ukazuje na činjenicu da izluživanje pomenutih metala neće ugroziti zemljište na koje se deponuje leteći pepeo. Za uzorke LP Stanari i LP Gacko izluženi Cd je ispod dozvoljene koncentracije, dok njegova vrijednost kod LP Ugljevik neznatno premašuje tu vrijednost. Dobijene vrijednosti koncentracije pseudo– ukupnog sadržaja za As, Ba, Cr, Ni i V su daleko veće od MDK propisanih Pravilnikom, što ukazuje na činjenicu da se ovi elementi potencijalno mogu izlužiti i uticati na zagađenje životne sredine.

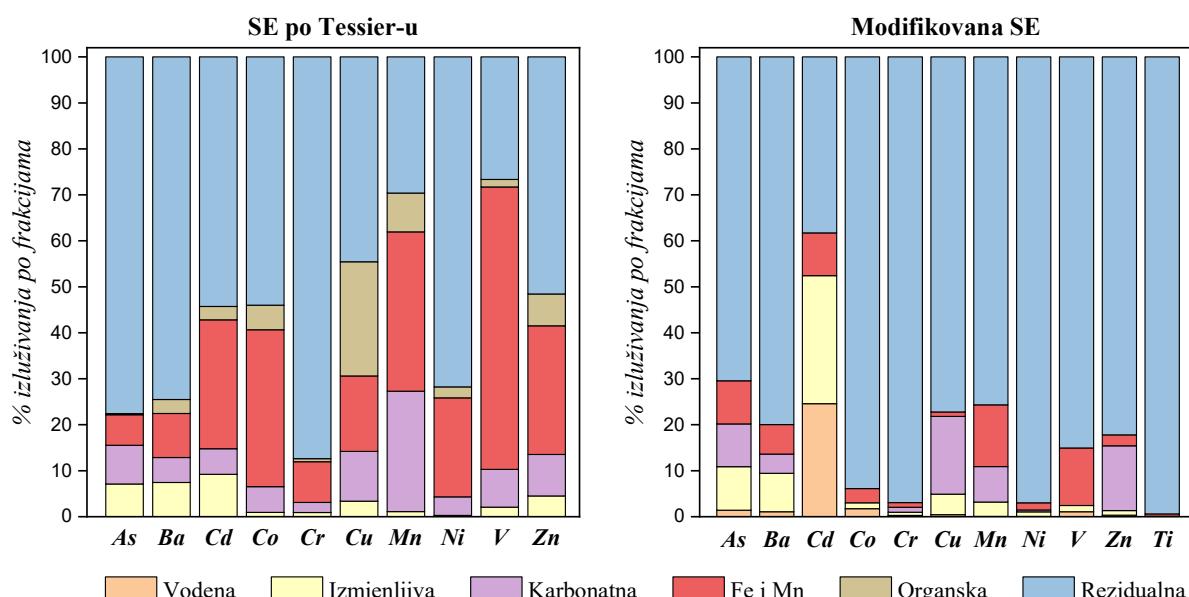
Povišeni rezultati pseudo-ukupnog sadržaja metala u uzorcima letećih pepela ne moraju direktno ukazivati na toksičnost. Toksično dejstvo može se ispoljiti samo ukoliko su teški metali vezani za faze iz kojih se mogu lako osloboditi, ili ukoliko u okruženju vladaju takvi fizičko-hemijski uslovi u kojima su metali lakše rastvorljivi (*Dalmacija, 2010*). Međutim, podaci o pseudo-ukupnom sadržaju metala u ispitivanim uzorcima ne omogućavaju uvid o načinu vezivanja teških metala za ispitivani materijal. Da bi se stekao bolji uvid o oblicima u kojima se teški metali nalaze u uzorcima letećih pepela, kao i uslovima koji dovode do njihovog izluživanja primjenjene su metode sekvencionalnih ekstrakcija.

4.2.2. Sekvencionalne ekstrakcije (SE)

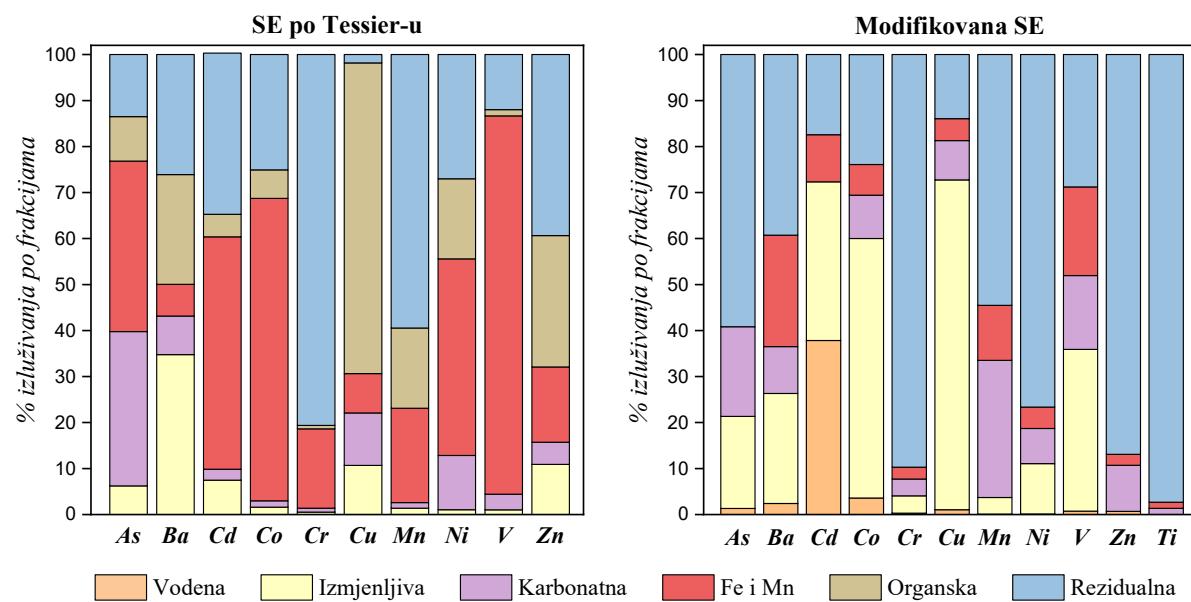
Istraživanja sekvencionalnih ekstrakcija izvedena su primjenom Tessier-ove SE i modifikovane SE. Iako je Tessier sekvencijalne ekstrakcije uglavnom koristio za analizu zemljišta, u ovom istraživanju primjenjenesu za analizu letećih pepela, isto kao i modifikovane SE.

Analiza sekvencionalne ekstrakcije za uzorak LP Stanari nije urađena, jer prema podjeli pepela pripada istoj klasi pepela kao i uzorak LP Ugljevik (klasa F), pa je i za očekivati da je mobilnost kod ovih uzoraka dosta slična.

Rezultati istraživanja SE po Tessier-u i modifikovanih SE, po fazama, izraženih u mg/kg predstavljeni su u prilogu (tabela P1 i P2), a procentualno izluživanje metala po fazama SE (po Tessier-u i modifikovanih SE) u odnosu na pseudo-ukupni sadržaj metala za uzorce LP Ugljevik i Gacko predstavljeno je grafički na slikama 4.5. i 4.6.



Slika 4.5. Procentualno izluživanje metala po frakcijama SE u odnosu na pseudo-ukupni sadržaj metala za uzorak LP Ugljevik



Slika 4.6. Procentualno izluživanje metala po frakcijama SE u odnosu na pseudo-ukupni sadržaj metala za uzorak LP Gacko

Ukoliko se posmatraju frakcije SE pojedinačno, može se primijetiti da je izluživanje metala različito, u zavisnosti od primjenjene frakcije sekvencionalne ekstrakcije, vrste metala, ali i prirode letećeg pepela (slike 4.5. i 4.6).

Izluživanje po fazama Tessier-ovih SE različito u odnosu na modifikovane SE. Razlog za takvo ponašanje treba tražiti u uslovima izvođenja SE po fazama, odnosno primjenjenom ekstracionom fluidu, vremenu trajanja ekstrakcije, temperaturi i pH vrijednosti. Parametri koji kontrolišu izluživanje metala za primjenjene metode SE su različiti, i za očekivati je da će koncentracije izluženih metala biti različite, što je potvrđeno i ovim eksperimentom. Stoga je veoma važno naglasiti uslove pri kojima su izvedene SE.

Procentualnim prikazivanjem izluživanja tehnikom sekvencijalnih ekstrakcija u odnosu na ukupni sadržaj metala, omogućeno je sagledavanje mehanizama izluživanja, odnosno sagledavanje oblika postojanja teških metala u pomenutim uzorcima.

Slike 4.5. i 4.6. (modifikovane SE) pokazuju da najveća koncentracija metala kod elektrofilterskog pepela TE Ugljevik uglavnom zaostaje u rezidualnoj frakciji, i da je kod uzorka letećeg pepela TE Gacko izluživanje po frakcijama znatno veće.

Kod uzorka pepela iz TE Ugljevik u rezidualnoj frakciji najviše zaostaje Cr (96,9 %), Ni (97,0 %) i Ti (99,4 %), dok kod uzorka letećeg pepela TE Gacko u rezidualnoj frakciji najviše zaostaje Zn (86,9 %) i Ti (97,3%).

Takođe, sa slika 4.5. i 4.6. (Tessier-ove SE) vidljivo je da kod uzorka pepela TE Ugljevik u rezidualnoj frakciji zaostaje Cr u koncentraciji 87,4 %, dok kod uzorka letećeg pepela TE Gacko rezidualna koncentracija Cr iznosi 80,6%. Izluživanja koja se uočavaju u organskoj frakciji kod Tessier-ovih SE, najvjeroatnije potiču od neznatne količine nesagorjelih čestica uglja koji zaostaje u letećim pepelima.

Ukoliko se posmatra izluživanje svakog metala posebno preko modifikovane sekvencionalne ekstrakcije, može se konstatovati sljedeće:

Arsen je u većini ugljeva prisutan kao arsenov pirit, koji se razlaže sagorijevanjem. Karakterističan je po tome što se izlužuje u širokom području pH vrijednosti (pH=7 – 11), ali se mora naglasiti da izluživanje u velikoj mjeri zavisi i od prirode uzorka. Prilikom sagorijevanja uglja, jedan dio arsena isparava, pa se pri nižim temperaturama gasoviti arsen kondenuje na česticama elektrofilterskog pepela. Kondenzovane količine arsena po pravilu se lakše ispiraju jer se nalaze na površini čestica pepela, uglavnom su slabo vezane i sposobne su za izmjenu (Krgović, 2015). Količina arsena izlužena u vodenoj i izmjenljivoj frakciji je značajna sa ekohemijske tačke gledišta, upravo zbog mogućih izluživanja.

S obzirom da uzorak letećeg pepela iz TE Gacko spada u alkalne pepele (slika 4.5), samim tim je i izluživanje arsena daleko izražajnije u odnosu na leteći pepeo iz TE Ugljevik (slika 4.2. i 4.3). Upravo zbog visoke alkalnosti uzorka pepela iz TE Gacko izluživanje po fazama sekvencijalnih ekstrakcija je veće i iznosi: VF–1,3 %; IF–20,0 %; KF–19,5 %, Fe i Mn F–0,0 %, dok u rezidualnoj frakciji zaostaje 59,2 %. Kod uzorka pepela iz TE Ugljevik: VF–1,4 %; IF–9,5 %; KF–9,3 %; Fe i MnF–9,4 %, dok u rezidualnoj frakciji zaostaje 70,4 %. Vidljivo je da je izluživanje arsena najveće u izmjenljivoj i karbonatnoj frakciji, a razlog može biti uslovljen adsorbovanjem arsena na karbonatima koji se u ovoj frakciji razlažu. Pojava arsena u izmjenljivoj frakciji ukazuje na njegovo moguće ispiranje. Ipak velika količina arsena zaostaje u rezidualnoj frakciji, zarobljena u klinkeru, kao posledica parametara oksidacije, visokih temperatura i prisustva veće količine CaO (Krgović, 2015). Međutim, pseudo–ukupna koncentracija arsena daleko je veća u uzorku pepela iz TE Ugljevik nego u pepelu iz TE Gacko, pa su i koncentracije arsena koji se izlužuje u tom slučaju, po pojedinim fazama daleko veće (tabela P1 i P2).

Barijum se u uzorcima pepela uglavnom nalazi u obliku teško rastvorljivih jedinjenja karbonata i sulfata. Razlika između koncentracija barijuma ekstrahovanih u vodenoj (1,1 % za LP Ugljevik i 2,4 % za LP Gacko) i izmjenljivoj fazi (8,4 % za LP Ugljevik i 23,9 % za LP Gacko) kod uzorka pepela ukazuje na to da voda, koja se koristi za transport pepela do deponije, može značajno uticati na količinu barijuma koja će se ekstrahovati. Izluživanje

barijuma ne pokazuje zavisnost od pH vrijednosti, već zavisi od prisustva kalcijuma sa kojima se nadmeće za reakciju sa sulfatima. U prisustvu velike količine kalcijuma dolazi do taloženja teško rastvorljivog barijum sulfata, pa se može konstatovati da se barijum izlužuje u vrlo malim količinama (*Izqyierdo i sar.*, 2012.), što je vidljivo kod uzorka LP Ugljevik, dok su izluživanja znatno veća kod uzorka LP Gacko, što može ukazivati na nedovoljnu količinu sulfata sa kojim bi se mogao taložiti.

Ukupan sadržaj **kadmijuma** u uzorcima letećih pepela je izuzetno nizak (2,32 mg/kg za LP Ugljevik i 1,52 mg/kg za LP Gacko) u poređenju sa drugim elementima (tabela 4.1). Posmatrajući sliku 4.5. i 4.6. stiče se dojam da je izluživanje kadmijuma značajno, naročito za uzorak TE Gacko, međutim ovdje treba imati u vidu veoma malu ukupnu koncentraciju kadmijuma (1,52 mg/kg). Slična razmatranja vezana za kadmijum pokazuju da je njegova ukupna koncentracija, kao i izluživanje iz uzorka letećih pepela veoma malo (*Izqyierdo i sar.*, 2012). Kadmijum, kao i arsen pokazuje tendenciju da se kondenzuje na česticama elektrofilterskog pepela, a time postaje podložan i lakšem ekstrahovanju, što je uočljivo i u izvedenom eksperimentu. Pojava izluženog kadmijuma u vodenoj i izmjenljivoj frakciji sekvenčalne ekstrakcije ukazuje na to da transportna voda kojom se pepeo kiasi može odigrati važnu ulogu u njegovom neznatnom ispiranju (*Krgović*, 2015).

Kobalt se najslabije izlužuje pri pH ~ 9. U izuzetno kiselim i izuzetno baznim sredinama dolazi do povećavanja izluživanja kobalta. Alkalitet pepela iz TE Gacko daleko je veći nego pepela iz TE Ugljevik, pa je i izluživanje izraženije, naročito u vodenoj (3,6 %; 1,8 %) i izmjenljivoj frakciji (56,4 %; 1,3 %) redom. Takođe je potrebno napomenuti da je pseudo-ukupni sadržaj kobalta nizak i iznosi za LP Ugljevik 27,5 mg/kg, a za LP Gacko 13,0 mg/kg.

Prema *Izqyierdo i sar.* (2012) izluživanje Co može biti uslovljeno i prisustvom magnetnih frakcija u pepelu. Prema navedenim autorima, povećavanjem sadržaja magnetita opada izluživanje kobalta. Sadržaj magnetita u LP Ugljevik iznosi 2,7 mas %, dok kod LP Gacko iznosi 0,4 mas %, pa bi se moglo povećano izluživanje Co u izmjenljivoj frakciji kod LP Gacko povezati i sa nižim sadržajem magnetita, imajući pri tom u vidu i da izluživanje kobalta raste sa porastom pH vrijednosti.

Hrom je jedan od metala kome se posvećuje velika pažnja, s obzirom na njegovu veliku rastvorljivost, ali i potencijalnu kancerogenost, posebno Cr(VI). Dominantniji oblik u pepelu je Cr(III) od Cr(VI), što pokazuju i brojni radovi u preglednom radu *Izqyierdo i sar.* (2012). Dobijeni rezultati izluživanja su različiti, u zavisnosti da li se radi o kiselim ili alkalnim pepelima. Cr(VI) je slabo rastvorljiv u vodi, pa bi se i na osnovu toga moglo konstatovati da je u uzorcima letećih pepela prisutan Cr(III). Izluživanje iz alkalnih pepela, prema brojnim

studijama pogoduje izluživanju hroma. U vodi se izlužuje od 1 % do maksimalno 4 % pri visokim pH vrijednostima (*Dubikova i sar.*, 2006), što je u evidentno i kod ispitivanih uzoraka. Kod pepela iz TE Ugljevik izluživanje Cr u VF je 0,3 %; za IF je 0,7 %; za KF–1,1 %; Fe i Mn–1,0 %; a čak 96,9 % zaostaje u rezidualnoj frakciji. Kod pepela iz TE Gacko izluživanja hroma su veća i iznose u VF–0,3 %; IF–3,8 %; KF–3,7 %; Fe i MnF–2,6 %, dok u rezidualnoj frakciji zaostaje 89,7 %. Ovakva raspodjela hroma iz elektrofilterskih pepela ukazuje na to da se hrom ipak najviše nalazi u obliku oksida koji zaostaju u nereaktivnoj alumosilikatnoj matrici.

Bakar se najviše ispira u kiselim području, i to pri pH <5,5 (*Izquierdo i sar.*, 2012). Najveće izluživanje bakra kod LP Ugljevik uočava se u karbonatnoj frakciji 16,9 % (ekstrakcija je izvedena pri pH 5), dok je kod LP Gacko najveće izluživanje zapaženo u izmjenljivoj frakciji 71,9 % (pri pH 7), što potvrđuje konstataciju da se bakar lakše izlužuje iz izrazito alkalnih pepela (*Krgović*, 2015), ali se pri tom mora voditi računa i o sposobnosti njegove kondenzacije na česticama pepela (*Schwartz i sar.*, 2017). Ukupni sadržaj bakra u uzorku LP Gacko iznosi 28,5 mg/kg, dok je kod LP Ugljevik 69,2 mg/kg. Dobijeni rezultati pokazuju da je bakar u pepelu vezan za okside u LP Ugljevik, ali i površinski kondenzovan kod LP Gacko, što ukazuje da izluživanjem može da ugrozi podzemne vode, ali i riječni sistem, što je i konstatovano u radu *Prusty i sar.* (1994).

Nikl se najslabije ekstrahuje u pH području od 8–10 (*Izquierdo i sar.*, 2012). Sa porastom pH vrijednosti, tj. alkaliteta uzorka dolazi i do povećanja izluživanja, što se potvrđuje i u ovom radu. S obzirom da najveća količina nikla zaostaje u rezidualnoj frakciji kod LP Ugljevik 97,0 %, može se konstatovati da je to nereaktivna količina. Kod LP Gacko u izmjenljivoj frakciji izluženo je 10,9 % nikla, što može uticati na pokretljivost i ispiranje tokom transporta, a naročito tokom deponovanja (*Krgović*, 2015). Pojava u izmjenljivoj frakciji, može ukazivati i na kondenzovanje nikla na površini elektrofilterskog pepela prilikom sagorijevanja uglja (*Schwartz i sar.*, 2017).

Cink je najmobilniji u prvoj i drugoj fazi SE, i u specifičnim uslovima može da migrira i utiče na okolinu (*Soco i sar.*, 2007). Njegovo izluživanje je ujednačeno za oba uzorka pepela, odnosno rezidualna frakcija je procentualno slična (4.5. i 4.6), iako je sadržaj cinka u pepelu iz TE Ugljevik znatno veći (tabela 4.1). Najveća koncentracija cinka se izdvaja u karbonatnoj frakciji za oba uzorka pepela (14,1 % za pepeo iz TE Ugljevik, i 10,0 % za uzorak pepela iz TE Gacko), dok su izluživanja u vodenoj i izmjenljivoj frakciji neznatna, što ukazuje na njegovu malu mobilnost. Cink se kao dvovalentni jon, može se adsorbovati na mineralima gline i organskoj materiji. Kalcijum i magnezijum bitno sprečavaju adsorpciju cinka (*Krgović*,

2015), pa je i izluživanje cinka u karbonatnoj frakciji kod uzorka LP Gacko manje nego kod uzorka LP Ugljevik.

Titanijum je najnepokretljiviji od svih analiziranih metala. To se može objasniti činjenicom da se silicijum kod glina, veoma često zamjenjuje sa titanijumom. Prilikom sagorijevanja glinenih minerala iz uglja titanijum zaostaje u alumosilikatnoj matrici zajedno sa silicijumom (Izquierdoisar., 2012), pa se na osnovu toga može zaključiti da titanijum prati uslove izluživanja silicijuma. To znači da je titanijum, kao i silicijum, nepokretan u cijelom opsegu pH, te da se on praktično ne izlužuje, što je vidljivo i kod ovih uzoraka. U rezidualnoj frakciji kod uzorka LP Ugljevik zaostaje 99,4 % titanijuma, dok kod uzorka LP Gacko taj procenat iznosi 97,3 %.

Elementi kao što su kobalt, kadmijum, hrom, nikal, slabo su rastvorljivi u vodi (Krgović, 2015), pa je i njihova izlužena koncentracija u vodenoj frakciji dosta niska (slika 4.5. i 4.6), što ukazuje na njihovu slabiju mobilnost. Za razliku od ovih elemenata arsen se vrlo dobro rastvara u vodi i može predstavljati veliki problem. Takođe, potrebno je naglasiti da su povećana izluživanja, koja su vezana za prve dvije faze ekstrakcije, posljedica vezivanja elemenata uslijed kondenzacije tokom sagorijevanja uglja (As, Cd, Ni, Cr), što naknadno dovodi i do njihovog pojačanog izluživanja. Sa druge strane, ove razlike mogu biti posljedica razlika u kvalitetu uglja, ali i razlika u temperaturnim uslovima prilikom sagorijevanja uglja.

Da bi se dobio potpuniji uvid problematike izluživanja, neophodno je napraviti uzorkovanja po dubini i širini deponovanog elektrofilterskog pepela sa svih lokaliteta, čime bi se upotpunila slika o mobilnosti i količinama teških metala koji dospijevaju u ekosistem.

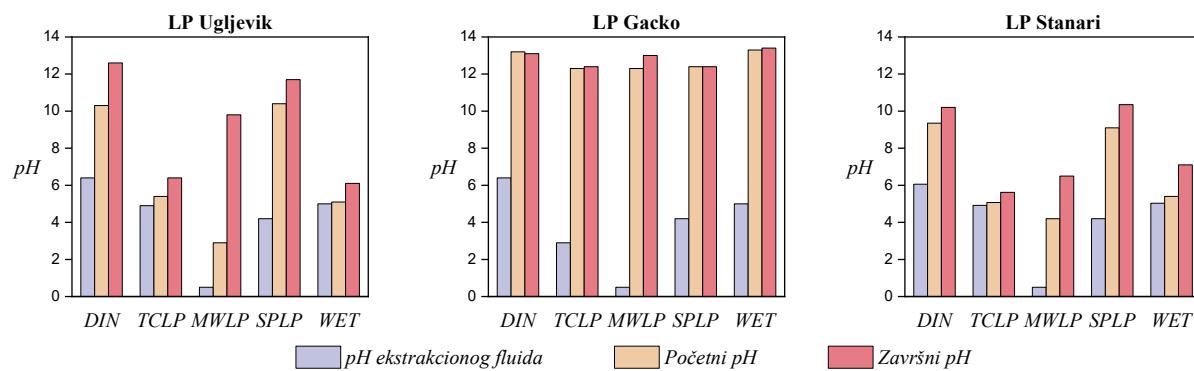
4.2.3. Pojedinačni testovi izluživanja

Pojedinačnim testovima izluživanja vrši se kategorizacija otpadnih materija, u ovom slučaju letećih pepela iz ispitivanih termoelektrana u Republici Srpskoj. Primjenjeni su sljedeći testovi izluživanja: DIN, TCLP, MWLP, SPLP i WET.

Promjena pH vrijednosti tokom izvođenja pojedinačnih testova izluživanja

Jedan od ključnih faktora, koji određuje oslobođanje mnogih zagađujućih materija iz uzorka, jeste pH vrijednost. Stvarna pH vrijednost na kojoj dolazi do izluživanja zavisi od pH vrijednosti materijala, pH vrijednosti okoline i puferskog kapaciteta materijala (Dalmacija i sar., 2013).

Početne i završne pH vrijednosti za svaki ekstraktionski test predstavljene su na slici 4.7, a tabelatni prikaz rezultata predstavljen je u prilogu P3.



Slika 4.7. Početne i završne pH vrijednosti ekstrakcionih testova za LP Ugljevik, LP Gacko i LP Stanari

Slika 4.7. pokazuje neujednačenu promjenu pH vrijednosti ispitivanih testova u zavisnosti od vrste letećeg pepela. Za uzorak letećeg pepela TE Ugljevik priroda ekstrakcionog fluida ima veliku ulogu u određivanju kako početne tako i završne pH vrijednosti ispitivanog testa. Ekstrakcioni testovi izvedeni u rastvorima organskih kiselina (TCLP i WET) pokazuju manju promjenu pH vrijednosti tokom izvođenja testa. Testovi izvedeni sa rastvorima mineralnih kiselina (MWLP, SPLP) ili dejonizovanoj vodi (DIN) pokazuju znatno odstupanje pH vrijednosti tokom izvođenja testa od pH vrijednosti ekstrakcionog fluida.

Takođe, sa slike 4.7. vidljivo je da primjena ekstrakcionih fluida različitih početnih pH vrijednosti ne utiče bitnije kako na početni, tako ni na završni pH rastvora za uzorak letećeg pepela TE Gacko. Dobijeni rezultati pokazuju da je pomenuti uzorak veoma alkalan, zbog visokog sadržaja CaO (slika 4.1), što je u saglasnosti sa *Singh i sar. (2014)*, koji naglašavaju da su promjene pH vrijednosti, tokom izvođenja testova izluživanja povezane sa alkalnošću izvornog pepela.

Uzorak letećeg pepela TE Stanari, ponaša se slično kao i uzorak letećeg pepela TE Ugljevik, s tim što početne i završne pH vrijednosti testova imaju neznatno niže vrijednosti. Razlog za takvo ponašanje može se tražiti u manjem sadržaju baznih oksida (prvenstveno CaO) koji su prisutni u uzorku LP Stanari u odnosu na uzorak LP Ugljevik (slika 4.1).

Roy i sar. (2015) naglašavaju da se pH vrijednost u sistemu pepeo–voda mijenja sa vremenom, i da mnogi pepeli dostižu pH vrijednost od 10,5 do 11,5; međutim dužim kontaktom (od 5 do 10 dana, 120 dana, ili čak nekoliko mjeseci) dolazi do pada pH vrijednosti koja se obično kreće između 7 i 9, što naročito dolazi do izražaja kod visokokalcijumskih pepela. Promjena pH vrijednosti je pod uticajem CO₂ iz vazduha, pri čemu dolazi do taloženja prema reakciji:



Prema Tiwari i sar. (2015) pH je najvažniji parametar za izluživanje, i zato je bitno poznavati pH vrijednost inicijalnih rastvora, iako se ne smije zanemariti ni završni pH.

Nakon provedenih testova izluživanja u dobijenim filtratima određene su koncentracije mikro i makroelemenata pomoću optičkog emisionog spektrometra sa indukovano kuplovanom plazmom (ICP–OES), za uzorke LP Ugljevik i LP Gacko, i masenimspektrometrom sa indukovano kuplovanom plazmom (ICP–MS) za uzorak LP Stanari. Dobijene vrijednosti preračunate su u odgovarajuće jedinice, u zavisnosti od načina izražavanja graničnih vrijednosti pojedinih testova, a tabelarni prikaz koncentracija metala dobijenih primjenom pojedinačnih testova izluživanja za uzorke LP Ugljevik, LP Gacko i LP Stanari predstavljeni su u prilogu P4, P5 i P6.

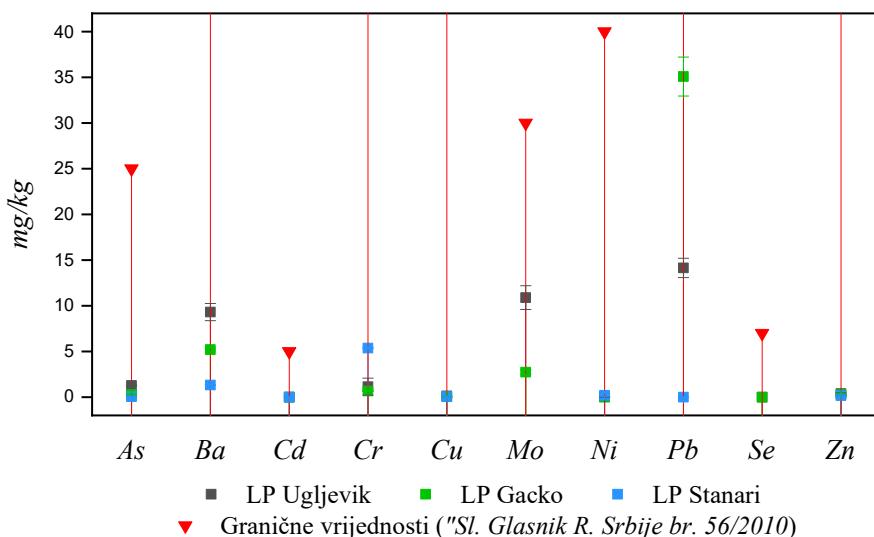
Rezultati izluživanja metala prema DIN testu

Rezultati izluživanja metala prema standardnom njemačkom testu (DIN 3814-4) poređeni su sa graničnim vrijednostima izluživanja za opasan otpad koji je regulisan Odlukom Savjeta EU 2003/03/EC u kojem je data podjela graničnih vrijednosti izluživanja prema vrsti otpada na inertan, neopasan i opasan otpad. S obzirom da u našoj Zakonskoj regulativi nije definisana kategorizacija otpada koja obavezuje testove izluživanja, korištene su granične vrijednosti iz „Sl. Glasnika“ Republike Srbije br. 56/2010 za kategorizaciju otpada kao opasnog, čije su granične vrijednosti izluživanja usaglašene sa Odlukom Savjeta EU 2003/03/EC, i predstavljene u tabeli 4.2.

Tabela 4.2. Granične vrijednosti izluživanja za DIN test prema Pravilniku („Sl.gl. R.Srbije“ br.56/2010)

Parametar	Vrsta otpada (L/S=10 dm³/kg)		
	Inertan mg/kg suve supstance	Neopasan mg/kg suve supstance	Opasan otpad mg/kg suve supstance
Arsen,As	0,5	2	25
Barijum, Ba	20	100	300
Kadmijum, Cd	0,04	1	5
Hrom ukupni, Cr	0,5	10	70
Bakar, Cu	2	50	100
Živa, Hg	0,01	0,2	2
Molibden, Mo	0,5	10	30
Nikl, Ni	0,4	10	40
Olovo, Pb	0,5	10	50
Antimon, Sb	0,06	0,7	5
Selen, Se	0,1	0,5	7
Cink, Zn	4	50	200

Na slici 4.8. grafički su predstavljeni rezultati izluživanja metala dobijenih primjenom DIN testa sa standardnim devijacijama, u poređenju sa graničnim vrijednostima za opasan otpad propisanih Pravilnikom („Sl. glasnik Republike Srbije“ br.56/2010).



Slika 4.8. Izluživanja metala iz LP Ugljevik, LP Gacko i LP Stanari primjenom DIN testa

Sa slike 4.8. vidljivo je da su izluživanja svih ispitivanih metala u ispitivanim uzorcima letećih pepela ispod graničnih vrijednosti propisanih za opasan otpad.

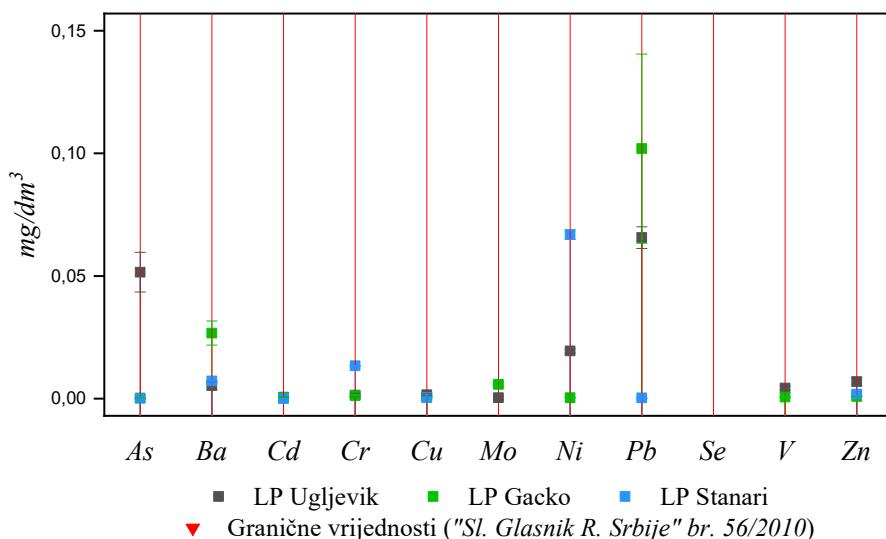
Kadmijum i selen u ovom testu nisu izluženi iz uzorka LP Ugljevik i Gacko, dok nikl nije izlužen ni iz uzorka LP Gacko. Najveće izluživanje primijećeno je kod olova u uzorcima LP Ugljevik i LP Gacko (14,1 mg/kg; 35,1 mg/kg) redom, dok je kod uzorka LP Stanari izluživanje olovo dosta nisko (0,004 mg/kg). Izluživanja olova za sve ispitivane uzorke pepela su daleko niža od graničnih vrijednosti (50 mg/kg).

Rezultati izluživanja metala prema TCLP testu

Na slici 4.9. grafički su predstavljeni rezultati izluživanja metala dobijenih primjenom TCLP testa, sa standardnim devijacijama, u poređenju sa graničnim vrijednostima za izlužene metale regulisane TCLP procedurom („Sl. glasnik RS“ br.56/2010), predstavljenih u tabeli 4.3.

Tabela 4.3. Granične vrijednosti izluživanja regulisanih TCLP procedurom („Sl. gl. R.Srbije“ br.56/2010)

Parametar	Granična vrijednost (mg/dm ³)	Parametar	Granična vrijednost (mg/dm ³)
Arsen, As	5	Nikl, Ni	20
Barijum, Ba	100	Oovo, Pb	5
Kadmijum, Cd	1	Antimon, Sb	15
Hrom ukupni, Cr	5	Selen, Se	1
Bakar, Cu	25	Cink, Zn	250
Živa, Hg	0,2	Vanadijum, V	24
Molibden, Mo	350	Srebro, Ag	5



Slika 4.9. Izluživanja metala iz LP Ugljevik, LP Gacko i LP Stanari primjenom TCLP testa

Na osnovu slike 4.9. može se konstatovati da su rezultati izluživanja teških metala prema TCLP testu dosta niska.

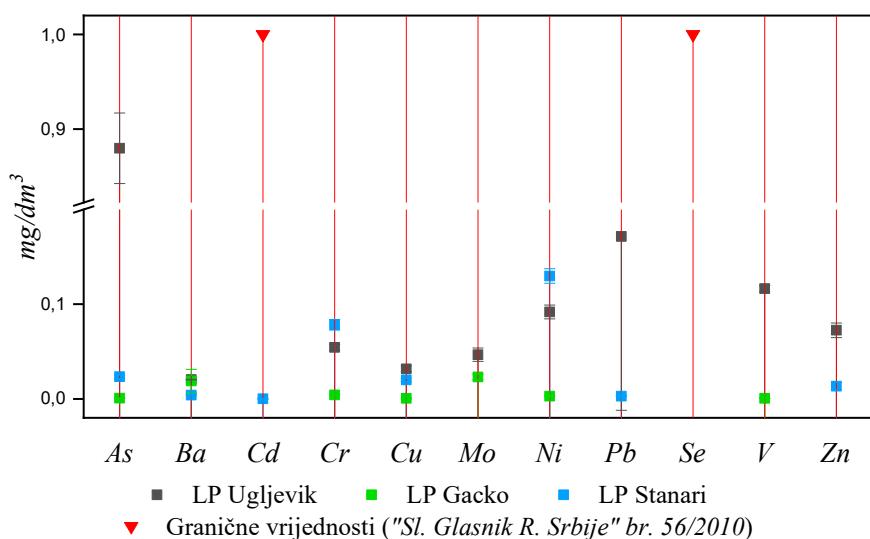
Najveće izluživanje pokazuje olovo za uzorke LP Ugljevik ($0,066 \text{ mg/dm}^3$) i LP Gacko ($0,102 \text{ mg/dm}^3$), dok je za uzorak LP Stanari izluživanje olova izuzetno nisko ($0,0003 \text{ mg/dm}^3$). U ovom testu nije bilo izluživanja selena kod uzorka LP Ugljevik i Gacko.

Poređenjem dobijenih rezultata za izlužene metale TCLP testom, sa graničnim vrijednostima za metale regulisane TCLP procedurom („Sl glasnik RS“ br. 56/2010), vidljivo je da su koncentracije svih analiziranih metala u ekstrakcionim rastvorima, daleko ispod graničnih vrijednosti, te se ispitivani uzorci letećih pepela ni prema ovom testu ne mogu svrstati u kategoriju opasnog otpada.

Rezultati izluživanja metala prema WET testu

WET test je dopuna TCLP testa, koristi iste granične vrijednosti izluživanja i služi za kategorizaciju otpada kao opasnog ili neopasnog. Na slici 4.10. grafički su predstavljeni rezultati izluživanja metala dobijenih primjenom WET testa.

Sa slike 4.10. vidljivo je, da izluženi metali ne prelaze granične vrijednosti izluživanja propisanih Pravilnikom, bez obzira na promjenu ekstrakcionog fluida i pH vrijednosti WET testa u odnosu na TCLP test. To znači da se i prema ovom testu svi ispitivani uzorci elektrofilterskih pepela mogu smatrati neopasnim. Ovim testom nisu izluženi kadmijum i selen iz uzorka LP Ugljevik i Gacko, i cink iz LP Gacko.



Slika 4.10. Izluživanja metala iz LP Ugljevik, LP Gacko i LP Stanari primjenom WET testa

Ukoliko se porede vrijednosti izluženih metala WET i TCLP testom, može se konstatovati da su izluživanja generalno veća primjenom WET testa za sve uzorke elektrofilterskih pepela. Tako se npr. TCLP testom izlužuje se iz LP Ugljevik $0,05 \text{ mg}/\text{dm}^3$ arsena, dok se WET testom izlužuje $0,88 \text{ mg}/\text{dm}^3$.

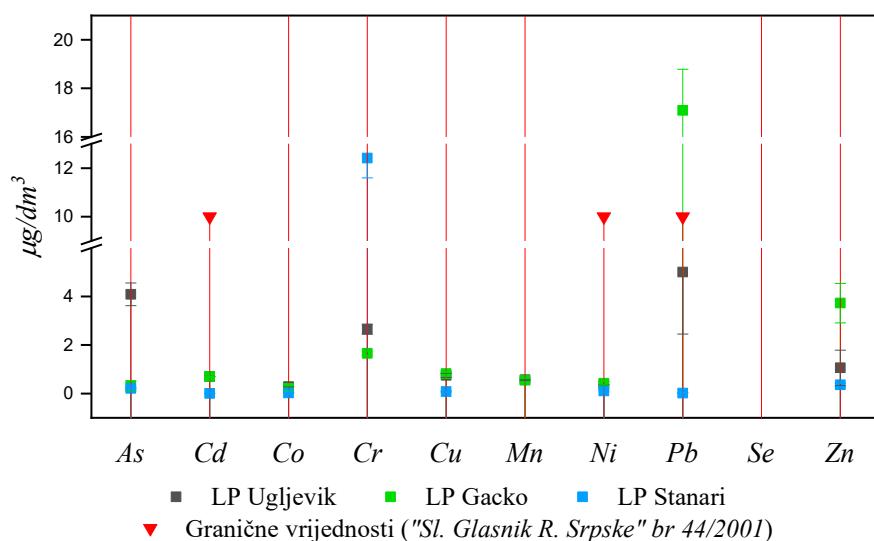
Rezultati izluživanja metala prema SPLP testu

S obzirom da je SPLP standardni test, razvijen kao alternativa TCLP testu za situacije gdje se odlaganje otpada vrši van komunalnih deponija, kao što je to slučaj sa elektrofilterskim pepelima termoelektrana, ovaj test je od velike važnosti. Ovim testom se simulira uticaj kiselih kiša na deponovani otpad. Dobijene vrijednosti izluživanja porede se sa Standardima za kvalitet površinskih voda regulisanih Pravilnikom o uslovima ispuštanja otpadnih voda u površinske vode („Sl. Glasnik Republike Srpske“ br 44/2001) prikazanih u tabeli 4.4.

Tabela 4.4. Uslovi ispuštanja otpadnih voda u površinske vode („Sl. gl. RS“ br. 40/2001)

Parametar	Granična vrijednost ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)	Parametar	Granična vrijednost ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)
Arsen, As	100	Nikl, Ni	10
Kadmijum, Cd	10	Olovo, Pb	10
Hrom ukupni, Cr	100	Selen, Se	50
Bakar, Cu	300	Cink, Zn	1000
Kobalt, Co	500	Antimon, Sb	100
Mangan, Mn	500	Živa, Hg	1

Na slici 4.11. grafički su predstavljeni rezultati izluživanja metala dobijenih primjenom SPLP testa.



Slika 4.11. Izluživanja metala iz LP Ugljevik, LP Gacko i LP Stanari primjenom SPLP testa

Sa slike 4.11. vidljivo je da je izluživanje olova za uzorak LP Gacko veće od dozvoljenih vrijednosti propisanih Pravilnikom. Koncentracija izluženog olova kod uzorka LP Gacko iznosi $17,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, dok je granična vrijednost izluživanja $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, i znatno je manja od granične vrijednosti za TCLP test ($5000 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). Poredjeno koncentracija izluženog olova (mg/kg) u svim izvedenim testovima izluživanja: DIN testom (35,1 mg/kg), TCLP testom (50,9 mg/kg), WET testom (327 mg/kg), SPLP testom (8,46 mg/kg) i MWLP testom (7,80 mg/kg) može se konstatovati, da je izluživanje olova uslovljeno sastavom sredstva za izluživanje, s obzirom na dosta ujednačenu pH vrijednost nakon izvedenih testova (slika 4.7). Rastvori organskih kiselina u TCLP testu (acetatna kiselina), a naročito u WET testu (limunska kiselina) pogoduju povećanom izluživanju olova, dok je izluživanje u mineralnim kiselinama znatno manje, što je vidljivo u predstavljenim rezultatima SPLP testa ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$) i MWLP testa (H_2SO_4).

Rezultati ispitivanja SPLP testa ukazuju na mogućnost izluživanja Pb nakon deponovanja uzorka LP Gacko, te njegovog naknadnog pojavljivanja u površinskim i podzemnim tokovima.

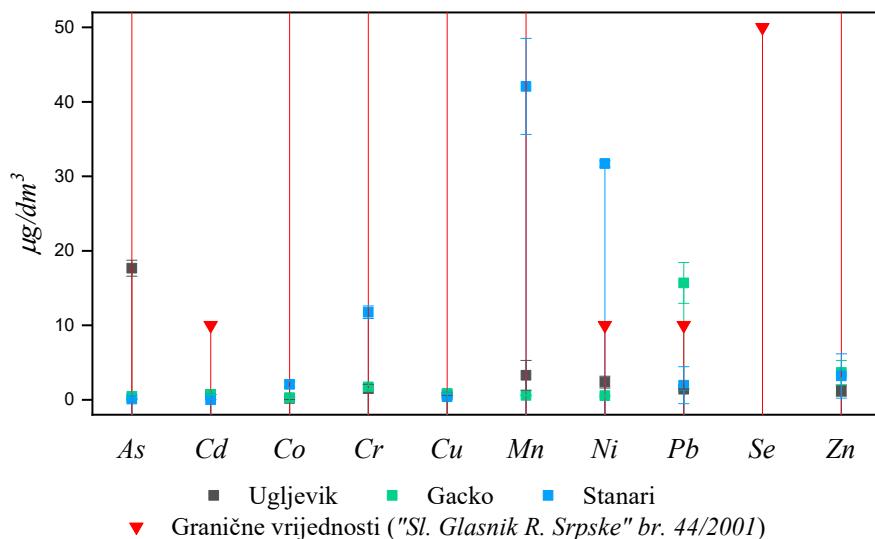
Ostale vrijednosti izluženih metala nalaze se ispod dozvoljenih granica regulisanih Pravilnikom. Od svih ispitanih metala jedino se selen nije izdvojio u ovom testu, što vrijedi za sve ispitane uzorke elektrofilterskih pepela.

Rezultati izluživanja metala prema MWLP testu

MWLP je metod razvijen kako bi se utvrdilo ponašanje i dugoročno izluživanje industrijskog otpada kada dođe u kontakt sa podzemnim vodama. Dobijene vrijednosti izluživanja porede

se sa Standardima za kvalitet površinskih voda regulisanih Pravilnikom o uslovima ispuštanja otpadnih voda u površinske vode („*Sl. Glasnik Republike Srpske*“ br 44/2001).

Na slici 4.12. grafički su predstavljeni rezultati izluživanja metala dobijenih primjenom MWLP testa.



Slika 4.12. Izluživanja metala iz LP Ugljevik, LP Gacko i LP Stanari primjenom MWLP testa

I ovim testom se potvrđuje činjenica da je izluživanje olova za uzorak LP Gacko veće od dozvoljenih vrijednosti, i iznosi $15,9 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (slika 4.12), dok je granična vrijednost izluživanja $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Ovakva konstatacija samo potvrđuje rezultate izluživanja dobijena SPLP testom.

Kod uzorka LP Stanari dolazi do izluživanja nikla iznad granične vrijednosti. Izmjerena koncentracija Ni iznosi $31,7 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, dok je granična vrijednost $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Prema Verma i sar. (2019) izluživanje Ca, Ni i Fe daleko je izraženije u kiselim uslovima, što je vidljivo u znatnom izluživanju nikla primjenom ovog testa, čiji ekstraktionski fluid ima izuzetno nisku pH vrijednost ($\text{pH}=0,5$).

Kao i kod SPLP testa, u ovom testu se ni kod jednog ispitivanog uzorka elektrofilterskog pepela nije izdvojio selen.

Komonweeraket i sar. (2015) naglašavaju da metali kao što su Cu, Pb i Zn pokazuju različitu mobilnost u zavisnosti od sastava rastvora za izluživanje, kao i uslova izluživanja. Utvrdili su da prisustvo organskih jedinjenja ima značajan uticaj na izluženu koncentraciju ovih elemenata. Poređenjem TCLP testa (bez podešavanja pH vrijednosti – 2,5% acetatna kiselina) i testa koji koristi rastvor limunske kiseline kao ekstraktionsko sredstvo (WET test), ustanovili su da su izluživanja WET testom bila manja.

U ovom eksperimentu kod uzorka LP Gacko primijećene su niže ili identične vrijednosti izluženih metala WET testom u odnosu na TCLP test. Koncentracija izluženog Cu TCLP testom iznosi $0,0005 \text{ mg/dm}^3$, a WET testom $0,0006 \text{ mg/dm}^3$, dok koncentracija izluženog Zn TCLP testom iznosi $0,0009 \text{ mg/dm}^3$, a WET testom nije izlužen cink. Za izluživanje olova ove konstatacije nisu primjenjive.

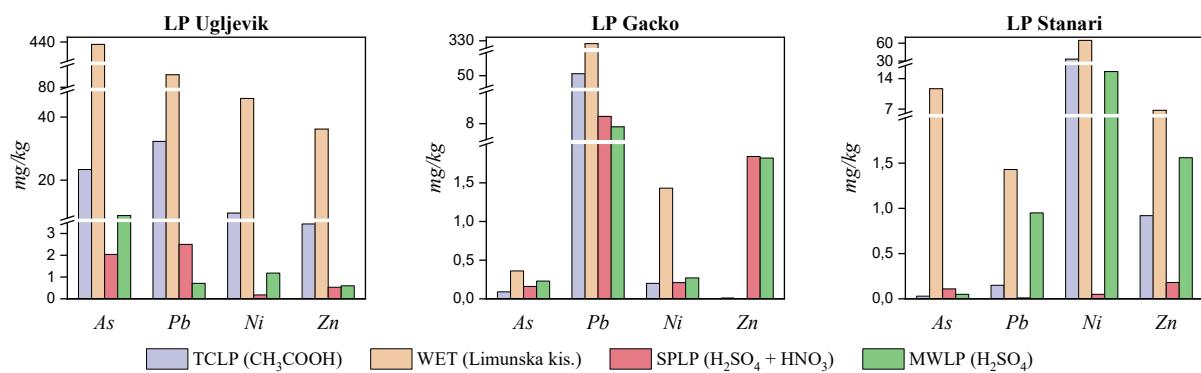
Kod uzoraka LP Ugljevik i LP Stanari, koncentracije metala dobijene TCLP testom su niže od koncentracija metala dobijenih WET testom. Npr. koncentracija Cu izlužena TCLP testom kod LP Ugljevik je $0,002 \text{ mg/dm}^3$, a WET testom je izluženo $0,032 \text{ mg/dm}^3$ bakra.

Na osnovu toga može se konstatovati da je izluživanje Cu i Zn uslovljeno i prisustvom kalcijuma, odnosno alkalnošću ispitivanog elektrofilterskog pepela.

Pored toga da Silva i sar. (2018) ističu da su glavni parametri za izluživanje pH vrijednost i odnos L:S, i da različite metode izluživanja daju različite rezultate za As, Cd, Cr, Pb i Se. Kada se omjer L:S povećava izlužene koncentracije metala su manje, što se ne odnosi na izluživanje Ba i Pb, koji pokazuju suprotan trend, zbog taloženja sulfata, fosfata i karbonata, smatraju autori. U izvedenom eksperimentu vidljiva je različita koncentracija izluženih elemenata u zavisnosti od primijenjenog testa. Međutim, varijacije odnosa L:S u okviru testova nisu izvedene, tako da je teško govoriti o uticaju odnosa L:S, a ne govoriti i o prirodi ekstrakcionih fluida.

Hartuti i sar. (2017) ističu da je veoma važna količina kalcijuma za sprečavanje izluživanja arsena, uz preporuku da bi trebalo dodavati CaO elektrofilterskom pepelu upravo iz tog razloga. Na osnovu dobijenih rezultata predstavljenih na slikama od 4.8. do 4.12. vidljivo je da izluživanje As u svim ispitivanim testovima iz uzorka LP Ugljevik daleko veće nego iz uzorka LP Gacko, koji ima veliki sadržaj CaO.

Kim i sar. (2009) su poredili koncentracije izluženih metala pomoću 5 različitih testova izluživanja, i izvještavaju, da su koncentracije izluženih metala dobijene MWLP testom (zbog izrazito niske pH vrijednosti) veće u odnosu na TCLP test sa blago kiselom pH vrijednošću. Prema dobijenim rezultatima izluživanja za LP Gacko, može se konstatovati da je kod nekih elemenata povećano izluživanje primjenom MWLP testa u odnosu na TCLP test. Ne može se sa sigurnošću reći da je izluživanje zavisno samo od pH vrijednosti, zbog toga što su prirode ekstrakcionih fluida različite. Ukoliko se koncentracije pojedinih metala (mg/kg) predstave u zavisnosti od pH i prirode ekstrakcionog fluida, onda je uticaj prirode ekstrakcionog sredstva daleko vidljiviji, što je predstavljeno na slici 4.13.



Slika 4.13. Uporedni prikaz koncentracije As, Pb, Ni i Zn u mg/kg izlužene testovima TCLP, WET, SPLP, MWLP iz ispitivanih uzoraka pepela

Sa slike 4.13. vidljivo je da su najveće koncentracije izluženog As kod svih uzoraka elektrofilterskih pepela dobijene primjenom WET testa, a izlužene koncentracije dobijene ovim testom su najniže kod uzorka LP Gacko. To bi moglo ukazivati na činjenicu da izluživanju As pogoduje prvenstveno mali sadržaj kalcijuma u pepelu, i prisustvo organskih jedinjenja. Mineralne kiseline smanjuju rastvorljivost As.

Izluživanju Pb, takođe pogoduje prisustvo organskih materija, ali je vidljivo da izluživanju pogoduje i veća koncentracija kalcijuma, dok je izluživanje slabije izraženo u testovima sa mineralnim kiselinama.

Izluživanju Ni, pored prisustva organskih materija, pogoduje i izrazito kisela sredina (MWLP test), naročito ukoliko je kalcijum u uzorku pepela nizak, što je uočljivo kod LP Stanari (slika 4.1).

Izluživanju Zn takođe pogoduje prisustvo organskih materija (WET test) kod uzoraka sa manjim sadržajem kalcijuma (LP Ugljevik i Stanari), dok je u prisustvu velike količine kalcijuma u pepelu (LP Gacko) izluživanje Zn neznatno.

4.3. Stabilizacija sa cementom

Elektrofilterski pepeo, kao otpadni materijal, može se stabilizovati sa cementom, čime se otvaraju nove mogućnosti njegove primjene u građevinarstvu. Stoga je neophodno ispitati mješavine cementa i elektrofilterskog pepela hemijskom analizom, ali i testovima izluživanja, kako bi se ustanovilo koji mikroelementi se mogu izlužiti tokom upotrebe.

Nakon očvršćavanje pripremljenih mješavina cementa i letećih pepela (90C–10LP; 75C–25LP; 65C–35LP) tokom 28 dana, izvršena je hemijska i mineraloška analiza dobijenih monolita, kao i određivanje pseudo–ukupnog sadržaja metala, a potom su izvedeni testovi izluživanja monolitnog materijala u tanku.

4.3.1. Karakterizacija monolita

Rezultati hemijske analize monolita prikazanai su u tabeli 4.5.

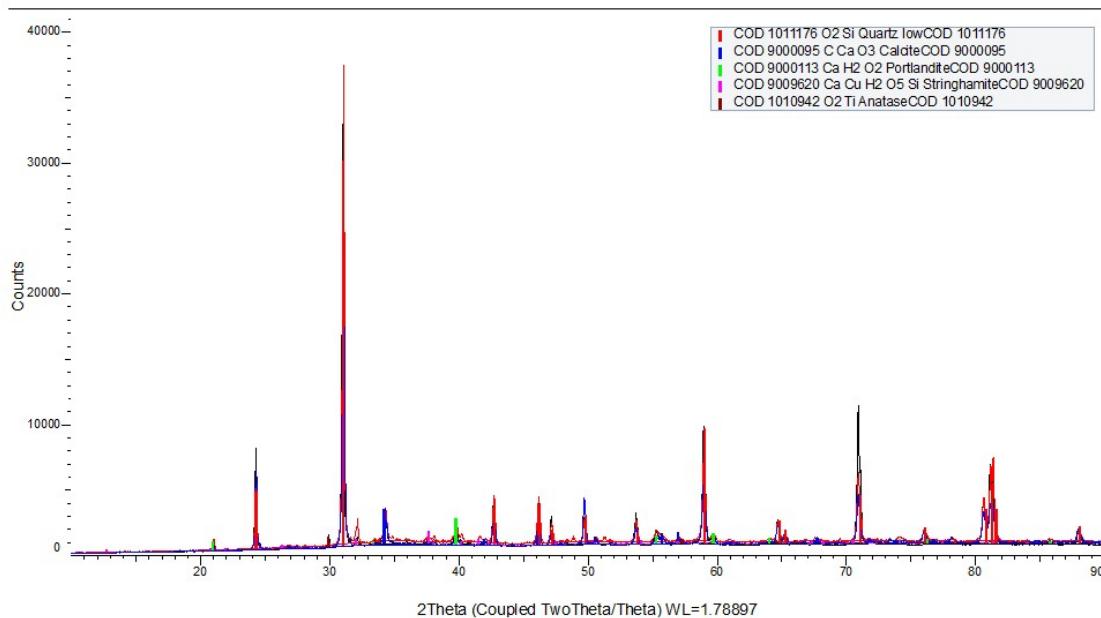
Tabela 4.5. Hemijska analiza pripremljenih monolita cementa i elektrofilterskih pepela

<i>Uzorak</i>	<i>LP Ugljevik + cement</i>			<i>LP Stanari + cement</i>			<i>LP Gacko + cement</i>		
	90C/10LP	75C/25LP	65C/35LP	90C/10LP	75C/25LP	65C/35LP	90C/10LP	75C/25LP	65C/35LP
<i>Komp.</i>	mas. %			mas. %			mas. %		
Gub.ž.	4,73	4,93	5,25	5,49	5,57	5,73	5,46	5,96	6,64
SiO ₂	59,0	57,8	56,1	57,8	56,5	55,7	57,7	56,4	55,0
Al ₂ O ₃	2,32	3,48	3,48	2,77	3,62	4,14	2,72	2,63	2,67
CaO	11,8	12,8	12,8	11,7	12,4	12,5	14,5	15,7	16,2
Fe ₂ O ₃	3,00	3,60	3,60	1,60	1,40	1,46	5,60	3,20	3,60
TiO ₂	0,53	0,58	0,58	0,78	0,88	0,88	0,84	0,97	1,03
Na ₂ O	0,18	0,22	0,22	0,14	0,15	0,15	0,15	0,17	0,19
K ₂ O	0,40	0,19	0,15	0,20	0,15	0,17	0,35	0,15	0,17
MgO	0,53	0,65	0,70	0,63	0,77	0,77	0,52	0,56	0,59
MnO	0,02	0,021	0,03	0,017	0,022	0,026	0,021	0,023	0,024

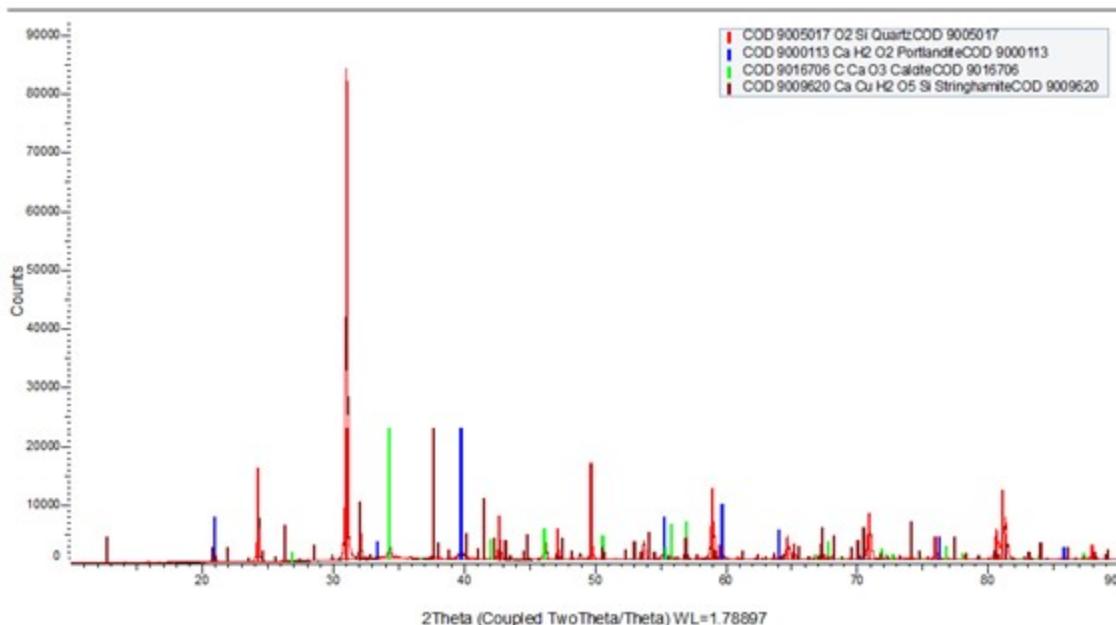
Hemijskom analizom monolita ustanovljeno je da se sadržaj SiO₂ i K₂O u svim ispitivanim mješavinama smanjuje sa povećavanjem učešća pepela. Nasuprot tome, sadržaj CaO raste kod svih monolita. Gubitak žarenjem raste sa povećavanjem učešća pepela u pripremljenim mješavinama zbog nesagorjelih čestica uglja, koje su prisutne u elektrofilterskim pepelima. Kod mješavina cementa i LP Stanari promjena gubitka mase je najmanja.

