

Primena otpadnih materijala u imobilizaciji teških metala i radionuklida sorpcijom

SLAVKO D. DIMOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Beograd, Srbija

MARIJA Z. ŠLJIVIĆ-IVANOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Beograd, Srbija

IVANA V. JELIĆ, Razvojno-istraživački Institut Lola doo, Beograd

Pregledni rad

UDC: 628.5:669.018.674

628.5:539.163

502.174

DOI:10.5937/tehnika1903337D

Trend istraživanja sorpcionih karakteristika raznih prirodnih materijala, odnosno lako dostupnih sirovina, nus-proizvoda ili otpada iz raznih vrsta industrije poslednjih godina je sve više izražen. Upotrebom otpadnih materijala smanjuje se iskorišćenje prirodnih neobnovljivih resursa i/ili iskorišćenje raznih vidova energije za sintezu ili modifikaciju prirodnih sirovina i veštačkih materijala. Takođe, korišćenje otpadnih materijala kao sorbenata izuzetno je prihvatljivo s aspekta zaštite životne sredine s obzirom da utiče na smanjenje količina ovakvih vrsta otpada, troškova njihovog odlaganja i umanjeње opasnosti od hazarda koje neki od ovih otpada potencijalno mogu da izazovu u životnoj sredini. U ovom radu dat je pregled savremenih istraživanja otpadnih materija u imobilizaciji radionuklida i teških metala. Studije su pokazale da korišćenje otpadnih materijala u procesu sorpcije, odnosno kondicioniranja tečnog radioaktivnog otpada i prečišćavanja otpadnih voda može da predstavlja vrlo efikasne i ekonomski isplative alternative standardno korišćenim metodama, odnosno sorbentima. Nedavna istraživanja o primeni različitih otpadnih materijala i nezahtevnih tehnika njihove modifikacije u cilju poboljšanja procesa sorpcije obuhvataju širok spektar otpadnih materijala, kao što su razne vrste muljeva, šljake, elektrofilterskog pepela, biomase, otpada iz prehrambene industrije, građevinskog otpada i sl.

Ključne reči: otpadni materijali, teški metali, radionuklidi, sorpcija

1. UVOD

Istraživanje procesa sorpcije u funkciji zaštite životne sredine danas je izuzetno popularno i ima široku primenu. Pregledom stručne literature zapaža se da se veliki broj istraživača decenijama unazad bavi imobilizacijom teških metala i radionuklida iz suspenzija ili rastvora.

Ispitivanje procesa sorpcije u cilju onemogućavanja interakcije teških metala i radionuklida sa živim tkivom i njihova akumulacija, kao i praćenje migracije u životnoj sredini i pronalaženje tehnoloških inovacija za njihovu imobilizaciju je trenutno u ekspanziji. Rezultati ovakvih istraživanja mogu da budu veoma korisni, s obzirom da su teški metali i radi-

onuklidi veoma opasni po životnu sredinu i zdravlje ljudi [1]. Ovi joni nisu biodegradibilni kao većina organskih supstanci [2], dok radionuklidi emituju i radioaktivno zračenje [2][3]. U mnogobrojnim istraživanjima ispitivana je efikasnost, odnosno kapacitet sorpcije raznih materijala koji su lokalno lako dostupni i čija ekonomska isplativost može da opravda njihovu široku primenu. S obzirom da tržišna vrednost jednog od do sada najviše korišćenih adsorbenata, aktivnog uglja raste usled smanjenja prirodne sirovine i uvećanja troškova proizvodnje termalnom obradom iz otpadnih bio-materijala, na primer ljuske koštunjavih plodova [4]-[5], novija istraživanja obuhvataju testiranje procesa sorpcije i na raznim drugim, organskim i neorganskim, kao i otpadnim sorbentnim materijalima.

Zagađenje životne sredine, zauzimanje velike površine tla i troškovi odlaganja raznih vrsta otpada, kao i preporuka usklađivanja svih procesa sa tzv. Kriterijumom „3R“: smanjenje korišćenja sirovina i štetnih emisija (Reduce), reciklaža (Recycle) i ponovno korišćenje (Renew), kao i principi „cirkularne ekonomije“, koja podrazumeva efikasno korišćenje materijala [6]

Adresa autora: Slavko Dimović, Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Vinča, Mike Petrovića Alasa 12-14

e-mail: sdimovic@vin.bg.ac.rs

Rad primljen: 17.05.2019.