Mineraloška analiza uzorka monolita sa LP Ugljevik prikazana je na slici 4.14. Dominantnu fazu čini mineral kvarc (SiO₂). U znatno manjoj količini prisutni su kalcit (CaCO₃), portlandit (Ca(OH)₂), stringhamite (CaCu(SiO₄)H₂O) i anatas (TiO₂) koji se formira uslijed visokog sadržaja Ti u uzorku LP Ugljevik (tabela 4.1).

Mineraloška analiza uzoraka monolita sa LP Stanari prikazana je na slici 4.15. Dominantnu fazu takođe čini kvarc, u znatno većoj količini nego kod uzoraka monolita sa LP Ugljevikom, zbog većeg učešća SiO₂ kod LP Stanari u odnosu na LP Ugljevik (slika 4.1). Pored kvarca pojavljuju se portlandit (Ca(OH)₂), kalcit (CaCO₃), i stringhamite (CaCu(SiO₄)·H₂O) u količini većoj nego kod mješavina sa LP Ugljevikom zbog veće koncentracije Cu u uzorku LP Stanari (tabela 4.1).

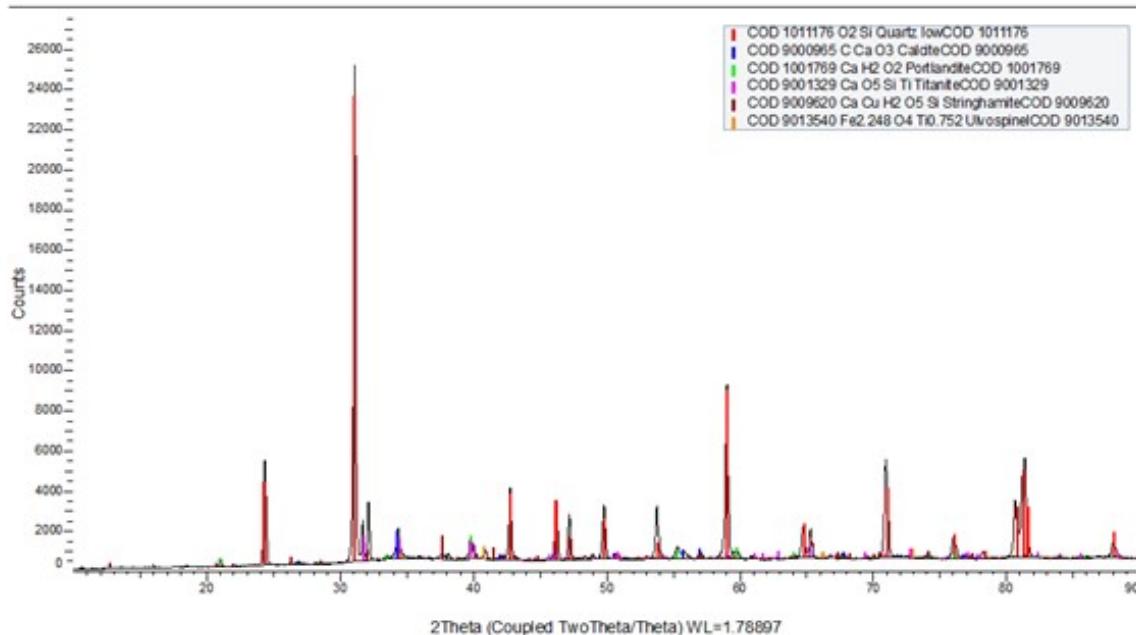


Slika 4.14. Mineraloška analiza monolita cementa i LP Ugljevik
(90C/10LP; 75C/25LP; 65C/35LP)

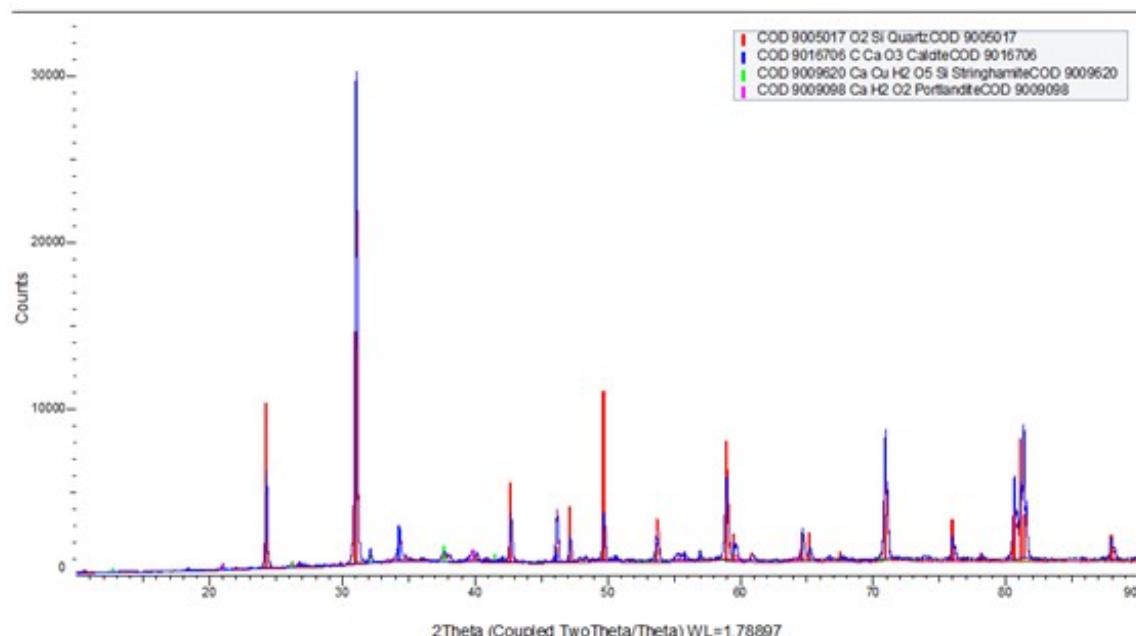


Slika 4.15. Mineraloška analiza monolita cementa i LP Stanari
(90C/10LP; 75C/25LP; 65C/35LP)

Mineraloška analiza monolita 90C/10LP sa LP Gacko prikazana je na slici 4.16, a monolita 75C/25LP i 65C/35LP na slici 4.17. Monolit sa najmanjim učešćem LP Gacko (90C/10LP) pokazuje visoku vrijednost kvarca, koja se smanjuje sa povećavanjem učešća pepela, tako da u monolitima 75C/25LP i 65C/35LP dominira kalcit, zbog velike koncentracije CaO koju ovaj pepeo donosi. U manjim količinama vidljivo je i prisustvo portlandita, i stringhamita.



Slika 4.16. Mineraloška analiza monolita cementa i LP Gacko (90C/10LP)

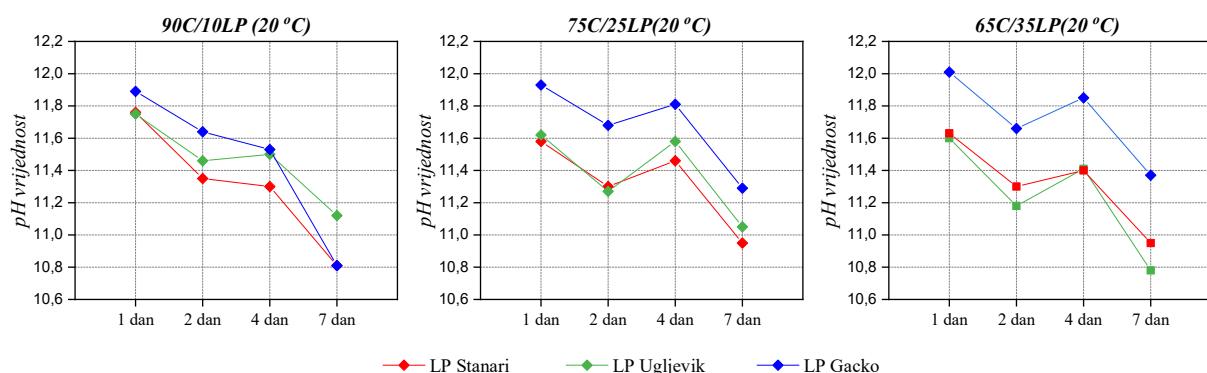


Slika 4.17. Mineraloška analiza monolita cementa i LP Gacko (75C/25LP i 65C/35LP)

4.3.2. Testovi izluživanja metala iz monolitnog materijala u tanku

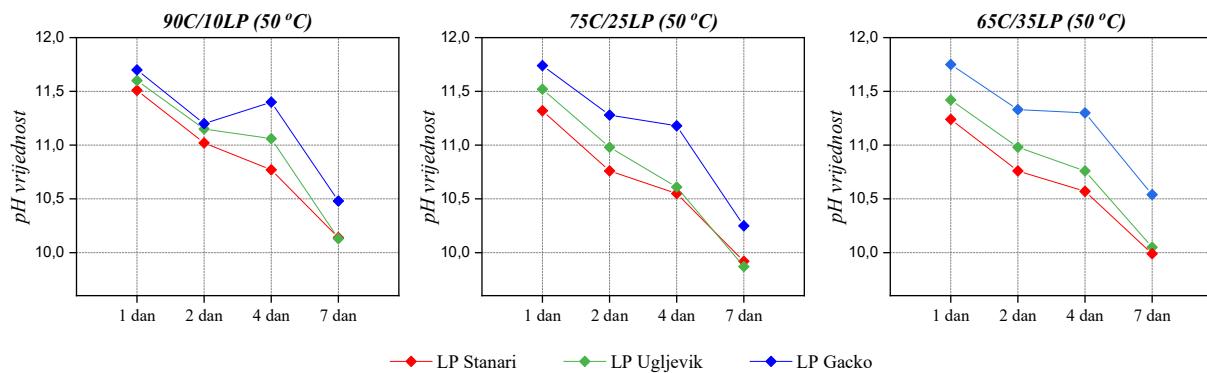
Testovi izluživanja monolitnog materijala u tanku podrazumijevali su potapanje monolita u svjež rastvor dejonizovane vode nakon prvog dana, drugog dana, četvrtog i sedmog dana, na temperaturi od 20°C i 50°C. U svim ekstrakcionim fluidima nakon izluživanja određena je pH vrijednost i elektroprovodljivost.

Rezultati ispitivanja prosječnih pH vrijednosti nakon definisanog vremena izluživanja prikazani su na slikama 4.18. za eksperiment na 20°C i 4.19. za eksperiment na 50°C, a tabelarni prikaz rezultata predstavljen je u prilogu P7 i P8.



Slika 4.18. Promjena prosječne pH vrijednosti tokom izluživanja metala iz mješavina cementa i LP Ugljevik, LP Gacko i LP Stanari za eksperiment na 20°C

pH vrijednost nakon prvog dana izluživanja je dosta visoka, i opada sa vremenom kod svih mješavina. Razlog za tako visoku pH vrijednost je znatno prisustvo kalcijuma u cementu, a smanjivanje pH vrijednosti tokom izluživanja uzrokovano je taloženjem CaCO_3 . U mješavinama 90C/10LP, učešće pepela je najmanje, pa se može konstatovati da gotovo sav kalcijum potiče prvenstveno iz cementa, iako su i kod ovih mješavina vidljive male razlike u pH vrijednosti kod monolita pripremljenih od različitih vrsta pepela. Povećavanje udjela pepela u mješavinama 75C/25LP i 65C/35LP kod uzoraka LP Ugljevik i LP Stanari pokazuje neznatno manju pH vrijednost u odnosu na mješavinu 90C/10LP, zbog smanjenja udjela cementa. Nasuprot tome, mješavine 75C/25LP i 65C/35LP sa LP Gacko pokazuju neznatno veće vrijednosti u odnosu na mješavinu 90C/10LP, zbog velike količine kalcijuma koju ovaj pepeo donosi sa sobom.

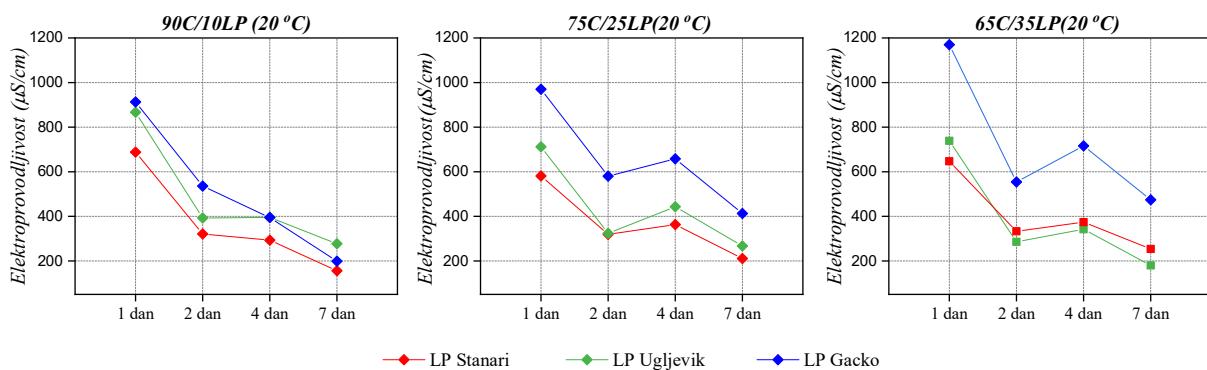


Slika 4.19. Promjena prosječne pH vrijednosti tokom izluživanja metala iz mješavina cementa i LP Ugljevik, LP Gacko i LP Stanari na 50°C

Tokom prva 24 h izluživanja na temperaturi od 50 °C ustanovljene su nešto manje pH vrijednosti u odnosu na eksperiment na 20 °C. Uticaj temperature uočljiviji je nakon drugog dana izluživanja, a naročito nakon sedmog dana izluživanja, jer je na povišenoj temperaturi veće oslobođanje CO₂, što uzrokuje pomjeranje ugljene ravnoteže u pravcu taloženja veće količine CaCO₃.

Visoke pH vrijednosti (pH >10) monolita cementa i elektrofilterskog pepela, nakon izvedenih testova izluživanja, ukazuju na to da ekstrakcioni rastvor ulazi u pore monolita, dolazi u kontakt sa hidratnim cementnim materijalom, što se potvrđuje i u radovima Sobiecka (2013); Menéndez i sar. (2014), i Fava i sar. (2018). Izluživanje alkalnih katjona, prvenstveno Ca²⁺ i K⁺ je očekivano, pošto je glavni proizvod hidratacije cementa Ca(OH)₂, koji se dodatno unosi sa elektrofilterskim pepelom, naročito ukoliko je on visoko alkalan (Fava i sar., 2018).

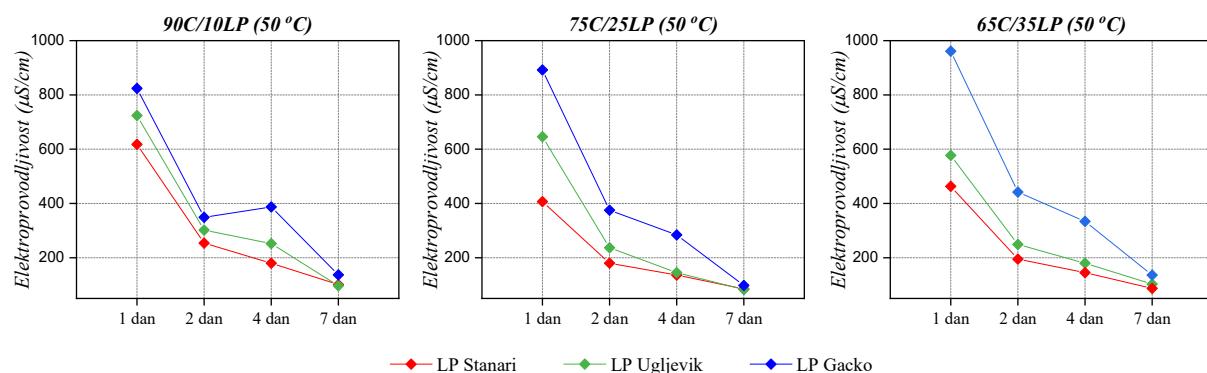
Izmjerene prosječne vrijednosti elektroprovodljivosti za eksperiment na 20°C u potpunosti prate promjenu pH vrijednosti, što je vidljivo na slici 4.20, a tabelarni prikaz rezultata ispitivanja elektroprovodljivosti dostavljen je u prilogu P9 i P10.



Slika 4.20. Promjena prosječne elektroprovodljivosti tokom izluživanja metala iz mješavina cementa i LP Ugljevik, LP Gacko i LP Stanari na 20°C

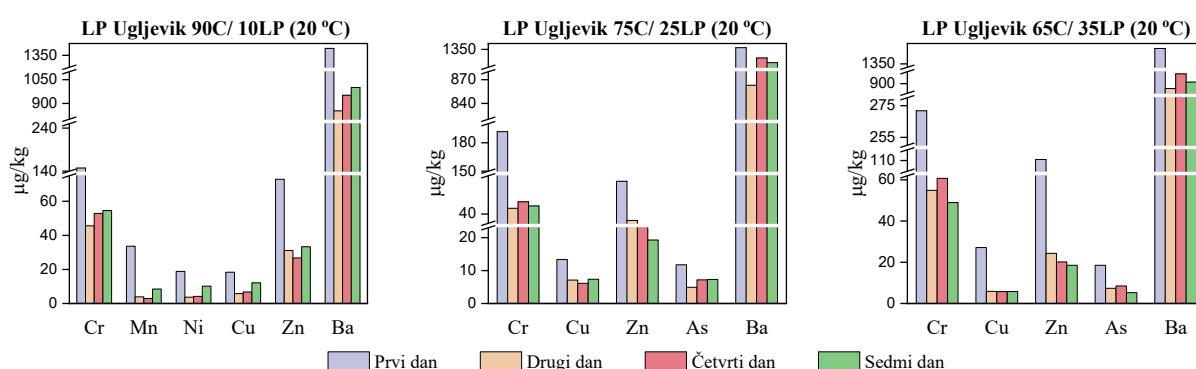
Elektroprovodljivost zavisi kako od vrste mješavine, tako i od vrste pepela (slika 4.20). Povećavanje udjela pepela u mješavinama 75C/25LP i 65C/35LP kod uzoraka LP Ugljevik i LP Stanari pokazuje neznatno manju vrijednost elektroprovodljivosti u odnosu na mješavinu 90C/10LP, naročito nakon prvog dana izluživanja. Mješavine 75C/25LP i 65C/35LP sa LP Gacko pokazuju veće vrijednosti elektroprovodljivosti koje iznose 970 $\mu\text{S}/\text{cm}$ i 1170 $\mu\text{S}/\text{cm}$ redom, u odnosu na mješavinu 90C/10LP čija vrijednost iznosi 913 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Najmanje razlike u elektroprovodljivosti nakon sedmog dana izluživanja kod svih ispitivanih mješavina, uočavaju se kog mješavina 90C/10LP.

Prosječne vrijednosti elektroprovodljivosti za eksperiment na 50°C predstavljene su na slici 4.21. na kojoj je vidljiv znatan pad elektroprovodljivosti na oko 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ za sve ispitivane uzorce nakon sedmog dana izluživanja, bez obzira na učešće pepela u smjesi, ili vrstu pepela. Nakon prvog dana izluživanja kod svih mješavina sa različitim udjelom pepela vidljive su značajne razlike u elektroprovodljivosti u zavisnosti od vrste pepela.



Slika 4.21. Promjena prosječne elektroprovodljivosti tokom izluživanja metala iz mješavina cementa i LP Ugljevik, LP Gacko i LP Stanari na 50 °C

Tabelarni prikaz rezultata izluživanja metala u $\mu\text{g}/\text{kg}$ prestavljen je u prilogu od P11 do P16, a na slici 4.22. grafički su predstavljeni rezultati izluživanja metala po danima, čija koncentracija nije prelazila 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$, za sve mješavine LP Ugljevika i cementa na temperaturi od 20 °C.



Slika 4.22. Izluživanja pojedinih metala u $\mu\text{g}/\text{kg}$ iz mješavina cementa sa LP Ugljevik (90C/10LP, 75C/25LP, 65C/35LP) na 20 °C

Mn (33,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$) i Ni (18,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$), pojavljuju se samo u mješavini 90C/10LP, nakon prvog dana izluživanja, dok je koncentracija u svim narednim danima bila ispod 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Sa porastom udjela pepela u mješavinama (75C/25LP i 65C/35LP) ne dolazi do pojave Mn i Ni u koncentraciji iznad 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

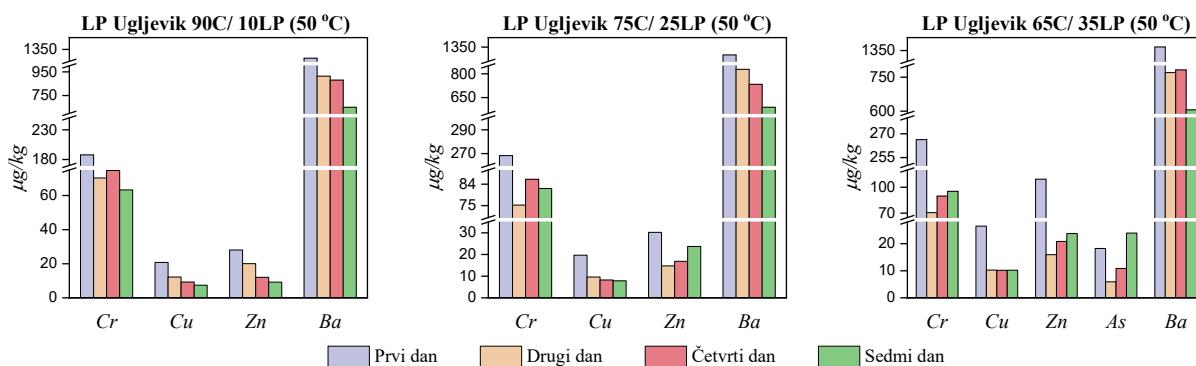
Sa porastom udjela pepela u mješavinama dolazi do porasta izlužene koncentracije As u mješavini 75C/25LP u količini od 11,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$, a u mješavini 65C/35LP u količini od 18,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$. U mješavini 90C/10LP nije detektovan arsen u koncentraciji iznad 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Porast koncentracija teških metala sa povećanjem udjela pepela je i u saglasnosti sa *Tang i sar.* (2017).

Ostali elementi Cr, Cu, Zn i Ba prisutni su u svim mješavinama pepela i cementa.

Koncentracija izluženog Cr raste sa porastom udjela pepela u mješavinama nakon prvog dana izluživanja i to sa 147 $\mu\text{g}/\text{kg}$ u 90C/10LP; 192 $\mu\text{g}/\text{kg}$ u 75C/25LP do 2712 $\mu\text{g}/\text{kg}$ u 65C/35LP, dok se u narednim danima uočava dosta stabilnije izluživanje kod svih mješavina koje se kreće oko 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Slično se dešava i sa Cu i Zn, kod kojih je izluživanje nakon prva 24 h najintenzivnije, a u narednim danima dolazi do pada izluženih koncentracija Zn (20-30 $\mu\text{g}/\text{kg}$), i Cu (čak ispod 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$). Međutim, koncentracija Ba nakon prvog dana izluživanja u svim mješavinama, bez obzira na različito učešće pepela, je konstantno velika (oko 1380 $\mu\text{g}/\text{kg}$), a velike koncentracije izluženog Ba vidljive su i u rezultatima tokom svih narednih dana.

Rezultati izluživanja metala, po danima, čija koncentracija nije prelazila 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$, iz svih mješavina LP Ugljevika i cementa na temperaturi od 50°C, prikazane su na slici 4.23.

Mn i Ni ne pojavljuju u mješavini cementa i pepela 90C/10LP, nakon prvog dana izluživanja na 50°C u koncentraciji većoj od 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$, za razliku od izluživanja na 20°C.



Slika 4.23. Izluživanja pojedinih metala u $\mu\text{g}/\text{kg}$ iz mješavina cementa sa LP Ugljevik (90C/10LP, 72C/25LP, 65C/35LP) na 50°C

Kao i kod eksperimenta na 20 °C koncentracija izluženog Cr raste sa porastom udjela pepela u mješavinama nakon prvog dana izluživanja i to: 188 µg/kg u 90C/10LP; 268 µg/kg u 75C/25LP i 266 µg/kg u 65C/35LP. Nakon sedmog dana uočavaju se neujednačena izluživanja Cr u mješavinama, i to 63,3 µg/kg, 82,2 µg/kg i 95,3 µg/kg, redom, što ukazuje na to da sa potastom temperature dolazi do pojačanog izluživanja hroma, koje zavisi i od učešća pepela.

Izluživanje Cu ne pokazuje veliku temperaturnu zavisnost, i moglo bi se reći da su izlužene vrijednosti skoro identične u eksperimentima na 20°C i 50°C.

Zn ima niže izlužene koncentracije na 50 °C u odnosu na eksperiment na 20 °C.

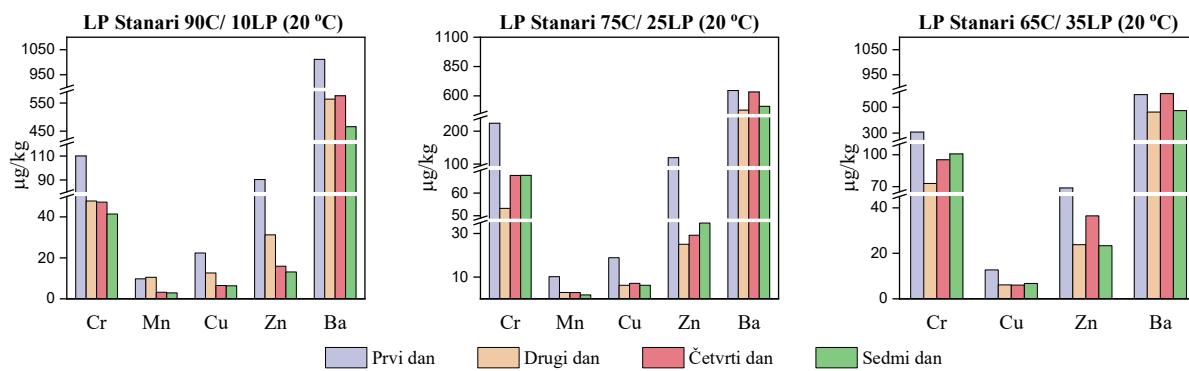
Izluživanje As pojavljuje se nakon prvog dana izluživanja u mješavini 65C/35LP u koncentraciji 18,2 µg/kg, skoro identičnoj kao i kod eksperimenta na 20 °C (18,5 µg/kg). Međutim, za razliku od eksperimentu na 20 °C, kada je izluživanje u svim ostalim danima bilo ispod 10 µg/kg, dinamika izluživanja na 50 °C se pojačava da bi nakon sedmog dana bilo izluženo 23,7 µg/kg.

Menéndez i sar. (2014) smatraju da na visokoj temperaturi pH vrijednost nema bitniji uticaj na izluživanje, i da je za izluživanje važnija temperatura. Međutim, pH vrijednost veliki uticaj ima na temperaturi od 20°C jer se pri visokoj pH vrijednosti smanjuje izluživanje metala, što je vidljivo i u ovom eksperimentu.

Izluživanje Ba neznatno opada sa porastom temperature. Izlužene koncentracije nakon prvog dana su skoro identične eksperimentu na 20°C, a potom su u padu, da bi na kraju sedmog dana iznosile 651 µg/kg za mješavinu 90C/10LP, 589 µg/kg za mješavinu 75C/25LP i 606 µg/kg za mješavinu 65C/35LP.

Metali koji se nisu izlužili ni u jednoj mješavini sa LP Ugljevik u koncentraciji većoj od 10 µg/kg na obe ispitivane temperature su: Co, Cd i Pb.

Rezultati izluživanja metala, po danima, čija koncentracija nije prelazila 10 µg/kg, za sve mješavine LP Stanari i cementa na temperaturi od 20°C, prikazane su na slici 4.24.

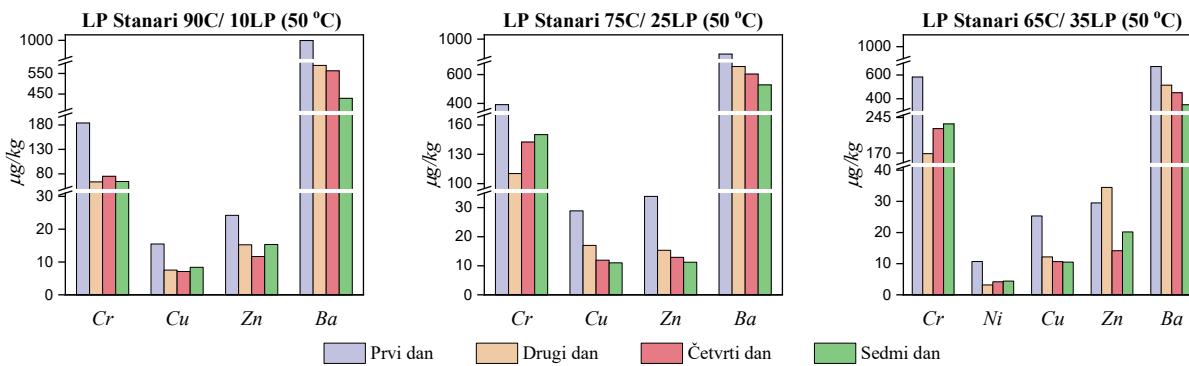


Slika 4.24. Izluživanja pojedinih metala u µg/kg iz mješavina cementa sa LP Stanari (90C/10LP, 72C/25LP, 65C/35LP) na 20°C

Koncentracija Cr nakon prvog dana izluživanja raste sa povećanjem udjela pepela u svim mješavinama. Međutim, koncentracija Cu opada sa porastom udjela pepela za razliku od mješavina sa LP Ugljevik, što je slučaj i sa Ba. Izluživanje As nije prelazilo koncentraciju od 10 µg/kg, jer je njegova koncentracija u uzorku LP Stanari niža nego kod uzorka LP Ugljevik (tabela 4.1).

Rezultati izluživanja metala, po danima, čija koncentracija nije prelazila 10 µg/kg, za sve mješavine LP Stanari i cementa na temperaturi od 50°C, prikazane su na slici 4.25.

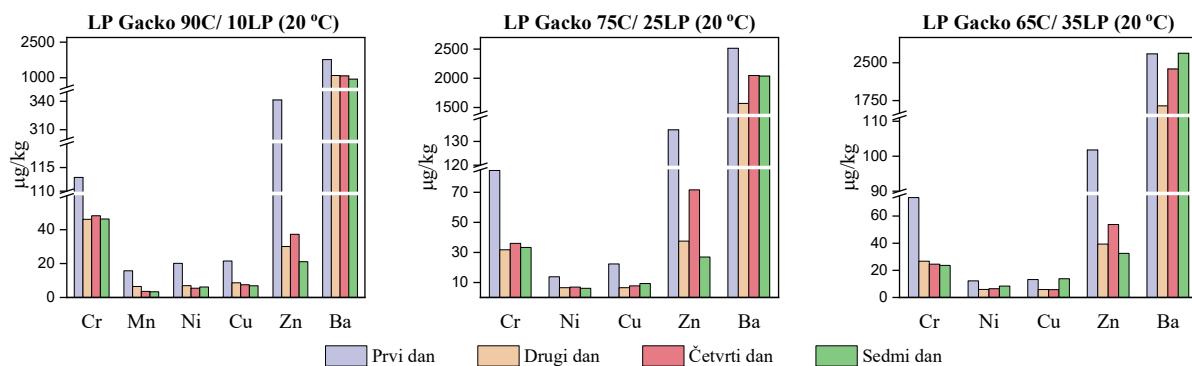
Izluživanje Cr povećava se sa porastom udjela pepela, a izlužene koncentracije su znatno veće nego u eksperimentu na 20°C. Mn se nije izlužio u koncentracijama iznad 10 µg/kg, a koncentracije izluženog Zn se smanjuju sa povećanjem temperature, i ne zavise od učešća pepela u mješavinama, kao što je slučaj i sa Ba.



Slika 4.25. Izluživanja pojedinih metala u µg/kg iz mješavina cementa sa LP Stanari (90C/10LP, 72C/25LP, 65C/35LP) na 50 °C

Metali koji se nisu izlužili ni u jednoj mješavini cementa i LP Stanari u koncentraciji većoj od 10 µg/kg na obe ispitivane temperature su: Co, Cd i Pb, kao i kod mješavina sa LP Ugljevik.

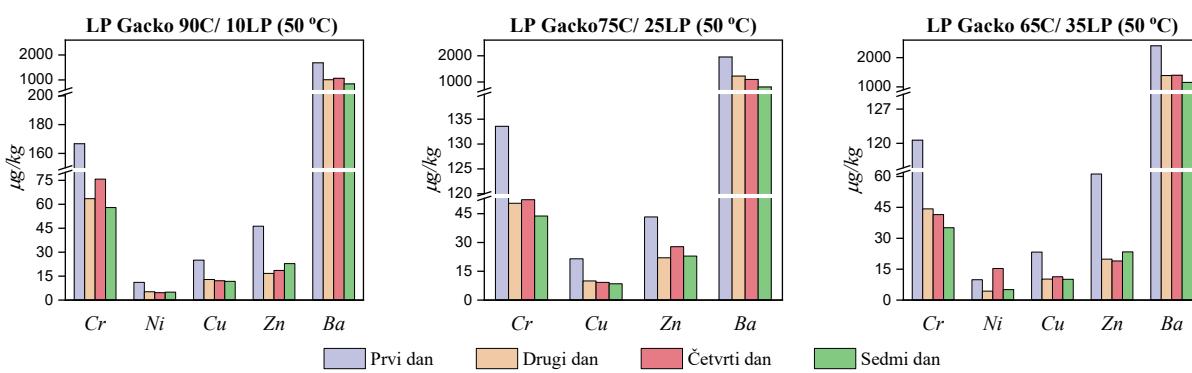
Rezultati izluživanja metala, po danima, čija koncentracija nije prelazila 10 µg/kg, za sve mješavine LP Gacko i cementa na temperaturi od 20°C, prikazane su na slici 4.26.



Slika 4.26. Izluživanja pojedinih metala u µg/kg iz mješavina cementa sa LP Gacko (90C/10LP, 72C/25LP, 65C/35LP) na 20°C

Kod svih ispitivanih mješavina cementa i LP Gacko nakon prvog dana izluživanja dolazi do izluživanja Ni u koncentraciji većoj od 10 µg/kg. Sa povećavanjem učešća pepela smanjuje se koncentracija nikla. Izlužene koncentracije Ni u narednim danima su ispod 10 µg/kg. Koncentracija Zn nakon prvog dana izluživanja, za razliku od mješavina sa ostalim pepelima, opada sa povećavanjem učešća pepela, što bi moglo ukazivati da povećavanje koncentracije kalcijuma smanjuje izluživanje Zn. Koncentracija izluženog Ba povećava se sa povećanjem učešća pepela, i ostaje konstantno visoka tokom izvođenja eksperimenta.

Rezultati izluživanja metala, po danima, čija koncentracija nije prelazila 10 µg/kg, za sve mješavine LP Gacko i cementa na temperaturi od 50°C, prikazane su na slici 4.27.



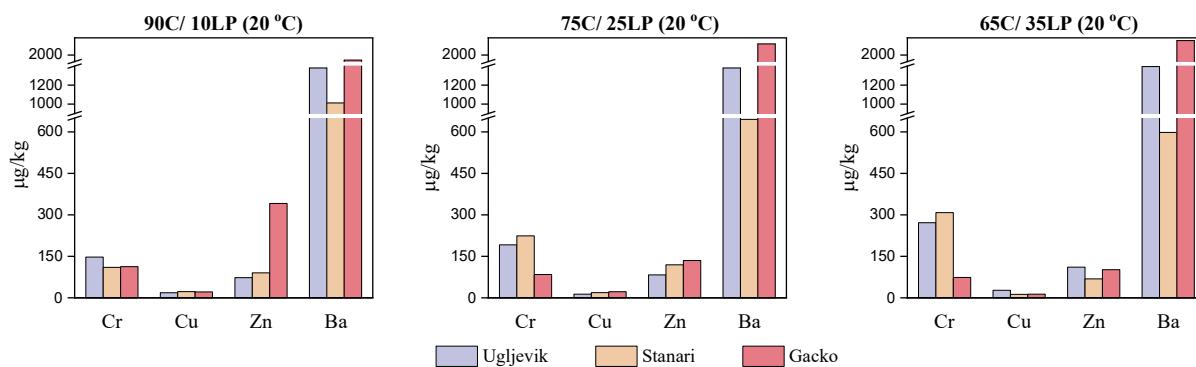
Slika 4.27. Izluživanja pojedinih metala u µg/kg iz mješavina cementa sa LP Gacko (90C/10LP, 72C/25LP, 65C/35LP) na 50°C

Kao i kod eksperimenta na 20°C i u ovom eksperimentu pojavljuje se Ni. Za izluživanja Ba može se generalno reći da su manja u odnosu na eksperiment na 20°C, i da se uočava zavisnost od učešća pepela u mješavinama.

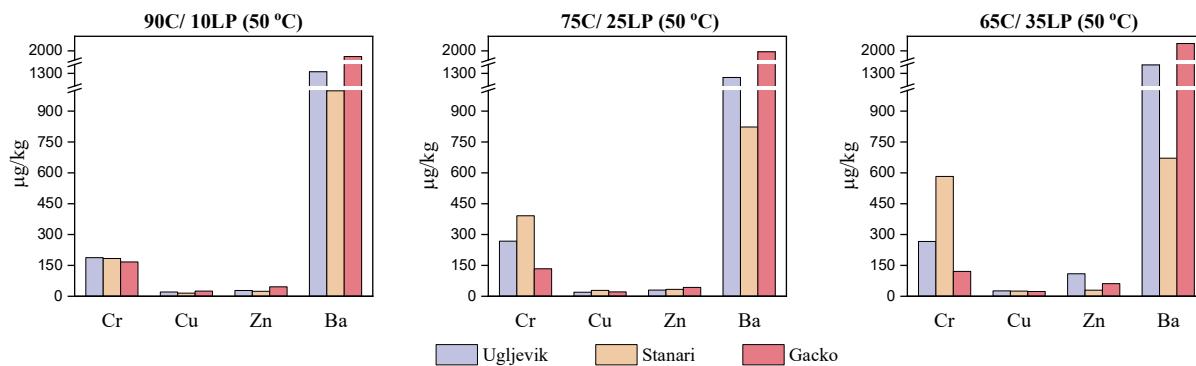
Izluživanja Cr nakon prvog dana su veća nego kod eksperimenta na 20°C, za razliku od Zn koji ima manja izluživanja u odnosu na eksperiment na 20°C. Izluživanje Cu ne pokazuje zavisnost od temperature ni u mješavinama sa uzorkom LP Gacko.

Metali koji se nisu izlužili ni u jednoj mješavini cementa LP Gacko u koncentraciji većoj od 10 µg/kg na obe ispitivane temperature su: Co, Cd, As i Pb.

Da bi se bolje uočila zavisnost izluživanja od udjela pepela, na slikama 4.28. (20 °C) i 4.29. (50 °C) predstavljeni su metali Cr, Cu, Zn i Ba, koji se pojavljuju u svim ispitivanim mješavinama nakon prvog dana izluživanja.



Slika 4.28. Izluživanja Cr, Cu, Zn i Ba u µg/kg iz mješavina cementa i pepela nakon prvog dana izluživanja na 20°C



Slika 4.29. Izluživanja Cr, Cu, Zn i Ba u µg/kg iz mješavina cementa i pepela nakon prvog dana izluživanja na 50°C

Vidljivo je da se koncentracija Cr povećava sa povećanjem udjela pepela, ali i da izlužena koncentracija zavisi od vrste pepela. Kod LP Ugljevik i LP Stanari, pepela koji imaju veći sadržaj SiO₂ (slika 4.1) dolazi do pojačanog izluživanja Cr. Iako ova dva pepela imaju skoro identičan pseudo-ukupni sadržaj Cr (tabela 4.1), međusobne razlike u koncentracijama izluženog Cr vidljive su u mješavinama sa omjerom 65C/35LP. Razlog za takvo ponašanje

mogao bi se tražiti u sadržaju kalcijuma u elektrofilterskom pepelu. Kod mješavine 65C/35LP sa LP Ugljevik sadržaj CaO iznosi 12,8 %, dok je kod LP Stanari 11,7 % (tabela 4.5). Smanjenje izluživanja Cr uslijed većeg prisustva kalcijuma potvrđuje se izluživanjem iz mješavina cementa sa LP Gacko, koje opada sa porastom udjela pepela u mješavini, na obe ispitivane temperature.

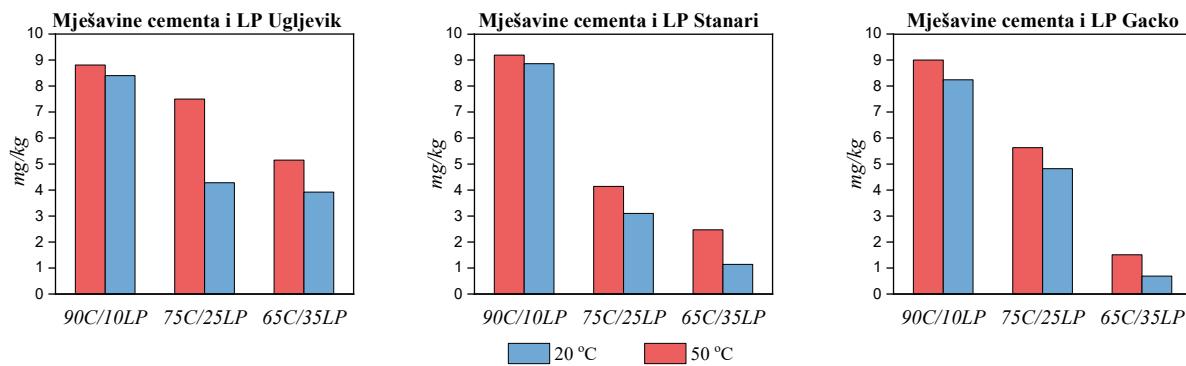
Izluživanja Cu najintenzivnija su nakon prvog dana izluživanja, ne pokazuju veliku temperaturnu zavisnost, a izluživanje se smanjuje sa povećavanjem sadržaja pepela, najvjerovatnije zbog formiranja stringhamita, čije je prisustvo ustanovljeno mineraloškom analizom (slike 4.14–4.17).

Rezultati pokazuju da se izluživanje Zn smanjuje sa povećavanjem temperature, a povećava sa povećavanjem učešća pepela.

Za izluživanja Ba vidljivo je da se smanjuju sa povećavanjem temperature, povećavaju se sa povećavanjem učešća pepela i zavisna su od sadržaja kalcijuma. LP Ugljevik i LP Gacko imaju skoro identičan sadržaj Ba (tabela 4.1) ali su njihova izluživanja različita zbog različitog sadržaja kalcijuma. LP Gacko ima daleko veću koncentraciju kalcijuma koja uzrokuje i njegovo veće izluživanje u odnosu na LP Ugljevik. Nasuprot ovim pepelima, mješavine sa LP Stanari pokazuju drugačiji trend. Koncentracija izluženog Ba opada sa porastom učešća pepela u mješavinama, najvjerovatnije zbog nižeg sadržaja kalcijuma (tabela 4.5).

Bie i sar. (2016) su ustanovili da se koncentracije teških metala elektrofilterskog pepela smanjuju nakon miješanja sa cementom, a naročito Pb i Cd, što je vidljivo u svim mješavinama, bez obzira na vrstu pepela, jer nije došlo do izluživanja ovih metala u koncentraciji iznad 10 µg/kg. Prema *Lu i sar. (2016)* izluživanju As i Ni pogoduje kisela sredina, što naročito dolazi do izražaja u eksperimentima sa dugoročnim izluživanjem (*Neupane i sar., 2017*). Takođe *Lu i sar. (2016)* proučavanjem izluživanja čistih cementnih maltera ustanovili su da su izluživanja Cu, Cd, Pb, Zn i Mn jako mala, čak manja od 0,01 mg/dm³, i da su povezana sa veličinom čestica cementnog maltera.

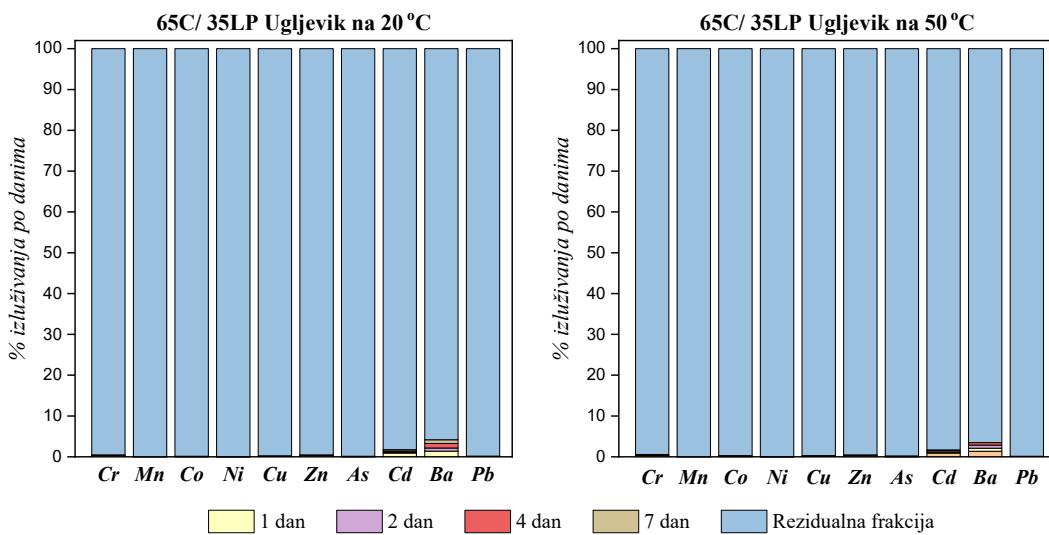
Veoma važno je spomenuti da su, tokom cijelog upognog procesa izluživanja na ispitivanim temperaturama (20°C i 50°C), svi pripremljeni monoliti ostali kompaktni, bez narušavanja početnog oblika za sve uzorke ispitivanih pepela, kao i za sve mješavine sa različitim udjelom cementa i pepela. Na slici 4.30. prikazan je prosječni gubitak mase monolita u mg/kg za sve ispitivane monolite tokom procesa izluživanja na ispitivanim temperaturama.



Slika 4.30. Prosječan gubitak mase svih ispitivanih monolita u mg/kg tokom procesa izluživanja

Gubitak mase je vrlo mali za sve ispitivane monolite (<10 mg/kg), sa povećavanjem učešća pepela u mješavinama gubitak mase se još više smanjuje. Takođe, veći gubitak mase uočava se kod eksperimenta na 50 °C, nego na 20 °C, što je posljedica većeg izdvajanja CaCO₃ u obliku taloga.

Rezultati izluživanja metala iz monolita u procentima u odnosu na ukupni sadržaj metala za uzorak LP Ugljevik sa najvećim udjelom pepela u mješavini (65C/35LP) prikazani su na slici 4.31.



Slika 4.31. Procentualno izluživanje metala po danima u odnosu na pseudo-ukupni sadržaj metala za uzorak LP Ugljevik u mješavini 65C/35LP

I pri najvećem učešću elektrofilterskog pepela LP Ugljevik u cementnoj mješavini 65C/35LP, izluživanje teških metala svedeno je na minimum, odnosno, teški metali zaostaju u rezidualnoj frakciji, te kao takvi imaju jako malu, gotovo nikakvu, mobilnost. Rezultate prikazane na slici 4.31. potvrđuju i brojni autori (*Tang i sar., 2017; Leelarungroj i sar., 2018; Kudra i sar., 2018*).

S obzirom da se i ostale mješavine cementa i pepela LP Ugljevik (90C10LP i 75C/25LP), ponašaju na sličan način, kao i mješavine svih ispitivanih uzoraka elektrofilterskih pepela (LP Stanari i LP Gacko), isti zaključci se odnose na sve ispitivane mješavine. Da se ne bi ponavljali slični dijagrami za LP Gacko i LP Stanari dijagrami njihovog procentualnog učešća u izluživanju u odnosu na ukupni sadržaj metala neće se prikazivati.

Leelarungroj i sar. (2018) su istakli da hemijska jedinjenja CaO i MgO na površini elektrofilterskog pepela kontrolisu pH vrijednost i smanjuju izluživanje teških metala.

Fava i sar. (2018) smatraju da korišćenje elektrofilterskog pepela u mješavinama sa cementom smanjuje koncentraciju izluživanja teških metala, i ističu da su njihove koncentracije ispod referentnih graničnih vrijednosti, tako da ne predstavljaju brigu po zdravlje.

Tang i sar. (2017) ističu da se ispitivanje koncentracija teških metala ne može provoditi standardnim kratkoročnim testovima, već se za procjenu moraju izvoditi dugoročna izluživanja. Rezultati njihovih istraživanja prikazani su u uporednoj tabeli 4.6. u kome su predstavljeni procenti uklanjanja metala iz elektrofilterskog pepela stabilizovanih sa cementom nakon 7 i 28 dana sušenja, u odnosu na koncentracije metala u čistom elektrofilterskom pepelu.

Tabela 4.6. Uporedni prikaz % uklanjanja metala iz elektrofilterskog pepela stabilizacijom sa cementom nakon 7 i 28 dana sušenja, u odnosu na koncentracije metala u svežem pepelu (*Tang i sar., 2017*)

Metal	% uklanjanja metala nakon sušenja 7 dana	% uklanjanja metala nakon sušenja 28 dana
Pb	99,34	99,37
Cd	99,0	99,07
Ni	86,41	86,49
Cr	86,36–91,71	86,49–93,54
Cu	50,95–64,94	51,35–68,42
Zn	53,82–92,73	64,65–95,43

Autori ističu da nema velike razlike u izluženoj koncentraciji teških metala iz mješavina nakon sušenja monolita između 7 i 28 dana.

Kudra i sar. (2018) ističu da se izluživanje metala iz elektrofilterskog pepela smanjuje ugradnjom u beton, što je posljedica njihovog vezivanja u cementnu matricu, jer su na taj način metali fizički vezani, odnosno učahureni. Međutim, autorи takođe sugerisu da bi trebalo izbjegavati upotrebu takvog betona za izgradnju postrojenja za proizvodnju vode za piće, izgradnju rezervoara vode za piće, i upotrebi u arhitektonskom betonu.

Cabrera i sar. (2016) ističu da se sekundarni materijali mogu ponovo koristiti, sve dok upravljanje ovim materijalima obavljaju inženjeri i konstruktori opreme.

4.4. Karakterizacija sintetizovanih zeolita

Nakon hidrotermalne obrade letećih pepela sa 2M NaOH dobijeni su zeoliti U2M, S2M i G2M; hidrotermalnom obradom sa 5M NaOH dobijeni su uzorci zeolita U5M, S5M i G5M; i fuzionim postupkom sinteze uz hidrotermalnu obradu dobijeni su uzorci zeolita UF, SF i GF.

4.4.1. Fizičko-hemijska karakterizacija sintetizovanih zeolita

Hemijska analiza uzoraka letećeg pepela i dobijenih zeolita prikazana je u tabeli 4.7.

Tabela 4.7. Uporedni prikaz hemijske analize uzoraka letećih pepela i dobijenih zeolita

Komp.	<i>LP Ugljevik</i>	<i>U2M</i>	<i>U5M</i>	<i>UF</i>	<i>LP Stanari</i>	<i>S2M</i>	<i>S5M</i>	<i>SF</i>	<i>LP Gacko</i>	<i>G2M</i>	<i>G5M</i>	<i>GF</i>
		mas%	mas%	mas%		mas%	mas%	mas%		mas%	mas%	mas%
Gub.ž.	1,99				1,27				1,44			
SiO ₂	36,4	34,9	34,3	27,0	48,2	45,3	42,7	38,0	7,75	19,1	17,7	23,3
Al ₂ O ₃	16,5	18,4	20,0	16,1	21,6	21,4	21,8	21,1	3,97	7,68	7,35	11,6
Fe ₂ O ₃	15,5	17,2	16,7	17,3	8,64	9,00	8,53	8,72	5,19	9,21	9,15	9,16
CaO	10,8	11,9	11,8	9,62	8,41	9,12	8,17	8,04	65,9	51,4	47,8	45,4
MgO	2,67	3,21	2,56	1,80	2,77	2,79	2,83	2,17	0,81	1,79	1,65	1,77
Na ₂ O	1,84	2,35	8,03	6,57	-	2,50	7,14	11,90	-	0,15	0,18	0,34
SO ₃	6,27	0,21	1,55	1,41	1,99	0,20	0,72	0,94	7,83	0,38	0,38	0,55
MnO	0,14	0,17	0,16	0,15	0,13	0,16	0,17	0,15	0,08	0,14	0,14	0,13
TiO ₂	0,72	0,78	0,76	0,70	1,38	1,47	1,53	1,36	0,24	0,32	0,44	0,41

Hemijskom analizom ustanovljeno je da je SiO₂ dominantna komponenta zeolita i to: sintetizovanih od LP Ugljevik (U2M, U5M i UF) u koncentraciji 34,9%, 34,3% i 27,0 %, redom, zeolita sintetizovanih od LP Stanari (S2M, S5M i SF) u koncentraciji 45,3%, 42,7% i 38,0%. Dominantna komponenta kod zeolita sintetizovanih od LP Gacko (G2M, G5M i GF) je, za razliku od ostalih zeolita, CaO u koncentraciji 51,4%, 47,8% i 45,4%.

Sadržaj natrijumovih jona povećava se u zavisnosti od primijenjenog postupka sinteze, što je izuzetno važno za naknadnu upotrebu sintetizovanih zeolita.

Pored alkalnih uslova, koji utiču na tip i prinos sintetizovanog zeolita, veliku ulogu imaju i koncentracije Si i Al koje su definisane polaznim sastavom pepela, odnosno odnos SiO₂/Al₂O₃. Ovaj odnos je važno predvidjeti, da bi se ustanovilo, da li se pepeo može uspješno transformisati u određeni zeolitni materijal (*Somerset i sar., 2005*). Sa druge strane, neophodno je utvrditi uticaj odnosa silicijum-aluminijum za sintezu zeolita, jer sastav pepela može varirati u zavisnosti od kvaliteta uglja, a sa ciljem dobijanja određenog tipa zeolita, bez obzira na razlike u hemijskom sastavu pepela (*Inada i sar., 2005*).

Omjer $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ u polaznom uzorku ukazuje na to koji tip zeolita će nastati sintezom. Prema *Ruen-ngam i sar.* (2009) ukoliko se omjer $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ kreće između 2 i 5 sintezom se dobija zeolit Y, zeolit L ili fajausit, a prema *Wongwichien i sar.* (2014) ukoliko se omjer $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nalazi između 0,5 i 2,5 stvoreni su uslovi za sintezu zeolita tipa A.

Omjer $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ kod uzorka LP Ugljevik iznosi 2,21, kod uzorka LP Stanari je 2,23, dok je kod uzorka LP Gacko 1,95.

Mineraloška analiza uzoraka letećeg pepela i sintetizovanih zeolita prikazana je u tabeli 4.8.

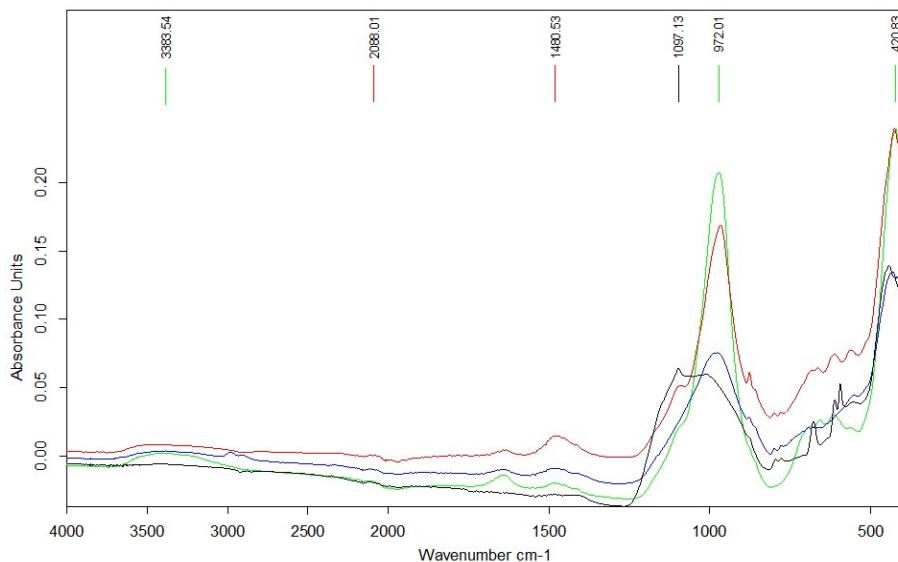
Tabela 4.8. Mineraloška analiza uzoraka letećih pepela i dobijenih zeolita

<i>Komp.</i>	<i>LP Ugljevik</i>	<i>U2M</i>	<i>U5M</i>	<i>UF</i>	<i>LP Stanari</i>	<i>S2M</i>	<i>S5M</i>	<i>SF</i>	<i>LP Gacko</i>	<i>G2M</i>	<i>GF</i>
	mas %				mas %				mas %		
<i>Kreč (CaO)</i>	1,7	3,4	2,8	2,8	0,8	1,0	1,9	3,9	29,9	1,8	2,6
<i>Kvarc (SiO₂)</i>	42,3	47,5	38,1	1,5	66,0	84,0	71,7	7,7	1,3	3,7	6,6
<i>Mulit (2Al₂O₃·SiO₂)</i>	6,9	12,0	12,5	12,0	8,5	3,2	5,2	12,5	5,6	3,2	3,4
<i>Periklas (MgO)</i>	1,2	0,23	11,0	21,7	0,4	0,8	3,6	41,1	0,0	0,8	1,1
<i>Magnetit (Fe₃O₄)</i>	4,3	6,71	6,4	4,6	2,7	1,0	1,5	1,0	0,4	1,2	5,2
<i>Hematit (Fe₂O₃)</i>	3,0	4,64	0,0	6,3	1,7	1,0	1,1	5,7	3,8	0,7	2,0
<i>Kalcit (CaCO₃)</i>	5,3	12,0	14,8	17,6	1,8	2,5	3,5	3,4	1,6	60,2	28,0
<i>Anhydrite (CaSO₄)</i>	32,5	3,6	4,0	8,7	8,7	3,9	5,6	7,3	22,9	5,4	4,7
<i>Alite monoclinic (3CaO·SiO₂)</i>	2,1	4,3	12,5	16,7	3,9	1,2	3,9	9,9	14,6	18,1	33,5
<i>Thenardite (Na₂SO₄)</i>	0,0	1,65	2,0	5,2	3,54	0,8	1,3	5,0	16,4	3,0	11,3
<i>Rutile (TiO₂)</i>	0,8	4,0	1,7	2,9	2,0	0,7	0,8	2,8	0,8	2,0	1,8

Sadržaj kvarca kod uzoraka zeolita sintetizovanih od LP Ugljevik i Stanari opada sa porastom koncentracije uvedenog Na^+ jona (tabela 4.8). Za uzorak U2M sadržaj kvarca iznosi 47,5 %, dok je kod uzorka UF 1,5 %; za uzorak S2M iznosi 84,0 %, a za uzorak SF 7,7 %. Kod zeolita sintetizovanih od LP Gacko sadržaj kvarca raste u zavisnosti od količine unešenog Na^+ jona, i iznosi za uzorak G2M 3,7 %, dok je za uzorak GF 6,6 %. Međutim, kod ovih zeolita dolazi do smanjivanja koncentracije kalcita sa 60,2 % za uzorak G2M, na 28,0 % za uzorak GF, dok je kod zeolita sintetizovanih od LP Ugljevik i LP Stanari vidljiv porast kalcita sa 12,0 % za uzorak U2M na 17,6 % za uzorak UF, i 2,5 % za uzorak S2M, na 3,4 % za uzorak SF.

Identifikacija površinskih funkcionalnih grupa sintetizovanih zeolita izvršena je upotrebom IR spektroskopije sa Fourier-ovom transformacijom.

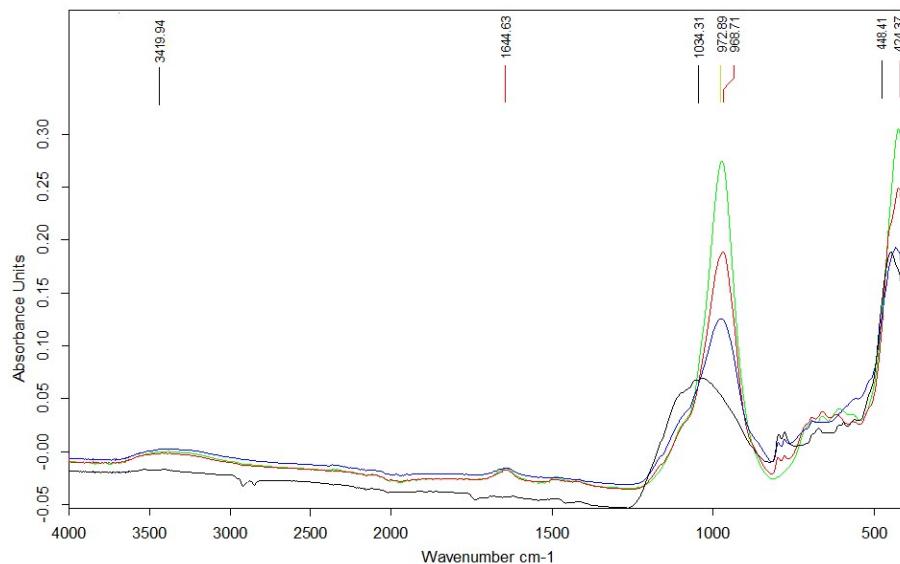
FTIR spektri za uzorke LP Ugljevik i sintetizovane zeolite predstavljeni su na slici 4.32.



Slika 4.32. FTIR spektri za LP Ugljevik i zeolite sintetizovane od LP Ugljevik
(-LP ; -U2M; -U5M; -UF)

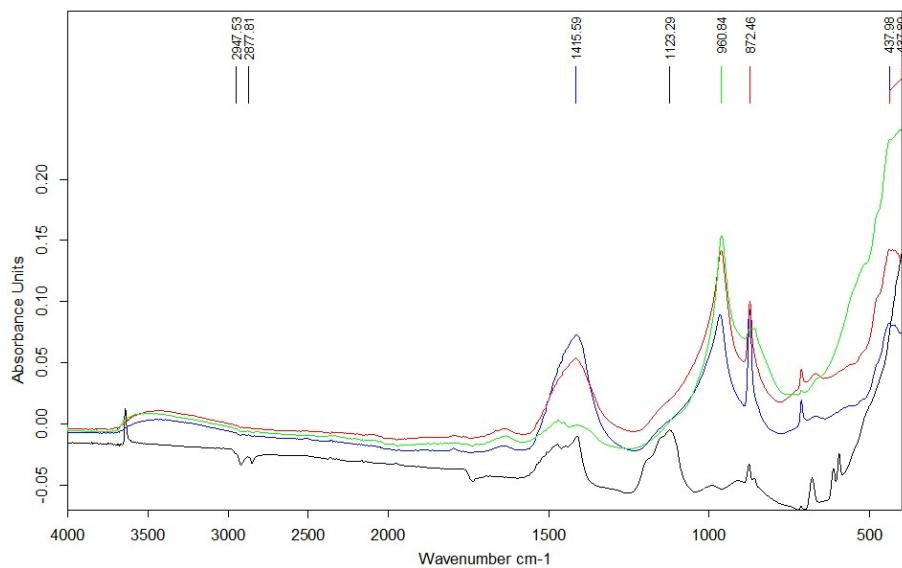
FTIR spektri za uzorka LP Ugljevik i njegovih zeolita imaju dvije dominantne apsorpcione trake koje se nalaze između $970 - 1040\text{ cm}^{-1}$ i oko 420 cm^{-1} , a što je u saglasnosti sa *Jiang i sar.* (2016), koji su ustanovili prisustvo apsorpcionih traka na zeolitu sintetizovanom od LP oko 463 cm^{-1} , 567 cm^{-1} , 1003 cm^{-1} , kao što je prezentovano i u radu *Sivalingam i sar.* (2019). Manje apsorpcione trake koje se javljaju u području od $3340 - 1480\text{ cm}^{-1}$ povezane su sa vibracijama OH grupe, ili adsorpcijom vode. Kod LP Ugljevik uočava se apsorpciona traka na 1097 cm^{-1} koja je dosta široka, dok je kod sintetizovanih zeolita apsorpciona traka pomjerena prema 972 cm^{-1} uz sužavanje i izduživanje, što ukazuje na sintezu silikata. Takođe, prema *Bandura i sar.* (2016), ove karakteristične trake mogu se pripisati supstituciji Si^{4+} sa Al^{3+} u tetraedru, tokom formiranja alumo-silikata i njihove interakcije sa Na^+ jonima kojima je vršena modifikacija LP Ugljevik. Način sinteze zeolita ima veliki uticaj na veličinu istezanja apsorpcionih traka koje rastu sa porastom uvedenog Na^+ jona. Apsorpcione trake koje se pojavljuju na 420 cm^{-1} odnose se na istezanje Si–O–Al veza, i rastu sa porastom uvedenog Na^+ jona. Prema *Mozgawa i sar.* (2011) karakteristične apsorpcione trake koje se pojavljuju na najnižim talasnim brojevima, između 466 cm^{-1} i 377 cm^{-1} odgovaraju savijanju u četvoročlanim prstenovima, a intenzivne trake koje se pojavljuju oko 639 cm^{-1} i 610 cm^{-1} odnose se na vibracije četvoročlanih i šestoročlanih prstenova.

Stoga, može se zaključiti da interakcija LP i NaOH dovodi do sineze zeolita, uglavnom uz razaranje kvarca i mulita iz letećeg pepela, što se potvrđuje i u radovima *Bandura i sar.*(2016) i *Jha i sar.* (2011).



Slika 4.33. FTIR spektri za LP Stanari i zeolite sintetizovane od LP Stanari
(-LP ; -S2M; -S5M; -SF)

FTIR spektri za uzorak LP Stanari i njegovih zeolita (slika 4.33), slično kao i uzorci od LP Ugljevik, imaju dvije dominantne apsorpcione trake između $968 - 1034 \text{ cm}^{-1}$ i oko 424 cm^{-1} . Široka apsorpciona traka u području 1034 cm^{-1} , koji se javlja kod uzorka LP Stanari, izdužuje se kod sintetizovanih zeolita i pomijera na 968 cm^{-1} kod S2M i S5M, i 972 cm^{-1} kod SF, što ukazuje na formiranje alumo-silikata. Takođe, vidljivo je da način sinteze ima veliki uticaj na veličinu istezanja apsorpcionih traka, koje rastu sa porastom uvedenog Na^+ jona. Stoga, i kod ovih uzoraka može se zaključiti da interakcija LP i NaOH,dovodi do sineze zeolita.



Slika 4.34. FTIR spektri za LP Gacko i zeolite sintetizovane od LP Gacko
(-LP ; -G2M; -G5M; -GF)

Slika 4.34. pokazuje, na prvi pogled, nešto drugačije ponašanje uzorka LP Gacko i njegovih zeolita od ostalih uzoraka. Kod ovih uzoraka javljaju se tri dominantne apsorpcione trake, oko 1415 cm^{-1} , između 960 cm^{-1} i 1123 cm^{-1} , i oko 437 cm^{-1} . Trake u području 1415 cm^{-1} , koje se ne pojavljuju kod ostalih zeolita, vezuju se za prisustvo karbonata (ili silikata) kod sintetičkih zeolita (*Bandura i sar.*, 2016). Ova traka najviše je izražena kod uzorka G2M, a najmanje kod uzorka GF. Apsorpciona traka, koja se javlja kod LP Gacko u području 1123 cm^{-1} pomjerena je i istegnuta kod sintetizovanih zeolita na 960 cm^{-1} , najveće istezanje uočava se kod uzorka GF, kao što je slučaj i kod ostalih sintetizovanih zeolita. Trake koje se javljaju u području od $500 - 900\text{ cm}^{-1}$ odnose se na simetrična i asimetrična istezanja Si-O-Si(Al). Prema *Mozgawa i sar.* (2011) apsorpcione trake koje se pojavljuju u području oko 857 cm^{-1} povezane su sa deformacijom šestočlanih prstenova, koje su izazvane prisustvom karbonatnih grupa u strukturi. Ova karakteristična traka najizraženija je kod uzorka G2M, kod koga je sadržaj kalcita najveći i iznosi 60,2 % (tabela 4.8) Sljedeća dominantna apsorpciona traka javљa se oko 473 cm^{-1} , koja raste sa porastom sadržaja uvedenog Na^+ , a najniže istezanje ove trake uočava se kod uzorka G2M, što bi moglo ukazivati na najslabiju sintezu zeolita.

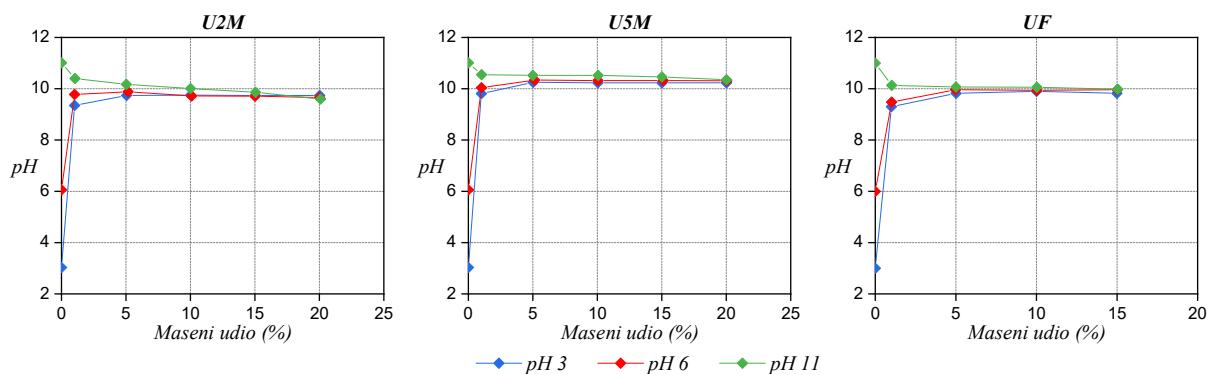
Karakterizacija dobijenih zeolita podrazumijevala je i određivanje specifične površine dobijenih zeolita, karakteristika pora, kao i tačke nultog naielktrisanja (pH_{nn}). Vrijednosti navedenih parametara predstavljene su u tabeli 4.9.

Tabela 4.9. Teksturalna karakterizacija uzoraka letećih pepela i sintetizovanih zeolita

<i>Uzorak</i>	<i>Specifična površina (m²/g)</i>	<i>Mikropore t-test (cm³/g)</i>	<i>Srednji prečnik pora (nm)</i>	<i>BJH ukupna zapremina pora (cm³/g)</i>	<i>pH_{TNN}</i>
LP Ugljevik	2,45	0,0	5,89	0,007	
U2M	28,11	0,003	8,74	0,122	9,67
U5M	53,13	0,006	7,01	0,187	10,30
UF	100,4	0,009	7,56	0,362	9,92
LP Stanari	12,06	0,001	16,13	0,096	
S2M	44,99	0,004	12,94	0,296	9,39
S5M	55,78	0,004	10,90	0,303	9,45
SF	91,16	0,007	6,18	0,269	10,19
LP Gacko	3,61	0,0	15,58	0,029	
G2M	27,50	0,002	19,78	0,271	8,90
G5M	33,81	0,003	19,83	0,334	9,71
GF	39,19	0,003	22,24	0,435	9,55

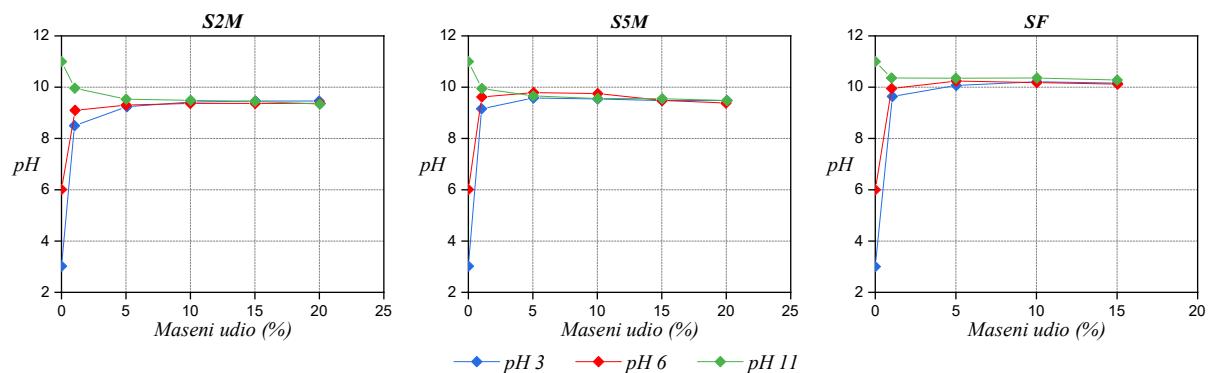
Oslanjajući se na rezultate teksturalne analize, koja ukazuje da srednji prečnik pora za zeolite sintetizovane od letećeg pepela TE Ugljevik U2M, U5M i UF iznosi 8,74 nm; 7,01 nm i 7,56 nm redom, zeolite možemo klasifikovati kao mezoporozni adsorbent. Prema podacima IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), pore čiji se prečnik nalazi u opsegu od 2 do 50 nm mogu se smatrati mezoporoma. Srednji prečnik pora za zeolite sintetizovane od letećeg pepela TE Stanari S2M, S5M i SF iznosi 12,94 nm; 10,90 nm i 6,18 nm redom, dok za zeolite sintetizovane od letećeg pepela TE Gacko G2M, G5M i GF srednji prečnik pora iznosi 19,78 nm; 19,83 i 22,24 nm redom, pa na osnovu toga možemo klasifikovati i ove zeolite kao mezoporozne adsorbente. Specifična površina pora (m²/g) sintetizovanih zeolita povećava se shodno povećavanju koncentracije uvedenih natrijumovih jona, kojim je izvedena obradom letećih pepela. Prema *Franus (2012)* sinteza zeolita izvedena na nižim temperaturama i sa nižom koncentracijom NaOH ima za posljedicu dobijanje zeolita sa manjom specifičnom površinom, što se potvrđuje i u ovom eksperimentu.

Rezultati analize određivanja tačke nultog nanelektrisanja svih sintetizovanih zeolita prikazani su na slikama od 4.35. do 4.37, a tabelarni prikaz rezultata predstavljen je u prilogu od P17 do P19. Tačka gde se sve tri linije pH vrijednosti poklapaju (pH 3, pH 6 i pH 11), za svaki pojedinačni uzorak zeolita, predstavlja pH_{NN}.



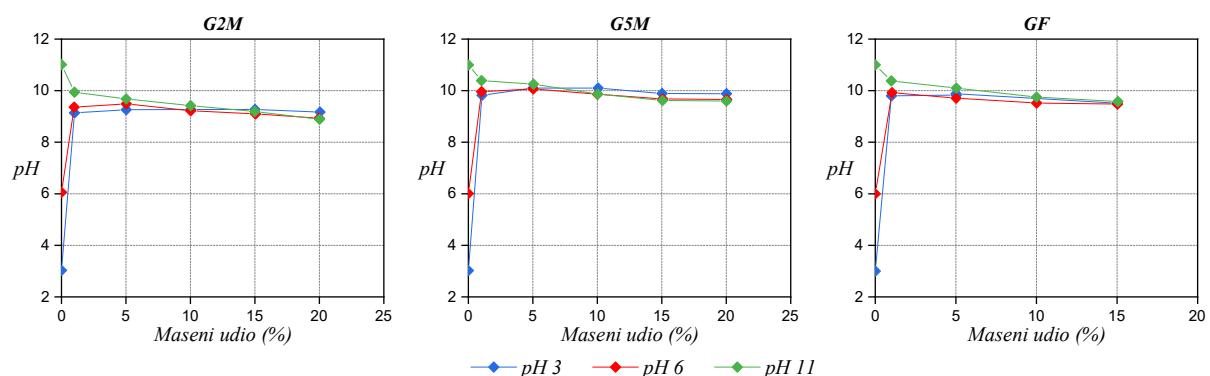
Slika 4.35. Tačka nultog naelektrisanja za zeolite sintetizovane od LP Ugljevik

Na osnovu dobijenih vrednosti za pH_n, možemo zaključiti da će površine zeolita sintetizovanih od letećeg pepela iz TE Ugljevik U2M, U5M, UF (slika 4.35) na pH vrijednostima manjim od 9,67; 10,30 i 9,92 redom biti pozitivno naelektrisane, odnosno na pH vrijednostima većim od navedenih površine zeolita biće negativno naelektrisane.



Slika 4.36. Tačka nultog naelektrisanja za zeolite sintetizovane od LP Stanari

Sa slike 4.36. vidljivo je da je površina zeolita sintetizovanih od LP Stanari S2M, S5M, SF na pH vrijednostima manjim od 9,39; 9,45 i 10,19 redom, pozitivno naelektrisana, odnosno na pH vrijednostima većim od navedenih negativno naelektrisana.

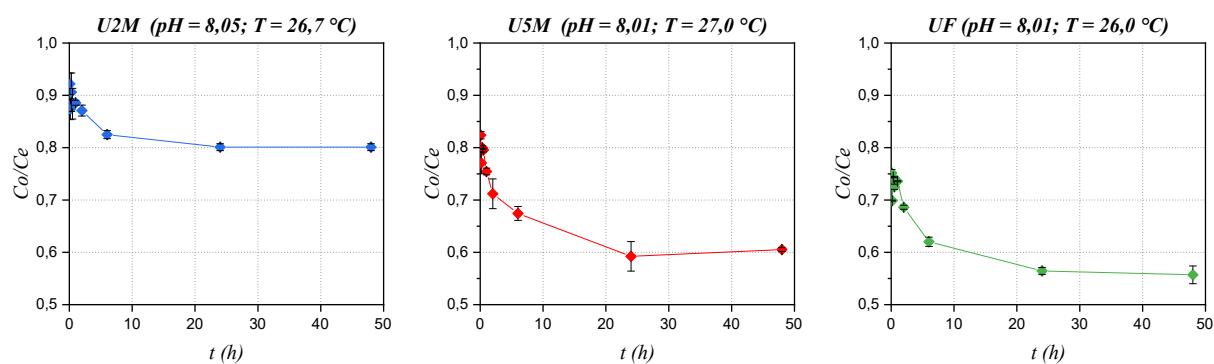


Slika 4.37. Tačka nultog naelektrisanja za zeolite sintetizovane od LP Gacko

Na osnovu slike 4.37. možemo zaključiti da je površina zeolita sintetizovanih od LP Gacko na pH vrijednostima manjim od 8,90; 9,71 i 9,55 redom, pozitivno naelektrisana, odnosno na pH vrijednostima većim od navedenih negativno naelektrisana.

4.4.2. Zavisnost adsorpcije od vremena kontakta

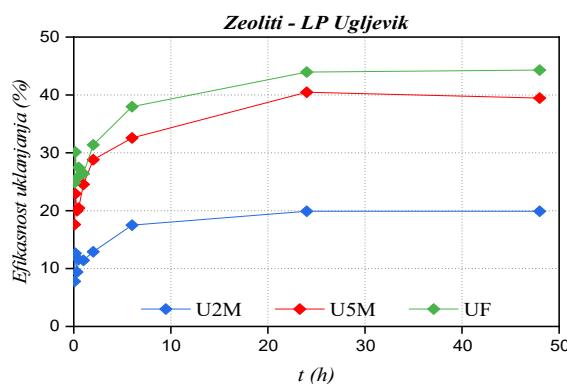
Određivanje kontaktnog vremena adsorpcije, potrebnog za dostizanje ravnoteže, je prvi korak u izvođenju svih adsorpcionih eksperimenata. Tabelarni prikaz dobijenih rezultata ispitivanja za sve ispitivane zeolite predstavljen je u prilogu od P20 do P28, a na slici 4.38. grafički je predstavljena zavisnost adsorpcije od kontaktnog vremena za zeolite sintetizovane od LP Ugljevik.



Slika 4.38. Zavisnost adsorpcije od kontaktnog vremena za zeolite sintetizovane od LP Ugljevik ($C_0 = 100 \text{ mg NH}_4\text{Cl}/\text{dm}^3$, koncentracija zeolita = $2 \text{ g}/\text{dm}^3$)

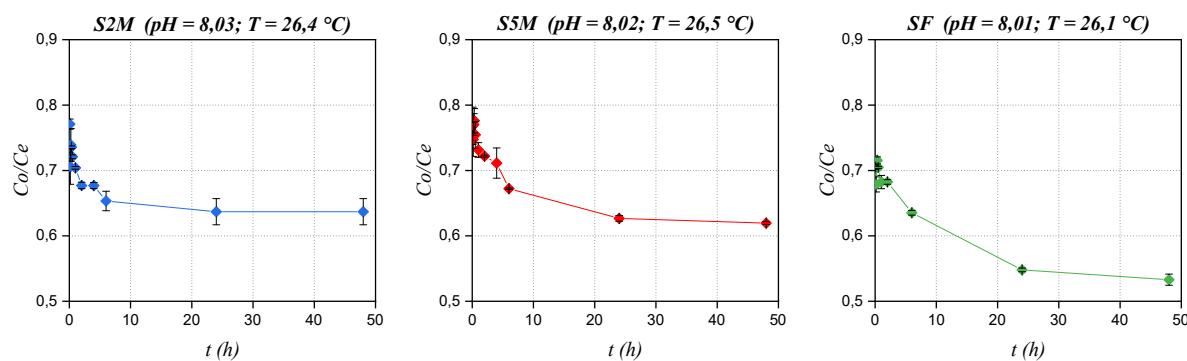
Za postizanje ravnotežnog stanja za zeolite sintetizovane od LP Ugljevik (slika 4.38) bilo je neophodno 24 h.

Efikasnost uklanjanja amonijum jona iz vodene faze raste sa povećanjem kontaktnog vremena, da bi u ravnotežnom stanju za U2M, U5M i UF iznosila 19,9 %; 39,5 % i 44,3 % redom, što je predstavljeno na slici 4.39.

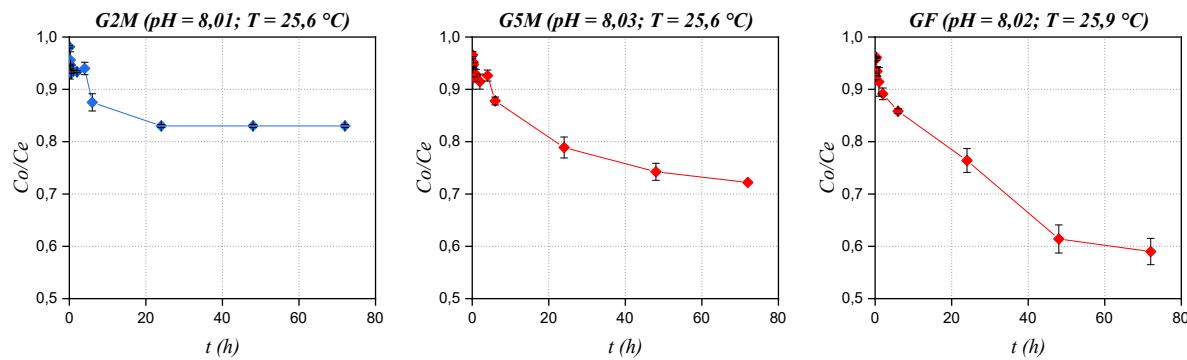


Slika 4.39. Efikasnost uklanjanja amonijum jona u zavisnosti od kontaktnog vremena za zeolite sintetizovane od LP Ugljevik

Na slikama 4.40. i 4.41. predstavljene su zavisnosti kontaktnih vremena za zeolite sintetizovane od LP Stanari i LP Gacko.



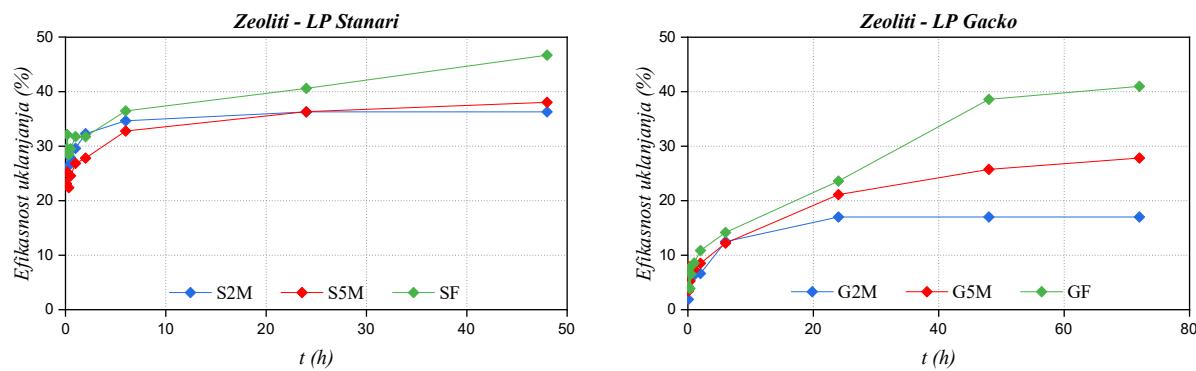
Slika 4.40. Zavisnost adsorpcije od kontaktnog vremena za zeolite sintetizovane od LP Stanari
($C_0 = 100 \text{ mg NH}_4\text{Cl}/\text{dm}^3$, koncentracija zeolita = $2 \text{ g}/\text{dm}^3$)



Slika 4.41. Zavisnost adsorpcije od kontaktnog vremena za zeolite sintetizovane od LP Gacko
($C_0 = 100 \text{ mg NH}_4\text{Cl}/\text{dm}^3$, koncentracija zeolita = $2 \text{ g}/\text{dm}^3$)

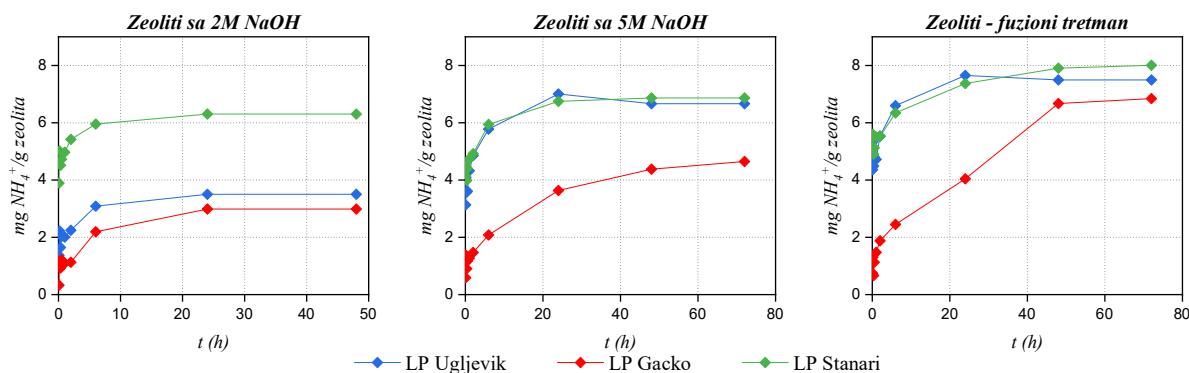
Na osnovu prikazanih rezultata (slika 4.40. i 4.41) može se jasno uočiti da je za uspostavljanje adsorpciono–desorpcione ravnoteže ispitivanog amonijum jona na sintetizovanim zeolitima, bilo neophodno 24 h za većinu uzoraka, sa izuzetkom G5M i GF kod kojih je potrebno nešto duže vrijeme da bi se uspostavila adsorpciono–desorpciona ravnoteža, tačnije 48 h.

Efikasnost izdvajanja amonijum jona iz vodene faze raste sa povećanjem kontaktnog vremena, da bi u ravnotežnom stanju za uzorke S2M, S5M i SF iznosila 36,3 %; 34,0 % i 46,7 % redom, dok je za uzorke G2M, G5M i GF iznosila 17,0 %; 27,8 % i 41,0 % redom, a što je predstavljeno na slici 4.42.



Slika 4.42. Efikasnost uklanjanja amonijum jona u zavisnosti od kontaktnog vremena za zeolite sintetizovane od LP Stanari i LP Gacko

Način sinteze zeolita, tj. obrada letećeg pepela sa 2M NaOH, 5M NaOH ili fuzioni metod sinteze, uzrokuje izvjesne razlike prilikom uspostavljanja adsorpciono–desorpcione ravnoteže amonijum jona, što je uočljivo i na slici 4.43.



Slika 4.43. Zavisnost količine adsorbovanog amonijum jona od kontaktnog vremena i načina sinteze

Od svih sintetizovanih uzoraka zeolita najmanju zavisnost količine adsorbovanog amonijum jona od načina sinteze pokazuju zeoliti sintetizovani od LP Stanari. Najveće adsorbowane koncentracije amonijum jona za uzorce zeolita S2M, S5M i SF iznose 6,30 mg NH₄⁺/g zeolita, 6,86 mg NH₄⁺/g zeolita i 8,00 mg NH₄⁺/g zeolita, redom. Kod zeolita sintetizovanih od LP Ugljevik uočava se velika zavisnost količine adsorbovanog amonijum jona od načina sinteze obradom sa 2M NaOH (3,50 mg NH₄⁺/g zeolita) i 5M NaOH (6,66 mg NH₄⁺/g zeolita), dok je fuzionom metodom najviše adsorbovano 7,49 mg NH₄⁺/g zeolita. Kod uzoraka zeolita sintetizovanih od LP Gacko najveća količina adsorbovanog amonijum jona za G2M iznosi 2,99 mg NH₄⁺/g zeolita, za G5M 4,65 mg NH₄⁺/g zeolita, i za GF 6,84 mg NH₄⁺/g zeolita.

Mnogi autori navode da je adsorpcija amonijum jona na zeolitima sintetizovanim od LP termoelektrana brz proces. Adsorpcija se u najvećim dijelom odigrava u prvih 10 – 15 min, (*Karadag i sar.*, 2006), ili 30 minuta (*Mazloomi i Jalali*, 2016), a kao ravnotežno vrijeme često je primjenjivano 1,25 h (*Zhang i sar.*, 2011), 2 h (*Tomić*, 2016), ali i 24 h (*Yu i sar.*, 2015). U provedenom eksperimentu dobijena ravnotežna vremena su znatno duža, i za vrijeme kontakta od 1h efikasnost adsorpcije amonijum jona za zeolite sintetizovane od LP Ugljevik (U2M, U5M, UF) kretala se u opsegu od 57,4 %, do 59,6% od efikasnosti adsorpcije na 24h (slika 4.39). Za zeolite sintetizovane od LP Stanari (S2M, S5M, SF) efikasnost uklanjanja iznosila je od 68,0 % do 81,5 %, od efikasnosti adsorpcije na 24 h, dok je za zeolite sintetizovane od LP Gacko (G2M, G5M, GF) efikasnost uklanjanja iznosila od 20,9 % do 37,4%, od efikasnosti adsorpcije na 24 h (slika 4.42).

Ravnotežna stanja na sintetizovanim zeolitima ne nastupaju trenutno, što je karakteristično za adsorbente porozne strukture, a što je vidljivo i na predstavljenim slikama. Veoma važna karakteristika zeolita je srednja veličina pora. Što je pora veća, brža je i lakša migracija adsorbovanih molekula u okviru kristalne strukture zeolita, što može uticati na radne osobine zeolita (*Tomić*, 2016). Iz tabele 4.9. vidljivo je da je uzorci G5M i GF imaju najveće srednje prečnike pora (19,83 nm i 22,24 nm, redom) što može biti objašnjenje za dugotrajnije uspostavljanje ravnotežnog vremena kontakta od 48 h.

Dobijena ravnotežna vremena kontakta adsorbens/adsorbat, tačnije, 24 h za sve uzorce, osim za G5M i GF za koje je bilo neophodno 48 h, primjenjivana su za sve ostale adsorpcione eksperimente.

4.4.2.1. Adsorpciona kinetika

Pored sticanja uvida u efikasnost sintetizovanih zeolita u pogledu brzine uklanjanja amonijum jona, na osnovu podataka o adsorpcionoj kinetici moguće je prepostaviti prema kom mehanizmu se dati adsorpcioni proces odigrava. Pojedini autori (*Lin i sar.*, 2008) ukazuju da „strmost“ krivih, koje se dobijaju crtanjem zavisnosti Ce/Co i kontaktnog vremena adsorbent/adsorbat (t), može dati odgovor na pitanje da li se adsorpcija odvija samo na površini adsorbenta, ili uključuje i difuziju adsorbata, u ovom slučaju amonijum jona, u njegovu unutrašnjost. Odgovor na ovo pitanje zasniva se na prepostavci da nagli pad koncentracije adsorbata u tečnoj fazi (strmi dio krivih) odgovara njegovoj adsorpciji na površini adsorbenta, dok postepeni pad u brzini uklanjanja, odnosno dio krive koji predhodi

platou koji indicira da je uspostavljena adsorpciono–desorpciona ravnoteža, ukazuje na prisustvo procesa difuzije.

Vodeći se navedenom pretpostavkom, a posmatrajući slike 4.38, 4.40. i 4.41. može se ustanoviti da su oba mehanizma adsorpcije prisutna, ali se na osnovu predstavljenih rezultata ne može, sa sigurnošću, govoriti o njihovom ukupnom učešću i doprinosu u cjelokupnoj adsorpciji amonijum jona na ispitivanim zeolitima.

U cilju identifikacije koraka koji određuju brzinu ukupnog procesa adsorpcije amonijum jona na sintetizovanim zeolitima, kao i opisivanja mehanizama i reakcionih puteva prema kojima se adsorpcija odvija, uradeno je modelovanje eksperimentalnih podataka primjenom nekoliko kinetičkih modela: model pseudo-prvog reda, model pseudo-drugog reda i Elovich-ov model, koji spadaju u reakcione-adsorpcione kinetičke modele, kao i Weber-Morris-ov model, koji je jedan od najčešće primenjivanih difuziono-adsorpcionih kinetičkih modela.

Kinetički modeli urađeni su za svaku paralelku, kako bi se mogle dobiti standardne devijacije parametara modela, ali i koeficijenata determinacije.

Parametri nelinearnih kinetičkih modela kao i parametri izračunati iz modela za zeolite sintetizovane od LP Ugljevik prikazani su u tabeli 4.10.

Tabela 4.10. Parametri nelinearnih kinetičkih modela sa standardnim devijacijama za zeolite sintetizovane od LP Ugljevik

Model	Parametar	Vrijednosti parametara					
		U2M	<i>St.dev.</i>	U5M	<i>St.dev.</i>	UF	<i>St.dev.</i>
<i>Pseudo-prvi red</i>	$k_1(\text{min}^{-1})$	0,123	0,1146	0,082	0,0014	0,243	0,0071
	$q_e \text{ model. (mg/g)}$	2,69	0,0778	5,50	0,2263	5,92	0,2121
<i>Parametri izračunati iz modela</i>	R^2	0,7209	0,0956	0,7020	0,0188	0,7442	0,0222
	χ^2	1,533	1,2715	2,921	0,3074	1,816	0,2746
<i>Pseudo-drugi red</i>	$k_2(\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1})$	0,056	0,0523	0,020	0,0007	0,042	0,0064
	$q_e \text{ model (mg/g)}$	2,93	0,1202	5,91	0,2404	6,40	0,2758
<i>Parametri izračunati iz modela</i>	R^2	0,8070	0,0400	0,8266	0,0153	0,8189	0,0113
	χ^2	0,939	0,6292	1,642	0,2228	1,321	0,1887
<i>Elovich-ev model</i>	$\alpha(\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1})$	20,9	28,2843	14,3	2,5456	230,7	142,4820
	$\beta(\text{mg/g})$	3,02	0,9405	1,59	0,0354	1,86	0,1838
<i>Parametri izračunati iz modela</i>	R^2	0,9198	0,0031	0,9618	0,0210	0,9550	0,0040
	χ^2	0,371	0,1454	0,336	0,1853	0,368	0,0060
<i>Weber-Morris-ov model</i>	$k_p(\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2})$	0,070	0,0120	0,091	0,0021	0,088	0,0078
	$C(\text{mg/g})$	1,32	0,3677	3,11	0,1697	3,82	0,0707
<i>Parametri izračunati iz modela</i>	R^2	0,6375	0,1659	0,6199	0,0340	0,5285	0,0354
	χ^2	1,921	0,3584	4,114	0,4335	0,990	0,0407

Na osnovu podataka dobijenih primjenom nelinearnih kinetičkih modela (tabela 4.10), najbolje slaganje i najveći koeficijenti determinacije (R^2) dobijeni su primjenom Elovich-evog modela za sve uzorke zeolita sintetizovane od LP Ugljevik. S obzirom da Elovich-ev kinetički model opisuje hemijske adsorpcione procese na heterogenoj površini adsorbenta, može se konstatovati da je brzina adsorpcije amonijum jona na ispitivanim zeolitima kontrolisana hemisorpcijom. Takođe, brzina adsorpcije opada sa vremenom zbog porasta brzine desorpcije, ali i zbog zauzeća broja aktivnih mesta na adsorbentu.

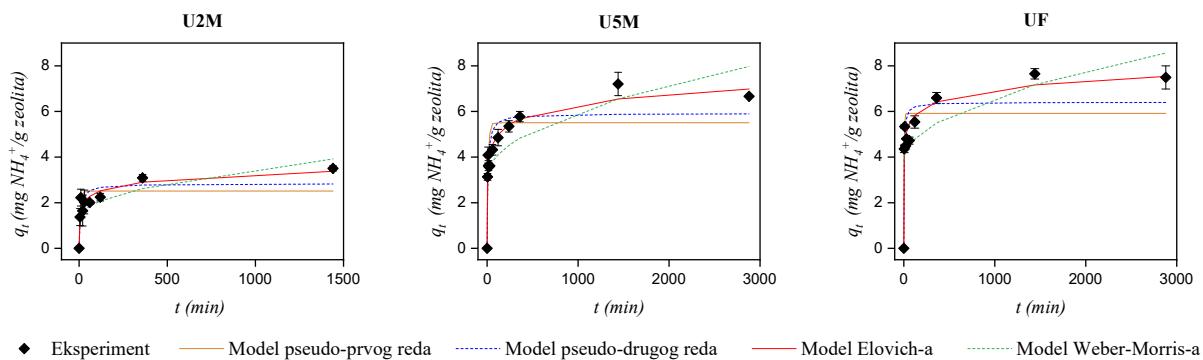
Najveća brzina desorpcije dobijena je za uzorak U2M ($\beta=3,02 \text{ mg/g}$), koji u poređenju sa ostalim zeolitima sintetizovanih od LP Ugljevik, ima najveći srednji prečnik pora (8,74 nm), i najmanju ukupnu zapreminu pora koja iznosi $0,122 \text{ cm}^3/\text{g}$ (tabela 4.9). Stoga je i za očekivati da uzorak U2M pokazuje najmanju adsorpciju amonijum jona (slika 4.44).

Najmanja brzina desorpcije uočava se kod uzorka U5M ($\beta=1,59 \text{ mg/g}$), koji ima najmanju vrijednost srednjeg prečnika pora (7,01 nm), dok vrijednost specifične površine iznosi $53,13 \text{ m}^2/\text{g}$.

Uzorak UF ima veću brzinu desorpcije ($\beta=1,86 \text{ mg/g}$), i veći srednji prečnik pora (7,56 nm) od uzorka U5M, ali ipak pokazuje veću adsorpciju amonijum jona (slika 4.44), vjerovatno zbog veće ukupne zapremine pora koja za uzorak UF iznosi $0,362 \text{ cm}^3/\text{g}$, dok za uzorak U5M iznosi $0,187 \text{ cm}^3/\text{g}$, ali i veće specifične površine ($100,35 \text{ m}^2/\text{g}$).

Najniže srednje vrijednosti χ^2 testa za ispitivane uzorke zeolita U2M, U5M i UF dobijene su primjenom Elovich-evog kinetičkog modela koje iznose 0,371; 0,336 i 0,368, redom.

Na slici 4.44. predstavljen je uporedni prikaz srednjih vrijednosti nelinearnih kinetičkih modela za zeolite sintetizovane od LP Ugljevik.



Slika 4.44. Grafički prikaz srednjih vrijednosti nelinearnih kinetičkih modela (pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda, Elovich-a i Weber-Morris-ov) za zeolite sintetizovane od LP Ugljevik

Parametri kinetičkih modela kao i dobijeni koeficijenti determinacije za zeolite sintetizovane od LP Stanari prikazani su u tabeli 4.11.

Tabela 4.11. Parametri nelinearnih kinetičkih modela sa standardnim devijacijama za zeolite sintetizovane od LP Stanari

Model	Parametar	Vrijednosti parametara					
		S2M	St.dev.	S5M	St.dev.	SF	St.dev.
<i>Pseudo-prvi red</i>	$k_l(\text{min}^{-1})$	0,243	0,0856	0,237	0,1775	0,346	0,0028
	$q_e \text{ model. (mg/g)}$	5,31	0,0566	5,36	0,1414	6,38	0,0212
<i>Parametri izračunati iz modela</i>	R^2	0,8893	0,0506	0,7408	0,0348	0,8059	0,0177
	χ^2	0,629	0,3401	1,942	0,6859	1,287	0,0626
<i>Pseudo-drugi red</i>	$k_2 (\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1})$	0,075	0,0382	0,054	0,0382	0,077	0,0028
	$q_e \text{ model (mg/g)}$	5,63	0,1485	5,60	0,0000	6,38	0,0354
<i>Parametri izračunati iz modela</i>	R^2	0,9367	0,0146	0,8309	0,0119	0,8484	0,0181
	χ^2	0,363	0,1131	1,227	0,1761	0,999	0,1471
<i>Elovich-ev model</i>	$\alpha (\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1})$	115704	163204	115575	163387	4472,3	0,0000
	$\beta (\text{mg/g})$	2,77	0,9475	2,63	1,1950	2,32	0,0000
<i>Parametri izračunati iz modela</i>	R^2	0,9765	0,0104	0,9558	0,0332	0,9621	0,0064
	χ^2	0,143	0,0537	0,291	0,1605	0,268	0,0629
<i>Weber-Morris-ov model</i>	$k_p(\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2})$	0,096	0,0177	0,079	0,0092	0,082	0,0028
	$C (\text{mg/g})$	3,65	0,2546	3,55	0,2970	4,13	0,0212
<i>Parametri izračunati iz modela</i>	R^2	0,3840	0,1164	0,5249	0,0882	0,4731	0,0184
	χ^2	4,51	0,3394	4,293	0,2878	4,976	0,0042

Na osnovu podataka dobijenih primjenom nelinearnih kinetičkih modela (tabela 4.11), najbolje slaganje i najveći koeficijenti determinacije (R^2) dobijeni su primjenom Elovich-evog modela za sve uzorke zeolita sintetizovane od LP Stanari.

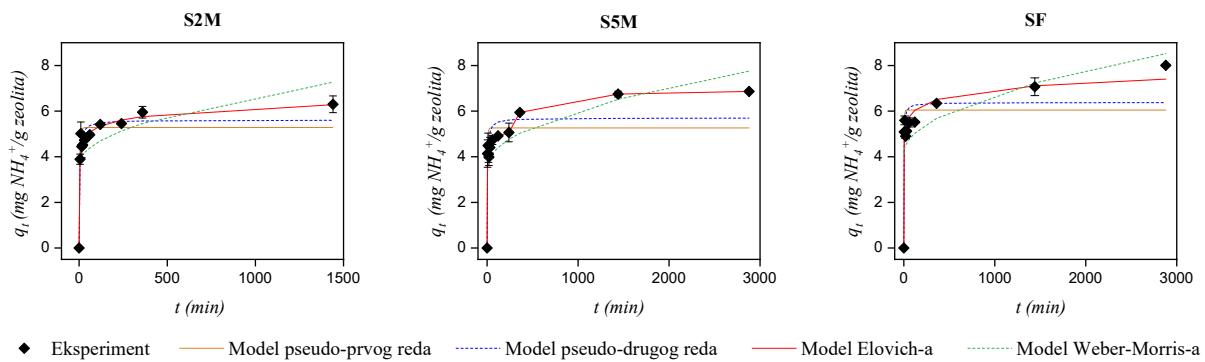
Najveća brzina desorpcije dobijena je za uzorak S2M ($\beta=2,77 \text{ mg/g}$), koji u poređenju sa ostalim zeolitima sintetizovanim od LP Stanari, ima najveći srednji prečnik pora (12,94 nm), a najmanju ukupnu zapreminu pora koja iznosi $0,296 \text{ cm}^3/\text{g}$ (tabela 4.9). Stoga je i za očekivati da uzorak S2M pokazuje najmanju adsorpciju amonijum jona (slika 4.45).

Najmanja brzina desorpcije uočava se kod uzorka SF ($\beta=2,32 \text{ mg/g}$), koji ima najmanju vrijednost srednjeg prečnika pora (6,18 nm), i najveću specifičnu površinu koja iznosi $91,16 \text{ m}^2/\text{g}$.

Iako uzorak S5M ima veću ukupnu zapreminu pora koja iznosi $0,303 \text{ cm}^3/\text{g}$ od uzorka SF sa ($0,269 \text{ cm}^3/\text{g}$), ipak ne pokazuje veću adsorpciju amonijum jona (slika 4.45), vjerovatno zbog manje ukupne specifične površine koja za uzorak S5M iznosi $53,13 \text{ m}^2/\text{g}$.

Najniže vrijednosti χ^2 testa za ispitivane uzorke zeolita S2M, S5M i SF dobijene su primjenom Elovich-evog kinetičkog modela koje iznose 0,143; 0,291 i 0,268, redom.

Na slici 4.45. predstavljen je uporedni prikaz srednjih vrijednosti paralelnih kinetičkih modela za zeolite sintetizovane od LP Stanari.



Slika 4.45. Grafički prikaz srednjih vrijednosti nelinearnih kinetičkih modela (pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda, Elovich-ev i Weber-Morris-ov) za zeolite sintetizovane od LP Stanari

Parametri kinetičkih modela kao i dobijeni koeficijenti determinacije za zeolite sintetizovane od LP Gacko prikazani su u tabeli 4.12.

Tabela 4.12. Parametri nelinearnih kinetičkih modela sa standardnim devijacijama za zeolite sintetizovane od LP Gacko

Model	Parametar	Vrijednosti parametara					
		G2M	St.dev.	G5M	St.dev.	GF	St.dev.
<i>Pseudo-prvi red</i>	$k_1(\text{min}^{-1})$	0,005	0,0014	0,002	0,0000	0,001	0,0007
	$q_e \text{ model. (mg/g)}$	2,71	0,0141	4,32	0,2616	6,67	1,1879
<i>Parametri izračunati iz modela</i>	R^2	0,4465	0,2491	0,7890	0,0998	0,8735	0,0549
	χ^2	16,58	9,6421	34,34	9,3819	46,60	11,6171
<i>Pseudo-drugi red</i>	$k_2(\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1})$	0,018	0,0160	0,001	0,0002	0,0002	0,0003
	$q_e \text{ model (mg/g)}$	2,20	0,4243	4,78	0,3960	7,35	1,6546
<i>Parametri izračunati iz modela</i>	R^2	0,6307	0,1342	0,8233	0,0813	0,8999	0,0364
	χ^2	2,174	0,1068	9,737	0,1082	22,02	9,9589
<i>Elovich-ev model</i>	$\alpha(\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1})$	0,174	0,0976	0,062	0,0318	0,032	0,0205
	$\beta(\text{mg/g})$	2,53	0,5303	1,32	0,2616	0,70	0,2404
<i>Parametri izračunati iz modela</i>	R^2	0,7767	0,0954	0,8935	0,0380	0,9357	0,0152
	χ^2	1,170	0,3726	3,619	0,3550	6,643	5,3556
<i>Weber-Morris-ov model</i>	$k_p(\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2})$	0,068	0,0057	0,068	0,0057	0,102	0,0134
	$C(\text{mg/g})$	0,49	0,0636	0,63	0,1061	0,52	0,1485
<i>Parametri izračunati iz modela</i>	R^2	0,8123	0,0564	0,9436	0,0152	0,9752	0,0221
	χ^2	1,490	0,3896	1,382	0,3811	1,051	0,3437

Na osnovu podataka dobijenih primjenom nelinearnih kinetičkih modela (tabela 4.12), najbolje slaganje i najveći koeficijenti determinacije (R^2) dobijeni su primjenom Weber-Morris-ovog modela za sve uzorce zeolita sintetizovane od LP Gacko. Možda bi se sa pravom moglo reći da

je unutar čestična difuzija ograničavajući korak za izvođenje adsorpcije za uzorke sintetizovane od LP Gacko da nelinearizovani modeli polaze iz koordinatnog početka. Međutim, dobijene krive za G2M, G5M i GF ne prolaze kroz koordinatni početak ($C=0,49$ mg/g; $C=0,63$ mg/g; $C=0,52$ mg/g, redom), tako da je ovaj model neprihvatljiv za objašnjavanje kinetike za ove uzorke (slika 4.46). Model kinetičke difuzije jona kroz film površine čestice u velikoj mjeri utiče na ukupnu brzinu prenosa mase naročito tokom početnih 30 minuta. Značajno je istaći da ova faza ima veliki uticaj kada se radi o heterogenim površinama, kao što je to slučaj kod zeolita (Tomić 2016.). Ovakvo ponašanje može se objasniti velikim brojem slobodnih aktivnih centara na površini zeolita na početku procesa. Iz tog razloga brzina adsorpcije ograničena je difuzionim procesima, a ne adsorpcijom na samoj površini zeolita.

Stoga se, na osnovu rezultata dobijenih nelinearnim modelovanjem (tabela 4.12), može konstatovati da je za opisivanje adsorpcione kinetike na zeolitima sintetizovanih od LP Gacko najprihvatljiviji Elovich-ev model.

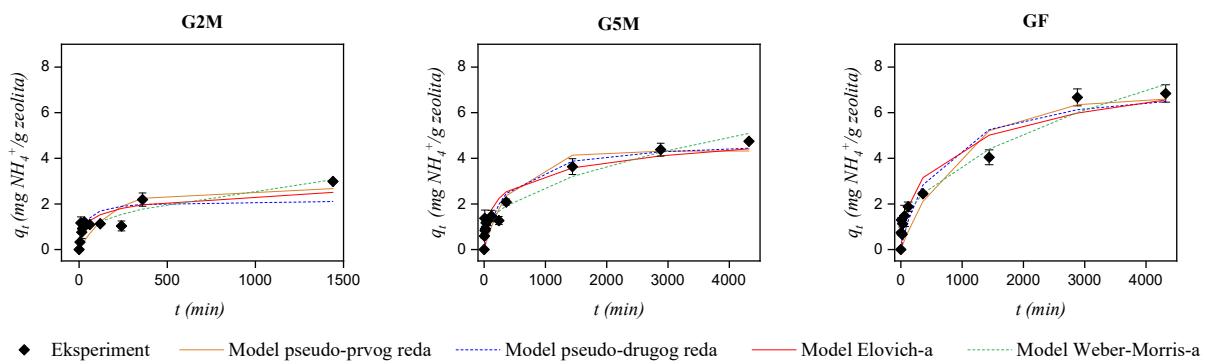
Najveća brzina desorpcije dobijena je za uzorak G2M ($\beta=2,53$ mg/g), koji u poređenju sa ostalim zeolitima sintetizovanih od LP Gacko, ima najmanji srednji prečnik pora (19,78 nm), najmanju ukupnu zapreminu pora koja iznosi $0,271\text{ cm}^3/\text{g}$, i najmanju specifičnu površinu koja iznosi $27,50\text{ m}^2/\text{g}$ (tabela 4.9). Stoga je i za očekivati da uzorak G2M pokazuje najmanju adsorpciju amonijum jona (slika 4.45).

Uzorak G5M se prema dobijenim parametrima nalazi između uzoraka G2M i GF. Brzina desorpcije iznosi $\beta=1,59$ mg/g, sa srednjim prečnikom pora (19,83 nm), vrijednost specifične površine iznosi $33,81\text{ m}^2/\text{g}$, i ukupnom zapreminom pora $0,334\text{ cm}^3/\text{g}$.

Najmanja brzina desorpcije uočava se kod uzorka GF ($\beta=0,70$ mg/g), koji ima najveću vrijednost srednjeg prečnika pora (22,24 nm), najveću specifičnu površinu ($39,19\text{ m}^2/\text{g}$), kao i najveću ukupnu zapreminu pora (0,435 nm), te stoga pokazuje i najbolju adsorpciju amonijum jona.

Najniže vrijednosti χ^2 testa za ispitivane uzorke zeolita G2M, G5M i GF dobijene su primjenom Elovich-evog kinetičkog modela koje iznose 0,143; 0,291 i 0,268, redom.

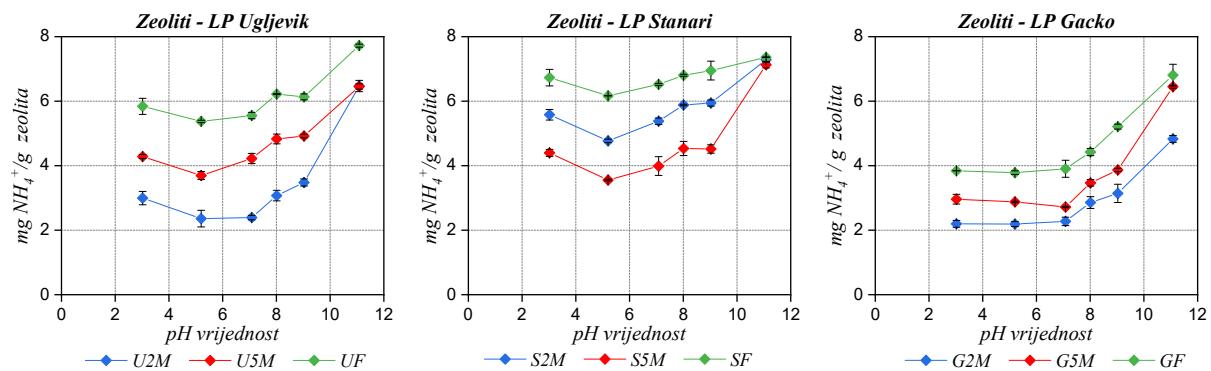
Na slici 4.46. predstavljen je uporedni prikaz srednjih vrijednosti paralelki kinetičkih modela za zeolite sintetizovane od LP Gacko.



Slika 4.46. Grafički prikaz srednjih vrijednosti nelinearnih kinetičkih modela (pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda, Elovich-ev i Weber-Morris-ov) za zeolite sintetizovane od LP Gacko

4.4.3. Zavisnost adsorpcije od pH vrijednosti

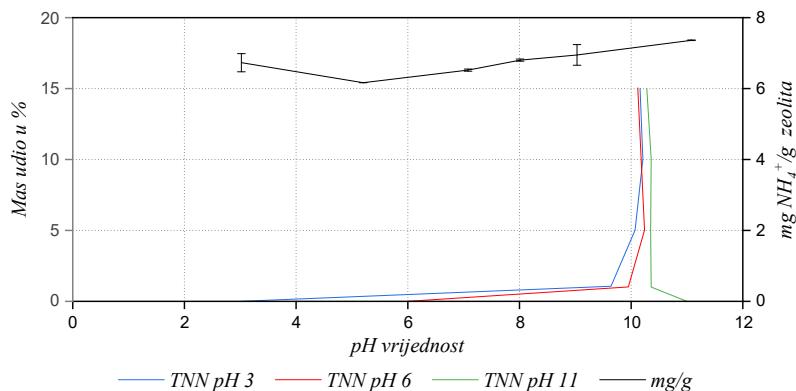
pH vrijednost ima veliki uticaj na uklanjanje amonijum jona, jer može da utiče ne samo na efikasnost uklanjanja, već i na sam zeolit (*Alias i sar., 2010*). Zbog toga je uklanjanje amonijum jona ispitivano na različitim pH vrijednostima, tačnije u rasponu od pH=3 do pH=11. Rezultati istraživanja zavisnosti adsorpcije amonijum jona od pH vrijednosti predstavljeni su tabelarno u prilogu od P29 do P37, a na slici 4.47. grafički su prikazani dobijeni rezultati.



Slika 4.47. Zavisnost uklanjanja amonijum jona od pH vrijednosti za zeolite sintetizovane od LP Ugljevik, LP Gacko i LP Stanari ($C_0 = 100 \text{ mg NH}_4\text{Cl}/\text{dm}^3$, konc. zeolita = $2 \text{ g}/\text{dm}^3$, $T = 19,7^\circ\text{C}$)

Rezultati pokazuju da se sa povećavanjem pH vrijednosti adsorpcija amonijum jona na sintetizovanim zeolitima povećava i dostiže svoj maksimum kod pH 11, što je u suprotnosti sa mnogim autorima koji su ispitivali zavisnost adsorpcije amonijum jona od pH vrijednosti (*Lin i sar., 2013.; Zhang i sar., 2011*). Eksperimentalno dobijene vrijednosti tačke nultog nanelektrisanja (slika 4.35–4.37) nalaze se u alkalnom području za sve sintetizovane zeolite (najniža vrijednost izmjerena je za uzorak G2M i iznosi 8,90; dok je najviša 10,30 za uzorak U5M). Površina svih zeolita na pH vrijednostima većim od dobijenih vrijednosti pH_{nn}

negativno je nanelektrisana, pa je i visoka vrijednost adsorpcije NH_4^+ jona u pH području 11 očekivana, što je i prikazano na slici 4.48.



Slika 4.48. Uporedni prikaz zavisnosti kapaciteta adsorpcije od pH vrijednosti i TNN za uzorak SF

Međutim, ovdje treba voditi računa o različitim oblicima pojavljivanja amonijum jona u zavisnosti od pH vrijednosti i temperature.

U vodenim rastvorima amonijačni azot pojavljuje se u dva oblika, u zavisnosti od pH vrijednosti i temperature, i to kao: nejonizovani amonijak (NH_3) i ionizovani amonijum jon (NH_4^+), što se predstavlja jednačinom (24):



Kod pH vrijednosti ispod 8 amonijačni azot je uglavnom prisutan u ionizovanoj formi, pa se prema jednačini, koncentracija NH_4^+ povećava smanjivanjem pH vrijednosti. Povećavanjem pH vrijednosti iznad 8, ravnoteža se pomjera prema nejonizovanom obliku (NH_3), koji je gasovit, te stoga ne može biti ni adsorbovan, ni jonski izmijenjen na zeolitima (*Eturki i sar., 2012; Lin i sar., 2013*). Samo ionizovani oblik (NH_4^+) može biti uklonjen zeolitima iz vodenih rastvora adsorpcijom ili jonskom izmjenom.

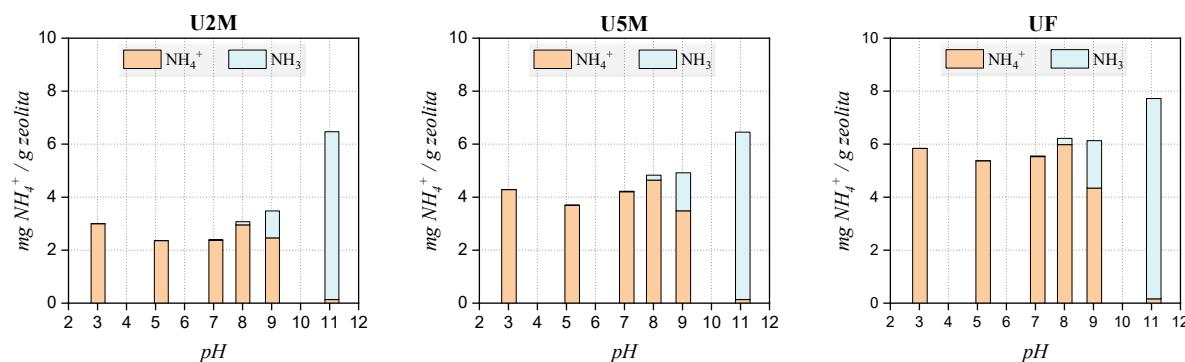
Jednačine (25) i (26) koju su predstavili *Emerson i sar. (1975), Erikson i sar. (1985)* omogućavaju izračunavanje udjela nejonizovanog amonijaka (f) u ukupno prisutnom amonijačnom azotu, a prikazuju se preko jonizirajuće konstante pK_a :

$$pK_a = 0,0901821 + \left(\frac{2729,92}{T(K)} \right) \quad (25)$$

$$f = \frac{1}{\left[10^{(pK_a - pH)} + 1 \right]} \quad (26)$$

Jednačina za pKa je važeća u temperaturnom opsegu od 0 °C – 50 °C (273 K – 323K), jer su u tom opsegu korišćene pKa vrijednosti da bi se dobila empirijska zavisnost (*Karadag i sar.*, 2007). Shodno tome, izvršeno je korigovanje adsorbovane količine amonijačnog azota u zavisnosti od pH vrijednosti i temperature.