Rad prihvaćen: 03.06.2019.

osnovni su razlozi ovakvih istraživanja. Evropska unija (EU) proizvodi 2,3 milijarde tona otpada godišnje, od čega 10% čini otpad iz domaćinstava, dok 90% obuhvata industrijske, komercijalne, poljoprivredne i ostale vrste otpada koji se generišu tokom neke privredne delatnosti [7]. Takođe, visoki troškovi imobilizacije (kondicioniranja), privremenog skladištenja i konačnog odlaganja tečnog radioaktivnog otpada (RAO) i prečišćavanja otpadnih voda od teških metala [4], smanjenje sirovina i sve veći troškovi sinteze novih materijala podstiču razvoj istraživanja u smeru primene ekonomski prikladnijih, jeftinih tzv. low-cost materijala, lokalno lako dostupnih, onih koji nastaju iz obnovljivih resursa ili troše manje prirodnih resursa i energije za proizvodnju, a posebno onih koji predstavljaju konačni otpad nakon nekog procesa proizvodnje ili svog upotrebnog veka i dalje nemaju nikakvu upotrebnu vrednost [6].

Savremena istraživanja favorizuju istovremeno rešavanje problema koji nastaju generisanjem tri vrste otpada: čvrstog otpada iz raznih grana privrede, RAO i otpadnih voda. Upotrebom otpadnih materijala kao sorbenata mogu da budu delimično rešena tri velika pitanja zaštite životne sredine: deponovanje velike količine otpada koji nema upotrebnu vrednost, imobilizacija tečnog RAO i prečišćavanje otpadnih voda. Takođe, upotreba alternativnih, ekonomski isplativih materijala bi trebalo da reši probleme koji bi mogli da nastanu usled ograničenih količina prirodnih resursa ili korišćenja velike količine energije, kao i posledično veliki problem visokih troškova proizvodnje veštačkih ili modifikovanih prirodnih materijala [6].

2. STANDARDNI SORBENTNI MATERIJALI

Veliku popularnost prošlih decenija imali su sintetički materijali, odnosno veštački organski polimeri, dok se sada sve više koriste prirodni ili modifikovani minerali kao finansijski isplativije alternative [8]. Međutim, ovakvi materijali predstavljaju ograničene prirodne resurse, za čiju modifikaciju se koristi i određena količina energije, te je upotreba otpadnih materijala u procesu sorpcije intenzivirana poslednjih godina. U standardnoj praksi danas se najviše koriste neki prirodni ili modifikovani prirodni materijali (zeoliti, apatiti, silikati i razne vrste gline i sl.) [8]-[9] koji predstavljaju ograničene resurse, kao i sintetički organski polimerini materijali (polistireni, poliakrili, poliakrilamidi i sl.), uglavnom boljih performansi, ali značajno visokih troškova proizvodnje usled velike potrošnje prirodnih resursa ili iskorišćenja energije [10].

Međutim, prirodni ekonomski isplativiji sorbenti često imaju lošije sorpcione karakteristike. Na primer, apatiti kao prirodni minerali, isplativi su adsorbenti metala prisutnih u zemljištu koji veoma efikasno vezuju jone olova smanjujući njihovu mobilnost i

bioraspoloživost. [8], ali u poređenju sa sintetičkim hidroksi apatitima pokazuju lošije karakteristike pri procesu sorpcije [8]. Hidroksi apatit dostiže kapacitet sorpcije od 0,480 mmol/g, dok prirodni apatit ima sorpcioni kapacitet od 0,053 mmol/g [8]. Međutim, uprkos dobrim rezultatima, imajući u vidu manju ekonomsku isplativost modifikovanih apatita, prirodni apatiti ipak predstavljaju racionalnije rešenje za sorpciju jona teških metala u date svrhe [8][14].

3. OTPADNI MATERIJALI KAO SORBENTI

Do sada je objavljeno više stotina studija vezanih za korišćenje sorbenata od otpadnih materija. Sve veći je trend istraživanja sorpcionih karakteristika raznih otpada iz poljoprivrede [15] i industrijskih otpada ili nus-proizvoda [16]. Dodatni doprinos ovakvih istraživanja je i smanjenje količina otpada, troškova njihovog odlaganja i opasnosti od hazarda koje potencijalno mogu da izazovu u životnoj sredini. Ovo se posebno odnosi na otpade iz pojedinih grana industrije kao što je, na primer otpad iz prerade boksita pri dobijanju aluminijuma (crveni mulj), šljaka iz visokih peći, elektrofilterski (leteći) pepeo, otpad iz proizvodnje baterija, destilerija i sl. [17].

Mineralni otpad industrijske prerade boksita, tzv. crveni mulj može da se iskoristi kao efikasan sorbent Ni^{2+} jona ukoliko se tretira rastvorom kiseline kako bi se smanjila njegova visoka alkalnost koja predstavlja ograničavajući faktor pri sorpciji [18]. Ovakav crveni mulj pokazao je kapacitet sorpcije od 0,014 mmol/g [18]. Takođe, zaključeno je da odlaganje crvenog mulja nakon iskorišćenja predstavlja manji ekološki problem usled njegove niže pH vrednosti od početne i većeg sadržaja imobilisanih, vezanih jona teških metala u suspenziji nakon sorpcije [18]. U drugoj studiji, u kojoj je takođe korišćen crveni mulj, ispitivana je sorpcija Ni^{2+} jona na ispranom crvenom mulju i mulju koji je žaren na temperaturama od 200 do 900°C [19]. Količina sorbovanog katjona rasla je s porastom temperature do 600°C, nakon čega je počela da opada usled fizičkih i hemijskih promena sorbenta. Sistem sorbent/ion na temperaturi od 600°C pokazao je i najveću stabilnost sa kapacitetom sorpcije 0,470 mmol/g, dok je isprani crveni mulj pokazao sorpcioni kapacitet od 0,372 mmol/g [19].

U jednoj od studija ispitivana je šljaka visokih peći kao višefunkcionalnog sorbenta s obzirom da je utvrđeno da uglavnom sadrži silikate i manju količinu karbonata [20]. U eksperimentima su korišćeni katjonski i anjonski sorbati Cu^{2+} , Zn^{2+} i CrO_4^{2-} joni. Dobijeni sorpcioni kapaciteti za katjone bili su zadovoljavajući, dok je sorpcija hromata bila oko sto puta manja ($Cu(II)$ 0,38 mmol/g, $Zn(II)$ 0,35 mmol/g i $Cr(VI)$ 89 μ mol/g) [20]. Mehanizam sorpcije katjona je adsorpcija koju sledi precipitacija hidroksida, na šta

ukazuje povećanje pH vrednosti nakon sorpcije. Zaključeno je da sorpcija Cr(VI) iz hromata može da se poveća u koncentrovanijim suspenzijama usled većeg prisustva jona Fe^{2+} koji sa Cr(VI) reaguje formirajući gvožđe(II) dihidromate koji lako precipitiraju u hrom hidroksid i talože se na površini čestica šljake [20]. Na osnovu rezultata zaključeno je da se šljaka visokih peći može koristiti za prečišćavanje otpadnih voda koje sadrže metale i u katjonskom i u anjonskom obliku [20]. I druga istraživanja potvrdila su ovakav zaključak. Joni Cd^{2+} , Pb^{2+} i Cu^{2+} sorbovani su na šljaki visoke peći i rezultati su pokazali relativno visoke kapacitete sorpcije svih ispitivanih jona. Maksimalni kapaciteti sorpcije za jone Cu^{2+} , Cd^{2+} i Pb^{2+} bili su 0,101; 0,058 i 0,120 mmol/g, redom [21]. Sorpcija metalnih jona na ovom materijalu pokazala je zadovoljavajuću efikasnost, uz činjenicu da se ovakav sorbent generiše u velikim količinama i predstavlja konačni otpad [21]. Sorpcija Pb^{2+} i Cu^{2+} istraživana je i na elektrofilterskom pepelu i dobijeni su zadovoljavajući kinetički parametri (brzo vezivanje katjona), slabo zavisni od pH vrednosti, koji ukazuju na visoki potencijal ovog sorbenta [22]. Proučavan je i mehanizam sorpcije oba katjona, pri čemu je zaključeno da se sorpcija sastoji od adsorpcije i od precipitacije metalnih hidroksida na površini letećeg pepela [22]. Ispitivana je i sorpcija Cu^{2+} jona na letećem pepelu u funkciji inicijalne koncentracije katjona, količine sorbenta, temperature i pH vrednosti [23]. Dobijeni rezultati eksperimenata sorpcije ukazali su na bolju sorpciju pri nižim početnim koncentracijama katjona, pri višim temperaturama i višim pH vrednostima [23]. S druge strane, utvrđeno je da količina elektrofilterskog pepela ne utiče bitno na povećanje efikasnosti sorpcije. Na osnovu svih zaključaka, i ova studija pokazala je da ovakav jeftin sorbent može da se koristi za imobilizaciju jona teških metala iz rastvora i suspenzija, s obzirom da je dobijeni kapacitet sorpcije iznosio 0,98 mg/mg [23].