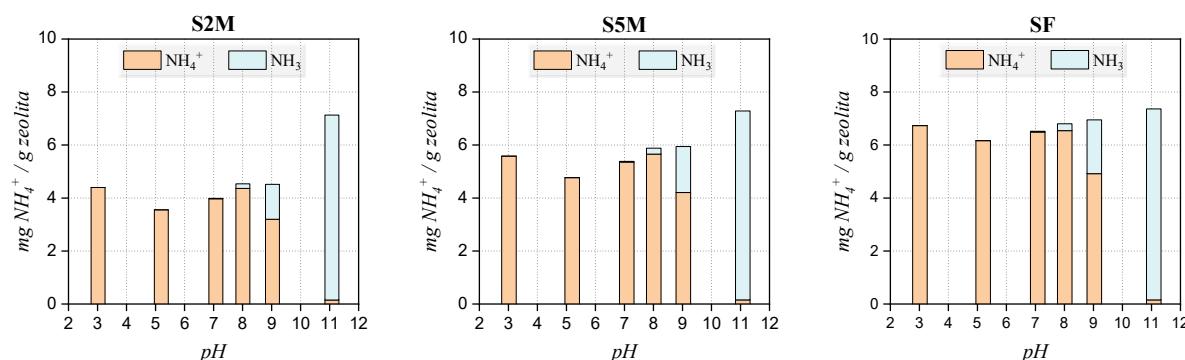
Dobijene korigovane vrijednosti adsorbovanog oblika amonijum jona po gramu zeolita za zeolite sintetizovane od LP Ugljevik predstavljene su na slici 4.49, a tabelarni prikaz korekcija za sve sintetizovane zeolite predstavljen je u prilogu od P29 do P37.



Slika 4.49. Zavisnost jonizonanog i nejonizovanog oblika amonijum jona po gramu zeolita od pH vrijednosti i temperature za zeolite sintetizovane od LP Ugljevik
($C_0 = 100 \text{ mg NH}_4\text{Cl}/\text{dm}^3$, koncentracija zeolita = 2 g/dm³, $T=19,6^\circ\text{C}$)

Sa slike 4.49. vidljivo je da je količina nejonizovanog amonijaka (NH₃) u adsorbovanoj količini, pri primjenjenoj pH vrijednosti 11,08 i T = 19,6 °C izuzetno visoka za sve ispitivane zeolite. Za U2M iznosi 6,33 mg NH₃/g zeolita od ukupno adsorbovanog 6,47 mg NH₄⁺/g zeolita, za uzorak U5M iznosi 6,32mg NH₃/g od ukupno adsorbovanog 6,45mg NH₄⁺/g; dok za uzorak UF iznosi 7,56mg NH₃/g od ukupno adsorbovanog 7,72 mg NH₄⁺/g zeolita, pri navedenim uslovima.

Korigovane vrijednosti adsorbovanog oblika amonijum jona po gramu zeolita za zeolite sintetizovane od LP Stanari predstavljene su na slici 4.50.

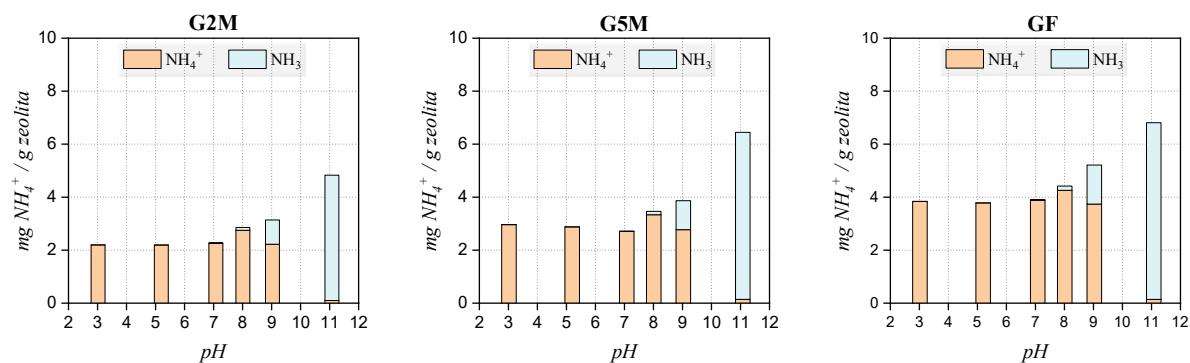


Slika 4.50. Zavisnost jonizonanog i nejonizovanog oblika amonijum jona po gramu zeolita od pH vrijednosti i temperature za zeolite sintetizovane od LP Stanari
($C_0 = 100 \text{ mg NH}_4\text{Cl}/\text{dm}^3$, koncentracija zeolita = 2 g/dm³, $T\sim19,7^\circ\text{C}$)

Količina nejonizovanog amonijaka (NH_3) u adsorbovanoj količini, pri primjenjenoj pH vrijednosti 11,08 i $T = 19,6^\circ\text{C}$ takođe je izuzetno visoka za sve ispitivane zeolite.

Za S2M iznosi 6,98 mg NH_3 /g zeolita od ukupno adsorbovanog 7,13 mg NH_4^+ /g, za uzorak S5M iznosi 7,13 mg NH_3 /g od ukupno adsorbovanog 7,29 mg NH_4^+ /g, dok je za uzorak SF 7,21 mg NH_3 /g od ukupno adsorbovanog 7,36 mg NH_4^+ /g.

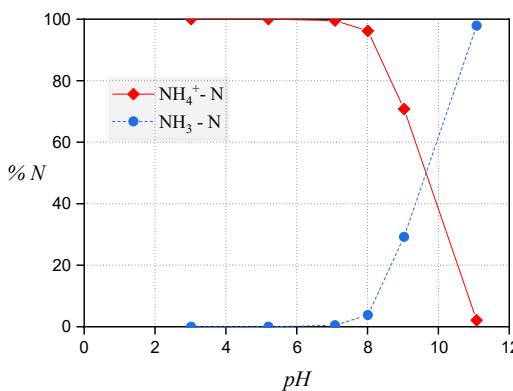
Korigovane vrijednosti adsorbovanog oblika amonijum jona po gramu zeolita za zeolite sintetizovane od LP Gacko predstavljene su na slici 4.51.



Slika 4.51. Zavisnost jonizonanog i nejonizovanog oblika amonijum jona po gramu zeolita od pH vrijednosti i temperature za zeolite sintetizovane od LP Gacko
($C_0 = 100 \text{ mg } \text{NH}_4\text{Cl}/\text{dm}^3$, koncentracija zeolita = $2 \text{ g}/\text{dm}^3$, $T \sim 19,7^\circ\text{C}$)

I kod ovih uzoraka količina nejonizovanog amonijaka (NH_3) u adsorbovanoj količini, pri primjenjenoj pH vrijednosti 11,08 i $T = 19,6^\circ\text{C}$ takođe je izuzetno visoka za sve ispitivane zeolite. Za G2M iznosi 4,73 mg NH_3 /g zeolita od ukupno adsorbovanog 4,83 mg NH_4^+ /g, za uzorak G5M iznosi 6,30 mg NH_3 /g od ukupno adsorbovanog 6,45 mg NH_4^+ /g, dok za uzorak GF iznosi 6,66 mg NH_3 /g od ukupno adsorbovanog 6,81 mg NH_4^+ /g.

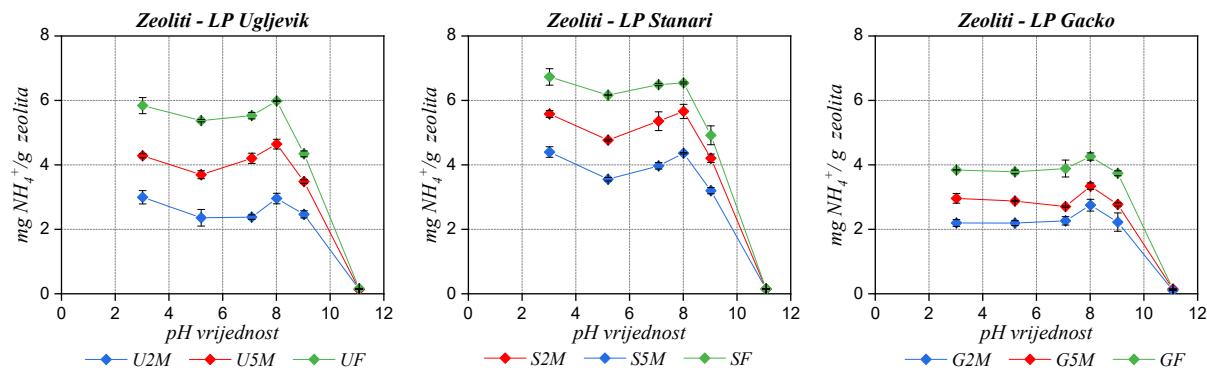
Procenat nejonizovanog azota pri $\text{pH} = 11,08$ i $T = 19,6^\circ\text{C}$ iznosi 97,9%, i zavisi isključivo od ispitivane pH vrijednosti i temperature. S obzirom da je eksperiment za sve sintetizovane zeolite izведен pri istim pH vrijednostima i temperaturama, procentualno učešće nejonizovanog i jonizovanog azota je identično za sve zeolite, i predstavljeno je slikom 4.52.



Slika 4.52. Procentualno učešće jonizovanog (NH_4^+) i nejonizovanog azota (NH_3) pri $\text{pH} = 11,08$ i $T = 19,6^\circ\text{C}$

Najveći udio jonizovanog amonijaka ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$) dominira pri nižim pH vrijednostima, od 3 do 7, pa je i za očekivati da je adsorpcija amonijum jona u ovom pH području najveća. Udio nejonizovanog amonijaka ($\text{NH}_3 - \text{N}$) naglo raste na pH vrijednostima iznad 8, pa se dobijene visoke vrijednosti za adsorbovanu količinu amonijum jona na pH vrijednosti 11 (slika 4.47) ne mogu pripisati adsorpciji, već otparavanju azota u obliku NH_3 , čiji je udio izuzetno visok pri $\text{pH} = 11$.

Korigovane vrijednosti adsorbovanog amonijum jona po gramu zeolita za sintetizovane zeolite predstavljene su na slici 4.54.

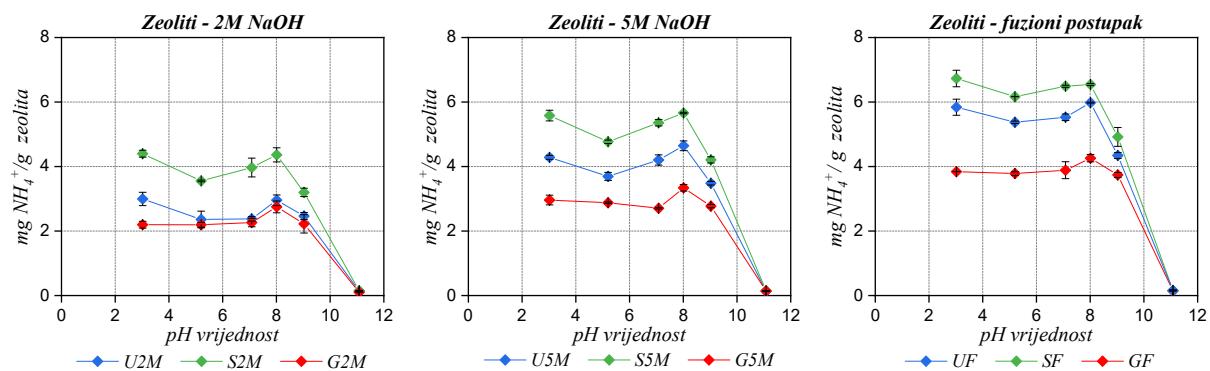


Slika 4.53. Zavisnost uklanjanja amonijum jona od korigovanih pH vrijednosti kod sintetizovanih zeolita ($C_0 = 100 \text{ mg NH}_4\text{Cl}/\text{dm}^3$, koncentracija zeolita = $2 \text{ g}/\text{dm}^3$, $T = 19,7^\circ\text{C}$)

Sa slike 4.53. je vidljivo da se najveća količina adsorbovanog amonijum jona po gramu zeolita nalazi u pH području 8 za sve ispitivane zeolite, a da je najmanja adsorpcija na pH 11, što je u skladu i sa mnogim autorima (Lin i sar., 2013; Zhang i sar., 2011). Prema slici 4.52. za očekivati je da će se najveći kapacitet adsorbcije amonijum jona nalaziti u području pH 3, pri kojem je koncentracija amonijum jona najveća. Međutim slika 4.53. pokazuje nešto niži kapacitet adsorpcije na pH 3 i pH 5 u odnosu na pH 8 kod svih ispitivanih zeolita. Ovakva suprotnost može se objasniti činjenicom, da se smanjivanjem pH vrijednosti povećava

koncentracija H^+ jona, a time se povećava i njihov afinitet za adsorbovanjem na zeolit (Zhang, 2007; Lin i sar., 2013; Zhang i sar., 2011), što naročito dolazi do izražaja na pH = 5.

Zavisnost kapaciteta adsorpcije amonijum jona od pH vrijednosti i načina sinteze predstavljena je na slici 4.54.

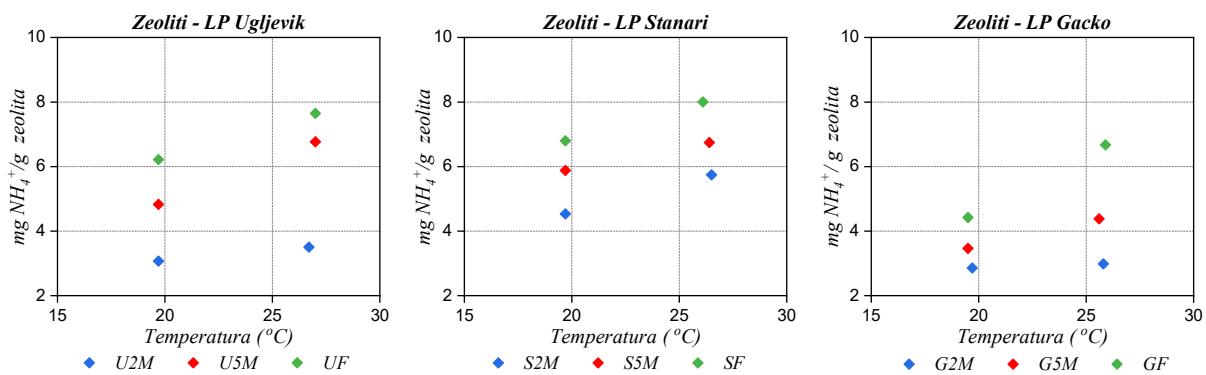


Slika 4.54. Zavisnost kapaciteta adsorpcije amonijum jona od pH vrijednosti i načina sinteze ($C_0 = 100 \text{ mg NH}_4\text{Cl}/\text{dm}^3$, koncentracija zeolita = 2 g/dm 3 , $T = 19,7^\circ\text{C}$)

Dobijene krive zavisnosti slične su po obliku za sve zeolite bez obzira na postupak sinteze, ali je količina adsorbovanog amonijum jona različita i zavisna kako od postupka sinteze, tako i od vrste letećeg pepela. Najveći kapacitet adsorpcije amonijum jona može se uočiti kod zeolita sintetizovanih fuzionim tretmanom, dok je najniži kapacitet adsorpcije uočen za zeolite sintetizovane sa 2M NaOH.

Što se tiče vrste letećeg pepela, može se ustanoviti da najbolju adsorpciju amonijum jona pokazuju zeoliti sintetizovani od letećeg pepela koji potiče iz TE Stanari, dok najlošiji kapacitet adsorpcije pokazuju zeoliti sintetizovani od pepela koji potiče iz TE Gacko. Iako sintetizovani zeolit SF ima manju specifičnu povrsinu ($91,16 \text{ m}^2/\text{g}$), i manji srednji prečnik pora (6,18 nm) od zeolita UF specifične površine $100,35 \text{ m}^2/\text{g}$, i srednjeg prečnika pora 7,56 nm, uzorak SF pokazuje bolji kapacitet adsorpcije od zeolita UF. Razlog za takvo ponašanje može se tražiti u sadržaju uvedenog natrijumovog jona (tabela 4.7). Sadržaj Na^+ jona kod zeolita SF iznosi 11,9 mas %, dok kod zeolita UF iznosi 6,57 mas %.

S obzirom da je zavisnost adsorpcije od pH vrijednosti ispitivana pri istoj početnoj koncentraciji NH_4Cl kao i zavisnost od kontaktnog vremena, ali na različitoj temperaturi, može se predstaviti i temperaturna zavisnost adsorpcije pri pH~8, što je predstavljeno slikom 4.55.



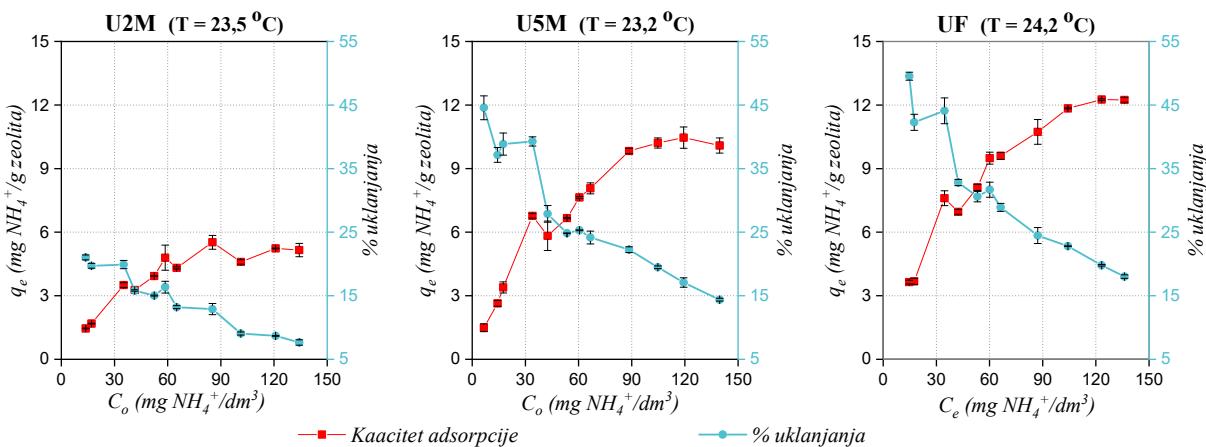
Slika 4.55. Zavisnost kapaciteta adsorpcije amonijum jona od temperature ($C_0 = 100 \text{ mg NH}_4\text{Cl}/\text{dm}^3$, koncentracija zeolita = $2 \text{ g}/\text{dm}^3$, $\text{pH} = 8$)

Kod svih ispitivanih zeolita vidljivo je da ukupni kapacitet izmjene raste sa porastom temperature, što je u skladu sa literaturnim podacima (Zhang, 2007; Zhang i sar., 2011; Lin i sar., 2013).

4.4.4. Zavisnost adsorpcije od početne koncentracije

Za upotpunjavanje optimalnih uslova uklanjanja amonijum jona na sintetizovanim zeolitima neophodno je dati prikaz adsorpcije sa različitim početnim koncentracijama amonijum jona. Primjenjene su početne koncentracije NH₄Cl u intervalu od 40 – 400 mg/dm³; dužina adsorpcije iznosila je 24h za sve zeolite osim G5M i GF, kod kojih je iznosila 48h; pH vrijednost za sve ispitivane zeolite podešavana je na 8 neposredno pred početak adsorpcije, uz koncentraciju zeolita 2 g/dm³.

Tabelarni prikaz dobijenih rezultata predstavljen je u prilogu P38 do P46, a na slici 4.56. predstavljen je grafički prikaz dobijenih zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije amonijum jona sa efikasnošću uklanjanja za zeolite sintetizovane od LP Ugljevik.



Slika 4.56. Zavisnost kapaciteta adsorpcije od početnih koncentracija amonijum jona sa % uklanjanja, za zeolite sintetizovane od LP Ugljevik
(Koncentracija zeolita = $2 \text{ g}/\text{dm}^3$, $\text{pH} \sim 8$, vrijeme adsorpcije 24 h)

Rezultati prikazani na slici 4.56. pokazuju da je početna koncentracija amonijum jona značajno uticala na kapacitet adsorpcije i efikasnost uklanjanja.

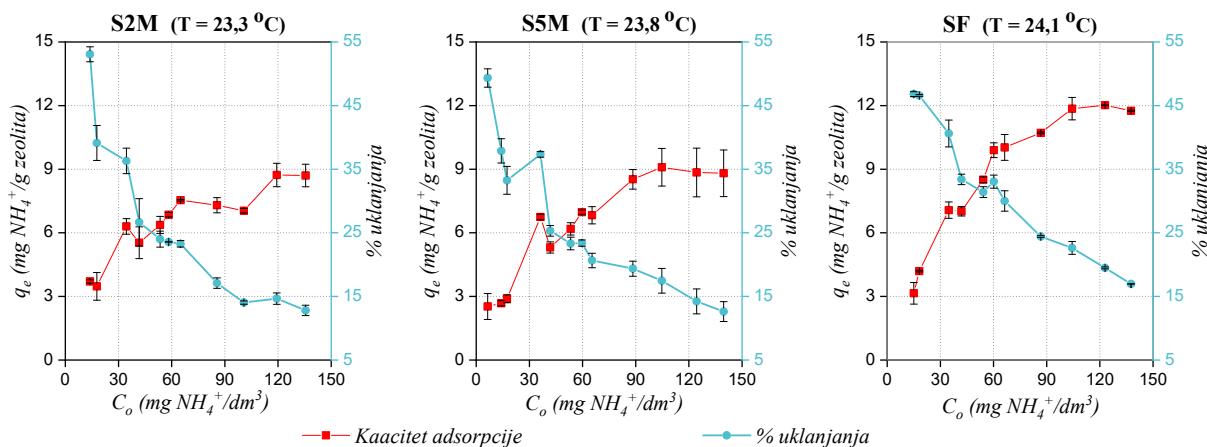
Sa povećavanjem početne koncentracije amonijum jona raste kapacitet adsorpcije, koji dostiže maksimalnu vrijednost za U2M $5,16 \text{ mg NH}_4^+/\text{g zeolita}$; za U5M $10,1 \text{ mg NH}_4^+/\text{g zeolita}$ i za UF $12,2 \text{ mg NH}_4^+/\text{g zeolita}$ pri najvećoj početnoj koncentraciji. Međutim, povećanjem početne koncentracije amonijum jona smanjuje se efikasnost uklanjanja sa 21,0% na 7,7 % za U2M; sa 37,2 % na 14,4 % za U5M; i sa 49,5 % na 18,01 % za UF, što je vidljivo i u mnogim radovima (*Zhang i sar., 2011. Jiang i sar., 2015*). Promjene u smanjenju efikasnosti mogu se objasniti činjenicom da su svi aktivni centri za adsorpciju na početku prazni, dok je koncentracija amonijum jona u rastvoru visoka, tako da je formirani gradijent koncentracije mali. Daljim tokom procesa, broj aktivnih centara za adsorpciju se smanjuje, koncentracija početnog rastvora u stalnom je porastu, smanjuje se i efikasnost, uz povećanje gradijenta koncentracije, koji je veći što je početna koncentracija veća, a broj mesta za adsorpciju manji (*Tomić 2016; Zhang i sar. 2011*).

Optimalni uslovi adsorpcije za uzorak U2M su pri početnoj koncentraciji $35,1 \text{ NH}_4^+/\text{dm}^3$ jona sa kapacitetom adsorpcije $3,5 \text{ NH}_4^+/\text{g zeolita}$, i efikasnošću uklanjanja 19,9 %.

Za uzorak U5M optimalni uslovi adsorpcije su pri početnoj koncentraciji $35,8 \text{ mg NH}_4^+/\text{dm}^3$, sa kapacitetom adsorpcije $6,77 \text{ NH}_4^+/\text{g zeolita}$, i efikasnošću od 39,3 %.

Za uzorak UF optimalni uslovi adsorpcije su pri početnoj koncentraciji $34,6 \text{ mg NH}_4^+/\text{dm}^3$, sa kapacitetom adsorpcije $7,60 \text{ NH}_4^+/\text{g zeolita}$, i efikasnošću od 44,1 %.

Grafički prikaz dobijenih zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije amonijum jona sa efikasnošću uklanjanja za zeolite sintetizovane od LP Stanari prikazan je na slici 4.57.



Slika 4.57. Zavisnost kapaciteta adsorpcije od početnih koncentracija amonijum jona sa % uklanjanja, za zeolite sintetizovane od LP Stanari
(Koncentracija zeolita = 2 g/dm^3 , $pH \sim 8$, vrijeme adsorpcije 24 h)

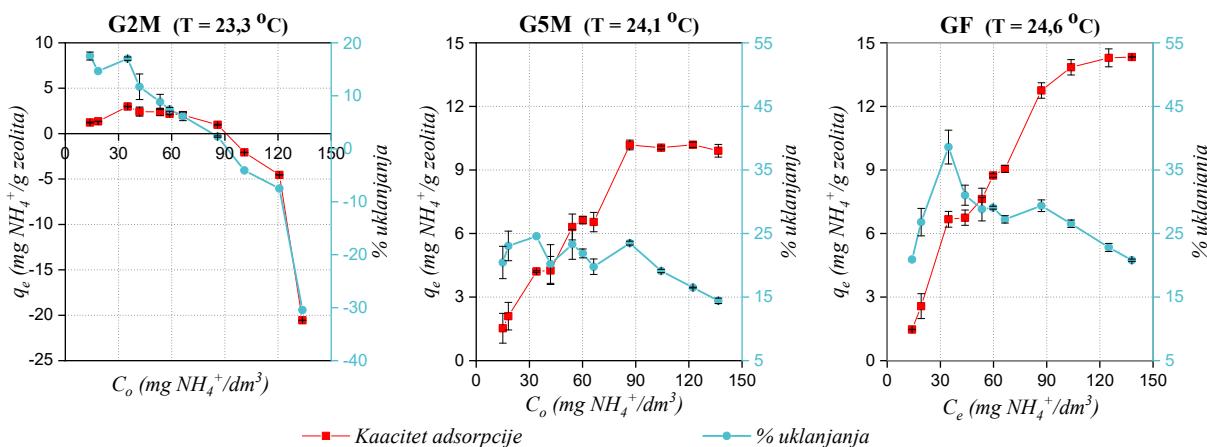
Početna koncentracija amonijum jona takođe je značajno uticala na kapacitet adsorpcije i efikasnost uklanjanja za zeolite sintetizovane od LP Stanari. Sa povećavanjem početne koncentracije amonijum jona raste kapacitet adsorpcije, koji dostiže maksimalnu vrijednost za S2M 8,70 mg NH₄⁺/g zeolita; za S5M 8,81 mg NH₄⁺/g zeolita i za SF 12,07 mg NH₄⁺/g zeolita pri najvećoj početnoj koncentraciji. Međutim, i ovdje je vidljivo smanjenje efikasnosti uklanjanja sa 53,1 % na 12,8 % za S2M; sa 37,9 % na 12,6 % za S5M; sa 41,8 % na 17,0 % za SF.

Optimalni uslovi adsorpcije za uzorak S2M su pri početnoj koncentraciji 34,5 NH₄⁺/dm³ jona sa kapacitetom adsorpcije 6,03 NH₄⁺/g zeolita, i efikasnošću uklanjanja 36,3 %.

Za uzorak S5M optimalni uslovi adsorpcije su pri početnoj koncentraciji 36,2 mg NH₄⁺/dm³, sa kapacitetom adsorpcije 6,75 NH₄⁺/g zeolita, i efikasnošću od 37,3 %.

Za uzorak SF optimalni uslovi su pri početnoj koncentraciji 60,2 mg NH₄⁺/dm³, sa kapacitetom adsorpcije 9,90 NH₄⁺/g zeolita, i efikasnošću od 33,0 %.

Grafički prikaz dobijenih zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije amonijum jona sa efikasnošću uklanjanja za zeolite sintetizovane od LP Gacko prikazan je na slici 4.58.



Slika 4.58. Zavisnost kapaciteta adsorpcije od početnih koncentracija amonijum jona sa % uklanjanja, za zeolite sintetizovane od LP Gacko
(Koncentracija zeolita = 2 g/dm³, pH~8, vrijeme adsorpcije 24 h (G2M) i 48 h (G5M i GF))

Sa povećanjem početne koncentracije amonijum jona raste kapacitet adsorpcije, koji dostiže maksimalnu vrijednost za G5M 9,91 mg NH₄⁺/g zeolita i za GF 14,3 mg NH₄⁺/g zeolita pri najvećoj početnoj koncentraciji.

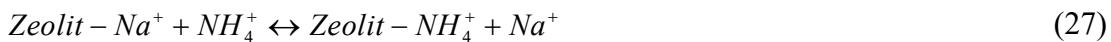
Povećanjem početne koncentracije amonijum jona mogu se uočiti različita ponašanja u efikasnosti uklanjanja. Kod uzorka G5M efikasnost opada sa porastom početne koncentracije sa 27,2 % na 14,7 %. Međutim, za uzorak GF efikasnost uklanjanja se bitnije ne mijenja i

iznosi 20,8 % pri najvećoj početnoj koncentraciji, dok pri najmanjoj iznosi 20,9 %, uz izrazit skok u porastu efikasnosti na 36,7 % pri početnoj koncentraciji od 34,6 mg NH₄⁺/dm³.

Uzorak G2M je jedini uzorak kod koga se, na ispitivanoj temperaturi, pojavljuje negativna adsorpcija i negativna efikasnost uklanjanja pri većim početnim koncentracijama, tačnije pri 90 mg NH₄⁺/dm³. Takođe, ovo je uzorak koji pokazuje najslabiju adsorpciju, što je vidljivo i u svim do sada predstavljenim rezultatima. Da bi se moglo objasniti ovakvo ponašanje, mora se imati u vidu hemijski sastav polaznog LP Gacko (slika 4.1) i sintetizovanog zeolita (tabela 4.7).

Uzorak LP Gacko kao i sintetizovani zeoliti (tabela 4.7) imaju jako visok sadržaj CaO (LP Gacko – 65,9 %, G2M – 51,4 %, G5M – 47,8 % i GF – 45,4 %). Tokom adsorpcije amonijum jona Ca²⁺ jon iz zeolita izlužuje se u velikoj količini, čime onemogućava adsorpciju amonijum jona.

Mnogi autori navode da je jonska izmjena glavni mehanizam adsorpcije amonijum jona na zeolitnim materijalima (*Tomić, 2016; Zhang i sar., 2011*). To znači da se Na⁺ jon iz zeolita izmjenjuje u ekvivalentnoj količini sa NH₄⁺ jonima iz rastvora prema reakciji (27):



Ovakav mehanizam adsorpcije dokazan je radovima mnogih autora praćenjem koncentracije Na⁺, K⁺, Mg²⁺ i Ca²⁺ (*Zhang i sar., 2011*). Takođe, ustanovljeno je da je ograničavajući korak adsorpcije amonijum jona kod visoko-kalcijumskih zeolita, sa sadržajem CaO iznad 10 %, upravo izluživanje Ca²⁺ jona u velikoj količini (*Juan i sar., 2009, Zhang i sar., 2011*), koje je ustanovljeno i ispiranjem zeolita sa destilovanom vodom. Stoga se mehanizam jonske izmjene kod visoko-kalcijumskih zeolita može predstaviti reakcijom (28):



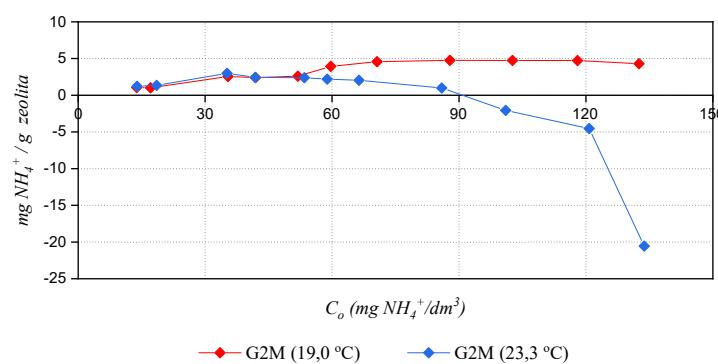
Izluživanje Ca²⁺ jona jonskom izmjenom uzrokuje pomjeranje reakcije sa desne u lijevu stranu, što rezultuje smanjenjem izmjene amonijum jona.

S obzirom na najveći sadržaj Ca²⁺ jona u uzorku G2M, i izluživanje Ca²⁺ jona kod ovog uzorka je najveće, koje uz popunjena mjesta za adsorpciju i povećanje gradijenta koncentracije uzrokuje negativnu adsorpciju, odnosno negativnu efikasnost uklanjanja amonijum jona.

Da bi se poboljšao kapacitet izmjene kod visoko-kalcijumskihzeolita pojedini autori su vršili dodatno ispiranje zeolita sa destilovanom vodom, a potom pranje sa 1M NaCl, međutim dobijeni rezultati nisu pokazivali značajnije povećanje adsorpcije (*Zhang i sar., 2011*).

Sve navedeno upućuje na to da kalcijumova jedinjenja, prisutna u velikoj količini u uzorku letećih pepela, mogu biti inhibitori sinteze zeolita (*Juan i sar., 2007*), jer dolazi do formiranja kalcijum silikata. Najveći procenat CaO (51,4 %), i najmanji procenat vezanog Na₂O (0,18%) ustanovljen je kod uzorka G2M, uz porast SiO₂ (tabela 4.7), čime se potvrđuje formiranje kalcijum silikata, koji sprečava sintezu zeolita.

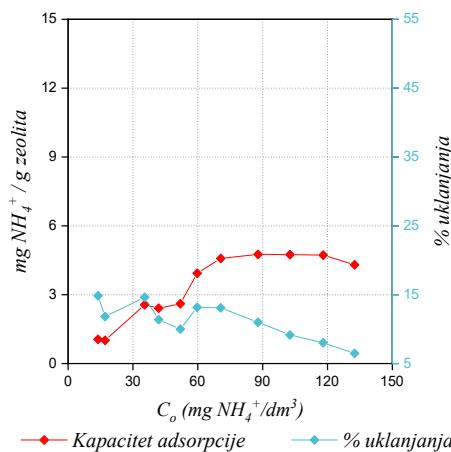
Da bi se utvrdila temperaturna zavisnost adsorpcije kod uzorka G2M, izvršeno je ispitivanje kapaciteta adsorpcije sa različitim početnim koncentracijama amonijum jona na nižoj temperaturi, tačnije na 18°C. Grafički prikaz uporedne zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije, na različitim temperaturama, predstavljen je na slici 4.59.



Slika 4.59. Zavisnost kapaciteta adsorpcije od početnih koncentracija za uzorak G2M na $T = 18^{\circ}\text{C}$ i na $T = 23,3^{\circ}\text{C}$ (Koncentracija zeolita = 2 g/dm³, pH~8, vrijeme adsorpcije 24 h)

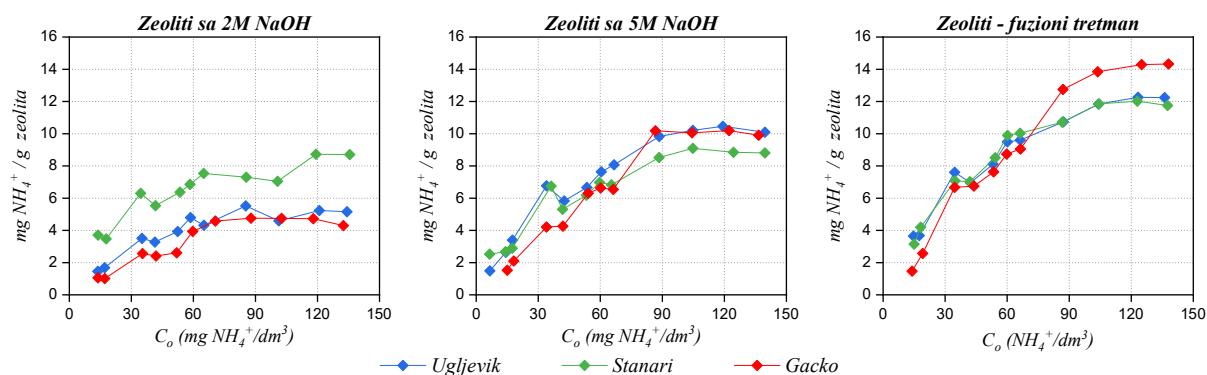
Posmatrajući sliku 4.59. stiče se utisak da se sa smanjivanjem temperature povećava adsorpcija pri većim početnim koncentracijama amonijum jona, što je u suprotnosti sa slikom 4.55, i svim literaturnim podacima (*Zhang, 2007; Lin i sar., 2013; Zhang i sar., 2011*). Ovakvo ponašanje uzorka G2M može se objasniti smanjenim izluživanjem kalcijuma. Naime, snižavanjem temperature adsorpcije smanjuje se količina izluženog kalcijuma, pa se reakcija ne pomijera u potpunosti u lijevu stranu, iako je sa slike vidljivo da je kapacitet uklanjanja amonijum jona izuzetno mali i iznosi 4,30 mg NH₄⁺/g zeolita pri najvećoj početnoj koncentraciji. Pri manjim početnim koncentracijama ne primjećuje se značajnija razlika u kapacitetu izmjene na ispitivanim temperaturama.

Efikasnost uklanjanja amonijum jona za uzorak G2M na temperaturi od 18°C smanjuje se sa porastom početne koncentracije, kao i kod ostalih uzoraka sintetizovanih zeolita, i predstavljena je grafički na slici 4.60.



Slika 4.60. Zavisnost kapaciteta adsorpcije od početnih koncentracija amonijum jona sa efikasnošću uklanjanja za G2M na $T = 18^\circ\text{C}$ (Koncentracija зеолита = 2 g/dm³, pH~8, vrijeme adsorpcije 24 h)

Zavisnost kapacитета адсорпције од почетне концентрације амонијум јона и начина синтезе зеолита представљена је на слици 4.61.



Slika 4.61. Zavisnost kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije амонијум јона и начина синтезе (Koncentracija зеолита = 2 g/dm³, pH = 8, vrijeme adsorpcije 24h i 48h (за G5M i GF))

Са слике 4.61. видljivo је да капацитет адсорпције зависи од начина синтезе, али и од састава LP од којег је зеолит синтетизован. Највећи капацитет адсорпције уочава се код зеолита синтетизованих фузионим поступком, док је најнижи капацитет адсорпције уочен за зеолите синтетизоване са 2M NaOH. На основу тога може се констатовати да капацитет адсорпције амонијум јона расте са порастом количине vezаног Na^+ јона.

Hemijski сastav letećeg pepela има велики утицај на капацитет адсорбованог амонијум јона. Kod зеолита добијених alkalnom aktivacijom sa 2M NaOH највећи капацитет адсорпције уочава се код узорка зеолита S2M (8,70 мг NH_4^+ / g), dok kod U2M i G2M iznosi 5,16 i 4,30 мг NH_4^+ / g , redom.

Kod зеолита добијених alkalnom aktivacijom sa 5M NaOH видljive су мање разлике у понашању, у односу на зеолите синтетизоване са 2M NaOH. Највећи капацитет адсорпције за

zeolite sintetizovane sa 5M NaOH uočava se kod uzorka U5M (10,1 mg NH₄⁺/g) i G5M (9,90 mg NH₄⁺/g), dok najniži kapacitet adsorpcije ima uzorak S5M (8,81 mg NH₄⁺/g), koji je neznatno veći od S2M (8,70 mg NH₄⁺/g).

Kod zeolita dobijenih fuzionim postupkom vidljivo je da uzorci UF i SF imaju skoro identičan kapacitet adsorpcije na svim početnim koncentracijama amonijum jona. Maksimalni kapacitet adsorpcije za uzorak UF iznosi 12,2 mg NH₄⁺/g i 12,0 mg NH₄⁺/g za uzorak SF, dok se najveći kapacitet uočava kod uzorka GF čiji kapacitet iznosi 14,3 mg NH₄⁺/g.

4.4.4.1. Adsorpcione izoterme

Rezultati modelovanja podataka o ravnotežnim količinama adsorbovanog amonijum jona urađeni su za svaku paralelku, kako bi se mogle odrediti standardne devijacije dobijenih parametara. U tabeli 4.13. predstavljene su srednje vrijednosti adsorpcionih konstanti ispitivanih izotermi uz standardnu devijaciju, izračunate iz nagiba odnosno odsječka linearizovanog modela izotermi, za uzorce zeolita sintetizovane od LP Ugljevik.

Tabela 4.13. Parametri adsorpcionih modela sa standardnim devijacijama za zeolite sintetizovane od LP Ugljevik

Model	Parametar	Vrijednosti parametara					
		U2M	St.dev.	U5M	St.dev.	UF	St.dev.
Langmuir	K_L (dm ³ /mg)	0,027	0,0030	0,031	0,0063	0,035	0,0020
	Q_m^0 (mg/g)	7,02	0,0802	13,57	1,0389	15,54	0,0854
Parametri izračunati iz modela	R_L	0,20–0,75		0,16–0,85		0,17–0,67	
	R^2	0,9171	0,0148	0,9609	0,0129	0,9825	0,0026
Freundlich	K_f (mg g ⁻¹)/(mg dm ⁻³) ⁿ	0,417	0,0771	1,073	0,0817	1,468	0,0320
	n (dm ³ /mg)	0,567	0,0385	0,507	0,0227	0,474	0,0008
Parametri izračunati iz modela	R^2	0,8511	0,0196	0,9055	0,0233	0,9340	0,0280
	A (dm ³ /g)	0,228	0,0160	0,290	0,0448	0,352	0,0153
Tempkin	b_T (J/mol)	1464,8	0,6718	811,1	6,6690	728,8	7,7075
	R^2	0,8860	0,0412	0,9341	0,0062	0,9624	0,0127
Dubinin-Radushkevich	K_{DR} (mol ² /kJ ²)	0,323	0,0572	0,186	0,0044	0,126	0,0009
	q_{DR} (mg/g)	4,788	0,0163	8,789	0,1392	10,076	0,1532
Parametri izračunati iz modela	E (kJ/mol)	1,25	0,1112	1,64	0,0194	1,99	0,0073
	R^2	0,9094	0,0450	0,8697	0,0586	0,7992	0,0181

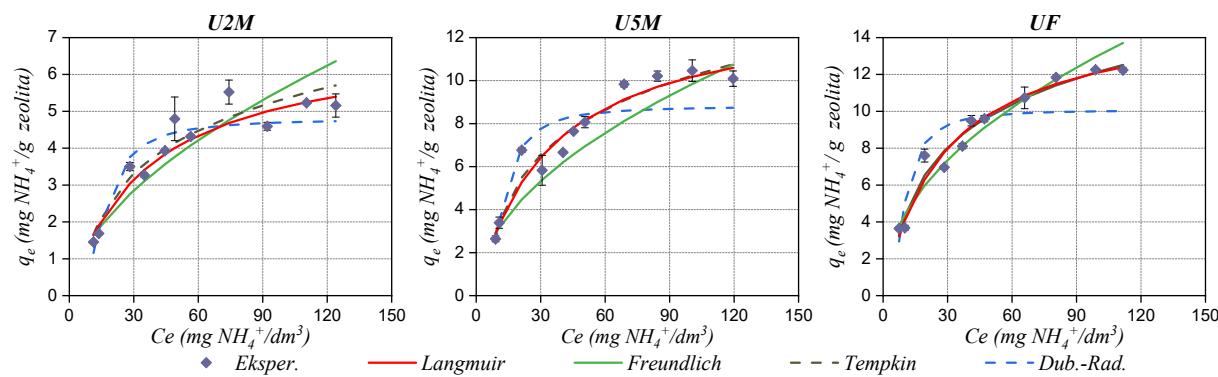
Vrijednosti Q^0_m dobijene Langmuir-ovim modelom pokazuju veće vrijednosti od eksperimentalno dobijenih koje iznose: za U2M 7,02 mg/g (najveći eksperimentalno dobijeni kapacitet izmjene 5,52 mg/g); za uzorak U5M 13,57 mg/g (najveći eksperimentalno dobijeni kapacitet izmjene 10,46 mg/g); i za uzorak UF 15,54 mg/g (najveći eksperimentalno dobijeni kapacitet izmjene 12,26 mg/g). Male vrijednosti Langmuir-ove konstante (K_L) za uzorke U2M 0,027 dm³/mg; za U5M 0,031 dm³/mg; i za UF 0,035 dm³/mg ukazuju na visok afinitet između amonijum jona i ispitivanih zeolita. Bezdimenzionalni parametar (R_L) nalazi se u opsegu od 0,20–0,75 za U2M; 0,16–0,85 za U5M; i 0,17–0,67 za UF i ukazuje na favorizovanu (povoljnu) adsorpciju. Dobijene vrijednosti koeficijenta determinacije Langmuir-ovog modela za uzorak U2M iznosi 0,9171; za U5M 0,9609; i za UF 0,9825, i pokazuju dosta dobro slaganje sa ispitivanim modelom.

Koeficijent determinacije kod Freundlich-ovog modela manji je od koeficijenta determinacije Langmuir-ovog modela i iznosi za U2M 0,8511; za U5M 0,9055; i za UF 0,9340, što ukazuje na to da Langmuir-ov model mnogo bolje odgovara eksperimentalno dobijenim podacima. Konstanta Freundlich-ovog modela K_f za U2M iznosi 0,417; za U5M 1,073; a za UF 1,468. Dobijene vrijednosti $n < 1$, i vrijednosti $R_L < 1$ govore da kriva adsorpcije ima konkavan oblik (Tran i sar., 2017).

Koeficijent determinacije kod Tempkin-ovog modela pokazuje veće vrijednosti u odnosu na Freundlich-ov model, ali ipak manje u odnosu na Langmuir-ov model, koje iznose za U2M 0,8860; za U5M 0,9341; i za UF 0,9624. Tempkinov model prepostavlja da se toplota adsorpcije svih molekula u sloju smanjuje linearno sa povećavanjem stepena pokrivenosti površine adsorbenta. Pozitivne vrijednosti energije adsorpcije (b_T), kod svih ispitivanih uzoraka, pokazuju da se sa porastom temperature kapacitet adsorpcije povećava što je evidentno i u radovima drugih autora (Zhang i sar., 2011; Tomić i sar., 2016).

Koeficijent determinacije kod Dubinin–Radushkevich-ovog modela za uzorak U2M veći je od Langmuir-ovog modela, i iznosi 0,9229. Vrijednosti q_{DR} dobijene modelom pokazuju manje vrijednosti od eksperimentalno dobijenih i iznose za U2M 4,79 mg/g (najveći eksperimentalno dobijeni kapacitet izmjene 5,52 mg/g). Kod uzorka U5M ($R^2=0,8697$) i UF ($R^2=0,7992$) vrijednosti koeficijenta determinacije su manje od svih ostalih ispitivanih modela, što ukazuje na to da ispitivani model ne opisuje dobro adsorpciju na pomenutim zeolitima.

Na slici 4.62. predstavljeni su oblici adsorpcionih izotermi dobijeni linearnim modelovanjem za uzorce zeolita sintetizovane od LP Ugljevik.



Slika 4.62. Langmuir-ove, Freundlich-ove, Temmpkin-ove i Dubinin-Radushkevich-eve adsorpcione izotermje dobijene linearnim modelovanjem za uzorke zeolita sintetizovane od LP Ugljevik

Freundlich-ov model kod zeolita U2M pokazuje najlošije slaganje sa eksperimentalno dobijenim vrijednostima kapaciteta uklanjanja, dok najlošije slaganje za uzorak U5M i UF pokazuje D-R model. Langmuir-ov i Tempkin-ov model daju skoro identične krive za uzorke U5M i UF.

U tabeli 4.14. predstavljene su srednje vrijednosti adsorpcionih konstanti ispitivanih izotermi uz standardnu devijaciju, izračunate iz nagiba odnosno odsječka linearizovanog modela izotermi, za uzorke zeolita sintetizovane od LP Stanari.

Tabela 4.14. Parametri adsorpcionih modela sa standardnim devijacijama za zeolite sintetizovane od LP Stanari

Model	Parametar	Vrijednosti parametara					
		S2M	<i>St.dev.</i>	S5M	<i>St.dev.</i>	SF	<i>St.dev.</i>
<i>Langmuir</i>	K_L (dm ³ /mg)	0,059	0,0085	0,036	0,0089	0,037	0,0033
	Q_m^0 (mg/g)	9,51	0,2367	11,26	1,8404	15,15	0,2598
<i>Parametri izračunati iz modela</i>	R_L	0,10 – 0,57		0,14 – 0,70		0,16 – 0,66	
	R^2	0,9646	0,0022	0,9698	0,0013	0,9780	0,0126
<i>Freundlich</i>	K_f (mg g ⁻¹)/(mg dm ⁻³) ⁿ	1,999	0,2458	1,092	0,0578	1,377	0,1830
	n (dm ³ /mg)	0,312	0,0159	0,466	0,0321	0,490	0,0320
<i>Parametri izračunati iz modela</i>	R^2	0,8592	0,0794	0,8744	0,0646	0,9113	0,0522
	A (dm ³ /g)	1,032	0,1990	0,356	0,0827	0,334	0,0312
<i>Tempkin</i>	b_T (J/mol)	1396,4	8,3439	1000,2	15,8038	712,9	2,0365
	R^2	0,8711	0,0532	0,8968	0,0575	0,9573	0,0119
<i>Dubinin-Radushkevich</i>	K_{DR} (mol ² /kJ ²)	0,064	0,0077	0,174	0,0044	0,166	0,0380
	q_{DR} (mg/g)	7,049	0,5493	7,711	0,4877	10,407	0,2185
<i>Parametri izračunati iz modela</i>	E (kJ/mol)	2,8038	0,1693	1,6969	0,0214	1,7519	0,2019
	R^2	0,6300	0,2389	0,8364	0,0163	0,8853	0,0273

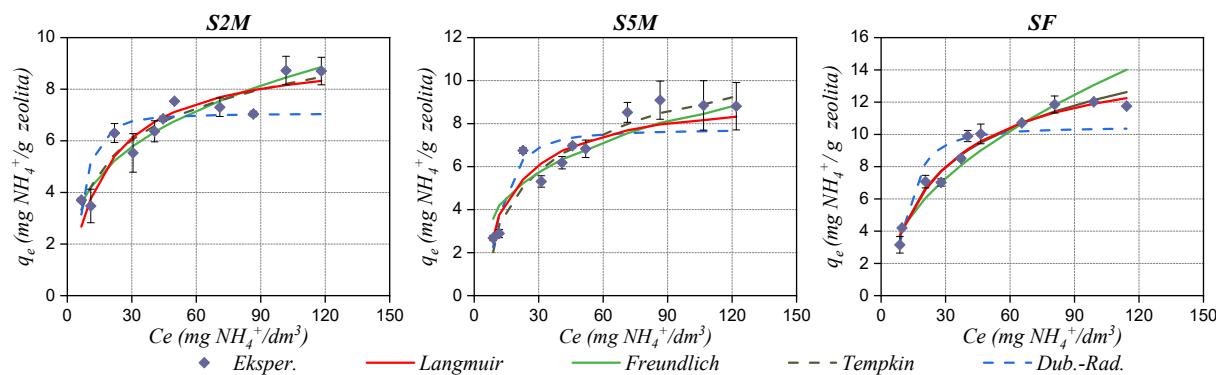
Vrijednosti Q_m^0 dobijene Langmuir-ovim modelom pokazuju veće vrijednosti od eksperimentalno dobijenih i iznose za S2M 9,51 mg/g (najveći eksperimentalno dobijeni kapacitet izmjene 7,56 mg/g); za uzorak S5M 11,26 mg/g (najveći eksperimentalno dobijeni kapacitet izmjene 9,72 mg/g); dok za uzorak SF dobijena vrijednost 15,15 mg/g (najveći eksperimentalno dobijeni kapacitet izmjene 12,23 mg/g). Male vrijednosti Langmuir-ove konstante (K_L) za S2M 0,059 (dm³/mg); za S5M 0,036 (dm³/mg); i za SF 0,037 (dm³/mg) ukazuju na visok afinitet između amonijum jona i ispitivanih zeolita. Bezdimenzionalni parametar (R_L) nalazi se u opsegu od 0,10 – 0,57 za S2M; 0,14 – 0,70 za S5M; i 0,16 – 0,66 za SF i ukazuje na favorizovanu (povoljnu) adsorpciju. Dobijene vrijednosti koeficijenta determinacije kod Langmuir-ov model za uzorak S2M iznosi 0,9646; za S5M 0,9698; i za SF 0,9780, i pokazuju dosta dobro slaganje eksperimentalno dobijenih podataka sa ispitivanim modelom.

Koeficijent determinacije kod Freundlich-ovog modela, manji je od koeficijenta determinacije Langmuir-ovog modela i iznosi za S2M 0,8592; za S5M 0,8744; i za SF 0,9113, što ukazuje na to da Langmuir-ov model mnogo bolje odgovara eksperimentalno dobijenim podacima. Konstanta Freundlich-ovog modela (K_f) za S2M iznosi 1,999; za S5M 1,092; a za SF 1,377. Dobijene vrijednosti $n < 1$, i vrijednosti $R_L < 1$ govore da kriva adsorpcije ima konkavan oblik.

Koeficijent determinacije kod Tempkin-ovog modela pokazuje veće vrijednosti u odnosu na Freundlich-ov model, ali ipak manje u odnosu na Langmuir-ov model, kao i kod zeolita sintetizovanih od LP Ugljevik, i za uzorak S2M iznosi 0,8711; za S5M 0,8968; i za SF 0,9573. Pozitivne vrijednosti energije adsorpcije (b_T), kod svih ispitivanih uzoraka, pokazuju da se sa porastom temperature kapacitet adsorpcije povećava, što je i prikazano na slici 4.55.

Koeficijent determinacije kod Dubinin-Radushkevich-ovog modela za sve ispitivane uzorce zeolita sintetizovane od LP Stanari manji je od svih ispitivanih modela, i iznosi za uzorak S2M ($R^2=0,6300$), za S5M ($R^2=0,8364$) i SF ($R^2=0,8853$), što ukazuje na to da ispitivani model ne opisuje dobro adsorpciju na pomenutim zeolitima.

Na slici 4.63. predstavljeni su oblici adsorpcionih izotermi dobijeni linearnim modelovanjem za uzorce zeolita sintetizovane od LP Stanari.



Slika 4.63. Langmuir-ove, Freundlich-ove, Tempkin-ove i Dubinin-Radushkevich-eve adsorpcione izoterme dobijene linearnim modelovanjem za uzorke zeolita sintetizovane od LP Stanari

Dubinin-Radushkevich-ev model kod svih sintetizovanih zeolita pokazuje najlošije slaganje sa eksperimentalno dobijenim vrijednostima kapaciteta uklanjanja, dok Langmuir-ov i Tempkin-ov model daju skoro identične krive za uzorak S2M i SF.

U tabeli 4.15. predstavljene su srednje vrijednosti adsorpcionih konstanti ispitivanih izotermi uz standardnu devijaciju, za uzorke zeolita G2M, G5M i GF sintetizovane od LP Gacko.

Tabela 4.15. Parametri adsorpcionih modela sa standardnim devijacijama za zeolite sintetizovane od LP Gacko

Model	Parametar	Vrijednosti parametara					
		G2M	St.dev.	G5M	St.dev.	GF	St.dev.
<i>Langmuir</i>	K_L (dm ³ /mg)	0,013	–	0,007	0,0072	0,004	0,0010
	Q^0_m (mg/g)	8,14	–	47,06	39,7738	57,22	10,9107
<i>Parametri izračunati iz modela</i>	R_L	0,37 – 0,85		0,38 – 0,98		0,61 – 0,96	
	R^2	0,7495	–	0,4693	0,5975	0,1828	0,0863
<i>Freundlich</i>	K_f (mg g ⁻¹) / (mg dm ⁻³) ⁿ	0,185	–	0,263	0,2098	0,252	0,0373
	n (dm ³ /mg)	0,715	–	0,859	0,2060	0,920	0,0317
<i>Parametri izračunati iz modela</i>	R^2	0,8958	–	0,9335	0,0383	0,8822	0,0188
<i>Tempkin</i>	A (dm ³ /g)	0,943	–	0,999	0,0005	0,115	0,0028
	b_T (J/mol)	39,7	–	596,3	6,3343	421,1	1,6688
<i>Parametri izračunati iz modela</i>	R^2	0,8803	–	0,9293	0,0174	0,9548	0,0004
<i>Dubinin-Radushkevich</i>	K_{DR} (mol ² /kJ ²)	0,420	–	0,490	0,2233	0,483	0,0346
	q_{DR} (mg/g)	4,023	–	8,348	0,1718	11,906	0,0985
<i>Parametri izračunati iz modela</i>	E (kJ/mol)	1,09	–	1,05	0,2463	1,02	0,0365
	R^2	0,8103	–	0,8704	0,0600	0,9176	0,0127

Za uzorak G2M nisu se mogle odrediti konstante adsorpcionih modela na temperaturi od 23 °C zbog negativnog nagiba pravca, odnosno negativne adsorpcije. Sve konstante ispitivanih modela određene su na temperaturi od 18°C, ali bez standardnih devijacija, jer za ovaj eksperiment nisu urađene paralelke.

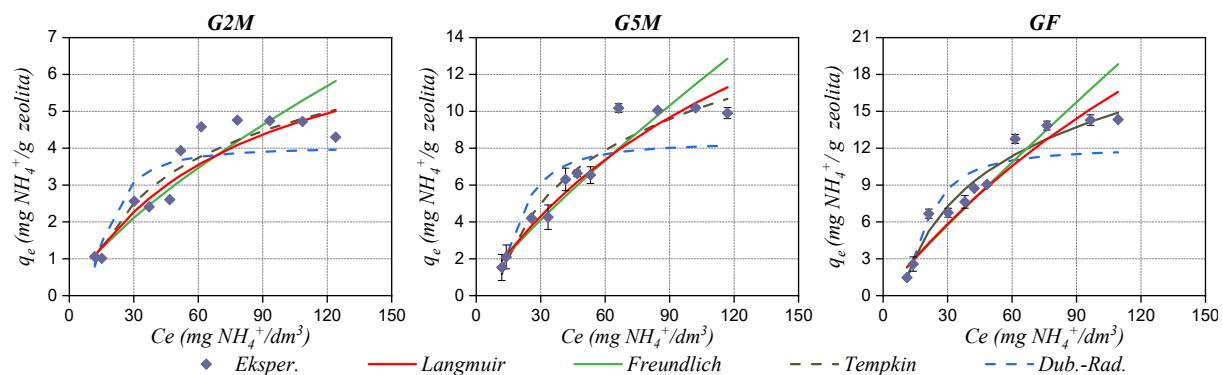
Vrijednosti Q_m^0 dobijene Langmuir-ovim modelom pokazuju daleko veće vrijednosti od eksperimentalno dobijenih, sa izuzetno velikim standardnim devijacijama, i za uzorak G2M iznosi 8,14 mg/g (najveći eksperimentalno dobijeni kapacitet izmjene 4,30 mg/g) za uzorak G5M iznosi 47,06 mg/g (najveći eksperimentalno dobijeni kapacitet izmjene 10,28 mg/g); dok za uzorak GF dobijena vrijednost iznosi 57,22 mg/g (najveći eksperimentalno dobijeni kapacitet izmjene 14,59 mg/g). Male vrijednosti Langmuir-ove konstante (K_L) za G2M 0,013 dm³/mg; za G5M 0,007 dm³/mg; i za GF 0,004 dm³/mg ukazuju na visok afinitet između amonijum jona i ispitivanih zeolita. Bezdimenzioni parametar (R_L) nalazi se u opsegu od 0,37 – 0,85 za G2M; 0,38 – 0,98 za G5M; i 0,61 – 0,96 za GF i ukazuje na favorizovanu (povoljnu) adsorpciju. Dobijene male vrijednosti koeficijenta determinacije Langmuir-ov modela za uzorak 0,7495 za G2M; 0,4693 za G5M; i 0,1828 za GF, ne mogu se prihvati, kao ni izrazito velike vrijednosti standardnih devijacija konstanti modela, pa se s pravom može reći da za zeolite sintetizovane od LP Gacko Langmuir-ov model ne može biti prihvatljiv.