Istraživanja sorpcije teških metala fokusirana su i na upotrebu otpadnih materijala kao što su razne vrste biomase, agro-otpad, otpad iz prehrambene industrije i domaćinstava. Biosorpcija je postala sve atraktivnija tema istraživanja. Na primer, biomasa algi ima veliku sposobnost vezivanja metalnih jona usled toga što ćelijski zid algi, kao i polimeri koji ulaze u sastav algi sadrže različite negativno naelektrisane funkcionalne grupe [24]. S obzirom da se metalni joni u rastvorima i suspenzijama obično nalaze u katjonskom obliku lako se vezuju za ovakvu biomasu. Ovakva vrsta sorpcije ima veliki potencijal i može da se koristi za široki spektar katjona i u komercijalne svrhe [24]. Biosorpcija Pb^{2+} , Cu^{2+} i Cd^{2+} jona ispitivana je i na otpadnoj biomasi iz pivarske industrije [25]. Rezultati su pokazali visoke kapacitete sorpcije za sva tri katjona (0,465

mmol/g za Pb^{2+} , 0,769 mmol/g za Cu^{2+} i 0,127 mmol/g za Cd^{2+} jon na 35°C) [25].

Kao biomasa za sorpciju teških metala korišćene su kora nara i krompira [26]. Kora nara korišćena je za sorpciju Pb^{2+} i Cu^{2+} jona uporedo sa aktivnim ugljem sintetisanim iz navedene kore [26]. Ispitan je proces sorpcije u zavisnosti od pH vrednosti, vremena kontakta, inicijalne koncentracije katjona i količine sorbenta. Vrednost pH značajno je uticala na proces sorpcije, s obzirom da utiče na naelektrisanje površine sorbenta i stepen jonizacije molekulskih vrsta u rastvoru. Maksimalna sorpcija za oba katjona primećena je u oblasti pH vrednosti od 5 do 8. Na nižim pH vrednostima uočena je kompeticija ispitivanih katjona i vodoničnih jona. Pri višim pH vrednostima dolazilo je do brze precipitacije hidroksida, smanjujući dostupnost ispitivanih katjona u rastvoru. Dobijeni rezultati ukazali su da sorpcioni kapaciteti rastu sa povećanjem vremena kontakta, smanjenjem početne koncentracije katjona i povećanjem količine sorbenta. Međutim, sintetisani aktivni uglj se ipak pokazao kao bolji sorbent nego sirova kora nara [26]. U sličnoj studiji kao sorbent je korišćen aktivni uglj dobijen sagoravanjem kore krompira [27]. Rezultati su pokazali da ovako sintetisani aktivni uglj ima veliku efikasnost u uklanjanju Cu^{2+} jona iz rastvora i predstavlja ekonomski prihvatljiv sorbent, iako je potrebno uložiti određenu količinu toplote [27].