Koeficijent determinacije Freundlich-ovog modela, kod ispitivanih zeolita, veći je od koeficijenta determinacije Langmuir-ovog modela i iznosi za G2M 0,8958; za G5M 0,9335; i za GF 0,8822, što ukazuje na to da Freundlich-ov model bolje odgovara eksperimentalno dobijenim podacima od Langmuir-ovog modela. Dobijene vrijednosti su između 0 i 1, govore da kriva adsorpcije takođe ima konkavan oblik.

Koeficijent determinacije kod Tempkin-ovog modela pokazuje nešto veće vrijednosti u odnosu na Freundlich-ov model za uzorak GF (0,9548), dok je za uzorke G2M (0,8803) i G5M (0,9320), neznatno manji od Freundlich-ovog modela. Pozitivne vrijednosti energije adsorpcije (b_T), kod svih ispitivanih uzoraka, pokazuju da se sa porastom temperature kapacitet adsorpcije povećava.

Koeficijent determinacije kod Dubinin-Radushkevich-ovog modela za sve ispitivane uzorke zeolita sintetizovane od LP Gacko manji je od Tempkin-ovog modela.

Na slici 4.64. predstavljeni su oblici adsorpcionih izotermi dobijeni linearnim modelovanjem za uzorke zeolita sintetizovane od LP Gacko.



Slika 4.64. Langmuir-ove, Freundlich-ove, Tempkin-ove i Dubinin-Radushkevich-eve adsorpcione izoterme dobijene linearnim modelovanjem za uzorke zeolita sintetizovane od LP Gacko

Sa slike 4.64. vidljivo je da Dubinin-Radushkevich-ev model kod svih sintetizovanih zeolita pokazuje najlošije slaganje sa eksperimentalno dobijenim vrijednostima kapaciteta uklanjanja.

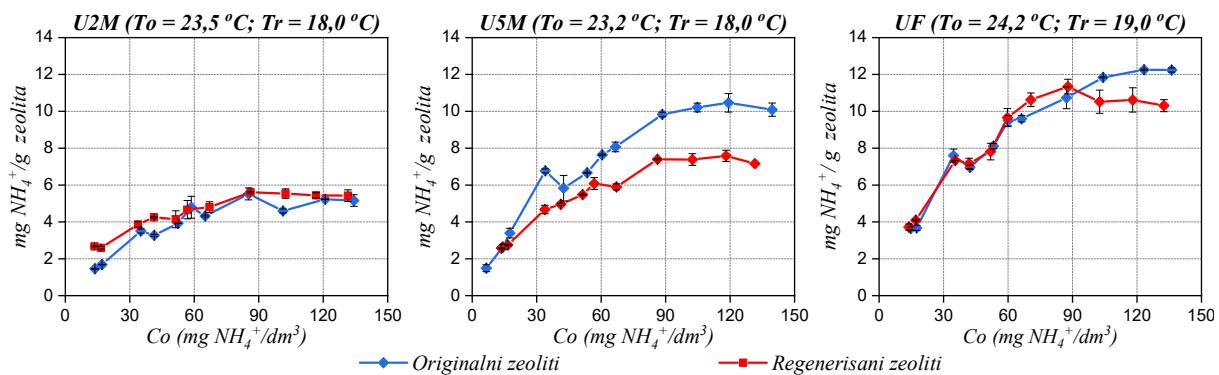
Analizom svih adsorpcionih izotermi može se konstatovati da su adsorpcije amonijum jona na sintetizovanim zeolitima monoslojne za uzorke zeolita sintetizovanih od LP Ugljevik i Stanari, a višeslojne su za zeolite sintetizovane od LP Gacko.

Ispitivanjem adsorpcionih izotermi ustanovljeno je da zeoliti dobijeni fuzionim postupkom (UF, SF i GF) pokazuju najveće kapacitete adsorpcije, najvjerojatnije zbog postupka sinteze, odnosno obrade na 600°C. *Jiang i sar.(2015)* izvještavaju da se obradom letećeg pepela sa alkalijama na visokoj temperaturi (>od 500°C) prije hidrotermalne obrade, dobijaju zeoliti visoke čistoće.

4.4.5. Regeneracija sintetizovanih zeolita

Nakon regeneracije sintetizovanih zeolita sa 1M NaCl, filtracije i sušenja, na regenerisanim zeolitima eksperimentalno je određena zavisnost kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije.

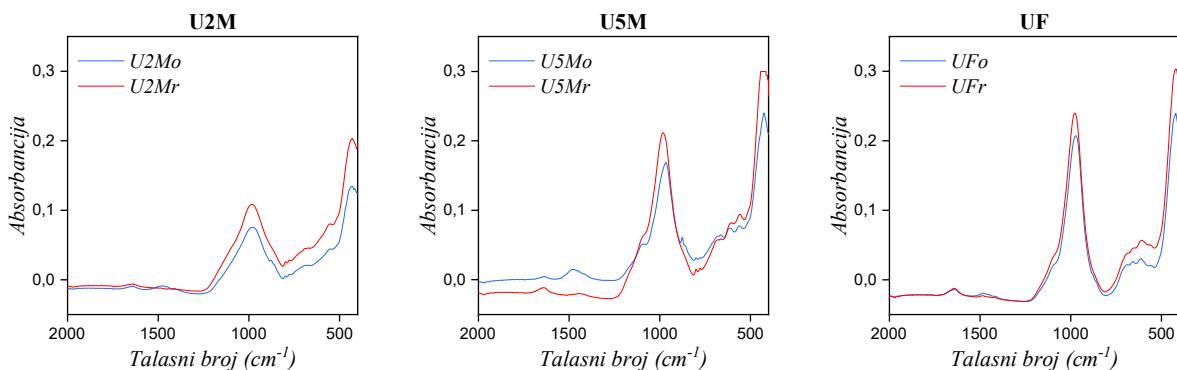
Tabelarni prikaz dobijenih rezultata predstavljen je u prilogu P47 do P55, a na slici 4.65. predstavljen je uporedni prikaz dobijenih zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije amonijum jona za originalne i regenerisane zeolite sintetizovane od LP Ugljevik.



Slika 4.65. Uporedni prikaz dobijenih zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za originalne i regenerisane zeolite sintetizovane od LP Ugljevik

Regenerisani uzorci pokazuju sličnu zavisnost kao i originalni uzorci. Regenerisani uzorak UFr pokazuje skoro identične kapacitete adsorpcije kao i originalni uzorak (UFo), osim pri najvećim početnim koncentracijama kad je ustanovljen nešto niži kapacitet adsorpcije (10,3 mg NH₄⁺/g) u odnosu na originalni uzorak (12,2 mg NH₄⁺/g). Zhang i sar. (2011) izvještavaju o blagom padu kapaciteta adsorpcije regenerisanih zeolita u odnosu na originalne zeolite u količini od 1,49 mg NH₄⁺/g. Značajniji pad kapaciteta uočava se kod regenerisanog uzorka U5M, koji bi se mogao objasniti većom temperaturnom zavisnošću adsorpcionog procesa (slika 4.55).

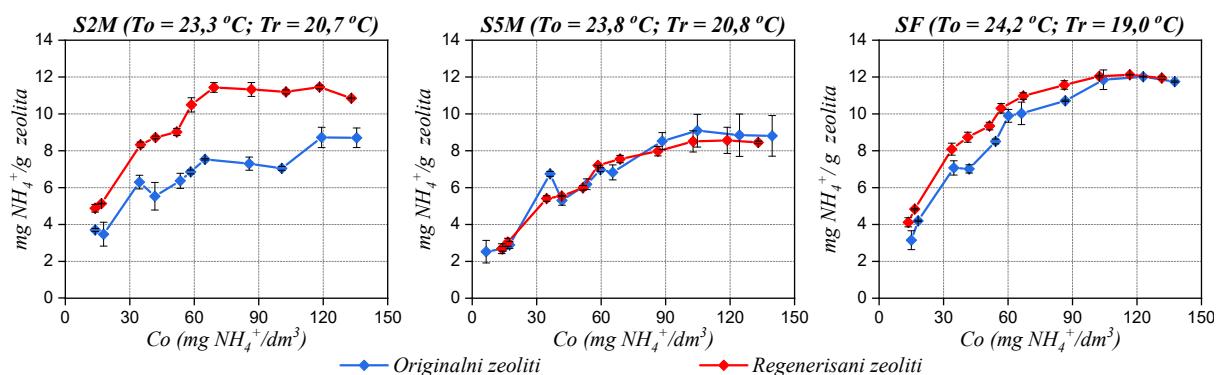
Kod uzorka U2M javlja se neznatno veća vrijednost kapaciteta adsorpcije pri svim ispitivanim početnim koncentracijama. Ustanovljeno je da kapacitet adsorpcije opada sa padom temperature, a regenerisani uzorak U2Mr pokazuje veći kapacitet adsorpcije na nižoj temperaturi (18°C) od kapaciteta adsorpcije originalnog uzorka U2Mo na višoj temperaturi (23,5°C). Da bi se objasnila ovakva suprotnost, svi regenerisani uzorci su analizirani FTIR spektroskopijom, a dobijeni dijagrami su predstavljeni na slici 4.66.



Slika 4.66. FTIR spektri za originalne i regenerisane zeolite sintetizovane od LP Ugljevik

Kod regenerisanog uzorka U2Mr dolazi do značajnijeg istezanja apsorpcionih traka u odnosu na originalni uzorak U2Mo. Istezanje se uočava i kod regenerisanih uzoraka U5Mr i UFr. S obzirom da istezanje pikova indirektno ukazuje na povećavanje koncentracije Na^+ jona u strukturi zeolita, može se konstatovati da procesom regeneracije sa 1M NaCl, pored istiskivanja NH_4^+ jona, dolazi i do uvođenja nove količine Na^+ u strukturu zeolita. Potvrda za ovakvu konstataciju može se naći u radovima mnogih autora koji izvode aktivaciju LP sa rastvorima NaCl (*Lin i sar.*, 2013; *Niu i sar.*, 2012) ili se nakon aktivacije sa NaOH uvodi naknadna obrada sa NaCl kako bi se homogenizovao uzorak i povećala efikasnost adsorpcije (*Hui i sar.*, 2005; *Franus i sar.*, 2014). S obzirom da su svi uzorci LP aktivirani sa 2M NaOH imali značajno manji kapacitet adsorpcije u odnosu na ostale uzorke, moguće je da regeneracijom sa NaCl dolazi i do dodatnog uvođenje Na^+ , čime se povećava kapacitet adsorpcije. U radu *Volli i sar.* (2015) navodi se da nedovoljna koncentracija alkalija, u ovom slučaju NaOH, može dovesti do smanjenog kapaciteta adsorpcije.

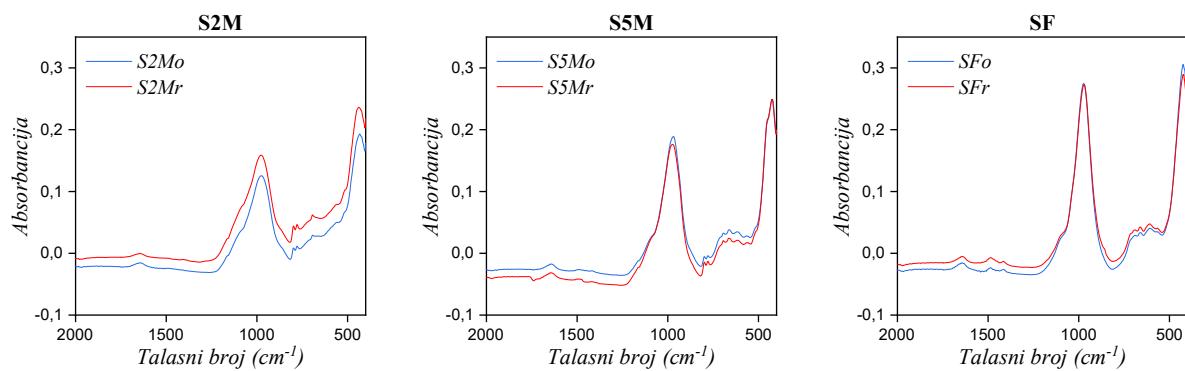
Na slici 4.67. predstavljen je uporedni prikaz dobijenih zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije amonijum jona za originalne i regenerisane zeolite sintetizovane od LP Stanari.



Slika 4.67. Uporedni prikaz dobijenih zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za originalne i regenerisane zeolite sintetizovane od LP Stanari

Regenerisani uzorci, pokazuju skoro identičnu zavisnost kao i originalni uzorci. Kod regenerisanog uzorka S2Mr uočava se znatno veća vrijednost kapaciteta adsorpcije pri svim ispitivanim početnim koncentracijama. Regenerisani uzoraci SFr i S5Mr pokazuju skoro identične vrijednosti kapaciteta pri najvećoj početnoj koncentraciji (12,0 mg NH_4^+ /g i 8,8 mg NH_4^+ /g, redom) u odnosu na originalni uzorak (11,9 mg NH_4^+ /g i 8,5 mg NH_4^+ /g, redom).

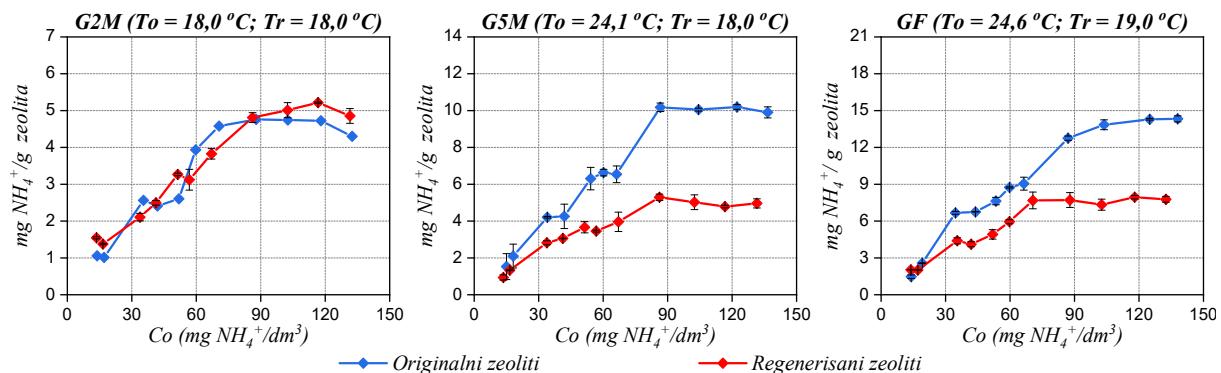
Na slici 4.68. predstavljeni su FTIR spektri originalnih i regenerisanih zeolita sintetizovanih od LP Stanari.



Slika 4.68. FTIR spektri za originalne i regenerisane zeolite sintetizovane od LP Stanari

Kod regenerisanog uzorka S2Mr dolazi do značajnijeg istezanja apsorpcionih traka u odnosu na originalni uzorak S2Mo, pa možemo konstatovati da regeneracijom i kod ovog uzorka dolazi do dodatnog uvođenja Na^+ jona, što se odražava na povećavanje kapaciteta adsorpcije. Za razliku od uzorka S2Mr kod koga se uočava istezanje apsorpcionih traka, kod regenerisanog uzorka S5Mr i SFr dodatno istezanje apsorpcionih traka nije uočeno.

Na slici 4.69. predstavljen je uporedni prikaz dobijenih zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije amonijum jona za originalne i regenerisane zeolite sintetizovane od LP Gacko.



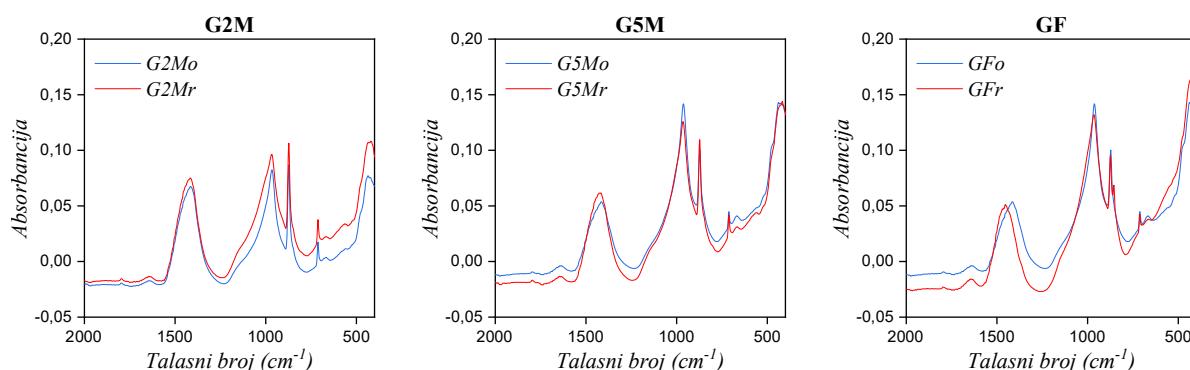
Slika 4.69. Uporedni prikaz dobijenih zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za originalne i regenerisane zeolite sintetizovane od LP Gacko

Sa slike 4.69. vidljivo je da kod uzorka G5Mo (9,9 mg NH_4^+ /g) i GFo (14,3 mg NH_4^+ /g) dolazi do značajnijeg pada kapaciteta adsorpcije regenerisanih uzorka G5Mr (5,0 mg NH_4^+ /g) i GFr (7,8 mg NH_4^+ /g) u odnosu na originalne uzorke. *Yujie i sar. (2012)* navode da do smanjenja kapaciteta adsorpcije regenerisanog uzorka dolazi ukoliko se regeneracija izvodi na povišenoj temperaturi, jer dolazi do začepljavanja pora zeolita, a time i do smanjenja specifične površine, što je potvrđeno i u radu *Yu i sar. (2015)* u kojem je regeneracija izvodena na 70 °C, 120 °C i

170 °C. Međutim, regeneracija zeolita u ovom radu izvedena je na 20 °C tako da pomenute konstatacije ne mogu objasniti smanjenje kapaciteta adsorpcije kod ovih uzoraka zeolita. Izrazito smanjenje adsorpcije kod ovih uzoraka moglo bi se objasniti većom temperaturnom zavisnošću adsorpcionog procesa, jer je eksperiment sa regenerisanim uzorcima izведен na nižoj temperaturi (19 °C) u odnosu na eksperiment sa originalnim zeolitom (24 °C).

Nasuprot tome, regenerisani uzorak G2Mr ima nešto veći kapacitet adsorpcije od originalnog uzorka. Određivanje zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije regenerisanog (G2Mr) i originalnog uzorka zeolita (G2Mo) izvedeno je pri istoj temperaturi od 18°C (slika 4.69). pa se sa sigurnošću može konstatovati da regeneracijom sa NaCl dolazi do dodatnog uvođenjem Na^+ jona u strukturu zeolita.

Na slici 4.70. predstavljeni su FTIR spektri originalnih i regenerisanih zeolita sintetizovanih od LP Gacko, na kojima se vidi istezanje apsorpcionih traka regenerisanog uzorka G2Mr u odnosu na originalni uzorak G2Mo.



Slika 4.70. FTIR spektri za originalne i regenerisane zeolite sintetizovane od LP Gacko

4.4.5.1. Adsorpcione izoterme regenerisanih zeolita

Za ispitivanje adsorpcionih izotermi regenerisanih uzoraka zeolita primjenjeni su isti modeli kao i kod originalnih uzoraka: Langmuir-ov, Freundlich-ov, Tempkin-ov i Dubinin-Radushkevich-ev- model.

U tabeli 4.16. predstavljene su srednje vrijednosti adsorpcionih konstanti ispitivanih izotermi uz standardnu devijaciju, izračunate iz nagiba odnosno odsječka linearizovanog modela izoterme, za regenerisane uzorce zeolita sintetizovane od LP Ugljevik.

Tabela 4.16. Parametri adsorpcionih modela za regenerisane zeolite sintetizovane od LP Ugljevik

Model	Parametar	Vrijednosti parametara					
		U2Mr	St. dev.	U5Mr	St. dev.	UFr	St. dev.
Langmuir	K_L (dm ³ /mg)	0,066	0,0083	0,043	0,0010	0,067	0,0010
	Q_m^0 (mg/g)	6,24	0,3519	9,042	0,0231	12,27	0,6167
Parametri izračunati iz modela	R_L	0,10 – 0,55			0,15 – 0,64		0,10 – 0,52
	R^2	0,9848	0,0061	0,9828	0,0018	0,9785	0,0004
Freundlich	K_f (mg g ⁻¹)/(mg dm ⁻³) ⁿ	1,376	0,0209	1,085	0,0268	1,940	0,0363
	n (dm ³ /mg)	0,297	0,0107	0,428	0,0078	0,395	0,0075
Parametri izračunati iz modela	R^2	0,9270	0,0042	0,9501	0,0037	0,8997	0,0100
	A (dm ³ /g)	0,970	0,1344	0,399	0,0111	0,630	0,0238
Tempkin	b_T (J/mol)	2019,89	13,0588	1200,4	18,5262	896,0	52,4673
	R^2	0,9265	0,0103	0,9583	0,0018	0,8976	0,0098
Dubinin-Radushkevich	K_{DR} (mol ² /kJ ²)	0,010	0,0001	0,014	0,0003	0,010	0,0006
	q_{DR} (mg/g)	4,890	0,1296	6,429	0,0327	9,569	0,3443
Parametri izračunati iz modela	E (kJ/mol)	7,20	0,0264	5,87	0,0573	7,57	0,2753
	R^2	0,7330	0,0225	0,8281	0,0075	0,8151	0,0269

Regenerisani uzorci zeolita U2Mr, U5Mr i UFr pokazuju najbolje slaganje sa Langmuir-ovim modelom (tabela 4.16), kao i originalni uzorci (tabela 4.13). Svi komentari vezani za adsorpcione konstante ispitivanih izotermi originalnih uzoraka vrijede i za regenerisane uzorke, pa se iz tog razloga neće ponavljati.

U tabeli 4.17. predstavljene su srednje vrijednosti adsorpcionih konstanti ispitivanih izotermi uz standardnu devijaciju, za regenerisane uzorke zeolita sintetizovane od LP Stanari.

Tabela 4.17. Parametri adsorpcionih modela za regenerisane zeolite sintetizovane od LP Stanari

Model	Parametar	Vrijednosti parametara					
		S2Mr	St. dev.	S5Mr	St. dev.	SFr	St. dev.
Langmuir	K_L (dm ³ /mg)	0,140	0,0054	0,047	0,0114	0,080	0,0096
	Q_m^0 (mg/g)	12,04	0,1333	10,15	0,1071	13,89	0,2729
Parametri izračunati iz modela	R_L	0,05 – 0,36			0,12 – 0,66		0,08 – 0,50
	R^2	0,9925	0,0036	0,9791	0,0033	0,9914	0,0009
Freundlich	K_f (mg g ⁻¹)/(mg dm ⁻³) ⁿ	3,431	0,2411	1,166	0,127	2,505	0,2207
	n (dm ³ /mg)	0,278	0,0203	0,445	0,036	0,371	0,0211
Parametri izračunati iz modela	R^2	0,9098	0,0149	0,9214	0,0211	0,9316	0,0056

Nastavak tabele 4.17.

<i>Tempkin</i>	A (dm ³ /g)	2,366	0,6667	0,404	0,0851	0,851	0,1626
	b_f (J/mol)	1126,7	79,6909	1060,2	11,4119	835,0	39,8800
<i>Parametri izračunati iz modela</i>	R^2	0,9157	0,0235	0,9427	0,0303	0,9553	0,0038
<i>Dubinin-Radushkevich</i>	K_{DR} (mol ² /kJ ²)	0,003	0,0009	0,015	0,0024	0,006	0,0011
	q_{DR} (mg/g)	10,203	0,2114	7,709	0,3686	10,902	0,0578
<i>Parametri izračunati iz modela</i>	E (kJ/mol)	13,03	0,9863	5,82	0,4712	8,99	0,7660
	R^2	0,7678	0,0569	0,8631	0,0544	0,8696	0,0300

Regenerisani uzorci zeolita S2Mr, S5Mr i SFr pokazuju najbolje slaganje sa Langmuir-ovim modelom, kao i originalni uzorci (tabela 4.14), stoga se diskusija neće ponavljati.

U tabeli 4.18. predstavljene su srednje vrijednosti adsorpcionih konstanti ispitivanih izotermi uz standardnu devijaciju za regenerisane uzorke zeolita sintetizovane od LP Gacko.

Tabela 4.18. Parametri adsorpcionih modela za regenerisane zeolite sintetizovane od LP Gacko

<i>Model</i>	<i>Parametar</i>	<i>Vrijednosti parametara</i>					
		G2Mr	<i>St. dev.</i>	G5Mr	<i>St. dev.</i>	GFr	<i>St. dev.</i>
<i>Langmuir</i>	K_L (dm ³ /mg)	0,0151	0,0013	0,0152	0,0027	0,0198	0,0024
	Q_m^0 (mg/g)	8,0698	0,4918	8,2838	0,8113	11,8231	0,2570
<i>Parametri izračunati iz modela</i>	R_L	0,352-0,840		0,308-0,847		0,259-0,799	
	R^2	0,8762	0,0009	0,8452	0,0682	0,9097	0,0224
<i>Freundlich</i>	K_f (mg g ⁻¹)/ (mg dm ⁻³) ⁿ	0,3339	0,0148	0,2302	0,0461	0,5183	0,0305
	n (dm ³ /mg)	0,5836	0,0141	0,6890	0,0529	0,6071	0,0043
<i>Parametri izračunati iz modela</i>	R^2	0,9462	0,0010	0,9017	0,0189	0,9209	0,0280
<i>Tempkin</i>	A (dm ³ /g)	0,1627	0,0067	0,1546	0,0110	0,1883	0,0103
	b_f (J/mol)	1422,6	48,7904	1326,9	68,1651	903,6	15,0614
<i>Parametri izračunati iz modela</i>	R^2	0,9044	0,0122	0,9341	0,0062	0,9098	0,0361
<i>Dubinin-Radushkevich</i>	K_{DR} (mol ² /kJ ²)	0,0246	0,0000	0,0417	0,0053	0,0250	0,0004
	q_{DR} (mg/g)	3,8697	0,0375	4,4544	0,1628	6,5729	0,2453
<i>Parametri izračunati iz modela</i>	E (kJ/mol)	4,5083	0,00000	3,4754	0,2217	4,4724	0,0380
	R^2	0,6364	0,0228	0,9323	0,0230	0,7721	0,0085

Iz tabele 4.18. vidljivo je da adsorpcioni modeli regenerisanih uzoraka G2Mr (Freundlich), G5Mr (Tempkin) i GFr (Freundlich) ne pokazuju slaganja sa modelima dobijenim na

originalnim zeolitima G2Mo (Freundlich), G5Mo (Freundlich) i GFo (Tempkin) (tabela 4.15). Da bi se izbjegli nedostaci koje nosi sa sobom linearizacija, izvedeno je modelovanje u nelinearnom obliku kako za originalne, tako i za regenerisane uzorke zeolita sintetizovane od LP Gacko.

U tabeli 4.19. predstavljeni su uporedni rezultati nelinearnog modelovanja za originalne i regenerisane zeolite sintetizovane od LP Gacko.

Tabela 4.19. Uporedni prikaz parametara nelinearnih adsorpcionih modela za originalne i regenerisane zeolite sintetizovane od LP Gacko

<i>Model</i>	<i>Parametar</i>	<i>Vrijednosti parametara</i>					
		G2Mo	G2Mr	G5Mo	G5Mr	GFo	GFr
<i>Langmuir</i>	K_L (dm ³ /mg)	0,002	0,013	0,01	0,019	0,01	0,021
	Q^0_m (mg/g)	28,91	8,70	20,14	7,63	28,91	11,80
<i>Parametri izračunati iz modela</i>	R_L	0,78-0,97	0,37-0,85	0,41-0,87	0,29-0,80	0,41-0,87	0,27-0,78
	R^2	0,6514	0,9460	0,9283	0,9392	0,9470	0,9248
<i>Freundlich</i>	K_f (mg g ⁻¹)/(mg dm ⁻³) ⁿ	0,384	0,351	0,509	0,465	0,693	0,795
	n (dm ³ /mg)	0,542	0,573	0,653	0,517	0,668	0,503
<i>Parametri izračunati iz modela</i>	R^2	0,8209	0,9388	0,8960	0,8863	0,9209	0,8804
	χ^2	1,207	0,338	1,762	0,823	2,680	1,184
<i>Tempkin</i>	A (dm ³ /g)	0,136	0,162	0,111	0,154	0,114	0,186
	b_T (J/mol)	1355,9	1421,3	594,0	1324,1	420,0	916,0
<i>Parametri izračunati iz modela</i>	R^2	0,8803	0,9090	0,9330	0,9488	0,9609	0,9189
	χ^2	0,752	0,867	1,064	0,259	0,976	0,814
<i>Dubinin-Radushkevich</i>	K_{DR} (mol ² /kJ ²)	0,011	0,011	0,013	0,001	0,012	0,009
	q_{DR} (mg/g)	6,68	6,29	13,92	6,20	19,13	9,59
<i>Parametri izračunati iz modela</i>	E (kJ/mol)	6,68	6,61	6,14	7,18	6,41	7,51
	R^2	0,8951	0,8790	0,9386	0,9563	0,9551	0,9166
	χ^2	0,792	2,732	1,352	0,225	1,297	1,252

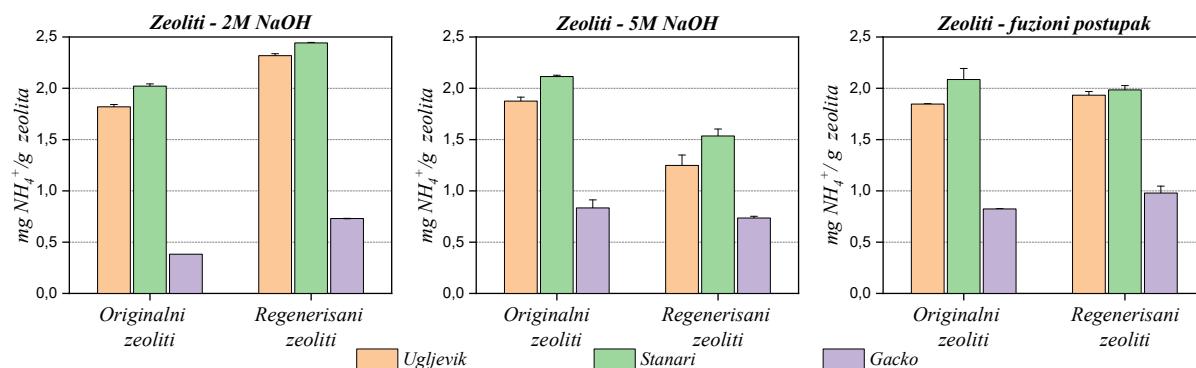
Modelovanjem u nelinearnom obliku (tabela 4.18) ni jedan od ispitivanih zeolita sintetizovanih od LP Gacko ne odgovara Freundlich-ovom modelu, kao što je dobijeno linearnim modelovanjem (tabela 4.15). Prema rezultatima dobijenim nelinearnim modelovanjem i za ove uzorke zeolita može se konstatovati da su adsorpcije amonijum jona na zeolitima sintetizovanim od LP Gacko monoslojne.

Istraživanja vezana za regeneraciju zeolita generalno pokazuju, da zeoliti sintetizovani sa 2M NaOH tokom regeneracije sa NaCl dodatno ugrađuju natrijumov jon, što direktno dovodi do povećavanja kapaciteta adsorpcije amonijum jona. Zeoliti sintetizovani sa 5M NaOH pokazuju smanjenje kapaciteta adsorpcije nakon regeneracije, osim zeolita S5Mr, kod koga se uočava skoro identičan kapacitet adsorpcije kao kod originalnog zeolita. Zeoliti sintetizovani fuzionim postupkom UFr i SFr pokazuju skoro identične vrijednosti kapaciteta adsorpcije kao i originalni uzorci, osim uzorka GFr koji pokazuje značajno smanjenje kapaciteta adsorpcije.

Iz ove serije eksperimentevidljivo je da regenerisani uzorci zeolita sintetizovanih od LP Stanari pokazuju najmanje odstupanje od originalnih zeolita.

4.4.6. Primjena zeolita na realnom uzorku

Kao realni uzorak korištena je otpadna voda iz gradskog (Grad Banja Luka) kanalizacionog toka. Za analizu su korišteni kako originalno dobijeni zeoliti, tako i regenerisani. Rezultati ispitivanja kapaciteta adsorpcije na realnom uzorku otpadne vode sa originalnim i regenerisanim uzorcima dati su u priloguod P56 do P58, a na slici 4.71. grafički su predstavljeni dobijeni rezultati.



Slika 4.71. Primjena originalnih i regenerisanih zeolita na realnom uzorku otpadne vode ($T \sim 20^\circ\text{C}$; $\text{pH} \sim 8$; koncentracija zeolita $2 \text{ g}/\text{dm}^3$)

Kod zeolita sintetizovanih sa 2M NaOH vidljivo je da svi regenerisani uzorci zeolita imaju veći kapacitet adsorpcije amonijum jona tokom primjene na realnom uzorku otpadne vode u odnosu na originalne uzorke (slika 4.71). Kod U2Mr, G2Mr i S2Mr kapacitet adsorpcije kod regenerisanih uzoraka iznosi $2,32 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$; $0,73 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$ i $2,44 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$, redom, dok kod originalnih zeolita (U2Mo, G5Mo, S2Mo) kapacitet adsorpcije iznosi $1,82 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$; $0,383 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$ i $2,02 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$, redom. Dobijeni veći kapaciteti adsorpcije regenerisanih uzoraka u skladu su sa slikama 4.65, 4.67, 4.69, na kojima je vidljivo da tokom regeneracije

dolazi do dodatnog vezivanja Na^+ jona, a samim tim i do povećanja kapaciteta adsorpcije u odnosu na originalne uzorke.

Uzorci zeolita dobijeni fuzionim postupkom pokazuju različita ponašanja. Regenerisani uzorak zeolita UFr (1,93 mg NH_4^+/g) pokazuje nešto veći kapacitet adsorpcije, u odnosu na originalni zeolit UFo (1,45 mg NH_4^+/g). Razlog za povećanje kapaciteta regenerisanog uzorka UFr leži u procesu regeneracije. Regenerisani uzorci zeolita SFr (1,88 mg NH_4^+/g) i GFr (0,98 mg NH_4^+/g) pokazuju skoro identične kapacitete adsorpcije u odnosu na originalne uzorke SFo (2,09 mg NH_4^+/g), i GFo (0,82 mg NH_4^+/g).

Svi regenerisani uzorci zeolita sintetizovanih sa 5M NaOH pokazuju neznatno manji kapacitet adsorpcije tokom primjene na realnom uzorku otpadne vode u odnosu na originalne zeolite. Kod regenerisanih uzoraka U5Mr (1,25 mg NH_4^+/g), G5Mr (0,74 mg NH_4^+/g) i S5Mr (1,54 mg NH_4^+/g) kapacitet adsorpcije je niži u odnosu na originalne zeolite U5Mo (1,88 mg NH_4^+/g), G5Mo (0,83 mg NH_4^+/g) i SFo (2,11 mg NH_4^+/g). Slično ponašanje originalnih i regenerisanih zeolita pronađeno je u radu *Zhang i sar. (2014)*.

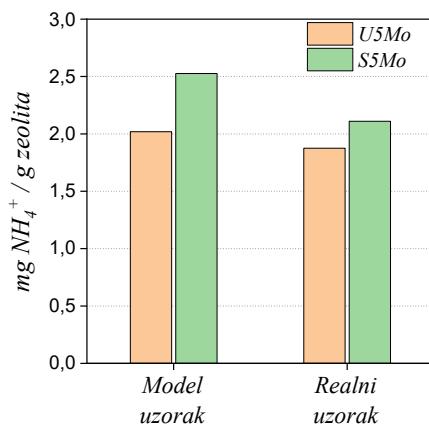
Generalno, može se ustanoviti da su razlike u kapacitetu adsorpcije kod svih zeolita daleko izraženije pri većim početnim koncentracijama amonijum-jona (slike 4.65, 4.67, 4.69), dok su pri manjim početnim koncentracijama, kao što je slučaj sa realnom otpadnom vodom ($6 - 7 \text{ mg NH}_4^+/\text{dm}^3$), te razlike znatno manje. Takođe, temperaturna zavisnost ima veliku ulogu u adsorpcionom procesu.

Ukoliko posmatramo sve zeolite u odnosu na vrstu LP od koga su sintetizovani, onda se može konstatovati sljedeće:

- Najveći procenat uklanjanja amonijum jona kod zeolita sintetizovanih od LP Ugljevik uočava se kod uzorka U2Mr koji iznosi 72,9 %, dok se najniži procenat uočava kod U5Mr koji iznosi 36,2 %.
- Kod uzorka zeolita sintetizovanih od LP Stanari najveći procenat uklanjanja amonijum jona uočava se kod uzorka SFo koji iznosi 60,7 %, dok je najmanji procenat uklanjanja uočen kod S5Mr koji iznosi 38,7 %.
- Kod uzorka zeolita sintetizovanih od LP Gacko najveći procenat uklanjanja uočava se kod uzorka GFr koji iznosi 30,8 % dok je najmanji procenat uklanjanja uočen kod G2Mo koji iznosi 12,1 %.

Za originalne uzorke sintetizovanih zeolita U5Mo i S5Mo određena je zavisnost kapaciteta adsorpcije na približno istoj početnoj koncentraciji amonijum jona ($6,59 \text{ mg NH}_4^+/\text{dm}^3$)

koliko je imao i ispitivani realni uzorak otpadne vode ($6,40 \text{ mg NH}_4^+/\text{dm}^3$). Uporedni prikaz kapaciteta adsorpcije iz model rastvora i iz uzorka otpadne vode za zeolite U5Mo i S5Mo predstavljen je na slici 4.72.



Slika 4.72. Poređenje kapaciteta adsorpcije zeolita U5Mo i S5Mo na model uzorku ($C_o=6,59 \text{ mg NH}_4^+/\text{dm}^3$) i realnom uzorku otpadne vode ($C_o=6,40 \text{ mg NH}_4^+/\text{dm}^3$)

Sa slike 4.72. vidljivo je da je kapacitet adsorpcije model uzorka veći u odnosu na realni uzorak otpadne vode za oba ispitivana zeolita. Kapacitet uklanjanja amonijum jona na model uzorku iznosi za U5Mo ($2,02 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$) i S5Mo ($2,53 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$) dok na realnom uzorku iznosi za U5Mo ($1,88 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$) i S5Mo ($2,11 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$). Sličnu zavisnost uočili su i predstavili u radovima drugi autori (Querol i sar., 2002; Zhang i sar., 2011). Razlog za smanjenje kapaciteta adsorpcije kod realnih uzoraka može se objasniti i konkurentnim odnosom za adsorpciona mjesta između amonijum jona i katjona prisutnih u realnom uzorku otpadne vode (Zhang i sar., 2011). Smanjenje kapaciteta adsorpcije primjenom na realnim uzorcima otpadne vode, prema nekim autorima može se izbjegići povećavanjem koncentracije zeolita (Zhang i sar., 2011).

Međutim, važno ograničenje za primjenu zeolita pripremljenih od letećeg pepela može biti potencijalno izluživanje elemenata kao što su: Mo, As, Cr, Pb i sl. Međutim, u većini eksperimenata, prilikom izvođenja adsorpcija, izluživanja ovih elemenata su bila niska, čak neznatna, naročito ukoliko se zeoliti dobijaju iz letećeg pepela sa visokom sadržajem silicijuma (Querol i sar., 2002).

5. ZAKLJUČCI

S obzirom da su istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji podijeljena po segmentima, i izvedeni zaključci predstavljeni su u tri grupe.

Testovi izluživanja

Provodenjem testa pseudo – ukupnog sadržaja metala ustanovljeno je:

- Poredenjem dobijenih vrijednosti za pseudo-ukupni sadržaj metala sa *Pravilnikom o dozvoljenim količinama opasnih i štetnih materija u poljoprivrednom zemljištu i vodi za navodnjavanje i metodama za njihovo ispitivanje* (MDK teških metala za glinovito zemljište) može se konstatovati da je sadržaj Zn i Cu, kod svih uzoraka letećih pepela ispod dozvoljenih vrijednosti. Izluženi Co iz uzoraka LP Ugljevik i LP Gacko je ispod MDK, dok kod LP Stanari neznatno premašuje graničnu vrijednost, što ukazuje na činjenicu da izluživanje pomenutih metala neće ugroziti zemljište na koje se deponuje leteći pepeo;
- Dobijene vrijednosti koncentracije pseudo ukupnog sadržaja As, Ba, Cr, Ni i V su daleko veće od MDK propisanih Pravilnikom, što ukazuje na činjenicu da se ovi elementi potencijalno mogu izlužiti i doprinijeti zagađenju životne sredine;
- Povišeni rezultati pseudo-ukupnog sadržaja metala u uzorcima letećeg pepela ne moraju direktno ukazivati na toksičnost. Toksično dejstvo može se ispoljiti samo ukoliko su teški metali vezani za faze iz kojih se mogu lako osloboditi, ili ukoliko u okruženju vladaju takvi fizičko–hemografski uslovi u kojima su metali lakše rastvorljivi.

Provodenjem sekvencionalnih testova izluživanja ustanovljeno je:

- Izluživanje po fazama Tessier-ove sekvencionalne ekstrakcije različito je u odnosu na modifikovanu sekvencionalnu ekstrakciju. Razlog za takvo ponašanje treba tražiti u uslovima izvođenja ekstrakcija po fazama, odnosno, primjenjenom ekstrakcionom fluidu, vremenu trajanja ekstrakcije, temperaturi i pH vrijednosti. Parametri koji kontrolišu izluživanje metala su različiti, pa su i koncentracije izluženih metala različite;
- U rezidualnim frakcijama uzoraka letećeg pepela najviše zaostaje: iz pepela TE Ugljevik Cr (96,9 %), Ni (97,0 %) i Ti (99,4 %), a iz pepela TE Gacko Zn (86,9 %) i Ti (97,3%), što znači da ovi elementi imaju vrlo malu mobilnost;

- Povećana izluživanja tokom prve dvije faze modifikovane sekvencialne ekstrakcije posljedica su vezivanja elemenata uslijed kondenzacije tokom sagorijevanja uglja (As, Co, Cd, Ni, Cr), što dovodi i do njihovog pojačanog izluživanja. Sa druge strane, izluživanja u ovim fazama mogu biti uslovljena kako kvalitetom uglja, tako i temperaturnim uslovima tokom procesa sagorijevanja;
- Najveća koncentracija cinka se izdvaja u karbonatnoj frakciji za oba uzorka pepela (14,1 % za pepeo iz TE Ugljevik, i 10,0 % za uzorak pepela iz TE Gacko), dok su izluživanja u vodenoj i izmjenljivoj frakciji neznatna, što ukazuje na njegovu malu mobilnost;
- Najveće izluživanje bakra kod LP Ugljevik primjećuje se u karbonatnoj frakciji 16,9 % (koje je izvedeno pri pH=5), dok je kod LP Gacko najveće izluživanje zapaženo u izmjenljivoj frakciji (pH=7) 71,9 %. Bakar se lakše izlužuje iz izrazito alkalnih pepela, a izluživanjem može da ugrozi podzemne vode, ali i riječni sistem;
- Da bi se dobio potpuniji uvid u fenomene izluživanja, neophodno je napraviti uzorkovanja po dubini i širini deponovanog elektrofilterskog pepela sa svih lokaliteta, čime bi se upotpunila slika o mobilnosti i količinama teških metala koji dospijevaju u ekosistem.

Provodenjem pojedinačnih testova izluživanja ustanovljeno je:

- Rezultati izluživanja svih ispitivanih metala za uzorke LP Ugljevik, LP Gacko i LP Stanari prema DIN testu su ispod graničnih vrijednosti propisanih za opasan otpad;
- Rezultati izluživanja svih ispitivanih metala za uzorke LP Ugljevik, LP Gacko i LP Stanari prema TCLP testu su ispod graničnih vrijednosti propisanih Pravilnikom;
- Rezultati izluživanja svih ispitivanih metala za uzorke LP Ugljevik, LP Gacko i LP Stanari prema WET testu su ispod graničnih vrijednosti propisanih Pravilnikom;
- Rezultati izluživanja svih ispitivanih metala za uzorke LP Ugljevik i LP Stanari prema SPLP testu su ispod graničnih vrijednosti propisanih Pravilnikom. Izluživanje olova za uzorak LP Gacko veće je od dozvoljenih vrijednosti, što ukazuje na moguće izluživanje nakon deponovanja;
- Rezultati izluživanja svih ispitivanih metala za uzorke LP Ugljevik prema MWLP testu su ispod graničnih vrijednosti propisanih Pravilnikom. Izluživanje olova za uzorak LP Gacko veće je od dozvoljenih vrijednosti propisanih Pravilnikom, dok kod

uzorka LP Stanari dolazi do izluživanja nikla iznad granične vrijednosti, što ukazuje na moguće izluživanje;

- Rezultati izluživanja dobijeni primjenom pojedinačnih testova pokazuju različite koncentracije izluženih metala u zavisnosti od primijenjenog testa, a što zavisi od prirode ekstrakcionog fluida, pH vrijednosti, omjera L:S, ali i alkalnosti ispitivanih pepela.

Stabilizacija sa cementom

Analizom pripremljenih mješavina cementa i letećih pepela ustanovljeno je:

- Mineraloškom analizom uzoraka monolita (90C/10LP, 75C/25LP i 65C/35LP) sa LP Ugljevik i LP Stanari ustanovljeno je da dominantnu fazu čini mineral kvarc (SiO_2). Kod mješavine monolita 90C/10LP sa LP Gacko, najzastupljeniji je, takođe kvarc, međutim kod mješavina sa većim učešćem pepela (75C/25LP i 65C/35LP) dominantna faza je kalcit;
- Gubitak mase monolita prilikom izvođenja testova tokom 1, 2, 4 i 7 dana izluživanja na temperaturi od 20 °C i 50 °C je minimalan. pH vrijednost i elektroprovodljivost opadaju sa vremenom trajanja izluživanja kod svih mješavina zbog izluživanja CaCO_3 ;
- Pri najvećem učešću elektrofilterskih pepela u mješavinama sa cementom (65C/35LP) za sve uzorce letećih pepela, izluživanja teških metala svedena su na minimum, što ukazuje na to da teški metali zaostaju u rezidualnoj frakciji, te kao takvi imaju jako malu, gotovo nikakvu, mobilnost;
- Metali koji se nisu izlužili ni u jednoj mješavini sa LP Ugljevik, LP Stanari i LP Gacko u koncentraciji većoj od 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ na obe ispitivane temperature su: Co, Cd i Pb, dok se kod uzorka LP Gacko nije izlužio ni As;
- Izluživanje metala se povećava sa povećanjem udjela letećih pepela u mješavinama sa cementom;
- Izluživanje hroma uslovljeno je sadržajem kalcijuma u uzorku pepela, tačnije sa povećanjem alkalnosti pepela smanjuje se izluživanje hroma;

- Izluživanja bakra najintenzivnija su nakon prvog dana izluživanja, ne pokazuju veliku temperaturnu zavisnost, a smanjuju se sa povećavanjem učešća pepela, najvjerovaljnije zbog formiranja stringhamita, čije je prisustvo ustanovljeno mineraloškom analizom;
- Izluživanje cinka smanjuje se sa povećavanjem temperature, a raste sa povećavanjem učešća pepela;
- Izluživanje barijuma opada sa povećavanjem temperature, a raste sa povećavanjem učešća pepela u mješavinama. Povišen sadržaj kalcijuma u uzorku pepela podstiče izluživanje barijuma.

Mogućnost sinteze zeolita za uklanjanje amonijum jona

- Sinteza zeolita, dobijenih postupkom hidrotermalne obrade sa 2M NaOH, i 5M NaOH, kao i fuzionim postupkom, od uzoraka letećih pepela, potvrđena je XRD, XRF, FTIR, kao i teksuralnom karakterizacijom;
- Najveći kapacitet adsorpcije amonijum jona može se uočiti kod zeolita sintetizovanih fuzionim tretmanom, dok je najniži kapacitet adsorpcije uočen za zeolite sintetizovane sa 2M NaOH. Najmanju zavisnost količine adsorbovanog amonijum jona od načina sinteze pokazuju zeoliti sintetizovani od LP Stanari;
- Ukupni kapacitet izmjene raste sa porastom temperature za sve ispitivane zeolite;
- Za postizanje ravnoteznih stanja bilo je neophodno 24 h za većinu sintetizovanih zeolita (U2M, U5M, UF, S2M, S5M, SF i G2M), dok je za G5M i GF bilo neophodno 48 h;
- Primjenom kinetičkih modela na dobijene eksperimentalne podatke ustanovljeno je da kinetiku adsorpcije amonijum jona najbolje opisuje Elovich-ev kinetički model;
- Najveća količina adsorbovanog amonijum jona po gramu zeolita nalazi u području pH oko 8 za sve ispitivane zeolite;
- Sa povećanjem početne koncentracije amonijum jona raste kapacitet adsorpcije za sve ispitivane zeolite;
- Regeneracijom sintetizovanih zeolita sa rastvorom NaCl kapacitet adsorpcije se bitnije ne mijenja, čak se kod pojedinih zeolita i povećava (U2M, S2M i G2M) zbog dodatnog uvođenja Na^+ jona u strukturu zeolita;

- Ispitivanjem adsorpcionih izotermi kako originalnih, tako i regenerisanih uzoraka ustanovljene su adsorpcije amonijum jona na svim sintetizovanim zeolitima kao monoslojne;
- Pepeo sa manjim sadržajem kalcijuma pokazuje bolje efekte uklanjanja amonijum jona kako iz model uzorka tako i iz realnog uzorka otpadnih voda;
- Istraživanja sprovedena u ovom radu potvrđuju činjenicu da sintetički zeoliti na bazi letećeg pepela imaju značajan potencijal za uklanjanje amonijum-jona iz otpadnih voda, uz napomenu da je za praktičnu primjenu zeolita potrebno izvršiti dodatna ispitivanja u više ciklusa adsorpcija-desorpcija.

Na kraju, važno je istaći da su sveukupno provedena istraživanja u potpunosti potvrdila postavljene naučne hipoteze u ovom radu, tako što su pokazala sljedeće:

- Standarni testovi, kao i sekvencijalni testovi izluživanja teških metala iz letećeg pepela nastalog sagorijevanjem različitih vrsta ugljeva, pouzdano su kvantifikovali stepen njihovog oslobođanja u životnu sredinu i definisali uslove pod kojima se to dešava;
- Leteći pepeo se može stabilizovati ugradnjom u cementni materijal i
- Leteći pepeo termoelektrana je prihvatljiva sirovina za sintezu zeolita koji se mogu koristiti kao adsorbenti u procesu obrade otpadnih voda.

6. LITERATURA

1. Ahmaruzzaman M (2010) A review on the utilization of fly ash, *Progress in Energy and Combustion Science* **36**, 327 – 363.
2. Akar G., Polat M., Galecki G., Ipekoglu U. (2012) Leaching behavior of selected trace elements in coal fly ash samples from Yenikoy coal-fired power plants, *Fuel Processing Technology* **104**, 50 –56.
3. Akinyemi .S.A., Gitari W.M., Akinlua A., Petrik L.F. (2013) Chemical Weathering and Mobility of Inorganic Spacies in Dry Disposed Ash: An Insight from Geochemical Fractionation and Pfysicichemical Analysis, *Coal Combustion and Gasification Products* **5**, 16 – 30.
4. Akinyemi S.A., Akinlua A., Gitari W.M., Nyale S.M., Akinyeye R.O., Petrik L.F. (2012) An Investigative Study on the Chemical, Morphological and Mineralogical Alterations of Dry Disposed Fly Ash During Sequential Chemical Extraction, *Energy Science and Technology* **3**(1), 28 – 37.
5. Alata,s T., KizIrgIl M.E. (2013) The Effects of using Styrene-Butadiene-Styrene and Fly Ash Together on the Resistance to Moisture-Induced Damage, Permanent Deformation and Fatigue of Hot Mixture Asphalt, *Journal of Civil Engineering* **17**(5), 1030 – 1039.
6. Alias M.Y., Lee K.K., Zaharah I., Zaiton A.M., Nik A.N. (2010) Kinetic and equilibrium studies of the removal of ammonium ions from aqueous solution by rice husk ash-synthesized zeolite Y and powdered and granulated forms of mordenite, *Journal of Hazardous Materials* **174** (1–3), 380 –385.
7. Anastasiadou K., Christopoylos K., Moysios E., Gidarakos E. (2012) Solidification /stabilization of fly and bottom ash from medical waste incineration Facility, *Joynral of Hazardoys Materials*, **207–208**, 165 – 170.
8. ASTM C618 – 19, *Standard Specifikation for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete*, Book of Standards 04.02.
9. Bandura L., Franus M., Jozefaciuk G., Franus W. (2015) Synthetic zeolites from fly ash as effective mineral sorbents for land-based petroleum spills cleanup, *Fuel* **147**, 100 – 107.
10. Bandura L., Panek R., Rotko M., Wojciech Franus W. (2016) Synthetic zeolites from fly ash for an effective trapping of BTX in gas stream, *Microporous and Mesoporous Materials* **223**, 1 – 9.
11. Batušić I., Merdić N., Bušatlić N.,Smajić A. (2014) Uticaj dotoka kalcijumskog elektrofilterskog pepela na toplotu hidratacije Portland cementa, X Naučni/stručni simpozij sa međunarodnim učešćem „*Metalni i nemetalni materijali*“ 24–25 april, Bugojno, BiH.
12. Becker J., Aydilek A.H., Davis A.P., Seagren E.A. (2013) Evaluation of Leaching Protocols for Testing of High-Carbon Coal Fly Ash–Soil Mixtures, *J. Environ. Eng.* **139**, 642 – 653.
13. Bie R., Chen P., Song X., Ji X. (2016) Characteristics of municipal solid waste incineration fly ash with cement solidification treatment, *Journal of the Energy Institute* **89**, 704 – 712.

14. Blissett R.S., Rowson N.A. (2012) A review of the multi-component utilisation of coal fly ash, *Fuel* **97**, 1 – 23.
15. Bolan N., Kunhikrishnan A., Thangarajan R., Kumpiene J., Park J., Makino T., Kirkham M.B., Scheckel K. (2014) Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – To mobilize or to immobilize?– Review, *Journal of Hazardous Materials* **266**, 141 – 166.
16. Bone B.D., Barnard L.H., Boardman D.I., Carey P.J., Hills C.D., Jones H.M., MacLeod C.L., Tryer M. *Review of scientific literature on the use of stabilization/solidification for treatment of contaminated soil, solid waste and sludges*, (2004) Science Report, Environment Agency, Bristol.
17. Borgata J., Paskavitz A., Kim D., Navea J. (2016) Comparative evaluation of iron leach from different sources of fly ash under atmospherically relevant conditions, *Environ. Chem.* **13**, 902 – 912.
18. Bušatlić I. (2009) Ispitivanje kvaliteta elektrofilterskog pepela TE Kakanj u funkciji njegove upotrebe u industriji cementa, 6. Naučno–stručni skup sa međunarodnim učešćem „*Kvalitet 2009*“, Neum.
19. Cabrera M., Galvin A.P., Agrela F., Beltran M.G., Ayuso J. (2016) Reduction of Leaching Impacts by Applying Biomass Bottom Ash and Recycled Mixed Aggregates in Structural Layers of Roads, *Materials* **9**(4), 228.
20. Cement i beton, file:///C:/Users/user/Downloads/brosura_cement_new_web.pdf
21. Cetina B., Aydilek A.H. (2013) pH and fly ash type effect on trace metal leaching from embankment soils, *Resources, Conservation and Recycling* **80**, 107 – 117.
22. Cheng H., Song H., Xue F., Chen X., Cheng F. (2014) Influence of Modified Coal Fly Ash on Its Cation Exchange Capacities, *Pol. J. Environ. Stud.* **23**(4), 1307 – 1312.
23. da Silva E.B., Li Sh., Oliveira L.M., Gress J., Dong X., Wilkie A.C., Townsend T., Ma L.Q. (2018) Metal leachability from coal combustion residuals under different pHs and liquid/solid ratios, *Journal of Hazardous Materials* **341**, 66 – 74.
24. Dalmacija B., Rončević S., *Kvalitet površinskih voda i sedimenta – procena i upravljanje rizikom* (2013) Univerzitet u Novom Sadu, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu sredine, Novi Sad, 113 – 142.
25. Dalmacija M. *Procena potencijala remedijacije sedimenta kontaminiranog metalima primenom imobilizacionih agenasa* (2010) Doktorska disertacija, Prirodno – matematički fakultet, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Univerzitet u Novom Sadu.
26. Dandautiya R., Singh A.P., Kundu S. (2018) Impact assessment of fly ash on ground water quality: An experimental study using batch leaching tests, *Waste. Manag. Res.* **36**(7), 624 – 634.
27. Das Sh., Barman S. (2013) Studies on removal of safranine-t and methyl orange dyes from aqueous solution using NaX zeolite synthesized from fly ash, *International Journal of Science, Environment and Technology* **2**(4), 735 – 747.
28. Delatolla R., Tufenkji N., Comeau Y., Gadbois, D., Lamarre D., Berk D. (2009) Kinetic analysis of attached growth nitrification in cold climates, *Water Science and Technology*, **60**(5), 1173 – 1184.

29. Department of Ecology, *An Assessment of Laboratory Leaching Tests for Predicting the Impacts of Fill Material on Ground Water and Surface Water Quality – A Report to the Legislature* (2003), Publikacija br. 03–09–107.
30. Dragaš J., Marinković S., Miličić Lj., Marković S., Tošić N., Ignjatović I. (2013) Geopolimeri na bazi alkalno aktiviranog elektrofilterskog pepela kao novo vezivo u betonu, *Izgradnja* **67** (9–10), 359 – 366.
31. Drljača D. *Primjena fizičko-hemijskih postupaka kod uklanjanja lindana i amonijaka iz vode u slučaju akcidentnih zagađenja* (2011) Magistarski rad, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Banjoj Luci.
32. Drljača D., Vukić Lj., Šinik A., Papuga S., Maletić S. (2015) Izluživanje teških metala iz uzoraka elektrofilterskog pepela termoelektrana, IV međunarodni kongres "Inženjerstvo, ekologija i materijali u procesnoj industriji", Jahorina, 569 – 577.
33. Dubikova M., Jankowski J., Ward C.R., French D. (2006) Modelling element mobility in water-fly ash interactions. Co-operative Research Centre for Coal in Sustainable Development, Australia.
34. Dutta B.K., Khanra S., Mallick D. (2009) Leaching of elements from coal fly ash: Assessment of its potential for use in filling abandoned coal mines, *Fuel* **88**, 1314 – 1323.
35. Đorđević D., Radmanović D., Mihajlidi-Zelić A., Ilić M., Pfendt P., Vykmirović Z., Polić P. (2004) Associations of trace elements in aerosol at the sooth Adriatic coast, *Environmental Chemistry Letters*, 147 – 150.
36. Đuković J., Đukić B., Lazić D., Marsenić M., *Tehnologija vode*, Tehnološki fakultet Zvornik, Mrlič Beograd, Beograd (2000), 28 – 41, i 54 – 61.
37. Emerson K., Russo R.C., Lund L.E., Thurston R.V. (1975) Aqueous ammonia equilibrium calculations: effects of pH and temperature, *Journal of the Fisheries Research, Board of Canada* **32**, 2379 – 2383.
38. Environment Agency, (2005) EA NEN 7375:2004, Leaching characteristics of moulded or monolithic building and waste materials determination of leaching of inorganic components with the diffusion test, 'The Tank Test', Netherlands Normalisation Institute Standard.
39. Erikson R.J. (1985) An evaluation of mathematical models for the effects of pH and temperature on ammonia toxicity to aquatic organisms, *Water Research* **19**(8), 1047 – 1058.
40. Eturki S., Ayari F., Jedidi N., H. Ben DhiaH. (2012) Use of clay mineral to reduce ammonium from wastewater. Effect of various parameters, *Электронная обработка материалов*, **48**(3), 102 – 110.
41. Fava G., Naik T.R., Pierpaoli M. (2018) Compressive Strength and Leaching Behavior of Mortars with Biomass Ash, *Recycling* **3**, 46 – 57.
42. Franus M., Wdowin M., Bandura L., Franus W. (2015) Removal of environmental al pollutions using zeolite from fly ash: A Review, *Fresenius Environmental Bulletin* **24**(3a), 854 – 866.
43. Franus W. (2012) Characterization of X-type Zeolite Prepared from Coal Fly Ash, *Pol. J. Environ. Stud.* **21**(2), 337 – 343.

44. Franus W., Wdowin M., Franus M. (2014) Synthesis and characterization of zeolites prepared from industrial fly ash, *Environ Monit Assess* **186**, 5721 – 5729.
45. Gaćeša S., Klašnja M. *Tehnologija vode i otpadnih voda*, (1994) Jugoslovensko udruženje pivara, Beograd.
46. Gallardo S., Van Hullebusch E.D., Pangayao D., Salido B.M., Ronquillo R. (2015) Chemical, Leaching, and Toxicity Characteristics of Coal Ashes from Circulating Fluidized Bed of a Philippine Coal-Fired Power Plant, *Water Air Soil Pollut*, 226 – 312.
47. Gao F., Xiao L., Zhang H. (2018), Potential of using synthesized nano-zeolite for ammonium and phosphate immobilization in dairy wastewater, *Journal of Dairy Research* **88**(3), 375 – 378.
48. Glinicki M.A., Józwiak-Niedzwiedzka D., Gibas K., Dąbrowski M. (2016) Influence of Blended Cements with Calcareous Fly Ash on Chloride Ion Migration and Carbonation Resistance of Concrete for Durable Structures, *Materials* **9**, 18 – 33.
49. Gupta S., Bhattacharyya K.G. (2011) Kinetics of adsorption of metal ions on anorganic materials: A review, *Advances in Colloid and Interface Science* **162**(1–2), 39 – 58.
50. Hartuti S., Kambara S., Takeyama A., Hanum F.F. (2017) Leaching Characteristic of Arsenic in Coal Fly Ash, *Journal of Materials Science and Engineering B* **7**(1–2), 19 – 26.
51. He K., Chen Y., Tang Z., Hu Y. (2016) Removal of heavy metal ions from aqueous solution by zeolite synthesized from fly ash, *Environ Sci Pollut Res Int.* **23**(3), 2778 – 2788.
52. <http://www.eft-stanari.net/themes/front/assets/pdf/FIZICKO-HEMIJSKE-KARAKTERISTIKE-PEPELA-TE-Stanari.pdf>
53. <http://www.vladars.net/sr-SP-Cyril/Vlada/Ministarstva/mgr/Documents/rjesenje%20i%20studija%20te%20ugljevik%203.pdf>
54. Hui K.S., Chao C.Y.H., Kot S.C. (2005) Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash, *Journal of Hazardous MaterialsB* **127**, 89 – 101.
55. Hung Ph.A., Hai N.X. (2014) Mineral composition and properties of modified flyash, *ARPJ Journal of Agricultural and Biological Science* **9**(2), 51 – 54.
56. Inada M., Eguchi Y., Enomoto N., Hojo J. (2005). Synthesis of zeolite from coal ashes with different silica-alumina composition, *Fuel* **84**, 299 – 304.
57. Intrakamhaeng V., Clavier K.A., Roessler J.G., Townsend T.G. (2019) Limitations of the toxicity characteristic leaching procedure for providing a conservative estimate of landfilled municipal solid waste incineration ash leaching, *J Air Waste Manag Assoc.* **69**(5), 623 – 632.
58. Izquierdo M., Querol X. (2012) Leaching behavior of elements from coal combustion fly ash: An overview, *International Journal of Coal Geology*, **94**, 54 – 66.
59. Jha B., Padmakumar G. P., Singh D. N., Iyer K. (2011) Synthesis of zeolites by flyash-alkali interaction, *Proceedings of Indian Geotechnical Conference*, December 15-17, Kochi (Paper No.R-243).

60. Jiang Z., Yang J., Ma H., Ma X., Yuan J. (2016) Synthesis of pure NaA zeolites from coal fly ashes for ammoniumremoval from aqueous solutions, *Clean Techn Environ Policy* **18**, 629 – 637.
61. Jones K.B., Ruppert L.F., Swanson S.M. (2012) Leaching of elements from bottom ash, economizer fly ash, and fly ash from two coal-fired power plants, *International Journal of Coal Geology*, **94**, 337 – 348.
62. Jovanović M.B. (2016) *Uklanjanje jona metala iz vodenih rastvora korišćenjem zeolita: mehanizam, kinetika i primena u fluidizovanom sloju*, Doktorska disertacija, Tehnološko–metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu.
63. Juan R., Hernández S., Andrés J.M., Ruiz C. (2007) Synthesis granular zeolitic materials with high cation exchange capacity from agglomerated coal fly ash, *Fuel* **86**, 1811 – 1821.
64. Juan R., Hernández S., Andrés J.M., Ruiz C. (2009) Ion exchange uptake of ammonium in wastewater from a sewage treatment plant by zeolitic materials from fly ash, *Journal of Hazardous Materials* **161**(2–3), 781 – 786.
65. Kambara Sh., Takeyama A., Hanum F.F. (2017) Leaching Characteristic of Arsenic in Coal Fly Ash, *Journal of Materials Science and Engineering B* **7**(1–2), 19 – 26.
66. Karadag D., Koc Y., Turan M., Armagan B. (2006) Removal of ammonium ion from aqueous solution using Turkish clinoptilolite, *Journal of Hazardous Material* **136**, 604 – 609.
67. Karadag D., Koc Y., Turan M., Ozturk M. (2007) A comparative study of linear and non-linear regression analysis for ammonium exchange by clinoptilolite zeolite, *Journal of Hazardous Materials* **144**, 432 – 437.
68. Karanac M.M. (2018) Primena elektrofilterskog pepela modifikovanog kalcijum-hidroksidom i oksidima železa za uklanjanje jona teških metala iz vode, Doktorska disertacija, Tehnološko–metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu.
69. Kierczak J., Chudy K (2014) Mineralogical, Chemical, and Leaching Characteristics of Coal Combustion Bottom Ash from a Power Plant Located in Northern Poland, *Pol. J. Environ. Stud.* **23** (5), 1627 – 1635.
70. Kim A.G., Hesbach P. (2009) Comparison of fly ash leaching methods, *Fuel*, **88**, 926 – 937.
71. Komonweeraket K., Cetin B., Aydilek A.H., Benson C.H., Edil T. B. (2015) Effects of pH on the leaching mechanisms of elements from fly ash mixed soils, *Fuel* **140**, 788 – 802.
72. Kosor T *Sinteza i karakterizacija geopolimera temeljenih na letećem pepelu* (2017) Doktorski rad, Kemijsko–tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu.
73. Kostović M. (2013) Industrial waste utilization in building material industry – Review paper, *Underground Mining Engineering* **23**, 77 – 87.
74. Krgović R.M., *Mobilizacija i biodostupnost makro i mikroelemenata iz pepela termoelektrane „Kolubara“* (2015) Doktorska disertacija, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu.
75. Kubare, M., Haarhoff, J. (2010) Rational design of domestic biosand filters, *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*, **59**(1), 1 – 15.

76. Kudra R., Silvestre J., de Brito J. (2018) Toxicity and environmental and economic performance of fly ash and recycled concrete aggregates use in concrete: A review, *Heliyon* **4**(4), članak e00611.
77. Leelarungroj K., Likitlersuang S., Chompoorat T., Janjaroen D. (2018) Leaching mechanisms of heavy metals from fly ash stabilised soils, *Waste Management & Research* **36**(7), 616 – 623.
78. Lima A.T., Ottosen L.M., Ribeiro A.B. (2012) Assessing fly ash treatment: Remediation and stabilization of heavy metals, *Journal of Environmental Management* **95**, 110 – 115.
79. Lin C.I., Wang L.H. (2008) Rate equations and isotherms for two adsorption models, *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers* **39**, 579 – 585.
80. Lin L., Lei Z., Wang L., Liu X., Zhang Y., Wan Ch., Lee D.J., Tay J.H. (2013) Adsorption mechanisms of high-levels of ammonium onto natural and NaCl-modified zeolites, *Separation and Purification Technology* **103**, 15 – 20.
81. Lokeshappa B., Kumar A.K. (2012) Single Step Extractions of Metals in Coal Fly Ash, *Resources and Environment* **2**(2), 1 – 8.
82. Lu H., Wei F., Tang J., Giesy J. (2016) Leaching of metals from cement under simulated environmental conditions, *Journal of Environmental Management* **169**, 319 – 327.
83. Lubna A.A.I. (2015) Chemical characterization and mobility of metal species in flyash–water system, *Water Science* **29**, 109 – 122.
84. Marinković S.R.: Trifunović P.D., Kostić-Pulek A.B., Tokalić R.D. (2008) Ispitivanje mogućnosti primene pepela i šljake termoelektrana „Nikola Tesla“ – Obrenovac za izgradnju puteva, *International Conference on Simulation Technology for Power Plants*, oktobar.
85. Menéndez E., Álvaro A.M., Hernández M.T., Parra J.L. (2014) New methodology for assessing the environmental burden of cement mortars with partial replacement of coal bottom ash and fly ash, *Journal of Environmental Management* **133**, 275 – 283.
86. Mi H., Yang J., Su Zh., Wang T., Li Zh., Huo W., Qu Y. (2017) Preparation of ultra-light ceramic foams from waste glass and fly ash, *Advances in Applied Ceramics*, **116**(7), 400 – 408.
87. Miletic S., Ilic M. *Korišćenje letećeg pepela u građenju i građevinskim materijalima* (2007) Savez inženjera i tehničara Srbije, Beograd.
88. Mladenović N.N., Ivanović M.M., Kljajević Lj.M., Nenadović S.S., Gulicovski J.J., Pavlović V.P., Trivuna K.V. (2018) Primena alumosilikatnih polimera na bazi metakaolina u adsorpciji jona kadmijuma iz otpadnih voda, *Tehnika – novi materijali* **27**(6), 749 – 756.
89. Mohan S., Gandhimathi R. (2009) Removal of heavy metal ions from municipal solid waste leachate using coal fly ash as an adsorbent, *Journal of Hazardous Materials* **169** 351 – 359.
90. Mozgawa W., Król M., Barczyk K. (2011) FT-IR studies of zeolites from different structural Groups. *Chemik*, **65**(7), 667 – 674.

91. Nagataki S., Yu Q., Hisada M. (2002) Effect of leaching conditions and curing time on the leaching of heavy metals in fly ash cement mortars, *Advances in Cement Research* **14** (2), 71 – 83.
92. Neupane G., Donahoe R. (2013) Leachability of elements in alkaline and acidic coal fly ash samples during batch and column leaching tests, *Fuel* **104**, 758 – 770.
93. Neupane G., Donahoe R.J., Bhattacharyya S., Dhakal P. (2017) Leaching Kinetics of As, Mo, and Se from Acidic Coal Fly Ash Samples, *Journal of Water Resource and Protection* **9**, 890 – 907.
94. Nikolić I., Zejak R., Radmilović V., Blečić D., Tadić M (2012) Geopolimerizacija letećeg pepela kao mogućeg rešenja za stabilizaciju kada se koristi za peskarenje, *Zaštita materijala* **53**(3), 243 – 246.
95. Niu Y., Zhao Y., Xi B., Hu X., Xia X., Wang L., Lv D., Lu J. (2012) Removal of ammonium from aqueous solutions using synthetic zeolite obtained from coal fly-ash, *Fresenius Environmental Bulletin*, **21**(7), 1732 – 1739.
96. Nyale S.M., Eze Ch.P., Akinyeye R.O., Gitari W.M., Akinyemi S.A., Fatoba O.O., Petrik L.F. (2014) The leaching behavioyr and geochemical fractionation of trace elements in hydralyically disposed weathered coal fly ash, *Joynal of Environmental Science and Health, Part A*, **49**, 233 – 242.
97. Pa F.Ch., Kasmuin M.Z., Ismail S., Baharun N. (2007) Hydrothermal synthesis of zeolites from fly ash, *Journal of Nuclear and Related Technology* **4**, Special Edition 87 – 91.
98. Parker J. *Fly Ash: properties, analysis and performance* (2017) Nova Sciense Publishers, Inc, New York.
99. Popović A., Đorđević D. (2005) Speciation of selected trace and major elements in lignite ysed in Nikola Tesla A power plant Obrenovac, *Joynal. Serb. Chem. Soc.* **70** (12), 1497 – 1513.
100. Pravilnik o dozvoljenim količinama opasnih i štetnih materija u poljoprivrednom zemljištu i vodi za navodnjavanje i metodama za njihovo ispitivanje, *Službeni Glasnik Republike Srpske* 56/16.
101. Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada, *Sl. Glasnik Republike Srbije*, br. 56/2010.
102. Prirodni resursi opštine Gacko – sirovine za građevinsku industriju <http://gacko-rs.info/wp-content/pdf/Prirodni-resursi-Opštine-Gacko.pdf>
103. Proizvodi i usluge, <http://lukavacement.ba/cement-u-rinfuzi/>
104. Prusty, B. G., Sahu, K. C., Godgul, G. (1994) Metal contamination due to mining and milling activities at the Zawar zinc mine, rajasthan, India1., Contamination of stream sediments. *Chem.Geol.* **112**, 275 – 292.
105. Qin W., Li W-G., Zhang D-Y., Huang X-F., Song Y. (2016) Ammonium removal of drinking water at low temperature by activated carbon filter biologically enhanced with heterotrophic nitrifying bacteria, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **23**, 4650 – 4659.
106. Querol X., Moreno N., Umana J.C., Alastuey A., Hernandez E., Lopez-Soler A., Plana F. (2002) Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview, *International Journal of Coal Geology* **50**, 413 – 423.

107. Ram L.C., Masto R.E. (2014) Fly ash for soil amelioration: A review on the influence of ash blending, *Earth-Science Reviews* **128**, 52 – 74.
108. Remena'rova'L., Pipí's'ka M., Florkova' E., Horní'k M., Rozloz'ni'k M. Augusti'n J. (2014) Zeolites from coal fly ash as efficient sorbents for cadmium ions, *Clean Technologies and Environmental Policy* **16**(8), 1551 – 1564.
109. Ristić N.S. *Hidro-abrazivna otpornost betona spravljenog sa recikliranim materijalima i ojačanog mikrovlaknima*, (2015) Doktorska disertacija, Građevinsko–arhitektonski fakultet, Univerzitet u Nišu.
110. Rodgers K.J., Hursthouse A., Cuthbert S. (2015) The Potential of Sequential Extraction in the Characterisation and Management of Wastes from Steel Processing: A Prospective Review, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **12**, 11724 – 11755.
111. Roy W.R., Berger P.M. (2011) Geochemical Controls of Fly Ash Leachate pH, *Coal Combustion and Gasification Products* **3**, 63 – 66.
112. Rudzinski, W., Plazinski, W. (2009) On the applicability of the pseudo-second order equation to represent the kinetics of adsorption at solid/solution interfaces: a theoretical analysis based on the statistical rate theory, *Adsorption* **15**(2), 181 – 192.
113. Ruen-ngam D., and Doungmanee Rungsuk D., Apiratikul R., Pavasant P. (2009) Zeolite Formation from Coal Fly Ash and Its Adsorption Potential, *J. Air & Waste Manage. Assoc.* **59**(10), 1140 – 1147.
114. Ruhl L., Vengosh A., Dwyer G.S., Hsu-Kim H., Deonarine A. (2010) Environmental Impacts of the Coal Ash Spill in Kingston, Tennessee: An 18-Month Survey, *Environmental Science & Technology* **44**(24), 9272 – 9278.
115. Sahoo P.K., Kim K., Powell M.A., Equeenuddin Sk.Md. (2016) Recovery of metals and other beneficial products from coal fly ash: a sustainable approach for fly ash management, *Int J Coal Sci Technol* **3**(3), 267 – 283.
116. Salam O.E.A., ReiadN.A., ElShafei M.M. (2011) A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents, *Journal of Advanced Research* **2**, 297 – 303.
117. Sayal A., Bulasara V.K., Barman S. (2012) A Study on Synthesis of Zeolite and Removal of Amido Black dye by adsorption with Zeolite, *Chemical and Process Engineering Research* **2**, 54 – 64.
118. Schuwirth N., Hofmann T.(2006) Comparability of and alternatives to leaching test for the assessment of the emission of inorganic soil contamination, *Journal of Soil and Sediments*, **6**, 102 – 112.
119. Schwartz G.E., Hower J.C., Phillips A.L., Rivera N., Vengosh A., Hsu-Kim H. (2017) Ranking Coal Ash Materials for Their Potential to Leach Arsenic and Selenium: Relative Importance of Ash Chemistry and Site Biogeochemistry, *Environmental Engineering Science* **35**(7), 728 – 738.
120. Schwartz G.E., Hower J.C., Phillips A.L., Rivera N., Vengosh A., Hsu-Kim H. (2018) Ranking Coal Ash Materials for Their Potential to Leach Arsenic and Selenium: Relative Importance of Ash Chemistry and Site Biogeochemistry, *Environmental Engineering Science*, **35**(7), 728 – 738.

121. Shaheen S.M., Hooda P.S., Tsadilas Ch. D. (2014) Opportunities and challenges in the use of coal fly ash for soil improvements e A review, *Journal of Environmental Management* **145**, 249 – 267.
122. Shaila K., Nisha D., Pralhad P., Deepa P. (2015) Zeolite Synthesis Strategies from Coal Fly Ash: A Comprehensive Review of Literature – Review Paper, *International Research Journal of Environment Sciences* **4**(3), 93 – 99.
123. Shivpuri K.K., Lokeshappa S.B., Kulkarni D.A., Dikshit A.K. (2011) Metal Leaching Potential in Coal Fly Ash, *American Journal of Environmental Engineering* **1**(1), 21 – 27.
124. Silva L.F.O., Ward C.W., Hower J.C., Izquierdo M., Waanders F., Oliveira M.L.S., Li Zh., Hatch R.S., Querol X. (2010) Mineralogy and Leaching Characteristics of Coal Ash from a Major Brazilian Power Plant, *Coal Combustion and Gasification Products* **2**, 51 – 65.
125. Simić A.S., Dželatović Ž.S., Vučković S.M., Sokolović D.R., Delić D.I., Mandić V.T., Andelković B.S. (2015) Upotrebljena vrednost i akumulacija teških metala u krmnim travama odgojenim na pepelištu termoelektrane, *Hemiska industrija* **69**(5), 459 – 467.
126. Singh R.K., Gupta N.C., Guha B.K. (2014) pH Dependence Leaching Characteristics of Selected Metals from Coal Fly Ash and its Impact on Ground Water Quality, *International Journal of Chemical and Environmental Engineering* **5**(4), 218 – 222.
127. Sitar-Palczak E., Kalembkiewicz J., Galas D. (2019) Comparative study on the characteristics of coal fly ash and biomass ash geopolymers, *Archives of Environmental Protection* **45** (1), 126.– 135.
128. Sivalingam S., Sen S. (2019) Swift sono-hydrothermal synthesis of pure NaX nanocrystals with improved sorption capacity from industrial resources, *Applied Surface Science* **463**, 190 – 196.
129. Sobiecka E. (2013) Investigating the chemical stabilization of hazardous waste material (fly ash) encapsulated in Portland cement, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **10**, 1219 – 1224.
130. Socu E., Kalembkiewicz J. (2007) Investigations of sequential leaching behaviour of Cu and Zn from coal fly ash and their mobility in environmental conditions, *Journal of Hazardous Materials*, **145**, 482 – 487.
131. Somerset V.S., Petrik White R.A., Klink M.J., Key D., Iwuoha E.I. (2005). Alkaline hydrothermal zeolites synthesized from high SiO₂ and Al₂O₃ co-disposal fly ash filtrates. *Fuel*, **84**, 2324 – 2329.
132. Spence R.D., Shi C. (2005) *Stabilization and solidification of hazardous, radioactive and mixed wastes*, Boca–Raton, London, New York, Washington D.C., FL:CRC Press.
133. Studija energetskog sektora u BiH, konačni izvještaj, Modul 8 http://www.vladars.net/srSPCyr/Vlada/Ministarstva/mper/std/Documents/Final%20Report_Modul8-konacna%20verzija.pdf.
134. Studija mogućnosti proizvodnje portland i specijalnog kalcijum sulfo aluminatnog cementa u Ugljeviku <http://www.opstinaugljevik.net/fajlovi/studijacement.pdf>
135. Sukpreabprom H., Arquero O-A., Naksata W., Soeksamiti P., Janhom S. (2014) Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Studies on the Adsorption of Cd (II) and Zn (II) ions from Aqueous Solutions onto Bottom Ash, *International Journal of Environmental Science and Development*, **5**(2), 165 – 170.

136. Talware P.P., Yeole P.M. (2016) A cost effective natural zeolite and fly ash zeolite1 used for the removal of NH⁴⁺ ions from NH₄Cl aqueous solution : as a new adsorbents, *International journal of scientific research* **5**(9), 172 – 177.
137. Tang Q., Zhang Y., Gao Y., Gu F. (2017) Use of cement-chelated, solidified, municipal solid waste incinerator (MSWI) fly ash for pavement material: mechanical and environmental evaluations1, *Can. Geotech. J.* **54**, 1553 – 1566.
138. Tasić A. M. *Unapređenje metoda ekstrakcije i određivanja konstituentnih i zagađivačkih elemenata u uglju i elektrofilterskom pepelu* (2016) Doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu.
139. Terzić A., Radojević Z., Milićić Lj., Pavlović Lj., Aćimović Z. (2012) Leaching Of The Potentially Toxic Polytants From Composites Based On Waste Raw Material, *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, **18** (3), 373 –383.
140. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. (1979) Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, *Analytical chemistry*, **51**(7), 844 – 851.
141. Thi P.T., Nakano T., Sakamoto Y., Nozue Y. (2016) Electronic Properties of Alkali Metals Loaded into Channel-Type Zeolite L, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 3rd International Conference on Functional Materials Science 2016*.
142. Tiwari M.K., Bajpai S., Dewangen U.K., Tamrakar R.K. (2015) Suitability of leaching test methods for fly ash and slag: A review, *Journal of Radiation Research and Applied Sciences* **8**, 523 – 537.
143. Tomić Ž. *Mogućnost primene sintetičkog zeolita CR-100 (Crystal-Right™) za adsorpciju amonijaka iz podzemnih voda Banatskog akvifera* (2016) Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu.
144. Tran HN, You Sh-J, Bandegharaei AH, Chao H-P. (2017) Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research* **120**, 88 – 116.
145. Tuan L.Q., Thenepalli Th., Chilakala R., Vu H.H.Th., Ahn J.W., Kim J. (2019) Leaching Characteristics of Low Concentration Rare Earth Elements in Korean (Samcheok) CFBC Bottom Ash Samples, *Sustainability* **11**, 2562 – 2573.
146. Twardowska I., Allen H.E., Kettrup A.F., Lacy W.J. *Solid Waste: Assessment, Monitoring and Remediation* (2004) Elsevier.
147. van der Sloot H.A., Heasman L., Queauviller P. (1997) Harmonization of Leaching/Extraction tests, Amsterdam, Elsavier.
148. Verma Ch., Verma R. (2019) Leaching Behaviour of Fly Ash: A Review, *Nature Environment and Pollution Technology*, **18**(2), 403 – 412.
149. Volli V., Purkait M.K. (2015) Selective preparation of zeolite X and A from flyash and its use as catalyst for biodiesel production, *Journal of Hazardous Materials* **297** 101 – 111.
150. Vu D.H., Wang K.S., Chen J.H., Nam B.X., Bac B.H. (2012) Glass-ceramic from mixtures of bottom ash and fly ash, *Waste Manag.* **32**(12), 2306 – 2320.
151. Wang Sh., Wu H. (2006) Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents, review, *Journal of Hazardous Materials B* **136**, 482 – 501.

152. Wang Sh., Zhang C., Chen J. (2014) Utilization of Coal Fly Ash for The Production of Glass-ceramics with Unique Performances: A Brief Review, *Journal of Materials Science & Technology* **30**(12), 1208 – 1212.
153. Wdowin M., Franus M., Panek R., Bandura L., Franus W. (2014) The conversion technology of fly ash into zeolites, *Clean Technologies and Environmental Policy* **16**(6), 1217 – 1223.
154. Wongwichien J., Asavapisit S., Sombatsompop K. (2014) Synthesis and Use of Zeolite Na-A from Waste Sludge of Water Treatment Plant for Ammonium Removal, *Chiang Mai J. Sci* **41**(5,2), 1262 – 1273.
155. Worch E. *Adsorption technology in water treatment. Fundamentals, Processes and Modeling* (2012) Walter de Gruyter Gmb H&Co. KG, Berlin/Boston.
156. XiongY., Zhy F., Zhao L., Jiang H., Zhang Z. (2014) Heavy metal speciation in varioys types of fly ash from mynicipal solid waste incinerator, *J. Mater Cycles Waste Manag.*, **16**, 608 – 615.
157. You X., Valderrama C., Querol X., Cortina J. (2017) Recovery of Ammonium by Powder Synthetic Zeolites from Wastewater Effluents: Optimization of the Regeneration Step, *Water Air and Soil Pollution* **228**(10):396.
158. Yu H., Tian W., Huang R., Wang Y. (2015) Preparation of a coal cinder-zeolite ball and its adsorption performance for ammonia nitrogen, 5th International Conference on *Information Engineering for Mechanics and Materials*, 1530 – 1535.
159. Zhang B., Wu D., Wang Ch., He Sh., Zhang Z., Kong H. (2007) Simultaneous removal of ammonium and phosphate by zeolite synthesized from coal fly ash as influenced by acid treatment, *Journal of Environmental Sciences* **19**, 540 – 545.
160. Zhang M., Zhang H., Xu D., Han L., Niu D., Tian B., Zhang J., Zhang L., Wu W., (2011) Removal of ammonium from aqueous solutions using zeolite synthesized from flyash by a fusion method, *Desalination* **271**, 111 – 121.
161. Zhang M., Zhang H., Xu D., Han L., Niu D., Zhang L., Wu W., Tian B. (2011) Ammonium removal from aqueous solution by zeolites synthesized from low-calcium and high-calcium fly ashes, *Desalination* **277**, 46 – 53.

PRILOG

Tabela P1. Koncentracije ispitivanih metala u mg/kg dobijene modifikovanim SE iz uzoraka LP Ugljevik i Gacko

SE	Vodena frakcija (mg/kg)		Izmjenljiva frakcija (mg/kg)		Karbonatna frakcija (mg/kg)		Fe i Mn frakcija (mg/kg)		Rezidualna frakcija (mg/kg)	
	Metal	U	G	U	G	U	G	U	G	U
As	6,17	0,09	41,51	1,34	40,67	1,31	41,19	0,00	308,5	3,97
Ba	6,53	15,24	50,97	150,2	25,41	64,18	39,08	152,3	486,4	247,0
Cd	0,57	0,57	0,65	0,52	0,00	0,00	0,22	0,16	0,88	0,27
Co	0,48	0,47	0,35	7,32	0,00	1,22	0,85	0,86	25,80	9,70
Cr	1,54	0,75	3,60	8,99	5,69	8,78	5,40	6,18	512,2	215,1
Cu	0,30	0,30	3,10	20,44	11,70	2,44	0,66	1,35	53,40	3,99
Mn	0,64	0,55	41,48	25,13	101,7	206,1	177,1	82,57	998,3	304,9
Ni	0,32	0,15	5,64	16,87	2,33	11,73	8,85	7,13	552,9	117,8
Ti	0,76	0,15	0,00	0,00	1,34	26,35	12,85	25,74	2413	1904
V	1,59	0,50	2,00	23,49	0,00	10,75	17,71	12,87	125,7	19,25
Zn	0,57	0,58	1,68	0,00	24,06	8,44	4,05	2,02	140,3	73,29

Tabela P2. Koncentracije ispitivanih metala u mg/kg dobijene Tessierovim SE iz uzoraka LP Ugljevik i Gacko

SE	Vodena frakcija (mg/kg)		Izmjenljiva frakcija (mg/kg)		Karbonatna frakcija (mg/kg)		Fe i Mn frakcija (mg/kg)		Rezidualna frakcija (mg/kg)	
	Metal	U	G	U	G	U	G	U	G	U
As	31,09	0,42	36,94	2,25	29,05	2,49	1,19	0,65	339,81	0,90
Ba	45,33	218,68	32,90	52,75	58,27	43,32	18,50	150,00	453,41	164,12
Cd	0,21	0,11	0,13	0,04	0,65	0,76	0,07	0,07	1,26	0,54
Co	0,26	0,21	1,54	0,18	9,38	8,53	1,47	0,81	14,84	3,25
Cr	4,79	1,28	11,62	2,04	46,72	41,38	3,53	1,78	461,80	193,34
Cu	2,34	3,05	7,48	3,25	11,35	2,44	17,17	19,27	30,82	0,51
Mn	14,71	8,55	345,05	7,53	457,18	127,05	111,63	108,01	390,58	136,37
Ni	1,62	1,60	22,98	18,16	122,81	65,68	13,53	26,78	409,09	41,47
Ti	3,05	0,69	12,07	2,28	90,26	54,97	2,40	0,91	39,20	8,01
V	7,72	9,19	15,38	4,08	47,78	13,8	11,80	24,09	88,02	33,17
Zn	31,09	0,42	36,94	2,25	29,05	2,49	1,19	0,65	339,81	0,90

Tabela P3. Početne i završne pH vrijednosti ekstrakcionih testova za LP Ugljevik, Gacko i Stanari

<i>Uzorak</i>	<i>LP Ugljevik</i>			<i>LP Gacko</i>			<i>LP Stanari</i>		
<i>Metoda</i>	<i>pH ekstr. fluida</i> 25,0 °C	<i>Početni pH</i> 25,7 °C	<i>Završni pH</i> 25,8 °C	<i>pH ekstr. fluida</i> 25,0 °C	<i>Početni pH</i> 25,7 °C	<i>Završni pH</i> 25,8 °C	<i>pH ekstr. fluida</i> 26,6 °C	<i>Početni pH</i> 27,7 °C	<i>Završni pH</i> 29,2 °C
DIN	6,40	10,30	12,58	6,40	13,19	13,10	6,06	9,35	10,20
TCLP	4,92	5,40	6,43	2,86	12,31	12,40	4,92	5,07	5,62
MWLP	0,5	2,93	9,85	0,5	12,29	13,00	0,5	4,20	6,50
SPLP	4,16	10,36	11,72	4,16	12,40	12,42	4,20	9,10	10,35
WET	5,00	5,09	6,13	5,00	13,32	13,40	5,03	5,40	7,10

Tabela P4. Koncentracije metala dobijene primjenom pojedinačnih testova izluživanja za LP Ugljevik

<i>Metal</i>	<i>LP Ugljevik</i>				
	<i>DIN test</i> (mg/kg)	<i>TCLP test</i> (mg/dm ³)	<i>WET test</i> (mg/dm ³)	<i>SPLP test</i> (µg/dm ³)	<i>MWLP test</i> (µg/dm ³)
As	1,277	0,052	0,880	4,09	17,66
Ba	9,305	0,005	0,020	22,43	2,91
Cd	0,000	0,001	0,000	0,70	0,72
Co	0,000	0,003	0,009	0,28	0,18
Cr	1,146	0,002	0,055	2,65	1,49
Cu	0,139	0,002	0,032	0,75	0,75
Mn	0,000	0,180	1,224	0,57	3,29
Mo	10,89	0,001	0,047	6,63	9,52
Ni	0,006	0,019	0,092	0,36	2,38
Pb	14,14	0,066	0,172	5,00	1,42
Se	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00
Ti	0,000	0,000	0,521	0,00	0,00
V	0,443	0,004	0,117	2,37	4,18
Zn	0,375	0,007	0,073	1,06	1,19

Tabela P5. Koncentracije metala dobijene primjenom pojedinačnih testova izluživanja za LP Gacko

Metal	LP Gacko				
	DIN test (mg/kg)	TCLP test (mg/dm ³)	WET test (mg/dm ³)	SPLP test (µg/dm ³)	MWLP test (µg/dm ³)
As	0,287	0,001	0,001	0,32	0,46
Ba	5,206	0,027	0,019	18,80	20,65
Cd	0,000	0,001	0,000	0,69	0,72
Co	0,000	0,001	0,001	0,22	0,29
Cr	0,664	0,001	0,004	1,65	1,73
Cu	0,043	0,001	0,001	0,82	0,84
Mn	0,000	0,001	0,001	0,55	0,60
Mo	2,734	0,006	0,023	8,26	6,47
Ni	0,000	0,001	0,003	0,42	0,55
Pb	35,086	0,102	0,656	17,09	15,69
Se	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00
Ti	0,000	0,000	0,002	0,00	0,00
V	0,000	0,001	0,001	0,39	0,50
Zn	0,294	0,001	0,000	3,73	3,67

Tabela P6. Koncentracije metala dobijene primjenom pojedinačnih testova izluživanja za LP Stanari

Metal	LP Stanari				
	DIN test (mg/kg)	TCLP test (mg/dm ³)	WET test (mg/dm ³)	SPLP test (µg/dm ³)	MWLP test (µg/dm ³)
As	0,047	0,001	0,024	0,22	0,10
Ba	1,330	0,007	0,004	4,39	3,19
Cd	0,001	0,000	0,001	0,01	0,02
Co	0,012	0,005	0,016	0,03	2,07
Cr	5,367	0,013	0,078	12,42	11,75
Cu	0,031	0,001	0,020	0,08	0,41
Mn	0,181	0,079	0,318	0,09	4,21
Ni	0,197	0,067	0,130	0,11	31,71
Pb	0,004	0,001	0,003	0,02	1,96
Zn	0,158	0,002	0,013	0,36	3,21

Tabela P7. Rezultati ispitivanja prosječne pH vrijednosti ekstrakcionog sredstva nakon izluživanja za sve ispitivane monolite na T=20 °C

Mješavine cem.+LP	pH vrijednost											
	1 dan (T=25,6 °C)			2 dan (T=23,6 °C)			4 dan (T=23,8 °C)			7 dan (T=26,5 °C)		
	U	G	S	U	G	S	U	G	S	U	G	S
90C/10LP	11,75	11,89	11,76	11,46	11,64	11,35	11,50	11,53	11,30	11,12	10,81	10,81
75C/25LP	11,62	11,93	11,58	11,27	11,68	11,30	11,58	11,81	11,46	11,05	11,29	10,95
65C/35LP	11,60	12,01	11,63	11,18	11,66	11,30	11,41	11,85	11,40	10,78	11,37	10,95

Tabela P8. Rezultati ispitivanja prosječne pH vrijednosti ekstrakcionog sredstva nakon izluživanja za sve ispitivane monolite na T=50 °C

Mješavine cem.+LP	pH vrijednost											
	1 dan (T=27,2 °C)			2 dan (T=27,9 °C)			4 dan (T=27,1 °C)			7 dan (T=28,5 °C)		
	U	G	S	U	G	S	U	G	S	U	G	S
90C/10LP	11,60	11,70	11,51	11,15	11,20	11,02	11,06	11,40	10,77	10,13	10,48	10,14
75C/25LP	11,52	11,74	11,32	10,98	11,28	10,76	10,61	11,18	10,55	9,87	10,25	9,92
65C/35LP	11,42	11,75	11,24	10,98	11,33	10,76	10,76	11,30	10,57	10,05	10,54	9,99

Tabela P9. Rezultati ispitivanja prosječne elektroprovodljivosti ekstrakcionog sredstva nakon izluživanja za sve ispitivane monolite na T=20 °C

Mješavine cem.+LP	Elektroprovodljivost (μS/cm)											
	1 dan (T=25,6 °C)			2 dan (T=23,6 °C)			4 dan (T=23,8 °C)			7 dan (T=26,5 °C)		
	U	G	S	U	G	S	U	G	S	U	G	S
90C/10LP	867	913	688	393	536	321	395	394	293	277	199	156
75C/25LP	712	970	581	324	580	319	443	658	363	267	413	211
65C/35LP	739	1170	647	286	554	333	342	716	374	180	474	254

Tabela P10. Rezultati ispitivanja prosječne elektroprovodljivosti ekstrakcionog sredstva nakon izluživanja za sve ispitivane monolite na T=50 °C

Mješavine cem.+LP	Elektroprovodljivost (μS/cm)											
	1 dan (T=25,6 °C)			2 dan (T=23,6 °C)			4 dan (T=23,8 °C)			7 dan (T=26,5 °C)		
	U	G	S	U	G	S	U	G	S	U	G	S
90C/10LP	724	824	618	302	349	254	252	387	180	97	137	101
75C/25LP	646	892	407	237	375	180	145	284	136	83	98	85
65C/35LP	577	961	463	249	442	195	180	334	145	103	136	87

Tabela P11. Koncentracije metala u mg/kg izlužene iz monolita, sa različitim učešćem cementa i LP Ugljevik na temperaturi 20 °C

Metali	1 dan (mg/kg)			2 dan (mg/kg)			4 dan (mg/kg)			7 dan (mg/kg)			Pseudo-ukupan sadržaj metala
	90C/10LP 75C/25LP 65C/35LP			90C/10LP 75C/25LP 65C/35LP			90C/10LP 75C/25LP 65C/35LP			90C/10LP 75C/25LP 65C/35LP			
Cr	0,147	0,192	0,272	0,046	0,047	0,055	0,053	0,056	0,061	0,055	0,051	0,049	140,9
Mn	0,034	0,008	0,009	0,004	0,004	0,004	0,003	0,003	0,002	0,009	0,003	0,002	191,5
Co	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001	0,009	0,002	0,001	2,98
Ni	0,019	0,008	0,010	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,010	0,004	0,003	76,82
Cu	0,018	0,013	0,027	0,006	0,007	0,006	0,007	0,006	0,006	0,012	0,007	0,006	18,75
Zn	0,073	0,083	0,111	0,031	0,032	0,024	0,027	0,024	0,020	0,033	0,019	0,019	31,62
As	0,008	0,012	0,019	0,003	0,005	0,007	0,003	0,007	0,009	0,010	0,007	0,005	8,92
Cd	0,001	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,090
Ba	1,380	1,380	1,395	0,853	0,863	0,798	0,952	1,206	1,106	1,000	1,128	0,933	74,23
Pb	0,005	0,003	0,008	0,002	0,002	0,002	0,003	0,002	0,001	0,013	0,003	0,002	7,36

Tabela P12. Koncentracije metala u mg/kg izlužene iz monolita, sa različitim učešćem cementa i LP Ugljevik na temperaturi 50 °C

Metali	1 dan (mg/kg)			2 dan (mg/kg)			4 dan (mg/kg)			7 dan (mg/kg)			Pseudo-ukupan sadržaj metala
	90C/10LP 75C/25LP 65C/35LP			90C/10LP 75C/25LP 65C/35LP			90C/10LP 75C/25LP 65C/35LP			90C/10LP 75C/25LP 65C/35LP			
Cr	0,188	0,268	0,266	0,070	0,075	0,071	0,075	0,086	0,090	0,063	0,082	0,095	140,9
Mn	0,003	0,003	0,009	0,003	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002	0,003	0,001	0,002	191,5
Co	0,007	0,006	0,002	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,004	0,002	0,002	0,003	2,98
Ni	0,007	0,006	0,009	0,003	0,003	0,004	0,004	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	76,82
Cu	0,021	0,020	0,026	0,012	0,010	0,010	0,009	0,008	0,010	0,007	0,008	0,010	18,75
Zn	0,028	0,030	0,109	0,020	0,015	0,016	0,012	0,017	0,021	0,009	0,024	0,024	31,62
As	0,002	0,003	0,018	0,001	0,004	0,006	0,002	0,012	0,011	0,005	0,017	0,024	8,92
Cd	0,000	0,0004	0,0009	0,000	0,0001	0,0003	0,000	0,0003	0,0003	0,000	0,0002	0,0002	0,090
Ba	1,313	1,267	1,367	0,913	0,828	0,771	0,880	0,733	0,782	0,651	0,589	0,606	74,23
Pb	0,003	0,002	0,008	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	7,36

Tabela P13. Koncentracije metala u mg/kg izlužene iz monolita, sa različitim učešćem cementa i LP Stanari na temperaturi 20 °C

Metali	1 dan (mg/kg)			2 dan (mg/kg)			4 dan (mg/kg)			7 dan (mg/kg)			Pseudo-ukupan sadržaj metala
	90C/10LP 75C/25LP 65C/35LP			90C/10LP 75C/25LP 65C/35LP			90C/10LP 75C/25LP 65C/35LP			90C/10LP 75C/25LP 65C/35LP			
Cr	0,110	0,224	0,308	0,048	0,053	0,073	0,047	0,068	0,095	0,041	0,068	0,101	87,05
Mn	0,010	0,010	0,005	0,011	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,002	0,002	168,54
Co	0,005	0,002	0,002	0,008	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	3,23
Ni	0,008	0,007	0,006	0,009	0,002	0,003	0,004	0,004	0,004	0,004	0,003	0,003	117,2
Cu	0,022	0,019	0,013	0,013	0,006	0,006	0,007	0,007	0,006	0,006	0,006	0,007	19,53
Zn	0,090	0,119	0,069	0,031	0,025	0,024	0,016	0,029	0,036	0,013	0,035	0,023	50,12
As	0,007	0,003	0,004	0,008	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003	0,003	0,002	0,002	2,99
Cd	0,002	0,001	0,001	0,002	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,11
Ba	1,012	0,645	0,598	0,564	0,478	0,463	0,576	0,633	0,606	0,466	0,510	0,474	63,94
Pb	0,009	0,003	0,003	0,009	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,005	0,002	0,002	6,97

Tabela P14. Koncentracije metala u mg/kg izlužene iz monolita, sa različitim učešćem cementa i LP Stanari na temperaturi 50 °C

Metali	1 dan (mg/kg)			2 dan (mg/kg)			4 dan (mg/kg)			7 dan (mg/kg)			Pseudo-ukupan sadržaj metala
	90C/10LP 75C/25LP 65C/35LP			90C/10LP 75C/25LP 65C/35LP			90C/10LP 75C/25LP 65C/35LP			90C/10LP 75C/25LP 65C/35LP			
Cr	0,184	0,392	0,583	0,064	0,110	0,169	0,075	0,142	0,222	0,065	0,150	0,231	87,05
Mn	0,002	0,004	0,004	0,003	0,004	0,004	0,002	0,002	0,002	0,003	0,002	0,002	168,54
Co	0,006	0,007	0,006	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	0,002	0,003	0,002	0,002	3,23
Ni	0,005	0,008	0,011	0,003	0,003	0,003	0,008	0,003	0,004	0,003	0,004	0,004	117,2
Cu	0,016	0,029	0,025	0,008	0,017	0,012	0,007	0,012	0,011	0,008	0,011	0,010	19,53
Zn	0,024	0,034	0,030	0,015	0,015	0,034	0,012	0,013	0,014	0,015	0,011	0,020	50,12
As	0,002	0,003	0,004	0,002	0,001	0,003	0,002	0,003	0,004	0,003	0,004	0,005	2,99
Cd	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,11
Ba	0,999	0,823	0,671	0,589	0,656	0,514	0,563	0,604	0,450	0,430	0,528	0,349	63,94
Pb	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	6,97

Tabela P15. Koncentracije metala u mg/kg izlužene iz monolita sa različitim učešćem cementa i LP Gackona temperaturi 20 °C

Metali	1 dan (mg/kg)			2 dan (mg/kg)			4 dan (mg/kg)			7 dan (mg/kg)			Pseudo-ukupan sadržaj metala
	90C/10LP 75C/25LP 65C/35LP												
Cr	0,113	0,085	0,074	0,046	0,032	0,027	0,048	0,036	0,025	0,046	0,033	0,024	528,4
Mn	0,016	0,007	0,007	0,006	0,004	0,004	0,004	0,003	0,003	0,003	0,003	0,002	171,1
Co	0,004	0,003	0,003	0,004	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,003	0,002	0,003	4,46
Ni	0,020	0,014	0,012	0,007	0,006	0,006	0,005	0,007	0,006	0,006	0,006	0,008	234,7
Cu	0,021	0,022	0,013	0,009	0,007	0,006	0,008	0,008	0,006	0,007	0,009	0,014	21,45
Zn	0,341	0,135	0,102	0,030	0,038	0,039	0,037	0,072	0,054	0,021	0,027	0,033	47,61
As	0,004	0,003	0,004	0,004	0,002	0,002	0,003	0,002	0,001	0,004	0,002	0,002	3,35
Cd	0,002	0,0010	0,0006	0,003	0,0003	0,0005	0,001	0,0003	0,0003	0,002	0,0007	0,0004	0,15
Ba	1,765	2,515	2,674	1,094	1,567	1,645	1,078	2,047	2,377	0,938	2,038	2,688	73,39
Pb	0,007	0,005	0,005	0,005	0,004	0,002	0,003	0,003	0,003	0,007	0,005	0,004	18,60

Tabela P16. Koncentracije metala u mg/kg izlužene iz monolita sa različitim učešćem cementa i LP Gackona temperaturi 50 °C

Metali	1 dan (mg/kg)			2 dan (mg/kg)			4 dan (mg/kg)			7 dan (mg/kg)			Pseudo-ukupan sadržaj metala
	90C/10LP 75C/25LP 65C/35LP												
Cr	0,167	0,134	0,121	0,064	0,050	0,044	0,076	0,052	0,042	0,058	0,044	0,035	528,4
Mn	0,005	0,003	0,008	0,003	0,003	0,003	0,002	0,002	0,005	0,003	0,002	0,002	171,1
Co	0,006	0,007	0,006	0,044	0,003	0,002	0,003	0,004	0,044	0,003	0,002	0,003	4,46
Ni	0,011	0,008	0,010	0,005	0,006	0,004	0,005	0,006	0,015	0,005	0,004	0,005	234,7
Cu	0,025	0,022	0,023	0,013	0,010	0,010	0,012	0,009	0,011	0,012	0,009	0,010	21,45
Zn	0,046	0,043	0,061	0,017	0,022	0,020	0,019	0,028	0,019	0,023	0,023	0,023	47,61
As	0,002	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,002	0,001	0,003	0,002	0,003	3,35
Cd	0,000	0,0004	0,0006	0,000	0,0005	0,0002	0,000	0,0003	0,0003	0,000	0,0004	0,0001	0,15
Ba	1,687	1,953	2,404	1,005	1,224	1,389	1,062	1,099	1,398	0,838	0,808	1,153	73,39
Pb	0,004	0,003	0,005	0,007	0,003	0,002	0,002	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	18,60

Tabela P17. Tačka nultog nanelektrisanja za zeolite sintetizovane od LP Ugljevik (U2M, U5M i UF)

U2M pH 3	mas %	0,0000	1,0150	5,0450	10,0175	15,0350	20,0250
	pH	3,03 _{25,0°C}	9,35 _{25,6°C}	9,74 _{25,6°C}	9,75 _{25,6°C}	9,74 _{25,0°C}	9,74 _{25,2°C}
U2M pH 6	mas %	0,0000	1,0160	5,1660	10,0920	15,0080	20,0060
	pH	6,06 _{25,8°C}	9,78 _{26,8°C}	9,88 _{26,9°C}	9,72 _{26,7°C}	9,71 _{26,8°C}	9,66 _{27,0°C}
U2M pH 11	mas %	0,0000	1,0480	5,0340	10,0060	15,0500	20,0880
	pH	11,01 _{26,5°C}	10,40 _{27,1°C}	10,17 _{27,1°C}	10,01 _{27,1°C}	9,86 _{27,1°C}	9,60 _{27,1°C}
U5M pH 3	mas %	0,0000	1,0075	5,0250	10,0425	15,0100	20,0125
	pH	3,03 _{25,0°C}	9,81 _{25,8°C}	10,25 _{25,9°C}	10,23 _{25,9°C}	10,23 _{25,9°C}	10,23 _{25,8°C}
U5M pH 6	mas %	0,0000	1,0160	5,1320	10,0440	15,1080	20,0360
	pH	6,06 _{25,8°C}	10,04 _{26,7°C}	10,34 _{26,8°C}	10,32 _{26,6°C}	10,32 _{26,6°C}	10,31 _{26,8°C}
U5M pH 11	mas %	0,0000	1,0220	4,9980	10,0600	15,0100	20,0160
	pH	11,01 _{26,5°C}	10,55 _{27,2°C}	10,52 _{27,2°C}	10,52 _{27,4°C}	10,46 _{27,3°C}	10,35 _{27,3°C}
UF pH 3	mas %	0,0000	1,0000	5,0180	10,0040	14,9880	-
	pH	3,00 _{27,1°C}	9,30 _{26,5°C}	9,82 _{26,6°C}	9,90 _{26,6°C}	9,82 _{26,4°C}	-
UF pH 6	mas %	0,0000	1,0180	4,9780	10,0240	15,0160	-
	pH	6,00 _{27,0°C}	9,48 _{26,6°C}	9,96 _{26,6°C}	9,94 _{26,6°C}	9,96 _{26,9°C}	-
UF pH 11	mas %	0,0000	1,0240	5,0120	10,0240	15,0420	-
	pH	11,00 _{27,6°C}	10,13 _{27,8°C}	10,07 _{27,9°C}	10,06 _{27,9°C}	9,98 _{28,0°C}	-

Tabela P18. Tačka nultog nanelektrisanja za zeolite sintetizovane od LP Stanari (S2M, S5M i SF)

S2M	mas %	0,0000	1,0100	5,0800	10,0325	15,0375	19,9825
pH 3	pH	3,02 _{26,0°C}	8,5 _{26,1°C}	9,24 _{26,4°C}	9,42 _{26,3°C}	9,46 _{26,5°C}	9,46 _{26,4°C}
S2M	mas %	0,0000	1,0580	5,0160	9,9960	15,0220	20,0520
pH 6	pH	6,01 _{25,9°C}	9,10 _{27,8°C}	9,30 _{28,0°C}	9,37 _{27,9°C}	9,37 _{28,1°C}	9,37 _{28,1°C}
S2M	mas %	0,0000	1,0300	5,0180	10,0120	15,0080	20,0380
pH 11	pH	11,00 _{27,2°C}	9,96 _{26,3°C}	9,53 _{26,0°C}	9,49 _{26,0°C}	9,45 _{25,9°C}	9,34 _{26,2°C}
S5M	mas %	0,0000	1,0275	5,0500	10,0350	15,0250	20,0550
pH 3	pH	3,02 _{26,0°C}	9,16 _{26,5°C}	9,58 _{26,7°C}	9,54 _{26,6°C}	9,48 _{26,9°C}	9,48 _{26,7°C}
S5M	mas %	0,0000	1,0380	5,0600	10,0340	15,0240	19,9740
pH 6	pH	6,01 _{25,9°C}	9,62 _{27,4°C}	9,79 _{27,5°C}	9,75 _{27,6°C}	9,49 _{28,0°C}	9,38 _{28,0°C}
S5M	mas %	0,0000	1,0440	5,0340	10,0320	15,0340	20,0460
pH 11	pH	11,00 _{27,2°C}	9,95 _{26,4°C}	9,66 _{26,6°C}	9,56 _{26,6°C}	9,55 _{26,5°C}	9,48 _{26,5°C}
SF	mas %	0,0000	1,0620	5,0200	10,0220	15,0040	-
pH 3	pH	3,00 _{27,1°C}	9,64 _{26,7°C}	10,07 _{26,6°C}	10,21 _{26,6°C}	10,16 _{26,6°C}	-
SF	mas %	0,0000	1,0140	5,0200	10,0160	15,0440	-
pH 6	pH	6,00 _{27,0°C}	9,95 _{26,6°C}	10,24 _{26,8°C}	10,18 _{26,8°C}	10,12 _{26,9°C}	-
SF	mas %	0,0000	1,0080	5,0060	10,0340	15,0100	-
pH 11	pH	11,00 _{27,6°C}	10,36 _{27,7°C}	10,35 _{27,7°C}	10,36 _{27,8°C}	10,28 _{28,0°C}	-

Tabela P19. Tačka nultog nanelektrisanja za zeolite sintetizovane od LP Gacko (G2M, G5M i GF)

G2M	mas %	0,0000	1,0075	5,0275	10,0300	15,0100	20,0450
pH 3	pH	3,03 _{25,0°C}	9,14 _{25,5°C}	9,26 _{25,7°C}	9,27 _{25,7°C}	9,27 _{25,9°C}	9,17 _{25,9°C}
G2M	mas %	0,0000	0,9880	5,0240	10,0180	15,0440	19,9800
pH 6	pH	6,06 _{25,8°C}	9,36 _{27,2°C}	9,49 _{27,3°C}	9,22 _{27,3°C}	9,10 _{27,3°C}	8,93 _{27,4°C}
G2M	mas %	0,0000	1,0040	5,0120	10,0140	14,9920	20,0180
pH 11	pH	11,01 _{26,5°C}	9,94 _{27,3°C}	9,68 _{27,3°C}	9,42 _{27,2°C}	9,19 _{27,5°C}	8,89 _{27,6°C}
G5M	pH	0,0000	1,0550	5,0100	10,0625	15,0275	20,0150
pH 3	mas %	3,02 _{26,0°C}	9,82 _{26,6°C}	10,10 _{26,5°C}	10,10 _{26,4°C}	9,89 _{26,4°C}	9,88 _{26,6°C}
G5M	pH	0,0000	1,0240	5,0320	10,0100	15,0700	20,0320
pH 6	mas %	6,01 _{25,9°C}	9,96 _{27,2°C}	10,07 _{27,4°C}	9,86 _{27,5°C}	9,68 _{27,4°C}	9,66 _{27,5°C}
G5M	pH	0,0000	1,0140	5,0480	10,0300	15,0540	20,0140
pH 11	pH	11,00 _{27,2°C}	10,39 _{26,0°C}	10,25 _{26,2°C}	9,87 _{26,1°C}	9,62 _{26,2°C}	9,60 _{26,3°C}
GF	mas %	0,0000	0,9960	5,0280	10,0080	15,0520	-
pH 3	pH	3,00 _{27,1°C}	9,80 _{26,4°C}	9,83 _{26,6°C}	9,88 _{26,6°C}	9,51 _{26,6°C}	-
GF	mas %	0,0000	1,0400	5,0180	10,0120	15,0280	-
pH 6	pH	6,00 _{27,0°C}	9,92 _{26,8°C}	9,71 _{26,4°C}	9,52 _{26,8°C}	9,48 _{26,7°C}	-
GF	pH	0,0000	0,9960	5,0280	10,0080	15,0520	-
pH 11	mas %	11,00 _{27,6°C}	10,38 _{27,6°C}	10,10 _{27,6°C}	9,75 _{27,6°C}	9,58 _{27,7°C}	-

Tabela P20. Rezultati ispitivanja zavisnosti adsorpcije amonijum jona od vremena kontakta za U2M
(Koncentracija zeolita 2 g/dm³; pH = 8,05 ; T = 26,7 °C)

Parametri	Vrijeme adsorpcije (min)							
	5	10	20	30	60	120	360	1440
Masa (g)	0,09930	0,09950	0,09965	0,10000	0,09950	0,10090	0,09935	0,09975
$\gamma_0(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	0,10010	0,10010	0,10100	0,09980	0,10060	0,09910	0,09990	0,09990
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	35,144	35,144	35,144	35,144	34,925	34,925	35,144	35,144
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	34,925	34,925	34,925	34,925	34,925	34,925	35,144	35,144
% uklanjanja NH_4^+	9,236	14,059	11,993	13,658	11,754	13,650	18,046	19,443
% uklanjanja NH_4^+ sr. vr.	6,348	11,240	6,797	9,517	11,082	12,170	16,964	20,364
$\text{mg NH}_4^+/\text{g zeolita}$	1,634	2,483	2,115	2,400	2,063	2,362	3,192	3,425
$\text{mg NH}_4^+/\text{g zeolita sr.vr.}$	1,107	1,961	1,175	1,665	1,953	2,127	2,984	3,582
C_e/C_o	0,908	0,859	0,880	0,863	0,882	0,863	0,820	0,806
C_e/C_o sr.vr.	0,937	0,888	0,932	0,905	0,889	0,878	0,830	0,796
	0,922	0,874	0,906	0,884	0,886	0,871	0,825	0,801

Tabela P21. Rezultati ispitivanja zavisnosti adsorpcije amonijum jona od vremena kontakta za U5M
(Koncentracija zeolita 2 g/dm³; pH = 8,01; T = 27,0 °C)

Parametri	Vrijeme adsorpcije (min)										
	5	10	15	20	30	60	120	240	360	1440	2880
Masa (g)	0,10115	0,10010	0,09990	0,09980	0,10180	0,10035	0,10080	0,10075	0,10075	0,10135	0,10040
0,10020	0,10060	0,10045	0,10030	0,10065	0,10010	0,10750	0,10060	0,10100	0,10110	0,10110	0,10110
γ_0 (mg NH ₄ ⁺ /dm ³)	35,781	35,781	35,781	35,781	34,611	34,611	35,781	35,781	35,781	35,781	34,016
35,781	35,781	35,781	35,781	35,781	35,897	35,646	35,781	35,781	35,781	35,781	34,016
γ_e (mg NH ₄ ⁺ /dm ³)	29,656	28,097	28,850	28,714	28,378	26,269	25,337	25,359	24,464	21,908	20,678
29,295	27,063	28,192	28,532	28,549	26,924	24,662	24,669	23,792	20,480	20,504	
% uklanjanja	17,117	21,475	19,370	19,749	20,691	24,103	26,796	29,126	31,628	38,771	39,212
18,127	24,366	21,210	20,258	20,211	24,998	30,815	31,055	33,506	42,162	39,723	
% uklanjanja sr. vr.	17,622	22,920	20,290	20,004	20,451	24,550	28,806	30,091	32,567	40,467	39,467
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	3,027	3,838	3,469	3,540	3,636	4,157	4,601	5,172	5,616	6,844	6,643
3,236	4,333	3,778	3,613	3,593	4,482	5,109	5,523	5,935	7,567	6,682	
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita sr.vr.	3,132	4,086	3,623	3,577	3,614	4,319	4,855	5,347	5,776	7,206	6,663
C _e /C ₀	0,829	0,785	0,806	0,803	0,793	0,759	0,732	0,709	0,684	0,612	0,608
0,819	0,756	0,788	0,797	0,798	0,750	0,692	0,689	0,665	0,572	0,603	
C _e /C ₀ sr.vr.	0,824	0,771	0,797	0,800	0,795	0,754	0,712	0,699	0,674	0,592	0,605

Tabela P22. Rezultati ispitivanja zavisnosti adsorpcije amonijum jona od vremena kontakta za UF
(Koncentracija zeolita 2 g/dm³; pH = 8,01; T = 26,0 °C)

Parametri	Vrijeme adsorpcije (min)					
	5	10	20	30	60	120
Masa (g)	0,10020	0,09890	0,10005	0,10015	0,09910	0,09989
	0,10015	0,09960	0,10095	0,10115	0,09965	0,10145
γ_0 (mg NH ₄ ⁺ /dm ³)	35,456	35,456	35,456	35,456	36,153	35,456
	34,881	34,881	34,881	34,881	34,881	34,881
γ_e (mg NH ₄ ⁺ /dm ³)	26,490	24,793	26,377	25,842	26,576	24,707
	26,382	24,356	25,914	25,176	25,690	24,028
% uklanjanja NH ₄ ⁺	25,289	30,073	25,607	27,117	26,490	31,662
	24,364	30,175	25,706	27,823	26,350	31,113
% uklanjanja NH ₄ ⁺ sr. vr.	24,827	30,124	25,657	27,470	26,420	31,387
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	4,474	5,391	4,537	4,800	4,832	5,730
	4,243	5,284	4,441	4,797	4,612	5,349
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita sr.vr.	4,359	5,337	4,489	4,799	4,722	5,539
C _e /C ₀	0,747	0,699	0,744	0,729	0,735	0,683
	0,756	0,698	0,743	0,722	0,737	0,689
C _e /C ₀ sr.vr.	0,752	0,699	0,743	0,725	0,736	0,686

Tabela P23. Rezultati ispitivanja zavisnosti adsorpcije amonijum jona od vremena kontakta za S2M
(Koncentracija zeolita 2 g/dm³; pH = 8,03; T = 26,4 °C)

Parametri	Vrijeme adsorpcije (min)									
	5	10	15	20	30	60	120	240	360	1440
Masa (g)	0,09985	0,10050	0,10030	0,09985	0,10120	0,10012	0,10035	0,10035	0,10035	0,09955
γ_0 (mg NH ₄ ⁺ /dm ³)	34,477	34,477	34,477	34,477	34,477	33,847	33,847	33,847	34,477	34,477
γ_e (mg NH ₄ ⁺ /dm ³)	26,387	23,676	24,867	25,311	24,928	23,777	23,034	22,802	22,891	22,448
% uklanjanja	23,466	31,328	27,873	26,586	27,697	29,750	31,946	32,632	33,606	34,889
% uklanjanja sr. vr.	22,364	27,531	24,328	26,302	28,105	29,459	32,643	31,984	35,715	37,722
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	4,051	5,374	4,790	4,590	4,718	5,029	5,387	5,503	5,773	6,041
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita sr.vr.	3,734	4,655	4,101	4,438	4,730	4,905	5,448	5,410	6,132	6,562
C _e /C ₀	0,765	0,687	0,721	0,734	0,723	0,703	0,681	0,674	0,664	0,651
C _e /C ₀ sr.vr.	0,776	0,725	0,757	0,737	0,719	0,705	0,674	0,680	0,643	0,623

Tabela P24. Rezultati ispitivanja zavisnosti adsorpcije amonijum jona od vremena kontakta za S5M
(Koncentracija zeolita 2 g/dm^3 ; $\text{pH} = 8,02$; $T = 26,5^\circ \text{C}$)

Parametri	Vrijeme adsorpcije (min)										
	5	10	15	20	30	60	120	240	360	1440	2880
Masa (g)	0,10000	0,10065	0,10015	0,10110	0,09975	0,10020	0,09950	0,10080	0,10015	0,10080	0,10000
$\gamma_0 (\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	36,235	36,235	36,235	36,235	35,350	35,350	35,350	35,350	36,235	36,235	36,235
$\gamma_e (\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	27,108	26,420	27,488	27,646	26,814	25,573	25,554	25,724	24,329	22,819	22,494
% uklanjanja	25,189	27,088	24,141	23,702	26,000	27,659	27,712	27,231	32,859	37,026	37,922
% uklanjanja sr. vr.	21,152	23,433	21,795	21,080	23,110	26,065	27,912	30,511	32,715	37,638	38,183
$\text{mg NH}_4^+/\text{g zeolita}$	4,564	4,876	4,367	4,248	4,722	4,879	4,923	4,775	5,944	6,655	6,870
$\text{mg NH}_4^+/\text{g zeolita sr.vr.}$	3,715	4,107	3,858	3,722	4,087	4,596	4,911	5,355	5,942	6,840	6,856
C_e/C_o	0,748	0,729	0,759	0,763	0,740	0,723	0,723	0,728	0,671	0,630	0,621
$C_e/C_o \text{ sr.vr.}$	0,768	0,747	0,770	0,776	0,754	0,731	0,722	0,711	0,672	0,627	0,620

Tabela P25. Rezultati ispitivanja zavisnosti adsorpcije amonijum jona od vremena kontakta za SF
(Koncentracija zeolita 2 g/dm³; pH = 8,01 ; T = 26,1 °C)

Parametri	Vrijeme adsorpcije (min)						2880
	5	10	20	30	60	120	
Masa (g)	0,10085	0,09975	0,10080	0,10045	0,10005	0,10000	0,09955
	0,10060	0,09995	0,10105	0,09985	0,10070	0,09990	0,10045
γ_0 (mg NH ₄ ⁺ /dm ³)	34,781	34,781	34,781	34,770	34,770	34,781	34,781
	34,770	34,770	34,770	34,770	34,770	34,781	34,611
γ_e (mg NH ₄ ⁺ /dm ³)	24,441	23,889	24,749	24,550	23,475	23,652	22,185
	24,599	23,312	25,008	24,468	23,971	23,817	22,009
% uklanjanja NH ₄ ⁺	29,729	31,317	28,843	29,415	32,485	31,975	36,214
	29,253	32,953	28,074	29,628	31,057	31,499	36,721
% uklanjanja NH ₄ ⁺ sr. vr.	29,491	32,135	28,459	29,521	31,771	31,737	36,467
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	5,126	5,460	4,976	5,092	5,645	5,559	6,326
	5,055	5,732	4,830	5,158	5,362	5,482	6,357
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita sr.vr.	5,091	5,596	4,903	5,125	5,503	5,520	6,342
C _e /C ₀	0,703	0,687	0,712	0,706	0,675	0,680	0,638
	0,707	0,670	0,719	0,704	0,689	0,685	0,633
C _e /C ₀ sr.vr.	0,705	0,679	0,715	0,705	0,682	0,683	0,635

Tabela P26. Rezultati ispitivanja zavisnosti adsorpcije amonijum jona od vremena kontakta za G2M
(Koncentracija zeolita 2 g/dm³; pH = 8,01; T = 25,8 °C)

Parametri	Vrijeme adsorpcije (min)										
	5	10	15	20	30	60	120	240	360	1440	2880
Masa (g)	0,09895	0,09955	0,10185	0,09980	0,09945	0,10020	0,10155	0,10075	0,10035	0,10075	0,10075
γ_0 (mg NH ₄ ⁺ /dm ³)	35,177	35,177	35,177	35,177	34,437	34,437	34,437	34,437	35,177	35,177	35,177
γ_e (mg NH ₄ ⁺ /dm ³)	34,437	34,437	34,437	34,437	34,437	34,437	34,437	34,437	35,177	35,177	35,177
% uklanjanja	1,722	7,657	5,518	5,464	6,915	6,389	6,770	5,163	11,329	17,237	17,237
% uklanjanja sr. vr.	2,035	5,807	3,284	5,226	6,979	6,335	6,498	6,841	13,655	16,784	16,784
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	0,306	1,353	0,953	0,963	1,223	1,098	1,148	0,882	1,986	3,009	3,009
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita sr.vr.	0,350	0,977	0,568	0,895	1,193	1,093	1,113	1,187	2,396	2,962	2,962
C _e /C ₀	0,983	0,923	0,945	0,945	0,931	0,936	0,932	0,948	0,887	0,828	0,828
C _e /C ₀ sr.vr.	0,980	0,942	0,967	0,948	0,930	0,937	0,935	0,932	0,863	0,832	0,832

Tabela P27. Rezultati ispitivanja zavisnosti adsorpcije amonijum jona od vremena kontakta za G5M
(Koncentracija zeolita 2 g/L; pH = 8,03 ; T = 25,6 °C)

Parametri	Vrijeme adsorpcije (min)											
	5	10	15	20	30	60	120	240	360	1440	2880	4320
Masa (g)	0,09970	0,09910	0,0995	0,09985	0,10105	0,10030	0,10020	0,10095	0,10000	0,09995	0,09865	
$\gamma_0(\text{mg NH}_4^+/\text{L})$	34,431	34,431	34,431	34,431	34,654	34,654	34,654	34,654	34,431	34,431	34,016	33,652
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{L})$	34,654	34,654	34,654	34,654	34,654	34,654	34,654	34,654	34,431	34,431	34,016	33,652
% uklanjanja	3,883	9,358	5,567	5,011	6,336	8,246	9,530	6,622	12,746	19,691	24,572	27,845
sr.vr.	2,956	6,400	4,058	5,464	7,366	6,500	7,492	8,066	11,678	22,530	26,908	27,801
mg NH₄⁺/g zeolita	0,670	1,626	0,959	0,864	1,080	1,424	1,646	1,145	2,174	3,390	4,181	4,749
mg NH₄⁺/g zeolitsr.vr.	0,514	1,119	0,703	0,948	1,263	1,123	1,294	1,395	1,991	3,879	4,579	4,742
C_e/C_o	0,961	0,906	0,944	0,950	0,937	0,918	0,905	0,934	0,873	0,803	0,754	0,722
$C_e/C_o \text{ sr.vr.}$	0,966	0,921	0,952	0,948	0,932	0,927	0,915	0,926	0,878	0,789	0,743	0,722

Tabela P28. Rezultati ispitivanja zavisnosti adsorpcije amonijum jona od vremena kontakta za GF
(Koncentracija zeolita 2 g/dm³; pH = 8,02; T = 25,9 °C)

Parametri	Vrijeme adsorpcije (min)									
	5	10	20	30	60	120	360	1440	2880	4320
Masa (g)	0,10020	0,10075	0,10070	0,09940	0,10055	0,09965	0,10010	0,09990	0,09915	0,10150
γ_0 (mg NH ₄ ⁺ /dm ³)	0,09995	0,09970	0,10135	0,10045	0,10020	0,10065	0,10015	0,10210	0,10100	0,10020
γ_e (mg NH ₄ ⁺ /dm ³)	34,624	34,624	34,624	34,624	34,624	34,624	34,624	34,624	34,611	33,652
% uklanjanja	4,114	7,956	3,984	5,909	10,472	11,644	13,856	21,999	36,725	37,101
$\text{mg NH}_4^+/\text{g zeolita}$	4,481	7,118	3,779	7,152	6,635	10,060	14,489	25,210	40,476	44,885
$\text{mg NH}_4^+/\text{g zeolita sr.vr.}$	4,297	7,537	3,881	6,531	8,554	10,852	14,173	23,605	38,601	40,993
C_e/C_o	0,711	1,367	0,685	1,029	1,803	2,023	2,396	3,812	6,410	6,150
C_e/C_o sr.vr.	0,776	1,236	0,646	1,233	1,146	1,730	2,505	4,275	6,935	7,537
C_e/C_o sr.vr.	0,743	1,302	0,665	1,131	1,475	1,877	2,450	4,043	6,673	6,844

Tabela P29. Rezultati analize zavisnosti uklanjanja amonijum jona od pH vrijednosti za U2M

pH vrijednost	3,02_{19,9°C}	5,20_{19,9°C}	7,08_{19,9°C}	8,01_{19,7°C}	9,03_{19,6°C}	11,08_{19,6°C}
Masa uzorka (g)	0,09935	0,10050	0,09985	0,10015	0,09975	0,09870
$\gamma_0(\text{mg NH}_4^+ \cdot \text{N/dm}^3)$	27,476	27,476	26,4035	26,496	26,7385	26,375
$\gamma_0(\text{mg NH}_4^+ / \text{dm}^3)$	35,334	35,334	33,955	33,955	34,074	34,386
$\gamma_1(\text{mg NH}_4^+ \cdot \text{N/dm}^3)$	22,621	23,022	22,458	23,0135	22,8645	22,7515
$\gamma_1(\text{mg NH}_4^+ / \text{dm}^3)$	29,090	29,606	28,881	29,595	29,404	29,258
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	3,143	2,850	2,541	2,177	2,341	2,439
mg NH ₄ ⁺ /g zeol. sr.vr.	2,996		2,359		2,390	
Nakon korekcije – uslovi adsorpcije $C_0 = 100 \text{ mg NH}_4\text{Cl/dm}^3$, kontaktno vrijeme 24 h i koncentracija zeolita 2 g/dm ³)						
$(\text{mg NH}_4^+ - \text{N/dm}^3)_{\text{adsorbovani}}$	4,8555	4,454	3,9455	3,39	3,6315	3,7445
$f(\text{udio NH}_3\text{-N})$	4,1E-07	4,1E-07	6,2E-05	6,2E-05	0,0046	0,0046
% NH ₃ -N	4,1E-05	4,1E-05	0,006	0,006	0,461	0,461
mg NH ₃ -N/dm ³	9,3E-06	9,5E-06	0,0014	0,0014	0,1053	0,1048
ukupni						
mg NH ₃ -N/dm ³ u ads.	2E-06	1,8E-06	0,00025	0,00021	0,0167	0,0173
dijelu						
mg NH ₃ -N/dm ³ sr.vr.	1,9E-06		2,3E-04		0,017	
% NH ₄ ⁺ -N	100,000	100,000	99,994	99,994	99,539	96,184
mg NH ₄ ⁺ -N/dm ³	22,620	23,022	22,457	23,012	22,759	22,647
ukupni						
mg NH ₄ ⁺ -N/dm ³ u ads.	4,855	4,454	3,945	3,390	3,615	3,727
dijelu						
mg NH ₄ ⁺ -N/dm ³ sr.vr.	4,655		3,668		3,671	4,563
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	3,143	2,850	2,541	2,176	2,330	2,428
mg NH ₄ ⁺ /g zeol. sr.vr.	2,996		2,358		2,379	2,956

Tabela P30. Rezultati analize zavisnosti uklajanja amonijum jona od pH vrijednosti za U5M

pH vrijednost	3,02_{19,9°C}	5,20_{19,9°C}	7,08_{19,6°C}	8,01_{19,7°C}	9,03_{19,6°C}	11,08_{19,6°C}
Masa uzorka (g)	0,10050	0,10055	0,09995	0,09955	0,10050	0,10055
$\gamma_0(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	27,476	27,476	26,4035	26,496	27,476	27,476
$\gamma_0(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	35,334	35,334	33,955	33,955	34,074	35,334
$\gamma_1(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	20,849	20,7095	20,7965	20,5465	19,8145	20,1015
$\gamma_1(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	26,812	26,632	26,744	26,423	25,481	25,851
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	4,240	4,327	3,607	3,783	4,335	4,110
mg NH ₄ ⁺ /g zeol. sr.vr.	4,284		3,695		4,222	
					4,829	
					4,920	
						6,454
Nakon korekcije – uslovi adsorpcije C₀ = 100 mg NH₄Cl/dm³, kontaktno vrijeme 24 h i koncentracija zeolita 2 g/dm³)						
(mg NH ₄ ⁺ -N/dm ³) _{adsorbovani}	6,627	6,7665	5,607	5,857	6,6815	6,3945
f(udio NH ₃ -N)	4,1E-07	4,1E-07	6,2E-05	6,2E-05	0,0046	0,0046
% NH ₃ -N	4,1E-05	4,1E-05	0,006	0,006	0,461	0,461
mg NH ₃ -N/dm ³ ukupni	8,6E-06	8,5E-06	0,00130	0,00128	0,0913	0,0926
mg NH ₃ -N/dm ³ u ads. dijelu	2,7E-06	2,9E-06	0,00035	0,00037	0,03078	0,02946
mg NH ₃ -N/dm ³ sr.vr.	2,76E-06		3,57E-04		0,030	
% NH ₄ ⁺ -N	100,000	100,000	99,994	99,994	99,539	96,184
mg NH ₄ ⁺ -N/dm ³ ukupni	20,8490	20,7095	20,7952	20,5452	19,7232	20,0089
mg NH ₄ ⁺ -N/dm ³ u ads. dijelu	6,627	6,766	5,607	5,857	6,651	6,365
mg NH ₄ ⁺ -N/dm ³ sr.vr.	6,697		5,732		6,508	
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	4,240	4,327	3,607	3,783	4,315	4,091
mg NH ₄ ⁺ /g zeol. sr.vr.	4,284		3,695		4,203	

Tabela P31. Rezultati analize zavisnosti uklajanja amonijum jona od pH vrijednosti za UF

pH vrijednost	3,02_{19,9°C}	5,20_{19,9°C}	7,08_{19,6°C}	8,01_{19,7°C}	9,03_{19,6°C}	11,08_{19,6°C}
Masa uzorka (g)	0,09975	0,10000	0,10040	0,09970	0,09905	0,09995
$\gamma_0(\text{mg NH}_4^+ \cdot \text{N/dm}^3)$	27,476	27,476	26,404	26,496	27,476	26,404
$\gamma_0(\text{mg NH}_4^+ / \text{dm}^3)$	35,334	35,334	33,955	34,074	35,334	35,334
$\gamma_1(\text{mg NH}_4^+ \cdot \text{N/dm}^3)$	18,691	18,120	18,055	18,033	18,049	17,752
$\gamma_1(\text{mg NH}_4^+ / \text{dm}^3)$	24,036	23,302	23,219	23,190	23,210	22,829
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	5,663	6,016	5,347	5,398	5,484	5,625
mg NH ₄ ⁺ /g zeol. sr.vr.	5,840		5,373		5,555	
				6,219		6,133
						7,722
Nakon korekcije – uslovi adsorpcije $C_0 = 100 \text{ mg NH}_4\text{Cl}/\text{dm}^3$, kontaktno vrijeme 24 h i koncentracija zeolita 2 g/dm ³)						
(mg NH ₄ ⁺ - N/dm ³) _{adsorbovani}	8,786	9,356	8,349	8,371	8,448	8,744
$f(\text{udio NH}_3\text{-N})$	4,1E-07	4,1E-07	0,00006	0,00006	0,0046	4,1E-07
% NH ₃ -N	4,1E-05	4,1E-05	0,006	0,006	0,461	4,1E-05
mg NH ₃ -N/dm ³ ukupni	7,7E-06	7,5E-06	0,00113	0,00112	0,0831	0,0818
mg NH ₃ -N/dm ³ u ads. dijelu	3,6E-06	3,8E-06	0,00052	0,00052	0,0403	3,6E-06
mg NH ₃ -N/dm ³ sr.vr.	3,74E-06		5,21E-04	0,04	0,368	
% NH ₄ ⁺ -N	100,000	100,000	99,994	99,994	99,539	100,000
mg NH ₄ ⁺ -N/dm ³ ukupni	18,690	18,120	18,054	18,032	17,965	18,670
mg NH ₄ ⁺ -N/dm ³ u ads. dijelu	8,785	9,356	8,348	8,370	8,409	8,704
mg NH ₄ ⁺ -N/dm ³ sr.vr.	9,071		8,359		8,556	
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	5,663	6,016	5,346	5,398	5,459	5,599
mg NH ₄ ⁺ /g zeol. sr.vr.	5,840		5,372		5,529	
					5,982	
					4,342	
						0,163

Tabela P32. Rezultati analize zavisnosti uklajanja amonijum jona od pH vrijednosti za S2M

pH vrijednost	3,02 _{20,2°C}	5,20 _{19,9°C}	7,08 _{19,6°C}	8,01 _{19,7°C}	9,03 _{19,6°C}	11,08 _{19,6°C}
Masa uzorka (g)	0,10055	0,10080	0,09965	0,09945	0,10080	0,10050
$\gamma_0(\text{mg NH}_4^+ \cdot \text{N}/\text{dm}^3)$	35,334	35,334	33,955	33,955	34,074	35,334
$\gamma_0(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	27,476	27,476	26,404	26,404	26,496	27,476
$\gamma_1(\text{mg NH}_4^+ \cdot \text{N}/\text{dm}^3)$	26,641	26,314	26,832	26,921	26,449	25,644
$\gamma_1(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	20,717	20,462	20,865	20,934	20,567	19,941
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	4,323	4,474	3,574	3,536	3,782	4,194
mg NH ₄ ⁺ /g zeol. sr.vr.	4,398		3,555		3,988	
					4,535	
					4,518	
						7,129
Nakon korekcije – uslovi adsorpcije $C_0 = 100 \text{ mg NH}_4\text{Cl}/\text{dm}^3$, kontaktno vrijeme 24 h i koncentracija zeolita 2 g/dm ³)						
(mg NH ₄ ⁺ - N/dm ³) _{adsorbovani}	6,760	7,014	5,539	5,470	5,929	6,555
$f(\text{udio NH}_3\text{-N})$	4,2E-07	4,2E-07	6,2E-05	6,2E-05	0,005	0,005
% NH ₃ -N	4,2E-05	4,2E-05	0,0062	0,0062	0,4606	0,4606
mg NH ₃ -N/dm ³	8,7E-06	8,6E-06	0,0013	0,0013	0,092	0,092
mg NH ₃ -N/dm ³ u ads. dijelu	2,8E-06	2,9E-06	0,0003	0,0003	0,027	0,027
mg NH ₃ -N/dm ³ sr.vr.	2,9E-06		0,0003		0,029	
% NH ₄ ⁺ -N	100,000	100,000	99,994	99,994	99,539	100,000
mg NH ₄ ⁺ -N/dm ³	20,716	20,462	20,864	20,933	20,472	19,849
mg NH ₄ ⁺ -N/dm ³ u ads. dijelu	6,759	7,014	5,538	5,469	5,902	6,525
mg NH ₄ ⁺ -N/dm ³ sr.vr.	6,887		5,504		6,213	
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	4,323	4,474	3,574	3,536	3,765	4,175
mg NH ₄ ⁺ /g zeol. sr.vr.	4,398		3,555		3,970	
					4,362	
					3,199	
						0,151

Tabela P33. Rezultati analize zavisnosti uklajanja amonijum jona od pH vrijednosti za S5M

pH vrijednost	3,02 _{20,2°C}	5,20 _{19,9°C}	7,08 _{19,6°C}	8,01 _{19,7°C}	9,03 _{19,6°C}	11,08 _{19,6°C}
Masa uzorka (g)	0,09985	0,09985	0,10000	0,10045	0,09995	0,09895
$\gamma_0(\text{mg NH}_4^+ \cdot \text{N/dm}^3)$	27,476	27,476	26,404	26,496	27,476	27,476
$\gamma_0(\text{mg NH}_4^+ / \text{dm}^3)$	35,334	35,334	33,955	34,074	35,334	35,334
$\gamma_1(\text{mg NH}_4^+ \cdot \text{N/dm}^3)$	18,631	18,993	19,046	18,895	18,023	18,323
$\gamma_1(\text{mg NH}_4^+ / \text{dm}^3)$	23,959	24,424	24,493	24,299	23,177	23,563
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	5,696	5,463	4,731	4,806	5,451	5,311
mg NH ₄ ⁺ /g zeol. sr.vr.	5,579		4,769		5,381	
					5,883	
					5,942	
						7,285
Nakon korekcije – uslovi adsorpcije C₀ = 100 mg NH₄Cl/dm³, kontaktno vrijeme 24 h i koncentracija zeolita 2 g/dm³)						
(mg NH ₄ ⁺ - N/dm ³) _{adsorbovani}	8,845	8,484	7,358	7,509	8,474	8,174
f(udio NH ₃ -N)	4,2E-07	4,2E-07	6,2E-05	6,2E-05	0,0046	0,0046
% NH ₃ -N	4,2E-05	4,2E-05	0,0062	0,0062	0,4606	0,4606
mg NH ₃ -N/dm ³ ukupni	7,8E-06	7,9E-06	0,0012	0,0012	0,0844	7,8E-06
mg NH ₃ -N/dm ³ u ads. dijelu	3,7E-06	3,6E-06	0,0005	0,0005	0,0377	3,7E-06
mg NH ₃ -N/dm ³ sr.vr.	3,60E-06		0,0005		0,0383	0,3478
% NH ₄ ⁺ -N	100,000	100,000	99,994	99,994	99,539	100,000
mg NH ₄ ⁺ -N/dm ³ ukupni	18,631	18,992	19,044	18,894	17,939	18,238
mg NH ₄ ⁺ -N/dm ³ u ads. dijelu	8,845	8,483	7,358	7,508	8,434	8,136
mg NH ₄ ⁺ -N/dm ³ sr.vr.	8,664		7,433		8,285	8,765
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	5,696	5,463	4,731	4,806	5,426	5,287
mg NH ₄ ⁺ /g zeol. sr.vr.	5,579		4,768		5,356	4,207
						0,154

Tabela P34. Rezultati analize zavisnosti uklanjanja amonijum jona od pH vrijednosti za SF

pH vrijednost	3,02 _{20,2°C}	5,20 _{19,9°C}	7,08 _{19,9°C}	8,01 _{19,7°C}	9,03 _{19,6°C}	11,08 _{19,6°C}
Masa uzorka (g)	0,10005	0,10010	0,09950	0,09965	0,09960	0,10095
$\gamma_0(\text{mg NH}_4^+ \text{-N}/\text{dm}^3)$	27,476	27,476	26,404	26,496	27,476	27,476
$\gamma_0(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	35,334	35,334	33,955	33,955	34,074	35,334
$\gamma_1(\text{mg NH}_4^+ \text{-N}/\text{dm}^3)$	16,721	17,280	16,868	16,844	16,362	16,294
$\gamma_1(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	21,503	22,221	21,692	21,661	21,042	20,953
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	6,912	6,550	6,162	6,168	6,542	6,498
mg NH ₄ ⁺ /g zeol. sr.vr.	6,731		6,165		6,520	
Nakon Korekcije – uslovi adsorpcije(C₀ = 100 mg NH₄Cl/dm³, kontaktno vrijeme 24 h i koncentracija zeolita 2 g/dm³)						
(mg NH ₄ ⁺ - N/dm ³) _{adsorbovani}	10,755	10,197	9,536	9,560	10,134	10,203
f (udio NH ₃ -N)	4,2E-07	4,2E-07	6,2E-05	6,2E-05	0,005	0,005
% NH ₃ -N	4,2E-05	4,2E-05	0,0062	0,0062	0,4606	4,2E-05
mg NH ₃ -N/dm ³ ukupni	7,0E-06	7,2E-06	0,001	0,001	0,075	7,0E-06
mg NH ₃ -N/dm ³ u ads. dijelu	4,5E-06	4,3E-06	5,9E-04	5,9E-04	0,047	4,5E-06
mg NH ₃ -N/dm ³ sr.vr.	4,40E-06		0,00059		0,047	
% NH ₄ ⁺ -N	100,000	100,000	99,994	99,994	99,539	100,000
mg NH ₄ ⁺ -N/dm ³ ukupni	16,721	17,279	16,866	16,843	16,287	16,224
mg NH ₄ ⁺ -N/dm ³ u ads. dijelu	10,755	10,196	9,535	9,559	10,087	10,047
mg NH ₄ ⁺ -N/dm ³ sr.vr.	10,476		9,547		10,121	
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	6,912	6,550	6,162	6,168	6,512	6,469
mg NH ₄ ⁺ /g zeol. sr.vr.	6,731		6,165		6,490	

Tabela P35. Rezultati analize zavisnosti uklajanja amonijum jona od pH vrijednosti za G2M

pH vrijednost	3,02_{19,9°C}	5,20_{19,9°C}	7,08_{19,6°C}	8,01_{19,7°C}	9,03_{19,6°C}	11,08_{19,6°C}
Masa uzorka (g)	0,10020	0,09935	0,10005	0,09970	0,10045	0,10010
$\gamma_0(\text{mg NH}_4^+ \cdot \text{N/dm}^3)$	26,509	26,509	26,404	26,496	26,509	26,404
$\gamma_0(\text{mg NH}_4^+ / \text{dm}^3)$	34,090	34,090	33,955	33,955	34,090	34,074
$\gamma_1(\text{mg NH}_4^+ \cdot \text{N/dm}^3)$	23,202	22,999	23,073	22,920	23,088	22,811
$\gamma_1(\text{mg NH}_4^+ / \text{dm}^3)$	29,837	29,577	29,672	29,475	29,691	29,335
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	2,122	2,271	2,140	2,247	2,182	2,367
mg NH ₄ ⁺ /g zeol. sr.vr.	2,197		2,194		2,274	
					2,858	
					3,141	
						4,829
Nakon korekcije – uslovi adsorpcije C₀ = 100 mg NH₄Cl/dm³, kontaktno vrijeme 24 h i koncentracija zeolita 2 g/dm³)						
(mg NH ₄ ⁺ - N/dm ³) _{adsorbovani}	3,307	3,510	3,331	3,484	3,409	3,685
f(udio NH ₃ -N)	4,2E-07	4,2E-07	6,2E-05	6,2E-05	0,005	0,005
% NH ₃ -N	4,2E-05	4,2E-05	0,0062	0,0062	0,4606	4,2E-05
mg NH ₃ -N/dm ³	9,6E-06	9,5E-06	0,0014	0,0014	0,105	9,6E-06
mg NH ₃ -N/dm ³ u ads. dijelu	1,3E-06	1,4E-06	2,1E-05	2,2E-05	0,016	0,017
mg NH ₃ -N/dm ³ sr.vr.	1,40E-06		0,00021		0,016	
% NH ₄ ⁺ -N	100,000	100,000	99,994	99,994	99,539	100,000
mg NH ₄ ⁺ -N/dm ³	23,201	22,999	23,072	22,919	22,706	23,201
mg NH ₄ ⁺ -N/dm ³ u ads. dijelu	3,307	3,509	3,330	3,483	3,393	3,307
mg NH ₄ ⁺ -N/dm ³ sr.vr.	3,408		3,407		3,530	
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	2,122	2,271	2,140	2,246	2,172	2,356
mg NH ₄ ⁺ /g zeol. sr.vr.	2,197		2,193		2,264	
					2,749	
						2,224
						0,102

Tabela P36. Rezultati analize zavisnosti uklajanja amonijum jona od pH vrijednosti za G5M

pH vrijednost	3,07 _{20,6°C}	5,00 _{20,9°C}	7,08 _{19,6°C}	8,00 _{19,5°C}	9,01 _{19,6°C}	11,06 _{19,6°C}
Masa uzorka (g)	0,10025	0,09990	0,09940	0,09995	0,10025	0,09990
$\gamma_0(\text{mg NH}_4^+ \cdot \text{dm}^{-3})$	26,886	26,886	26,509	26,388	26,886	26,509
$\gamma_0(\text{mg NH}_4^+ / \text{dm}^3)$	34,575	34,575	34,090	33,935	34,575	34,090
$\gamma_1(\text{mg NH}_4^+ \cdot \text{N/dm}^3)$	22,102	22,452	22,037	22,061	22,210	22,164
$\gamma_1(\text{mg NH}_4^+ / \text{dm}^3)$	28,423	28,873	28,339	28,370	28,562	28,503
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	3,068	2,854	2,893	2,861	2,704	2,734
mg NH ₄ ⁺ /g zeol. sr.vr.	2,961	2,877		2,719		
				3,466		3,867
						6,447
Nakon korekcije – uslovi adsorpcije $C_0 = 100 \text{ mg NH}_4\text{Cl}/\text{dm}^3$, kontaktno vrijeme 48 h i koncentracija zeolita 2 g/dm ³)						
(mg NH ₄ ⁺ - N/dm ³) _{adsorbovani}	4,784	4,435	4,472	4,448	4,178	4,224
f(udio NH ₃ -N)	4,2E-07	4,2E-07	6,2E-05	6,2E-05	0,005	0,005
% NH ₃ -N	4,2E-05	4,2E-05	0,0062	0,0062	0,4606	4,2E-05
mg NH ₃ -N/dm ³	1,1E-06	1,1E-06	9,3E-05	9,3E-05	0,102	1,1E-06
ukupni						
mg NH ₃ -N/dm ³ u ads. dijelu	2,3E-06	2,2E-06	1,9E-05	1,9E-05	0,0195	2,3E-06
mg NH ₃ -N/dm ³ sr.vr.	2,20E-06		1,90E-05		0,019	
% NH ₄ ⁺ -N	100,000	100,000	99,994	99,994	99,539	100,000
mg NH ₄ ⁺ -N/dm ³	22,102	22,451	22,036	22,060	22,108	22,062
ukupni						
mg NH ₄ ⁺ -N/dm ³ u ads. dijelu	4,784	4,434	4,472	4,448	4,159	4,205
mg NH ₄ ⁺ -N/dm ³ sr.vr.	4,609		4,460	4,182	5,167	4,333
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	3,068	2,854	2,893	2,861	2,692	2,721
mg NH ₄ ⁺ /g zeol. sr.vr.	2,961		2,877		3,339	
					2,706	2,774
						0,143

Tabela P37. Rezultati analize zavisnosti uklajanja amonijum jona od pH vrijednosti za GF

pH vrijednost	3,07 _{20,6°C}	5,00 _{20,9°C}	7,08 _{19,6°C}	8,00 _{19,5°C}	9,01 _{19,6°C}	11,06 _{19,6°C}
Masa uzorka (g)	0,10000	0,10015	0,10035	0,09930	0,09990	0,09995
$\gamma_0(\text{mg NH}_4^+ \cdot \text{N/dm}^3)$	26,886	26,886	26,509	26,388	26,886	26,509
$\gamma_0(\text{mg NH}_4^+ / \text{dm}^3)$	34,575	34,575	34,090	33,935	34,575	34,090
$\gamma_1(\text{mg NH}_4^+ \cdot \text{N/dm}^3)$	20,908	20,908	20,542	20,726	20,61	20,029
$\gamma_1(\text{mg NH}_4^+ / \text{dm}^3)$	26,888	26,888	26,417	26,654	26,504	25,757
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	3,844	3,838	3,823	3,744	3,719	4,091
mg NH ₄ ⁺ /g zeol. sr.vr.	3,841		3,784		3,905	
				4,422		5,212
						6,808
Nakon korekcije – uslovi adsorpcije $C_0 = 100 \text{ mg NH}_4\text{Cl}/\text{dm}^3$, kontaktno vrijeme 48 h i koncentracija zeolita 2 g/dm ³)						
(mg NH ₄ ⁺ - N/dm ³) _{adsorbovani}	5,978	5,978	5,967	5,778	6,359	5,978
f (udio NH ₃ -N)	4,2E-07	4,2E-07	4,2E-05	4,2E-05	0,005	4,2E-07
% NH ₃ -N	4,2E-05	4,2E-05	0,0062	0,0062	0,4606	4,2E-05
mg NH ₃ -N/dm ³	1,0E-06	1,0E-06	8,7E-05	8,8E-05	0,0949	0,0923
mg NH ₃ -N/dm ³ u ads. dijelu	2,90E-06	2,90E-06	2,5E-05	2,4E-05	0,0266	0,0293
mg NH ₃ -N/dm ³ sr.vr.	2,90E-06		0,00025		0,028	
% NH ₄ ⁺ -N	100,000	100,000	99,994	99,994	99,539	100,000
mg NH ₄ ⁺ -N/dm ³	20,908	20,908	20,541	20,725	20,515	19,937
mg NH ₄ ⁺ -N/dm ³ u ads. dijelu	5,978	5,978	5,966	5,782	5,751	6,330
mg NH ₄ ⁺ -N/dm ³ sr.vr.	5,978		5,875		6,041	
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	3,844	3,838	3,823	3,744	3,702	4,072
mg NH ₄ ⁺ /g zeol. sr.vr.	3,841		3,784		3,887	
				4,259		3,740
						6,808

Tabela P38. Rezultati analize zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za U2M (Koncentracija zeolita 2 g/dm³, vrijeme adsorpcije 24 h)

Rastvori za adsorpciju	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁
pH vrijednost i temperatura	8,05 _{23,5}	8,07 _{23,5}	8,01 _{26,7}	8,04 _{23,6}	8,04 _{23,6}	8,13 _{23,6}	8,00 _{23,6}	8,01 _{23,6}	8,05 _{23,6}	8,01 _{23,6}	8,01 _{23,7}
Masa (g)	0,09970	0,09905	0,09975	0,10050	0,10070	0,09955	0,09910	0,10020	0,09965	0,10105	0,09920
γ _e (mg NH ₄ ⁺ /dm ³)	0,09890	0,10045	0,09990	0,09930	0,09960	0,10035	0,09990	0,09900	0,10005	0,09965	0,10000
γ _e (mg NH ₄ ⁺ /dm ³) sr.vr.	13,745	17,053	35,144	41,380	52,406	58,616	65,061	85,299	101,279	120,897	134,258
% uklanjanja NH ₄ ⁺ sr.vr.	21,300	19,445	19,443	15,711	15,079	17,716	13,046	13,516	8,892	8,727	7,951
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	1,468	1,674	3,425	3,235	3,924	5,216	4,282	5,753	4,519	5,220	5,381
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita sr.vr.	1,443	1,696	3,582	3,311	3,938	4,376	4,353	5,292	4,670	5,243	4,936

Tabela P39. Rezultati analize zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za U5M (Koncentracija zeolita 2 g/dm³, vrijeme adsorpcije 24 h)

Rastvor za adsorpciju	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁
pH vrijednost i temperatura	8,09 _{23,1}	8,08 _{23,1}	8,01 _{27,0}	8,08 _{23,3}	8,01 _{23,4}	8,02 _{23,3}	8,05 _{23,3}	8,00 _{23,9}	8,04 _{23,9}	8,01 _{23,8}	8,01 _{23,8}
Masa (g)	0,10110	0,10075	0,10135	0,10150	0,10085	0,10115	0,09915	0,09960	0,09910	0,10030	0,09805
γ_0 (mg NH ₄ ⁺ /dm ³)	14,292	17,513	34,016	42,545	53,476	60,486	66,657	88,482	104,745	119,261	139,589
γ_e (mg NH ₄ ⁺ /dm ³)	8,763	11,047	21,908	31,609	40,562	45,348	51,023	69,072	84,178	101,575	119,306
γ_e (mg NH ₄ ⁺ /dm ³) sr.vr.	9,199	10,369	20,480	29,689	40,197	45,208	50,078	68,505	84,491	99,518	119,737
% uklanjanja NH ₄ ⁺	38,687	36,919	38,771	25,536	24,844	25,347	23,454	21,936	19,635	17,606	14,530
% uklanjanja NH ₄ ⁺ sr. vr.	35,632	40,795	39,792	30,219	24,833	25,258	24,872	22,577	19,336	16,554	14,222
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	2,734	3,209	6,844	5,340	6,648	7,611	7,884	9,744	10,377	10,819	10,343
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita sr.vr.	2,544	3,577	6,694	6,321	6,680	7,670	8,252	9,919	10,041	10,109	9,837
	2,639	3,393	6,769	5,830	6,664	7,640	8,068	9,831	10,209	10,464	10,090

Tabela P40. Rezultati analize zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za UF (Konzentracija zeolita 2 g/dm^3 , vrijeme adsorpcije 24 h)

Rastvor za adsorpciju	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}
pH vrijednost i temperatura	8,20 $_{24,2}^{26,0}$	8,03 $_{24,2}^{26,0}$	8,01 $_{24,2}^{26,0}$	8,01 $_{24,2}^{26,0}$	8,01 $_{24,2}^{26,0}$	8,00 $_{24,2}^{26,0}$	8,01 $_{24,2}^{26,0}$	8,00 $_{24,2}^{26,0}$	8,02 $_{24,2}^{26,0}$	8,01 $_{24,2}^{26,0}$	8,00 $_{24,2}^{26,0}$
Masa (g)	0,09915	0,10115	0,10035	0,10090	0,10085	0,10010	0,09915	0,10005	0,09975	0,09970	
$\gamma_0(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	14,703	17,491	34,611	42,294	53,170	60,102	66,306	87,173	104,226	123,279	136,123
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	7,354	10,251	18,853	28,272	36,591	40,553	46,848	65,068	80,498	98,770	111,868
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$ sr.vr.	7,485	9,938	19,848	28,561	37,210	41,562	47,438	66,610	80,433	98,986	111,338
% uklanjanja NH_4^+	49,985	41,392	45,527	33,153	31,181	32,527	29,346	25,358	22,766	19,881	17,819
% uklanjanja NH_4^+ sr.vr.	49,095	43,178	42,653	32,469	30,017	30,848	28,456	23,589	22,829	19,705	18,208
mg $\text{NH}_4^+/\text{g zeolita}$	3,706	3,579	7,851	7,039	8,216	9,692	9,720	11,147	11,858	12,285	12,164
mg $\text{NH}_4^+/\text{g zeolita}$ sr.vr.	3,582	3,776	7,356	6,880	8,012	9,293	9,482	10,318	11,826	12,232	12,319
	3,644	3,677	7,603	6,960	8,114	9,493	9,601	10,732	11,842	12,258	12,241

Tabela P41. Rezultati analize zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za S2M (Koncentracija zeolita 2 g/dm³, vrijeme adsorpcije 24 h)

Rastvor za adsorpciju	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁
pH vrijednost i temperatura	8,10 _{23,3}	8,13 _{23,3}	8,03 _{26,4}	8,00 _{23,3}	8,02 _{23,3}	8,00 _{23,3}	8,02 _{23,3}	8,02 _{23,3}	8,01 _{23,3}	8,01 _{23,3}	8,02 _{23,3}
Masa (g)	0,09980	0,09910	0,09955	0,10055	0,10160	0,10000	0,10055	0,10070	0,10045	0,10030	0,09960
$\gamma_0(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	0,09950	0,09910	0,10020	0,10005	0,10045	0,10010	0,09970	0,10035	0,10005	0,09995	
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	13,916	17,809	34,477	41,679	53,474	58,323	65,000	85,573	100,734	119,261	135,579
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	6,420	12,566	22,448	31,801	41,084	45,001	51,158	71,737	87,025	102,538	118,991
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$ sr.vr.	6,642	9,219	21,472	29,347	40,188	44,173	48,597	70,150	86,157	101,022	117,430
% uklanjanja NH ₄ ⁺	53,902	32,227	34,889	24,035	23,121	23,538	22,913	16,520	13,857	14,022	12,235
% uklanjanja NH ₄ ⁺ sr.vr.	52,233	46,014	37,722	29,277	24,895	23,567	23,634	17,677	14,223	15,294	13,387
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	53,068	39,121	36,305	26,656	24,008	23,552	23,273	17,098	14,040	14,658	12,811
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita sr.vr.	3,761	3,015	6,041	5,003	6,081	6,926	7,561	7,049	6,968	8,337	8,327
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita sr.vr.	3,650	3,935	6,562	6,062	6,657	6,780	7,512	7,554	7,118	9,115	9,079
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita sr.vr.	3,705	3,475	6,302	5,533	6,369	6,853	7,537	7,301	7,043	8,726	8,703

Tabela P42. Rezultati analize zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za SSM (Koncentracija zeolita 2 g/dm³, vrijeme adsorpcije 24 h)

Rastvor za adsorpciju	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁
pH vrijednost i temperatura	8,29 _{23,8}	8,03 _{23,8}	8,26 _{23,11}	8,03 _{23,8}	8,03 _{23,9}	8,01 _{23,9}	8,04 _{23,9}	8,00 _{23,9}	8,04 _{23,9}	8,01 _{23,8}	8,01 _{23,8}
Masa (g)	0,10090	0,10080	0,09950	0,10055	0,10105	0,09880	0,10100	0,10150	0,10050	0,0995	0,0995
$\gamma_0(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	14,167	17,39971	36,23498	41,75513	53,27673	59,6479	65,3751	88,42343	104,7428	124,3935	139,5889
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	8,651	11,421	22,819	31,279	40,635	45,753	51,477	70,607	85,015	104,979	120,425
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$ sr.vr.	8,950	11,802	22,597	31,085	41,065	45,636	52,268	71,990	87,890	108,423	123,518
% uklanjanja NH ₄ ⁺	39,227	34,805	37,026	25,909	24,024	23,737	21,453	20,202	18,836	15,608	13,729
% uklanjanja NH ₄ ⁺ sr.vr.	36,529	31,704	37,638	24,721	22,621	23,043	19,850	18,531	16,088	12,839	11,513
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	2,767	3,025	6,655	5,497	6,389	7,047	7,115	8,849	9,719	9,659	9,587
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita sr.vr.	2,592	2,757	6,840	5,122	5,978	6,902	6,541	8,196	8,463	8,034	8,032
	2,680	2,891	6,747	5,309	6,184	6,974	6,828	8,522	9,091	8,846	8,809

Tabela P43. Rezultati analize zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za SF (Konzentracija zeolita 2 g/dm³, vrijeme adsorpcije 24 h)

Rastvor za adsorpciju	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁
pH vrijednost i temperatura	8,03 _{24,0}	8,10 _{24,0}	8,01 _{26,0}	8,03 _{24,0}	8,01 _{24,1}	8,05 _{24,2}	8,01 _{24,1}	8,01 _{24,1}	8,01 _{24,1}	8,01 _{24,1}	8,01 _{24,0}
Masa (g)	0,09935	0,10040	0,10010	0,09920	0,09915	0,10020	0,09965	0,09860	0,09960	0,09900	0,09915
$\gamma_0(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	0,09970	0,10125	0,09970	0,10025	0,10085	0,10075	0,09865	0,09885	0,09960	0,10030	0,09955
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	14,985	18,155	34,781	41,900	54,194	60,186	66,257	86,639	104,359	122,909	137,574
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	8,010	9,678	21,176	27,663	37,507	39,862	47,129	65,568	79,999	99,093	114,224
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$ sr.vr.	9,429	9,713	20,136	28,147	36,850	40,739	45,623	65,405	81,490	98,825	114,226
% uklanjanja NH ₄ ⁺	46,548	46,690	39,117	33,978	30,792	33,769	28,869	24,321	23,342	19,377	16,973
% uklanjanja NH ₄ ⁺ sr.vr.	37,079	46,500	42,108	32,824	32,004	32,311	31,142	24,509	21,914	19,595	16,971
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	41,814	46,595	40,612	33,401	31,398	33,040	30,006	24,415	22,628	19,486	16,972
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita sr.vr.	3,510	4,221	6,796	7,176	8,415	10,142	9,598	10,685	12,229	12,029	11,775
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita sr.vr.	2,787	4,169	7,345	6,859	8,599	9,651	10,458	10,741	11,480	12,006	11,726
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita sr.vr.	3,148	4,195	7,070	7,018	8,507	9,896	10,028	10,713	11,855	12,017	11,751

Tabela P44. Rezultati analize zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za G2M (Koncentracija zeolita 2 g/dm³, vrijeme adsorpcije 24 h)

Početne koncentracije	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁
pH vrijednost i temperatura	8,10 _{23,3}	8,13 _{23,3}	8,01 _{25,8}	8,00 _{23,3}	8,02 _{23,3}	8,00 _{23,3}	8,02 _{23,3}	8,02 _{23,3}	8,02 _{23,3}	8,01 _{23,3}	8,02 _{23,3}
Masa (g)	0,09980	0,10050	0,10075	0,10090	0,09940	0,10030	0,10035	0,10060	0,09895	0,09945	0,09895
$\gamma_0(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	0,09915	0,10070	0,09965	0,10100	0,09875	0,09970	0,09955	0,10100	0,10035	0,09980	0,09910
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	13,926	18,541	35,177	41,863	53,440	58,854	66,364	85,933	101,024	120,758	133,779
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$ sr.vr.	11,415	15,822	29,113	37,679	49,256	54,323	61,894	84,026	105,143	129,811	174,487
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$ sr.vr.	11,562	15,822	29,273	36,247	48,168	54,622	62,682	83,872	105,143	129,811	174,487
% uklanjanja NH ₄ ⁺	18,035	14,667	17,237	9,993	7,828	7,698	6,736	2,219	-4,077	-7,497	-30,430
% uklanjanja NH ₄ ⁺ sr. vr.	16,974	14,667	16,784	13,414	9,864	7,191	5,548	2,399	-4,077	-7,497	-30,430
mg NH ₄ ^{+/g zeolita}	1,258	1,353	3,009	2,073	2,104	2,259	2,227	0,948	-2,081	-4,552	-20,570
mg NH ₄ ^{+/g zeolita} sr.vr.	1,192	1,350	2,962	2,780	2,669	2,122	1,849	1,021	-2,052	-4,536	-20,539
	1,225	1,352	2,986	2,426	2,387	2,190	2,038	0,984	-2,067	-4,544	-20,555
Početne koncentracije	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁
pH vrijednost i temperatura	8,01 _{18,0}	8,06 _{18,0}	8,19 _{18,0}	8,09 _{18,0}	8,13 _{18,0}	8,10 _{18,0}	8,04 _{18,0}	8,05 _{18,0}	8,02 _{18,0}	8,05 _{18,0}	8,01 _{18,0}
Masa (g)	0,09725	0,10000	0,10110	0,09890	0,09965	0,10000	0,10095	0,10155	0,09900	0,10025	0,09980
$\gamma_0(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	13,848	17,110	35,406	41,905	51,917	59,700	70,612	87,844	102,628	118,000	132,543
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	11,792	15,087	30,226	37,138	46,725	51,831	61,364	78,179	93,234	108,528	123,956
% uklanjanja NH ₄ ⁺ sr. vr.	14,845	11,824	14,630	11,376	10,001	13,181	13,096	11,003	9,154	8,027	6,478
mg NH ₄ ^{+/g zeolita} sr.vr.	1,057	1,012	2,562	2,410	2,605	3,935	4,580	4,759	4,745	4,724	4,302

Tabela P45. Rezultati analize zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za G5M (Koncentracija zeolita 2 g/dm³, vrijeme adsorpcije 48 h)

Rastvor za adsorpciju	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁
pH vrijednost i temperatura	8,03 _{24,0}	8,10 _{24,0}	8,03 _{25,6}	8,03 _{24,0}	8,01 _{24,1}	8,05 _{24,2}	8,01 _{24,1}	8,01 _{24,1}	8,01 _{24,1}	8,01 _{24,1}	8,01 _{24,0}
Masa (g)	0,10060	0,10020	0,0995	0,09910	0,10040	0,09960	0,10065	0,09960	0,09890	0,09905	0,10005
$\gamma_0(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	14,985	18,155	34,016	41,900	54,194	60,186	66,257	86,639	104,359	122,266	136,576
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	10,910	13,030	25,658	32,531	40,663	46,720	52,586	66,478	84,229	102,571	117,327
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$ sr.vr.	12,933	14,911	25,658	34,338	42,469	47,322	53,720	66,102	84,601	101,612	116,443
% uklanjanja NH ₄ ⁺	27,193	28,230	24,572	22,359	24,968	22,373	20,634	23,270	19,289	16,547	14,717
% uklanjanja NH ₄ ⁺ sr.vr.	13,697	17,866	24,572	18,047	21,635	21,373	18,922	23,705	18,933	16,454	14,114
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	2,025	2,557	4,181	4,727	6,739	6,760	6,863	10,015	10,105	10,282	10,118
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita sr.vr.	1,031	1,641	4,234	3,788	5,874	6,507	6,219	10,341	9,999	10,102	9,694
	1,528	2,099	4,208	4,258	6,306	6,633	6,541	10,178	10,052	10,192	9,906

Tabela P46. Rezultati analize zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za GF (Konzentracija zeolita 2 g/dm³, vrijeme adsorpcije 48 h)

Rastvor za adsorpciju	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁
pH vrijednost i temperatura	8,10 _{24,6}	8,01 _{24,5}	8,02 _{25,9}	8,03 _{24,6}	8,07 _{24,6}	8,03 _{24,6}	8,02 _{24,6}	8,02 _{24,6}	8,01 _{24,6}	8,00 _{24,5}	8,01 _{24,6}
Masa (g)	0,09930	0,09985	0,09915	0,10080	0,10120	0,09935	0,10015	0,10035	0,09920	0,09965	0,10080
$\gamma_0(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	0,10035	0,09970	0,10100	0,10115	0,10085	0,09955	0,09970	0,10000	0,09975	0,09990	0,09955
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	14,015	19,153	34,611	43,912	53,451	59,776	66,432	86,988	103,772	125,008	138,023
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	11,084	13,188	21,900	29,794	38,739	42,303	48,071	60,875	75,796	95,930	109,144
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$ sr.vr.	11,084	14,854	20,602	30,776	37,339	42,496	48,617	61,999	76,662	97,053	109,491
% uklanjanja NH ₄ ⁺	20,915	31,144	36,725	32,150	27,524	29,231	27,639	30,018	26,960	23,261	20,923
% uklanjanja NH ₄ ⁺ sr.vr.	20,915	22,445	40,476	29,914	30,143	28,908	26,817	28,726	26,125	22,363	20,671
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	1,476	2,987	6,410	7,003	7,269	8,794	9,167	13,011	14,101	14,590	14,325
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita sr.vr.	1,461	2,156	6,935	6,493	7,988	8,679	8,934	12,494	13,589	13,992	14,330
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita sr.vr.	1,468	2,571	6,673	6,748	7,628	8,736	9,051	12,752	13,845	14,291	14,327

Tabela P47. Rezultati analize zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za U2Mr (Koncentracija zeolita 2 g/dm³, vrijeme adsorpcije 24 h)

Rastvori za adsorpciju	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁
pH vrijednost i temperatura	8,34 _{18,0}	8,36 _{18,0}	8,23 _{18,0}	8,31 _{18,0}	8,40 _{18,0}	8,51 _{18,0}	8,42 _{18,0}	8,33 _{18,0}	8,41 _{18,0}	8,48 _{18,0}	8,46 _{18,0}
Masa (g)	0,10075	0,10040	0,10050	0,10060	0,10030	0,10030	0,10070	0,10085	0,10030	0,10035	0,10030
$\gamma_0(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	13,554	16,591	33,822	41,248	51,381	56,772	67,109	86,201	102,497	116,690	131,505
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	8,199	11,484	26,271	32,645	42,417	48,118	57,860	74,946	91,752	105,963	121,069
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$ sr.vr.	8,138	11,272	25,871	32,814	43,737	46,727	57,080	74,910	91,003	105,601	120,151
% uklanjanja NH ₄ ⁺	39,513	30,782	22,325	20,856	17,446	15,243	13,782	13,057	10,483	9,193	7,936
% uklanjanja NH ₄ ⁺ sr.vr.	39,963	32,062	23,508	20,448	14,878	17,694	14,943	13,099	11,214	9,503	8,634
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	2,658	2,543	3,757	4,276	4,469	4,314	4,592	5,580	5,356	5,345	5,202
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita sr.vr.	2,685	2,645	3,965	4,221	3,820	5,017	5,007	5,637	5,716	5,536	5,649
	2,672	2,594	3,861	4,249	4,145	4,666	4,799	5,609	5,536	5,441	5,426

Tabela P48. Rezultati analize zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za USMR (Koncentracija zeolita 2 g/dm³, vrijeme adsorpcije 24 h)

Rastvor za adsorpciju	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁
pH vrijednost i temperatura	8,34 _{18,0}	8,36 _{18,0}	8,23 _{18,0}	8,31 _{18,0}	8,40 _{18,0}	8,51 _{18,0}	8,42 _{18,0}	8,33 _{18,0}	8,41 _{18,0}	8,48 _{18,0}	8,46 _{18,0}
Masa (g)	0,10000	0,10015	0,10100	0,10085	0,10010	0,09995	0,10025	0,10015	0,10000	0,10005	0,09990
$\gamma_0(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	13,554	16,591	33,822	41,248	51,381	56,772	67,109	86,201	102,497	118,106	131,505
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	8,385	11,152	24,705	31,157	40,371	44,161	55,045	71,430	87,278	101,949	117,193
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$ sr.vr.	8,377	11,012	24,206	31,396	40,455	45,037	55,400	71,343	88,216	104,098	117,193
% uklanjanja NH ₄ ⁺	38,139	32,783	26,956	24,465	21,428	22,213	17,977	17,136	14,848	12,633	10,883
% uklanjanja NH ₄ ⁺ sr.vr.	38,194	33,628	28,430	23,885	21,265	20,670	17,448	17,236	13,933	12,904	10,883
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	2,585	2,715	4,513	5,003	5,500	6,308	6,017	7,374	7,609	7,367	7,163
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita sr.vr.	2,570	2,778	4,834	4,911	5,458	5,853	5,785	7,421	7,158	7,801	7,163

Tabela P49. Rezultati analize zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za UFr (Koncentracija zeolita 2 g/dm³, vrijeme adsorpcije 24 h)

Rastvor za adsorpciju	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁
pH vrijednost i temperatura	8,01 _{19,0}	8,06 _{19,0}	8,19 _{19,0}	8,09 _{19,0}	8,13 _{19,0}	8,10 _{19,0}	8,04 _{19,0}	8,05 _{19,0}	8,02 _{19,0}	8,05 _{19,0}	8,01 _{19,0}
Masa (g)	0,10045	0,10005	0,09955	0,09995	0,10055	0,10055	0,10115	0,10050	0,10050	0,10150	0,10095
$\gamma_0(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	0,10120	0,09955	0,09990	0,10060	0,10055	0,09985	0,10055	0,09950	0,10020	0,10030	0,09995
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	13,848	17,110	35,406	41,905	51,917	59,700	70,612	87,844	102,628	118,000	132,543
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	6,136	8,849	20,812	27,162	35,669	39,582	48,581	64,481	80,586	95,495	111,265
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$ sr.vr.	6,541	9,013	20,747	27,875	36,838	41,101	49,760	65,835	82,431	97,634	112,396
% uklanjanja NH ₄ ⁺	55,694	48,280	41,219	35,181	31,296	33,699	31,199	26,596	21,478	19,072	16,054
% uklanjanja NH ₄ ⁺ sr.vr.	52,765	47,321	41,403	33,480	29,044	31,155	29,529	25,054	19,679	17,259	15,200
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	54,230	47,801	41,311	34,330	30,170	32,427	30,364	25,825	20,579	18,165	15,627
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita sr.vr.	3,839	4,128	7,330	7,375	8,136	10,004	10,890	11,623	10,966	11,086	10,539
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita sr.vr.	3,610	4,067	7,337	6,973	7,498	9,314	10,369	11,060	10,078	10,152	10,078
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita sr.vr.	3,725	4,097	7,333	7,174	7,817	9,659	10,629	11,341	10,522	10,619	10,309

Tabela P50. Rezultati analize zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za S2Mr (Koncentracija zeolita 2 g/dm³, vrijeme adsorpcije 24 h)

Rastvor za adsorpciju	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁
pH vrijednost i temperatura	8,34 _{20,9°C}	8,36 _{20,8°C}	8,23 _{20,7°C}	8,31 _{20,7°C}	8,40 _{20,7°C}	8,51 _{20,4°C}	8,42 _{20,7°C}	8,33 _{20,9°C}	8,41 _{20,9°C}	8,48 _{20,7°C}	8,46 _{20,9°C}
Masa (g)	0,10005	0,10110	0,10045	0,10035	0,10020	0,10030	0,10020	0,09990	0,10050	0,10055	0,10090
$\gamma_0(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	0,10030	0,10010	0,10000	0,10060	0,10090	0,10070	0,10010	0,10090	0,10075	0,10000	0,10060
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	13,854	16,786	34,989	41,932	51,858	58,658	69,152	86,574	102,657	118,304	133,089
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	5,031	5,146	8,433	8,671	9,157	10,217	11,252	11,063	11,123	11,391	10,867
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$ sr.vr.	4,734	5,129	8,223	8,771	8,881	10,767	11,621	11,592	11,270	11,526	10,837
% uklanjanja NH ₄ ⁺	73,101	62,098	48,377	41,515	35,266	34,972	32,543	25,701	21,693	19,347	16,477
% uklanjanja NH ₄ ⁺ sr.vr.	68,147	61,067	47,049	42,074	34,674	36,937	33,710	26,845	22,208	19,503	16,383
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	70,624	61,582	47,713	41,794	34,970	35,954	33,127	26,273	21,950	19,425	16,430
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita sr.vr.	5,031	5,146	8,433	8,671	9,157	10,217	11,252	11,063	11,123	11,391	10,867
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita sr.vr.	4,734	5,129	8,223	8,771	8,881	10,767	11,621	11,592	11,270	11,526	10,837
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita sr.vr.	4,883	5,138	8,328	8,721	9,019	10,492	11,436	11,328	11,196	11,459	10,852

Tabela P51. Rezultati analize zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za SS5Mr (Koncentracija zeolita 2 g/dm³, vrijeme adsorpcije 24 h)

Rastvor za adsorpciju	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁
pH vrijednost i temperatura	8,34 _{20,8}	8,36 _{20,7}	8,23 _{20,8}	8,31 _{20,8}	8,40 _{20,8}	8,51 _{20,9}	8,42 _{20,9}	8,33 _{20,9}	8,41 _{20,9}	8,48 _{20,9}	8,46 _{20,9}
Masa (g)	0,10035	0,10085	0,10030	0,10025	0,10085	0,10040	0,10065	0,10015	0,09970	0,10010	0,10050
$\gamma_0(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	0,10000	0,10005	0,10025	0,10000	0,10015	0,10090	0,10000	0,10020	0,10100	0,09910	0,09970
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	13,729	16,549	34,608	41,663	51,515	58,516	68,832	86,366	102,749	118,654	133,089
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	8,719	10,110	23,543	30,530	39,258	44,049	53,346	70,747	84,970	100,500	116,190
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$ sr.vr.	7,978	10,778	23,976	30,599	39,697	43,980	54,009	70,014	86,382	102,672	116,138
% uklanjanja NH ₄ ⁺	36,496	38,905	31,971	26,721	23,793	24,722	22,498	18,085	17,303	15,300	12,698
% uklanjanja NH ₄ ⁺ sr.vr.	41,887	34,870	30,723	26,556	22,941	24,841	21,534	18,934	15,929	13,470	12,737
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	2,497	3,192	5,516	5,553	6,077	7,204	7,693	7,798	8,916	9,068	8,408
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita sr.vr.	2,875	2,884	5,303	5,532	5,900	7,203	7,411	8,160	8,102	8,064	8,501
	2,686	3,038	5,409	5,542	5,989	7,204	7,552	7,979	8,509	8,566	8,454

Tabela P52. Rezultati analize zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za SFr (Koncentracija zeolita 2 g/dm³, vrijeme adsorpcije 24 h)

Rastvor za adsorpciju	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁
pH vrijednost i temperatura	8,34 _{19,0}	8,36 _{19,0}	8,23 _{19,0}	8,31 _{19,0}	8,40 _{19,0}	8,51 _{19,0}	8,42 _{19,0}	8,33 _{19,0}	8,41 _{19,0}	8,48 _{19,0}	8,46 _{19,0}
Masa (g)	0,09985	0,10000	0,10040	0,10000	0,09970	0,10010	0,10035	0,09960	0,10015	0,09970	0,09950
$\gamma_0(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	0,10005	0,09950	0,09995	0,10070	0,10000	0,09970	0,10030	0,10070	0,09965	0,10080	0,10130
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	13,554	16,591	33,822	41,248	51,381	56,772	67,109	86,201	102,497	116,690	131,505
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	4,978	6,983	17,123	23,394	33,041	35,777	44,842	61,486	77,314	92,492	107,838
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$ sr.vr.	5,661	6,913	18,118	24,039	32,406	36,583	45,348	60,556	77,357	92,259	107,202
% uklanjanja NH ₄ ⁺	63,273	57,911	49,373	43,285	35,694	36,982	33,181	28,671	24,569	20,737	17,997
% uklanjanja NH ₄ ⁺ sr.vr.	58,231	58,331	46,432	41,720	36,931	35,562	32,426	29,749	24,528	20,937	18,481
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	4,294	4,804	8,316	8,927	9,198	10,487	11,095	12,407	12,572	12,136	11,893
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita sr.vr.	3,944	4,863	7,856	8,544	9,488	10,125	10,848	12,733	12,614	12,119	11,995
	4,119	4,834	8,086	8,736	9,343	10,306	10,971	12,570	12,593	12,127	11,944

Tabela P53. Rezultati analize zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za G2Mr (Koncentracija zeolita 2 g/dm³, vrijeme adsorpcije 24 h)

Rastvor za adsorpciju	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁
pH vrijednost i temperatura	8,34 _{18,0}	8,36 _{18,0}	8,23 _{18,0}	8,31 _{18,0}	8,40 _{18,0}	8,51 _{18,0}	8,42 _{18,0}	8,33 _{18,0}	8,41 _{18,0}	8,48 _{18,0}	8,46 _{18,0}
Masa (g)	0,10010	0,10070	0,10060	0,10050	0,09950	0,09935	0,10025	0,09965	0,10065	0,10050	0,10140
$\gamma_0(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	13,554	16,591	33,822	41,248	51,381	56,772	67,109	86,201	102,497	116,690	131,505
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	10,498	13,792	29,438	36,143	44,833	50,965	59,640	76,423	92,700	106,182	121,948
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$ sr.vr.	10,434	13,873	29,705	36,309	44,834	50,110	59,259	76,793	92,139	106,279	121,488
% uklanjanja NH ₄ ⁺	22,551	16,871	12,960	12,376	12,744	10,227	11,130	11,343	9,558	9,005	7,268
% uklanjanja NH ₄ ⁺ sr.vr.	23,023	16,385	12,173	11,974	12,743	11,734	11,697	10,913	10,105	8,922	7,617
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	1,527	1,390	2,179	2,540	3,291	2,922	3,725	4,906	4,867	5,228	4,713
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita sr.vr.	1,567	1,363	2,036	2,453	3,243	3,322	3,927	4,718	5,156	5,203	4,996
	1,547	1,376	2,107	2,497	3,267	3,122	3,826	4,812	5,011	5,215	4,854

Tabela P54. Rezultati analize zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za G5Mr (Koncentracija zeolita 2 g/dm³, vrijeme adsorpcije 48 h)

Rastvor za adsorpciju	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁
pH vrijednost i temperatura	8,34 _{18,0}	8,36 _{18,0}	8,23 _{18,0}	8,31 _{18,0}	8,40 _{18,0}	8,51 _{18,0}	8,42 _{18,0}	8,33 _{18,0}	8,41 _{18,0}	8,48 _{18,0}	8,46 _{18,0}
Masa (g)	0,10020	0,10050	0,10130	0,09950	0,10095	0,09960	0,10075	0,10075	0,10080	0,10030	0,10050
$\gamma_0(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	13,554	16,591	33,822	41,248	51,381	56,772	67,109	86,201	102,497	116,690	131,505
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	11,879	13,949	28,257	35,139	43,552	49,961	58,379	75,291	92,934	106,999	121,181
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$ sr.vr.	11,484	13,876	27,965	35,127	44,457	49,749	59,853	75,810	91,766	107,117	121,801
% uklanjanja NH ₄ ⁺	12,359	15,921	16,452	14,809	15,239	11,997	13,008	12,656	9,330	8,305	7,851
% uklanjanja NH ₄ ⁺ sr.vr.	15,275	16,361	17,316	14,839	13,477	12,370	10,812	12,054	10,469	8,204	7,379
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	0,836	1,314	2,747	3,070	3,878	3,419	4,332	5,414	4,743	4,831	5,136
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita sr.vr.	1,037	1,353	2,899	3,050	3,450	3,489	3,588	5,170	5,307	4,741	4,787
	0,936	1,333	2,823	3,060	3,664	3,454	3,960	5,292	5,025	4,786	4,962

Tabela P55. Rezultati analize zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije za GFr (Koncentracija zeolita 2 g/dm³, vrijeme adsorpcije 48 h)

Rastvor za adsorpciju	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁
pH vrijednost i temperatura	8,01 _{19,0}	8,06 _{19,0}	8,19 _{19,0}	8,09 _{19,0}	8,13 _{19,0}	8,10 _{19,0}	8,04 _{19,0}	8,05 _{19,0}	8,02 _{19,0}	8,05 _{19,0}	8,01 _{19,0}
Masa (g)	0,10000	0,10055	0,10000	0,10000	0,09985	0,09990	0,10025	0,10030	0,10010	0,10040	0,10040
$\gamma_0(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	0,10010	0,10025	0,09970	0,10055	0,10005	0,09900	0,10030	0,10055	0,10150	0,10120	0,10120
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	13,848	17,110	35,406	41,905	51,917	59,700	70,612	87,844	102,628	118,000	132,543
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	9,579	13,068	26,268	33,396	41,560	48,045	54,247	71,509	87,304	101,854	117,268
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$ sr.vr.	9,806	13,050	26,942	33,981	42,578	47,558	56,351	73,222	88,515	102,069	116,470
% uklanjanja NH ₄ ⁺	30,827	23,625	25,808	20,305	19,950	19,523	23,175	18,595	14,932	13,683	11,525
% uklanjanja NH ₄ ⁺ sr.vr.	29,189	23,727	23,907	18,909	17,989	20,339	20,196	16,645	13,751	13,501	12,126
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	2,135	2,010	4,569	4,254	5,187	5,833	8,162	8,143	7,654	8,041	7,607
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita sr.vr.	2,019	2,020	4,222	3,974	4,644	6,068	7,202	7,289	7,018	7,848	7,941
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita sr.vr.	2,077	2,015	4,395	4,114	4,915	5,951	7,682	7,716	7,336	7,944	7,774

Tabela P56. Rezultati primjene originalnih i regenerisanih zeolita sintetizovanih od LP Ugljevik na realnom uzorku otpadne vode (Koncentracija zeolita 2 g/dm³, vrijeme adsorpcije 24 h)

Uzorak	U2M		U5M		UF	
	U2Mo	U2Mr	U5Mo	U5Mr	UFo	UFr
pH vrijednost i temperatura	7,94 20°C					
Masa (g)	0,10070 0,10063	0,10050 0,10060	0,10025 0,10075	0,09915 0,08680	0,10010 0,09950	0,10070 0,10015
γ_0 (mg NH ₄ ⁺ /dm ³)	6,395	6,395	6,395	6,395	6,395	6,395
γ_e (mg NH ₄ ⁺ /dm ³)	2,764 2,700	1,708 1,757	2,691 2,562	4,062 4,104	3,506 3,511	2,553 2,472
γ_e (mg NH ₄ ⁺ /dm ³) sr.vr.	2,732	1,733	2,626	4,083	3,509	2,513
% uklanjanja NH ₄ ⁺	56,772 57,778	73,283 72,529	57,919 59,940	36,471 35,827	45,168 45,088	60,080 61,337
% uklanjanja NH ₄ ⁺ sr. vr.	57,275	72,906	58,929	36,149	45,128	60,709
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	1,803 1,836	2,331 2,305	1,847 1,902	1,176 1,320	1,443 1,449	1,908 1,958
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita sr.vr.	1,819	2,318	1,875	1,248	1,446	1,933

Tabela P57. Rezultati primjene originalnih i regenerisanih zeolita sintetizovanih od LP Stanari na realnom uzorku otpadne vode (Koncentracija zeolita 2 g/dm³, vrijeme adsorpcije 24 h)

Uzorak	S2M		S5M		SF	
	S2Mo	S2Mr	S5Mo	S5Mr	SFo	SFr
pH vrijednost i temperatura	7,97 19°C					
Masa (g)	0,09965 0,10035	0,10030 0,09995	0,10020 0,09995	0,10060 0,09965	0,10015 0,10080	0,10110 0,10145
γ_0 (mg NH ₄ ⁺ /dm ³)	6,909	6,909	6,909	6,909	6,909	6,909
γ_e (mg NH ₄ ⁺ /dm ³)	3,111 3,048	2,805 2,835	3,830 3,898	4,127 4,342	2,883 2,552	3,039 3,146
γ_e (mg NH ₄ ⁺ /dm ³) sr.vr.	3,080	2,820	3,864	4,235	2,717	3,092
% uklanjanja NH ₄ ⁺	54,966 55,886	59,407 58,968	44,561 43,586	40,265 37,153	58,268 63,067	56,016 54,467
% uklanjanja NH ₄ ⁺ sr. vr.	55,426	59,188	44,073	38,709	60,667	55,242
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita	1,905 1,924	2,046 2,038	1,536 1,506	1,383 1,288	2,010 2,161	1,914 1,855
mg NH ₄ ⁺ /g zeolita sr.vr.	1,915	2,042	1,521	1,335	2,086	1,884

Tabela P58. Rezultati primjene originalnih i regenerisanih zeolita sintetizovanih od LP Gacko na realnom uzorku otpadne vode (Koncentracija zeolita 2 g/L, vrijeme adsorpcije 24h-G2M, 48h-G5M i GF)

Uzorak	G2M		G5M		GF	
	G2Mo	G2Mr	G5Mo	G5Mr	GFo	GFr
pH vrijednost i temperatura	8,17 _{20°C}					
Masa (g)	0,10085 0,10085	0,10025 0,10080	0,10100 0,10055	0,10035 0,10000	0,10075 0,10095	0,10065 0,10040
$\gamma_0(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	6,395	6,395	6,395	6,395	6,395	6,395
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$	5,622 5,622	4,932 4,919	4,823 4,607	4,944 4,900	4,731 4,738	4,328 4,527
$\gamma_e(\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3)$ sr.vr.	5,622	4,926	4,715	4,922	4,734	4,427
% uklanjanja NH_4^+	12,076 12,076	22,866 23,077	24,585 27,954	22,685 23,379	26,023 25,913	32,318 29,211
% uklanjanja NH_4^+ sr. vr.	12,076	22,971	26,269	23,032	25,968	30,764
mg $\text{NH}_4^+/\text{g zeolita}$	0,383 0,383	0,729 0,732	0,778 0,889	0,723 0,747	0,826 0,821	1,027 0,930
mg $\text{NH}_4^+/\text{g zeolita}$ sr.vr.	0,383	0,731	0,834	0,735	0,823	0,978

BIOGRAFIJA

Dijana (Marko) Drljača rođena je 19.01.1972. godine u Bihaću. Osnovnu i srednju školu završila je u Bosanskoj Krupi.

Tehnološki fakultet u Banjoj Luci, odsjek Hemijsko-tehnološki, upisala je 1990. godine. Osnovne studije završila je 13.07.1999. godine sa prosječnom ocjenom 8,03, i time stekla zvanje *Diplomirani inženjer hemijske tehnologije*.

Školske 2001/2002 upisala je postdiplomske (magistarske) studije na Tehnološkom fakultetu Univerziteta u Banjoj Luci, odsjek Hemijsko inženjerstvo i tehnologija, koje je završila sa prosječnom ocjenom 9,37. Zvanje *Magistra tehničkih nauka iz oblasti hemijskih tehnologija* stekla je na Tehnološkom fakultetu Univerziteta u Banjoj Luci 26.12.2011. godine uspješno odbranivši magistarski rad pod nazivom: „*Primjena fizičko-hemijskih postupaka kod uklanjanja lindana i amonijaka iz vode u slučaju akcidentnih zagadženja*“ iz uže naučne oblasti Neorganske hemijske tehnologije, pod mentorstvom dr Bože Dalmacije, redovnog profesora Prirodnno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu.

Od 23.04.1998. – 01.01.2001. zaposlena je na Tehnološkom fakultetu u Banjoj Luci, na mjestu laboranta (ugovor o djelu), na predmetima Ogranska i neorganska hemijska tehnologija.

Od 01.01.2001. godine primljena je na mjesto stručnog saradnika na neodređeno vrijeme na istim predmetima.

28.07.2004. izabrana je u zvanje asistenta na predmetu Neorganska hemijska tehnologija i angažovana na predmetima Neorganska hemijska tehnologija I, Neorganska hemijska tehnologija II, Kontrola kvaliteta industrijske vode, Kontrola kvaliteta vode za piće.

U zvanje višeg asistenta izabrana je 01.03.2012. na užu naučnu oblast Neorganske hemijske tehnologije, i ponovo izabrana (reizbor) 27.04.2017. Pored izvođenja nastave na matičnom fakultetu, angažovana je i na predmetima *Kvalitet vode* na Arhitektonsko-građevinskom fakultetu, odsjek Hidrotehnički, i *Industrijska hemija* na Prirodnno-matematičkom fakultetu, odsjek Hemija.

Koautor i autor je 22 naučna rada i 2 stručna rada, a učesnik je i nekoliko naučno-istraživačkih projekata u svojstvu saradnika.

Služi se engleskim jezikom.

Udata je i majka dva djeteta.

УНИВЕРЗИТЕТ У БАЊОЈ ЛУЦИ

ФАКУЛТЕТ:



ИЗВЈЕШТАЈ
о оцјени урађене докторске дисертације

I ПОДАЦИ О КОМИСИЈИ

Одлуком Наставно-научног вијећа Технолошког факултета Универзитета у Бањој Луци бр. 15/3.2171-6/19 од 16.10.2019. године именована је Комисија за оцјену и одбрану урађене докторске дисертације кандидата мр Дијане Дрљача, под називом „Карактеризација и примјена летећег пепела у грађевинарству и за синтезу зеолита за адсорпцију амонијум јона из воде“ у саставу:

1. Др Љиљана Вукић, редовни професор Технолошког факултета Универзитета у Бањој Луци, ужа научна област Еколошко инжењерство, предсједник комисије;
2. Др Божко Далмација, редовни професор Природно-математичког факултета Универзитета у Новом Саду, ужа научна област Хемијска технологија и заштита животне средине, ментор;
3. Др Снежана Малетић, ванредни професор Природно-математичког факултета Универзитета у Новом Саду, ужа научна област Заштита животне средине, коментор;
4. Др Драгица Лазић, редовни професор Технолошког факултета у Зворнику, Универзитета у Источном Сарајеву, ужа научна област Неорганске хемијске технологије, члан;
5. Др Рада Петровић, ванредни професор Технолошког факултета Универзитета у Бањој Луци, ужа научна област Физичка хемија; наука о полимерима; електрохемија (суве ћелије, батерије, гориве ћелије, корозија метала, електролиза) члан.

Комисија је у предвиђеном року прегледала и оцјенила докторску дисертацију кандидаткиње мр Дијане Дрљача под називом „Карактеризација и примјена летећег пепела у грађевинарству и за синтезу зеолита за адсорпцију амонијум јона из воде“, те о томе Научно-наставном вијећу Технолошког факултета и Сенату Универзитета у Бањој Луци подноси Извјештај.

- 1) Навести датум и орган који је именовао комисију;
- 2) Навести састав комисије са назнаком имена и презимена сваког члана, научно-наставног звања, назива у же научне области за коју је изабран у звање и назива универзитета/факултета/института на којем је члан комисије запослен.

II ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ

Кандидаткиња Дијана (Марко) Дрљача рођена је 19.01.1972. године у Бихаћу, БиХ.

Звање *Магистра техничких наука из области хемијских технологија стекла је на Технолошком факултету (Студијски програм: Хемијска технологија) Универзитета у Бањој Луци 26.12.2011. године успјешно одбравнивши магистарски рад под називом:*

Примјена физичко-хемијских поступака код уклањања липдата и амонијака из воде у случају акуридентних загађења из уже научне области Неорганске хемијске технологије, под менторством др Боже Далмације, редовног професора Природно-математичког факултета Универзитета у Новом Саду.

Кандидаткиња није похађала докторске студије.

Процедуру израде докторске дисертације кандидаткиња започиње предајом материјала на Вијеће Технолошког факултета заказаног за 23.06.2016. године, како би се именовала Комисија за оцјену подобности теме и кандидата. Вијеће Технолошког факултета 23.06.2016. године доноси Одлуку о именовање Комисије за оцјену подобности теме и кандидата мр Дијана Дрљача бр.15/3.1294-5/16.

Мр Дијана Дрљача је коаутор и аутор бројних радова из области Хемијских технологија. Радови кандидаткиње са тематиком везаном за докторску дисертацију презентовани су на два међународна скупа и штампани у Зборнику пуних радова, док је један рад објављен у индексираном часопису Републике Србије „Хемијска Индустрија“ (ИФ (2018): 0,566):

1. Дрљача Д., Вукић Љ., Шиник А., Папута С., Малетић С. (2015) Излуживање тешких метала из узорака електрофилтерског пепела термоелектрана, IV међународни конгрес “Инжењерство, екологија и материјали у процесној индустрији”, 04.-06. март, Јахорина.
2. Дрљача Д., Вукић Љ., Малетић С., Евђић Т. (2016) Излуживање тешких метала из електрофилтерског пепела термоенергана секвенцијалним екстракцијама „Савремени материјали 2016“, септембар, Бања Лука.
3. Дрљача Д. Малетић С., Далмација Б. (2019) Уклањање амонијум-јона зеолитима синтетизованих алкалним поступком од различитих врста летећег пепела, *Хем. Инд.* 73(4), 249–264.

- 1) Име, име једног родитеља, презиме;
- 2) Датум рођења, општина, држава;
- 3) Назив универзитета и факултета и назив студијског програма академских студија II циклуса, односно послиједипломских магистарских студија и стечено стручно/научно звање;
- 4) Факултет, назив магистарске тезе, научна област и датум одбране магистарског рада;
- 5) Научна област из које је стечено научно звање магистра наука/академско звање мастера;
- 6) Година уписа на докторске студије и назив студијског програма.

III УВОДНИ ДИО ОЦЈЕНЕ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Одлуком Сената Универзитета у Бањој Луци бр. 02/04-3.2038-108/16 од 18.07.2016. године, дата је сагласност на Извјештај о оцјени подобности теме и кандидата за израду докторске дисертације мр Дијана Дрљача под називом „Карактеризација и примјена летећег пепела у грађевинарству и за синтезу зеолита за адсорпцију амонијум јона из воде“

Садржај докторске дисертације представљен је сљедећим поглављима:

- Увод дисертације (стр. 1 – 2),
1. Теоријски дио (стр. 3 – 47),
 2. Предмет и циљ истраживања (стр. 48 – 49),
 3. Материјал и методе рада (стр. 50 – 63),
 4. Резултати и дискусија (стр. 64 – 141),
 5. Закључци дисертације (стр. 142 – 146),

6. Литература (стр. 147 – 157),
Прилог (стр. 158 – 205).

Докторска дисертација мр Дијане Дрљача написана је латиничним писмом (фонтом *Times New Roman*, величином слова 12, и проредом 1,5) прегледно, јасно и језички исправно, на 205 страна нумерисаног текста, а садржи 80 слика, 35 табела, и 58 табела представљених у Прилогу. У дисертацији су кориштен 161 литературни навод.

На почетку дисертације налази се 12 страна које нису нумерисане, а које се односе на податке о ментору, коментору и дисертацији на српском и енглеском језику, Захвалници, Преглед табела, Преглед слика и Садржај. На крају дисертације налазе се 4 странице које нису нумерисане, а које се односе на биографију аутора, и три изјаве аутора према Правилнику о дигиталном репозиторијуму.

- 1) Наслов докторске дисертације;
- 2) Вријеме и орган који је прихватио тему докторске дисертације
- 3) Садржај докторске дисертације са страничењем;
- 4) Истаки основне податке о докторској дисертацији: обим, број табела, слика, шема, графика, број цитиране литературе и навести поглавља.

IV УВОД И ПРЕГЛЕД ЛИТЕРАТУРЕ

Посљедњих деценија проводе се бројна истраживања широм свијета на узорцима електрофилтерских пепела, са различитим циљевима, првенствено да се установе услови који доводе до миграције тешких метала из електрофилтерског пепела, али и да се испитају могућности примјене овог отпадног материјала. При томе, важно је истаћи да специфични састав летећег пепела, као и поријекло значајно одређује његов утицај на животну средину, али и његову потенцијалну примјену.

У склопу свог истраживања кандидаткиња је користила узорке летећих пепела из три термоелектране из Републике Српске, и то ТЕ Угљевик, ТЕ Гацко и ТЕ Станари.

Након карактеризације узорака летећих пепела, те проведених бројних тестова излуживања с циљем утврђивања њиховог утицаја на медије животне средине, кандидаткиња испитује могућност употребе летећих пепела у грађевинској индустрији, али и врши синтезу зеолита којим би се уклањао амонијум јон из отпадних вода.

Предмети и циљеви ове докторске дисертације су вишеструки и подијељени су у три групе.

Првоћење тестова излуживања узорака летећег пепела, са сљедећим циљевима:

- Детектовати тешке метале у електрофилтерском пепелу термоелектрана Гацко, Угљевик и Станари примјеном стандардних тестова излуживања, ради сагледавања њиховог могућег утицаја на животну средину;
- Сагледати могућности миграције тешких метала као и услова који су неопходни за њихово ослобађање и доспијевање у животну средину испитивањем узорака електрофилтерског пепела секвенцијалном екстракцијом.

Могућност примјене електрофилтерског пепела у грађевинарству за израду баријерног материјала, са циљевима:

- Установити који елементи и у којој количини се излуживањем ослобађају у водотоке из монолита припремљеног на бази електрофилтерског пепела и цемента.
- Установити какав утицај имају током процеса везивања у готовом производу.

За испитивање могућности синтезе зеолита од електрофилтерског пепела примјеном различитих алкалних поступака, а који би служили за уклањање амонијум јона из водене средине, неопходно је било провести:

- Одређивање ефикасности процеса адсорпције на синтетизованим зеолитима.
- Одређивање оптималних услова за извођење процеса адсорпције.
- Примјена модела за описивање кинетике адсорпције и адсорpcionих изотерми.

Након утврђених циљева кандидаткиња поставља *полазне научне хипотезе*:

- Примјеном стандардних тестова излуживања, као и секвенцијалних екстракционих тестова може се установити која количина микроелемената је присутна у узорцима летећег пепела и под каквим условима може доћи до излуживања, тј. њиховог ослобађања;
- Састав и структура летећег пепела детерминише његову примјену као секундарне сировине;
- Припремом цементних мјешавина на бази летећег пепела, те спровођењем одговарајућих тестова излуживања, може се процијенити колико је сигурна употреба таквог материјала са становишта излуживања у водотоке, уколико се он користи као баријерни материјал (изградња насипа, брана и сл.);
- Одговарајућом обрадом летећег пепела могу се добити зеолити, који имају способност адсорпције амонијачног јона из воде.

Образложење за постављене циљеве и хипотезе кандидаткиња проналази у богатом литературном прегледу.

У **Теоријском дијелу** (поглавље 1) кандидаткиња истиче да електрофилтерски пепео, настао сагоријевањем угља, сачињавају елементи типични за стијене и земљишта, као што су Si, Al, Fe и Ca, али и Mg, Na, K, Ti, P, S. Ови елементи углавном су присутни у облику силиката (SiO_2), оксида калцијума и магнезијума (CaO и MgO), оксида тровалентних метала (Al_2O_3 , Fe_2O_3), сулфида (FeS_2), карбоната (CaCO_3 , MgCO_3) и сулфата (CaSO_4 , MgSO_4). Осим „безопасних“ материја, електрофилтерски пепео може да садржи и веома токсичне материје попут тешких метала: As, Be, B, Cd, Cr, Co, Pb, Mn, Hg, Mo, Se, као и органске материје попут диоксина, те полицикличних ароматских угљоводоника, присутних у веома ниским концентрацијама.

Због присуства токсичних материја у електрофилтерском пепелу, широм свијета се покрећу истраживања која имају за циљ да утврде које токсичне материје и у којој количини су присутне у електрофилтерском пепелу (*Silva i sar.*, 2010; *Akar i sar.*, 2012; *Kierczak i sar.*, 2014; *Gallardo i sar.*, 2015; *Tuan i sar.*, 2019). Обимна истраживања се изводе због дефинисања услова при којима токсичне материје, путем проциједних вода са одлагалишта, могу доспјети у животну средину, те на тај начин контаминирати како земљиште тако и ријечне токове (*Dandauliya i sar.*, 2018; *Verma i sar.*, 2019).. „Судбина“ металних јона у земљишту зависи од особина земљишта, али и од услова животне средине (*Bolan i sar.*, 2014).

Neupane i sar. (2013) извјештавају о анализи алкалних и киселих пепела из САД, код којих су колонским тестовима испирања, код свих узорака пепела, установили присуство As, Cr, Mo, Sb, и Se. Излуживање тешких метала летећих пепела, са различитих локалитета Републике Србије, праћено је у раду *Terzić i sar.* (2012) у коме је констатовано забрињавајуће присуство Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr, Hg, As, Ba, Sb и Se.

Simić i sar. (2015) упоређивали су квалитет пет крмних трава које расту на локалитету пољопривредног земљишта и пепелишта термоелектране „Николе Тесла“ у Обреновцу. Установили су да су концентрације As, Cd, Fe и Ni биле веће у травама са пепелишта. Излуживања тешких метала изведена из смјеса летећег пепела и земљишта, у различитом масеном %, приказана у раду *Kotomweeraket i sar.* (2015) показала су да са порастом удјела летећег пепела у смјесама долази до повећавања излуживања, и да је излуживање Al, Fe, Zn, Cr и Cu зависно од присуства оксида и карбоната.

Поред добро представљених, и литературно поткријепљених разлога за извођење тестова излуживања на узорцима летећих пепела, кандидаткиња у литературном прегледу представља и вишеструке могућности употребе летећег пепела за различите намјене, презентованих у радовима објављеним у бројним индексираним часописима (*Wang i sar.*, 2006; *Ahmaruzzaman*, 2010; *Blissett i sar.*, 2012).

Кандидаткиња истиче да се у наведеним литературним прегледима електрофилтерски пепео користи за: производњу цемента (*Kostović*, 2013; *Sobiecka*, 2013; *Menéndez i sar.*, 2014; *Glinicki i sar.*, 2016), производњу стакла и керамике (*Vu i sar.*, 2012; *Mi i sar.*, 2017) обраду отпадних вода за уклањање тешких метала (*Wang i sar.*, 2006; *Mohan i sar.*, 2009; *Salam i sar.*, 2011), као адсорбенти за чишћење димних гасова (*Ahmaruzzaman*, 2010), за адсорпцију боје (*Sayal i sar.*, 2012; *Das i sar.*, 2013), добијање метала (*Sohoo i sar.*, 2016), израду геополимера (*Nikolić i sar.*, 2012; *Dragaš i sar.*, 2013; *Kosor*, 2017; *Sitar-Palczak i sar.*, 2019). У свим представљеним радовима видљиво је да се електрофилтерски пепео може примијењивати директно, или након одређеног третмана.

Од многобројних могућности употребе летећег пепела из различитих извора, кандидаткиња се опредијелила за испитивање могућности примјене у грађевинској индустрији, и за синтезу зеолита којим би се уклањао амонијум јон из отпадних вода.

Кандидаткиња истиче да се поред употребе електрофилтерског пепела за производњу цемента и бетонских производа, могућност за његову примјену проналази и у изградњи путева и насипа (*Alata,s i sar.*, 2013; *Cetin i sar.*, 2013), као баријерни материјал (*Menéndez i sar.*, 2014), додатак грађевинским материјалима као лаки агрегат (*Ahmaruzzaman*, 2010; *Lima i sar.*, 2012) и сл.

Cetin i sar. (2013) у свом раду испитивали су излуживање из материјала припремљеног за израду насипа за аутопутеве. Изведени су тестови излуживања са водом и колонски тестови како би се установила могућност излуживања Б, Mn, Mo и Ce из припремљених смеса. *Menéndez i sar.* (2014) у раду користили су танк тест излуживања смјесе електрофилтерског пепела и цемента према Стандарду NSF/ANSI 61-2009 за баријерне материјале који су изведени на различитим температурама (23 °C и 60 °C), и при различитим pH вриједностима (pH=5, и pH=10) и установили да је концентрација Fe, Mn, Ti, P била испод границе детекције. Према *Lima i sar.* (2012) електрофилтерски пепео је дао обећавајуће резултате као замјена агрегата у малтеру и можда у бетону, због своје константне чврстоће на притисак, али при том треба додати и висок садржај Ni.

О употреби зеолита, синтетизованих од летећег пепела, насталог сагоријевањем угља, намијењених уклањању амонијум јона из воде, говори и извјестан број аутора у радовима у којима примјењују модел узорак, али и реалне узорке отпадних вода (*Zhang i sar.*, 2011; *Franus*, 2012; *Cheng i sar.*, 2014, *Shaila i sar.*, 2015; *Gao i sar.*, 2018).

Да би се извршила синтеза зеолита од летећег пепела, неопходно је спровести алкални хидротермални третман, или калцинацију, а потом хидротермални третман (фузиони метод синтезе) (*Bandura i sar.*, 2016; *Cheng i sar.*, 2014; *Hung i sar.*, 2014).

Од цјелокупно наведених литературних навода у овој докторској дисертацији (161 литературни навод), у сљедећем попису су само извори који су кориштени у овом Извјештају:

1. Ahmaruzzaman M. (2010) A review on the utilization of fly ash, *Progress in Energy and Combustion Science* **36**, 327 – 363.
2. Akar G., Polat M., Galecki G., Ipekoglu U. (2012) Leaching behavior of selected trace elements in coal fly ash samples from Yenikoy coal-fired power plants, *Fuel Processing Technology* **104**, 50 – 56.
3. Alatas T., KizIrgil M.E. (2013) The Effects of using Styrene-Butadiene-Styrene and Fly Ash Together on the Resistance to Moisture-Induced Damage, Permanent Deformation and Fatigue of Hot Mixture Asphalt, *Journal of Civil Engineering* **17**(5), 1030 – 1039.
4. Bandura L., Panek R., Rotko M., Wojciech Franus W. (2016) Synthetic zeolites from fly ash for an effective trapping of BTX in gas stream, *Microporous and Mesoporous Materials* **223**, 1 – 9.
5. Blissett R.S., Rowson N.A. (2012) A review of the multi-component utilisation of coal fly ash, *Fuel* **97**, 1 – 23.
6. Bolan N., Kunhikrishnan A., Thangarajan R., Kumpiene J., Park J., Makino T., Kirkham M.B., Scheckel K. (2014) Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – To mobilize or to immobilize? – Review, *Journal of Hazardous Materials* **266**, 141 – 166.
7. Cetina B., Aydilek A.H. (2013) pH and fly ash type effect on trace metal leaching from embankment soils, *Resources, Conservation and Recycling* **80**, 107 – 117.
8. Cheng H., Song H., Xue F., Chen X., Cheng F. (2014) Influence of Modified Coal Fly Ash on Its Cation Exchange Capacities, *Pol. J. Environ. Stud.* **23**(4), 1307 – 1312.
9. Dandautiya R., Singh A.P., Kundu S. (2018) Impact assessment of fly ash on ground water quality: An experimental study using batch leaching tests, *Waste. Manag. Res.* **36**(7), 624 – 634.
10. Das Sh., Barman S. (2013) Studies on removal of safranine-t and methyl orange dyes from aqueous solution using NaX zeolite synthesized from fly ash, *International Journal of Science, Environment and Technology* **2**(4), 735 – 747.
11. Dragaš J., Marinković S., Miličić Lj., Marković S., Tošić N., Ignjatović I. (2013) Geopolimeri na bazi alkalno aktiviranog elektrofilterskog pepela kao novo vezivo u betonu, *Izgradnja* **67** (9–10), 359 – 366.
12. Franus W. (2012) Characterization of X-type Zeolite Prepared from Coal Fly Ash, *Pol. J. Environ. Stud.* **21**(2), 337 – 343.
13. Gallardo S., Van Hullebusch E.D., Pangayao D., Salido B.M., Ronquillo R. (2015) Chemical, Leaching, and Toxicity Characteristics of Coal Ashes from Circulating Fluidized Bed of a Philippine Coal-Fired Power Plant, *Water Air Soil Pollut.* **226** – 312.
14. Gao F., Xiao L., Zhang H. (2018), Potential of using synthesized nano-zeolite for ammonium and phosphate immobilization in dairy wastewater, *Journal of Dairy Research* **88**(3), 375 – 378.
15. Glinicki M.A., Józwiak-Niedzwiedzka D., Gibas K., Dałbrowski M. (2016) Influence of Blended Cements with Calcareous Fly Ash on Chloride Ion Migration and Carbonation Resistance of Concrete for Durable Structures, *Materials* **9**, 18 – 33.
16. Hung Ph.A., Hai N.X. (2014) Mineral composition and properties of modified flyash, *ARPN Journal of Agricultural and Biological Science* **9**(2), 51 – 54.

17. Kierczak J., Chudy K (2014) Mineralogical, Chemical, and Leaching Characteristics of Coal Combustion Bottom Ash from a Power Plant Located in Northern Poland, *Pol. J. Environ. Stud.* **23** (5), 1627 – 1635.
18. Komonweeraket K., Cetin B., Aydilek A.H., Benson C.H., Edil T. B. (2015) Effects of pH on the leaching mechanisms of elements from fly ash mixed soils, *Fuel* **140**, 788 – 802.
19. Kosor T *Sinteza i karakterizacija geopolimera temeljenih na letećem pepelu* (2017) Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu.
20. Kostović M. (2013) Industrial waste utilization in building material industry – Review paper, *Underground Mining Engineering* **23**, 77 – 87.
21. Lima A.T., Ottosen L.M., Ribeiro A.B. (2012) Assessing fly ash treatment: Remediation and stabilization of heavy metals, *Journal of Environmental Management* **95**, 110 – 115.
22. Menéndez E., Álvaro A.M., Hernández M.T., Parra J.L. (2014) New methodology for assessing the environmental burden of cement mortars with partial replacement of coal bottom ash and fly ash, *Journal of Environmental Management* **133**, 275 – 283.
23. Mi H., Yang J., Su Zh., Wang T., Li Zh., Huo W., Qu Y. (2017) Preparation of ultra-light ceramic foams from waste glass and fly ash, *Advances in Applied Ceramics*, **116**(7), 400 – 408.
24. Mohan S., Gandhimathi R. (2009) Removal of heavy metal ions from municipal solid waste leachate using coal fly ash as an adsorbent, *Journal of Hazardous Materials* **169** 351 – 359.
25. Neupane G., Donahoe R. (2013) Leachability of elements in alkaline and acidic coal fly ash samples during batch and column leaching tests, *Fuel* **104**, 758 – 770.
26. Nikolić I., Zejak R., Radmilović V., Blečić D., Tadić M (2012) Geopolimerizacija letećeg pepela kao mogućeg rešenja za stabilizaciju kada se koristi za peskarenje, *Zaštita materijala* **53**(3), 243 – 246.
27. Shaila K., Nisha D., Pralhad P., Deepa P. (2015) Zeolite Synthesis Strategies from Coal Fly Ash: A Comprehensive Review of Literature – Review Paper, *International Research Journal of Environment Sciences* **4**(3), 93 – 99.
28. Silva L.F.O., Ward C.W., Hower J.C., Izquierdo M., Waanders F., Oliveira M.L.S., Li Zh., Hatch R.S., Querol X. (2010) Mineralogy and Leaching Characteristics of Coal Ash from a Major Brazilian Power Plant, *Coal Combustion and Gasification Products* **2**, 51 – 65.
29. Simić A.S., Dželatović Ž.S., Vučković S.M., Sokolović D.R., Delić D.I., Mandić V.T., Andelković B.S. (2015) Upotrebnna vrednost i akumulacija teških metala u krmnim travama odgojenim na pepelištu termoelektrane, *Hemiska industrija* **69**(5), 459 – 467.
30. Sitar-Palczak E., Kalembkiewicz J., Galas D. (2019) Comparative study on the characteristics of coal fly ash and biomass ash geopolymers, *Archives of Environmental Protection* **45** (1), 126.– 135.
31. Sobiecka E. (2013) Investigating the chemical stabilization of hazardous waste material (fly ash) encapsulated in Portland cement, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **10**, 1219 – 1224.
32. Terzić A., Radojević Z., Milićić Lj., Pavlović Lj., Aćimović Z. (2012) Leaching Of The Potentially Toxic Polytants From Composites Based On Waste Raw Material, *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, **18** (3), 373 – 383.
33. Tuan L.Q., Thenepalli Th., Chilakala R., Vu H.H.Th., Ahn J.W., Kim J. (2019) Leaching Characteristics of Low Concentration Rare Earth Elements in Korean (Samcheok) CFBC Bottom Ash Samples, *Sustainability* **11**, 2562 – 2573.
34. Verma Ch., Verma R. (2019) Leaching Behaviour of Fly Ash: A Review, *Nature Environment and Pollution Technology*, **18**(2), 403 – 412.
35. Vu D.H., Wang K.S., Chen J.H., Nam B.X., Bac B.H. (2012) Glass-ceramic from mixtures of bottom ash and fly ash, *Waste Manag.* **32**(12), 2306 – 2320.

36. Wang Sh., Wu H. (2006) Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents, review, *Journal of Hazardous Materials B* **136**, 482 – 501.
37. Wang Sh., Zhang C., Chen J. (2014) Utilization of Coal Fly Ash for The Production of Glass-ceramics with Unique Performances: A Brief Review, *Journal of Materials Science & Technology* **30**(12), 1208 – 1212.
38. Zhang M., Zhang H., Xu D., Han L., Niu D., Tian B., Zhang J., Zhang L., Wu W., (2011) Removal of ammonium from aqueous solutions using zeolite synthesized from flyash by a fusion method, *Desalination* **271**, 111 – 121.
39. Zhang M., Zhang H., Xu D., Han L., Niu D., Zhang L., Wu W., Tian B. (2011) Ammonium removal from aqueous solution by zeolites synthesized from low-calcium and high-calcium fly ashes, *Desalination* **277**, 46 – 53.

Навести допринос тезе у рјешавању изучаваног предмета истраживања;

Допринос ове дисертације састоји се у томе да је научним методама испитано и дефинисано понашање електрофилтерског пепела као отпадног материјала, односно јасно одређен његов утицај на медије животне средине, прије свега на површинске и подземне воде и на земљиште, а што је условљено његовим физичко-хемијским саставом, односно његовим поријеклом.

Такође, установљена је и потврђена могућност његове примјене као секундарне сировине, с обзиром на специфичност састава и поријекла угљева из ове регије, чијим је сагоријевањем и настао. Ова дисертација је, научно заснованом методологијом утврдила, да летећи пепео може послужити за израду нових корисних производа у грађевинарству, те искористити за производњу синтетских адсорбената, који се могу примијенити у пречишћавању отпадних вода.

- 1) Укратко истаћи разлог због којих су истраживања предузета и представити проблем, предмет, циљеве и хипотезе;
- 2) На основу прегледа литературе сажето приказати резултате претходних истраживања у вези проблема који је истраживан (водити рачуна да обухвата најновија и најзначајнија сазнања из те области код нас и у свијету);
- 3) Навести допринос тезе у рјешавању изучаваног предмета истраживања;
- 4) Навести очекиване научне и прагматичне доприносе дисертације.

V МАТЕРИЈАЛ И МЕТОД РАДА

У поглављу **Материјал и методе рада** (поглавље 3) кандидаткиња даје детаљан опис коришћених материјала и примијењених метода рада. Као основни материјали кориштени су узорци електрофилтерских пепела из три термоелектране из Републике Српске, и то ТЕ Угљевик, ТЕ Гацко и ТЕ Станари.

У овом поглављу дат је преглед стандардних метода које су коришћене приликом категоризације летећих пепела, изведених тестова излуживања, адсорpcionих процеса проведених на синтетизованим зеолитима, као и обраде добијених резултата.

Категоризација узорака летећих пепела испитивана је слједећим методама:

- Рендгенском флуоросцентном спектроскопијом (XRF),
- Рендгенском дифрактометријом (XRD),
- ФТИР анализом,
- Текстуралном ајализом – одређивање специфичне површине, карактеристике и запремине пора.

Излуживања тешких метала из узорака летећих пепела испитивана су следећим тестовима излуживања: тестом на псеудо-укупни садржај метала, излуживања секвенционалним екстракцијама (Тессиер-овим и модификованим), појединачним тестовима излуживања (DIN-тестом, TCLP-тестом, SPLP-тестом, WET-тестом и MWLP-тестом).

Извођење експеримента стабилизације летећег пепела са цементом састојао се у припреми монолита насталих мјешањем цемента (C) и летећег пепела (LP Угљевик, LP Гаџко, LP Станари) у различитим масеним омјерима (90C–10LP; 75C–25LP; 65C–35LP) уз додатак воде и квартног пијеска. Након очвршћавања монолита од 28 дана узорци су подвргнути тести излуживања монолита у резервоару (NSF/ANSI 61-2009) и псеудо-укупном садржају метала. Извођење експеримента синтезе зеолита изведено је путем два различита поступка:

1. Хидротермални поступак, који се састојао у обради летећег пепела са 2M NaOH и 5M NaOH.

Овим поступком добијени су следећи узорци зеолита:

- припремљени са 2M NaOH: Угљевик 2M (U2M), Гаџко 2M (G2M) и Станари 2M(S2M),
- припремљени са 5M NaOH: Угљевик 5M(U5M), Гаџко 5M(G5M) и Станари 5M(S5M).

2. Фузиони поступак, који подразумијева жарење летећих пепела са чврстим NaOH на 600 °C, а потом хидротермалну активацију.

Наведеним поступком добијени су узорци зеолита:

- Угљевик фузиони (UF), Гаџко фузиони(GF) и Станари фузиони(SF).

Извођење адсорpcionих експеримената је детаљно описано, а подразумијевали су одређивање зависности адсорпције од контактног времена, зависност адсорпције од pH-вриједности, зависност адсорпције од почетне концентрације, те регенерацију зеолита и примјену на реалном узорку отпадне воде.

С обзиром на презентоване методе истраживања, и начин спровођења експеримента, може се констатовати да су методе примијењене у овој докторској дисертацији савремене и поуздане.

Приликом провођења истраживања није дошло до промјене плана истраживања који је представљен у пријави докторске дисертације.

Сви представљени резултати статистички су обрађени у програмском пакету „Microsoft Excel“ одређивањем стандардне девијације. За израчунавање параметара кинетичких модела и адсорpcionих изотерми неопходних за адекватну дискусију добијених резултата у нелинеарном облику, коришћен је програм „Solver“ у програмском пакету „Microsoft Excel“. Математичка функција коришћена у раду, а која описује грешке регресионе анализе, је и нелинеарни hi-kvadrat (χ^2) тест.

- 1) Објаснити материјал који је обрађиван, критеријуме који су узети у обзир за избор материјала;
- 2) Дати кратак увид у примијењени метод истраживања при чemu је важно оцијенити следеће:

1. Да ли су примијењене методе истраживања адекватне, довољно тачне и савремене, имајући у виду достигнућа на том пољу у свјетским нивоима;
2. Да ли је дошло до промјене у односу на план истраживања који је дат приликом пријаве докторске тезе, ако јесте зашто;
3. Да ли испитивани параметри дају довољно елемената или је требало испитивати још неке, за поуздано истраживање;
4. Да ли је статистичка обрада података адекватна.

VI РЕЗУЛТАТИ И НАУЧНИ ДОПРИНОС ИСТРАЖИВАЊА

Резултати и дискусија у оквиру ове дисертације (поглавље 4) приказани су кроз 4 потпоглавља, које одговарају утврђеном редослиједу плана истраживања и то: *Каррактеризација узорака летећих пепела (4.1)*, *Тестови излуживања (4.2)*, *Стабилизација са цементом (4.3)* и *Каррактеризација синтетизованих зеолита (4.4)*. Упоредо са графичким и табеларним представљањем добијених резултата, кандидаткиња их дискутује, упоређујући их са актуелним литературним наводима.

У потпоглављу **4.1. Карактеризација узорака летећих пепела**, представљен је хемијски и минералошки састав испитиваних летећих пепела. Добијени резултати приказани су графички. Резултати показују да су доминантне компоненте код LP Угљевик SiO_2 – 36,4 %; Al_2O_3 – 16,5 %; Fe_2O_3 – 15,5 % и CaO – 10,8 %, чиме се овај пепео сврстава у LP класе F. Доминантне компоненте код LP Станари такође су SiO_2 – 48,2 %; Al_2O_3 – 21,6 %; Fe_2O_3 – 8,6 % и CaO – 8,4 %, што и овај узорак сврстава у LP класе F. Међутим, доминантна компонента код LP Гаџко је CaO – 65,9 %, док је садржај SiO_2 – 7,8 %; Al_2O_3 – 4,0 %; Fe_2O_3 – 5,2 %, чиме се овај пепео сврстава у LP класе C.

Минералошком анализом летећих пепела установљено је да је код узорка LP Угљевик најзаступљенији минерал кварц, као и код узорка LP Станари, док су код узорка LP Гаџко најзаступљенији калцит и анхидрит.

У потпоглављу **4.2. Тестови излуживања**, уочава се неколико цјелина представљених преко цјелина: *4.2.1. Псеудо-укупни садржај метала*, *4.2.2. Секвенционалне екстракције* и *4.2.3. Појединачни тестови излуживања*.

Псеудо-укупним садржајем метала одређени су метали: As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Ti, V и Zn. Да би се стекао бољи увид о облицима у којима се тешки метали налазе у летећем пепелу, као и условима који доводе до њиховог излуживања примијењена је метода секвенционалних екстракција (CE).

Истраживања секвенционалних екстракција су рађена као Тессиер-ове CE и модификоване CE. Иако је Tessier секвенцијалне екстракције углавном примјењивао за анализу земљишта, у овом истраживању кориштене су за анализу летећих пепела, као и модификоване CE. Резултати су представљени графички по фазама секвенционалних екстракција.

Резултати показују да су елементи, као што су кобалт, кадмијум, хром и никал, слабо растворљиви у води, па је и њихова излужена концентрација у воденој фракцији доста ниска. Повећана излуживања, везана за прве двије фазе екстракције, посљедица су везивања елемената услед кондензације током сагоријевања угља (As, Cd, Ni, Cr), што доводи и до њиховог појачаног излуживања.

Појединачним тестовима излуживања извршена је категоризација отпадних материја, у овом случају LP из испитиваних термоелектрана у Републици Српској. Кориштени су слједећи тестови: DIN, TCLP, MWLP, SPLP и WET. Добијени резултати представљени су графички за сваки тест, у поређењу са граничним вриједностима регулисаних *Правилницима*, и дискутовани у складу са релевантном литературом. У представљеним резултатима излуживања су различита због различите природе екстракционих флуида, њихове pH вриједности, али и алкалности испитиваних пепела.

У потпоглављу **4.3. Стабилизација са цементом**, представљени су резултати хемијске и минералошке анализе добијених монолита (*4.3.1. Карактеризација монолита*), а потом и тестови излуживања, као и псеудо-укупног садржаја метала (*4.3.2. Тестови излуживања монолитног материјала у танку*).

На добијене резултате хемијске и минералошке анализе испитиваних монолита видљив утицај имају учешћа пепела у припремљеним мјешавинама (90C/10LP; 75C/25LP; 65C/35LP,. Код свих мјешавина цемента и пепела из ТЕ Угљевик и Станари доминантно је присуство кварца, док је код мјешавина 75C/25LP и 65C/35LP из ТЕ Гацко код кога доминира калцит, због велике концентрације CaO коју овај пепео посједује.

Тестови излуживања монолитног материјала у танку подразумијевали су потапање монолита у свеж раствор дејонизоване воде након првог дана, другог дана, четвртог и седмог дана, на температури од 20°C и 50°C. У свим екстракционим флуидима након излуживања одређена је pH вриједност и електропроводљивост. На графички представљеним резултатима видљив је пад pH вриједности и електропроводљивости нарочито након седмог дана излуживања. Утицај температуре уочљивији је након другог дана излуживања, а нарочито након седмог дана излуживања, јер је на повишену температуру веће ослобађање CO₂, што узрокује помјерање угљене равнотеже у правцу таложења веће количине CaCO₃.

Резултати тестова излуживања показују да и при највећем учешћу електрофилтерског пепела у цементној мјешавини 65C/35LP, излуживање тешких метала сведено је на минимум, односно, тешки метали заостали су у резидуалној фракцији, те као такви имају јако малу, готово никакву, мобилност.

У потпоглављу **4.4. Карактеризација синтетизованих зеолита** уочава се више цјелина: **4.4.1. Физичко-хемијска карактеризација зеолита;** **4.4.2. Зависност адсорпције од времена контакта** (4.4.2.1. Адсорпциона кинетика); **4.4.3. Зависност адсорпције од pH вриједности;** **4.4.4. Зависност адсорпције од почетне концентрације** (4.4.4.1. Адсорпционе изотерме); **4.4.5. Регенерација зеолита** (4.4.5.1. Адсорпционе изотерме регенериисаних узорака) и **4.4.6. Примјена на реалном узорку).**

Резултати физичко-хемијске анализе (XRD, XRF, FTIR, одређивање тачке нултог наелектрисања и текстуралне анализе) потврђују синтезу зеолита из летећих пепела, добијених примјеном два различита поступка синтезе.

Добијена равнотежна времена контакта адсорбенс/адсорбат, тачније, 24 h за све узорке, осим за G5M и GF за које је било неопходно 48 h, примјењивана су за све адсорпционе експерименте. На основу резултата добијених нелинеарним моделовањем може се констатовати да је за описивање адсорпционе кинетике на зеолитима синтетизованих најприхватљивији Elovich-ев модел.

Испитивања зависности од pH вриједности показују да се највећа количина адсорбованог амонијум јона по граму зеолита налази се у pH подручју 8 за све испитиване зеолите.

Највећи капацитет адсорпције амонијум јона може се уочити код зеолита синтетизованих фузионим третманом, док је најнижи капацитет адсорпције уочен за зеолите синтетизоване са 2M NaOH. Код свих испитиваних зеолита видљиво је да укупни капацитет измјене расте са порастом температуре.

Са повећавањем почетне концентрације амонијум јона расте капацитет адсорпције, али се при том смањује ефикасност уклањања, због повећавање градијента концентрације.

Регенерацијом синтетизованих зеолита са раствором NaCl капацитет адсорпције се битније не мијења, чак се код појединих зеолита и повећава (U2M, S2M i G2M) због додатног увођења Na⁺ јона у структуру зеолита. Испитивањем адсорпционих изотерми како оригиналних, тако и регенериисаних узорака установљене су адсорпције амонијум јона на свим синтетизованим зеолитима као монослојне.

Пепео са мањим садржајем калцијума показује боље ефекте уклањања амонијум јона како из модел узорка тако и из реалног узорка отпадних вода;

Истраживања спроведена у овом раду потврђују чињеницу да синтетички зеолити на бази летећег пепела имају значајан потенцијал за уклањање амонијум-јона из отпадних вода, уз напомену да је за практичну примјену зеолита потребно извршити додатна испитивања у више циклуса адсорпција-десорпција.

Допринос ове дисертације састојао се у томе да је научним методама испитано и дефинисано понашање електрофилтерског пепела као отпадног материјала, те установљена и потврђена могућност његове примјене као секундарне сировине, с обзиром на специфичност састава и поријекла угљева из ове регије, чијим је сагоријевањем и настао.

Током читавог представљања и анализе резултата, кандидаткиња је своје резултате јасно и разумљиво коментарисала и критички им приступала, константно их упоређујући са најновијим литературним сазнањима у овој области истраживања.

Сагледавши све резултате истраживања може се констатовати да је кандидаткиња својим експерименталним радом дошла до поузданних података, које је обрадила научним методама, те на основу њих у потпуности потврдила задане хипотезе.

Ова истраживања могу бити вриједна подлога за проширење истраживања у којима би се изналазиле нове могућности за примјену предметних летећих пепела као секундарне сировине, што је у складу са принципима одрживог развоја.

- 1) Укратко навести резултате до којих је кандидат дошао;
- 2) Оцијенити да ли су добијени резултати јасно приказани, правилно, логично и јасно тумачени, упоређујући са резултатима других аутора и да ли је кандидат при томе испљавао довољно критичности;
- 3) Посебно је важно истаћи до којих нових сазнања се дошло у истраживању, који је њихов теоријски и практични допринос, као и који нови истраживачки задаци се на основу њих могу утврдити или назирати.

VII ЗАКЉУЧАК И ПРИЈЕДЛОГ

На основу анализе укупног садржаја докторске дисертације, Комисија сматра да је кандидаткиња mr Дијана Дрљача успјешно дефинисала предмет и циљ истраживања, те поставила научне хипотезе, успјешно примјенила научне методе истраживања и коришћену литературу, те да су сви сегменти предметне дисертације урађени тако да задовољавају критеријуме научне мисли и потврђују поштовање научних принципа.

Сагледавши све резултате истраживања Комисија констатује да је кандидаткиња својим експерименталним радом дошла до поузданних података, које је обрадила научним методама, те на основу њих у потпуности потврдила задане хипотезе. Резултати су прецизно указали на понашање електрофилтерског пепела као отпадног материјала, односно јасно одредили његов утицај на медије животне средине (прије свега на површинске и подземне воде и на земљиште), а што је било условљено његовим физичко-хемијским саставом, односно његовим поријеклом.

Приказани научни резултати имају могућност практичне примјене у смислу коришћења летећег пепела као секундарне сировине у области неорганске хемијске индустрије и еколошког инжењерства, подржавајући тиме принципе одрживог развоја.

На основу свеукупног сагледавања предметних истраживања, која представљају оригиналан научни рад, Комисија позитивно оцењује докторску дисертацију под насловом **Карактеризација и примјена летећег пепела у грађевинарству и за синтезу зеолита за адсорпцију амонијум јона из воде** и са задовољством предлаже Наставно-научном вијећу Технолошког факултета и Сенату Универзитета у Бањој Луци да прихвати **позитивну оцјену** докторске дисертације кандидата **мр Дијане Дрљача** и одобри јавну одбрану.

- 1) Навести најзначајније чињенице што тези даје научну вриједност, ако исте постоје дати позитивну вриједност самој тези;
- 2) На основу укупне оцјене дисертације комисија предлаже:
 - да се докторска дисертација прихвати, а кандидату одобри одбрана,
 - да се докторска дисертација враћа кандидату на дораду (да се допуни или измијени) или
 - да се докторска дисертација одбија.

ПОТПИС ЧЛАНОВА КОМИСИЈЕ

Мјесто и датум: Бања Лука, 23. 10. 2019.

1. Др Љиљана Вукић, редовни професор
Технолошки факултет, Универзитет у Бањој
Луци, ужа научна област Еколошко
инжењерство, предсједник

2. Др Божо Далмашија, редовни професор
Природно-математички факултет,
Универзитет у Новом Саду, ужа научна област
Хемијска технологија и заштита животне
средине, ментор

3. Др Снежана Малетић, ванредни професор
Природно-математички факултет,
Универзитет у Новом Саду, ужа научна
област Заштита животне средине, коментор

4. Др Драгица Лазић, редовни професор
Технолошки факултет у Зворнику,
Универзитет у Источном Сарајеву, ужа
научна област Неорганске хемијске
технологије, члан

5. Др Рада Петровић, ванредни професор
Технолошки факултет, Универзитет у Бањој
Луци, ужа научна област Физичка хемија;
наука о полимерима; електрохемија (суве
ћелије, батерије, гориве ћелије, корозија
метала, електролиза), члан

ИЗДВОЈЕНО МИШЉЕЊЕ: Члан комисије који не жeli да потпише извјештај јер сe не слажe сa мишљењем већине чланова комисије, дужан јe да унесe у извјештај обrazloženje, односно razlog zбog kojih ne želi da potpiše izvještaj.

Изјава 1

ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Изјављујем
да је докторска дисертација

Наслов рада „КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И ПРИМЈЕНА ЛЕТЕЋЕГ ПЕПЕЛА У ГРАЂЕВИНАРСТВУ И ЗА СИНТЕЗУ ЗЕОЛИТА ЗА АДСОРПЦИЈУ АМОНИЈУМ ЈОНА ИЗ ВОДЕ“

Наслов рада на енглеском језику "CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF FLY ASH IN BUILDING AND FOR SYNTHESIS OF ZEOLITE FOR ADSORPTION AMMONIUM IONS FROM WATER"

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да докторска дисертација, у целини или у дијеловима, није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

У Бањој Луци, дана 08.10.2019. године

Потпис докторанта

Дијана Дрљача

Dr Đorđaca

Изјава 2

Изјава којом се овлашћује Универзитет у Бањој Луци да докторску дисертацију учини јавно доступном

Овлашћујем Универзитет у Бањој Луци да моју докторску дисертацију под насловом „КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И ПРИМЈЕНА ЛЕТЕЋЕГ ПЕПЕЛА У ГРАЂЕВИНАРСТВУ И ЗА СИНТЕЗУ ЗЕОЛИТА ЗА АДСОРПЦИЈУ АМОНИЈУМ ЈОНА ИЗ ВОДЕ“

која је моје ауторско дјело, учини јавно доступном.

Докторску дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у дигитални репозиторијум Универзитета у Бањој Луци могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (*Creative Commons*) за коју сам се одлучио/ла.

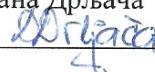
- Ауторство
- Ауторство – некомерцијално
- Ауторство – некомерцијално – без прераде
- Ауторство – некомерцијално – дијелити под истим условима
- Ауторство – без прераде
- Ауторство – дијелити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

У Бањој Луци, дана 08.10.2019. године

Потпис докторанта

Дијана Дрљача



Изјава 3

Изјава о идентичности штампане и електронске верзије докторске дисертације

Име и презиме аутора Дијана Дрљача

Наслов рада „КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И ПРИМЈЕНА ЛЕТЕЋЕГ ПЕПЕЛА У
ГРАЂЕВИНАРСТВУ И ЗА СИНТЕЗУ ЗЕОЛИТА ЗА АДСОРПЦИЈУ АМОНИЈУМ ЈОНА ИЗ
ВОДЕ“

Ментор Проф. др Божо Далмација
Коментор Проф. др Снежана Малетић

Изјављујем да је штампана верзија моје докторске дисертације идентична електронској
верзији коју сам предао/ла за дигитални репозиторијум Универзитета у Бањој Луци.

У Бањој Луци, дана 08.10.2019. године

Потпис докторанта

Дијана Дрљача

Дрљача