Životinjske kosti su se pokazale kao potencijalno dobar sorbent [28]. Uporedo su ispitivane sirove i različito tretirane goveđe kosti [28]. Korišćeno je šest fino sprasanih uzoraka, od kojih jedan nije dalje tretiran, drugi je oksidovan vodonik peroksidom, a ostali su termički obrađeni na temperaturama od 400, 600, 800 i 1000°C. Afinitet prema ispitivanom katjonu Co^{2+} je opadao u nizu $\text{B400} > \text{BH}_2\text{O}_2 > \text{B600} > \text{B800} > \text{B1000}$, odakle može da se zaključi da je uzorak žaren na 400°C najoptimalniji za širu upotrebu. Kapacitet sorpcije kretao se u rasponu 0,191 – 0,384 mmol/g [29]. Kao glavni mehanizam sorpcije ustanovljena je jonska izmena sa Ca^{2+} jonima prisutnim u kostima (kalcijum karbonat) [28]. Slično ispitivanje je izvršeno i za jon Sr^{2+} , posebno zbog mogućnosti imobilizacije radioaktivnog izotopa ^{90}Sr [29]. U ovoj studiji su korišćeni isti uzorci goveđih kostiju kao i u prethodnom istraživanju. Najveći sorpcioni kapacitet prema jonu Sr^{2+} pokazali su uzorci BH_2O_2 i B400. U ovom slučaju pronađena su dva mehanizma sorpcije: jonska izmena sa Ca^{2+} jonima i specifična sorpcija katjona Sr^{2+} [29]. Obe studije pokazale su da nakon procesa sorpcije sistem sorbent/ion pokazuje odličnu stabilnost [28]-[29].

Dosadašnja istraživanja sorpcije otpada školjki obuhvatala su imobilizaciju teških metala, npr. Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Co na otpadu ostriga i dagnji usled velikih

količina otpada poreklom iz ribarstva [30]. S obzirom da otpad morskih školjki sadrži velike količine biogenog kalcijum karbonata, te može da se koristi umesto geoloških izvora za sorpciju teških metala i radionuklida [33]. Upotreba otpada morskih školjki ublažila bi i ekološke probleme akumulacije ove vrste otpada u priobalnim područjima, posebno neodređenog (nespecifičnog) otpada školjki [33]. Neka od ispitivanja na ovom otpadnom materijalu obuhvatila su određivanje efikasnosti sorpcije Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} i Sr^{2+} [33], kao i ekstrakciju Cu^{2+} jona iz sintetičkih rastvora i otpadnih voda [34]. Nespecifični otpad školjki pokazao je različitu selektivnost u odnosu na ispitivane katjone. Maksimalni sorpcioni kapaciteti opadali su u nizu $\text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} \approx \text{Sr}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$, pri čemu je maksimalni sorpcioni kapacitet pri sorpciji Zn^{2+} jona oko tri puta veći (4,77 mmol/g) od Pb^{2+} i Sr^{2+} (1,55 i 1,53 mmol/g, redom), a daleko veći od vrednosti dobijene za jon Cu^{2+} (0,21 mmol/g) [33]. Sa izuzetkom *A. inaequalis* vrste (5,19 mmol/g Cu^{2+}) [30], neobrađeni otpad školjki pokazao je takođe niske vrednosti kapaciteta za Cu^{2+} jone i u drugim studijama sa maksimalnim sorpcionim kapacitetima od 0,61 (20) i 0,14 [31] mmol/g. Ispitivanja sorpcije Zn^{2+} i Pb^{2+} na nekim drugim vrstama otpada školjki, npr. na otpadu školjke kamenice pokazala su i veće sorpcione kapacitete (8,62 i 7,68 mmol/g, redom) [32]. Pored vrste školjki, pokazano je da maksimum sorpcije zavisi i od eksperimenih uslova kao što je veličina čestica sorbentnog materijala [33]. Količina i granulacija otpada školjke, kao i njihove interakcije, generalno predstavljaju najuticajnije faktore, kao i pH vrednost rastvora [34]. Takođe, termičkom obradom ljuštura školjki na temperaturama višim od 700°C i primenom ovako modifikovanih sorbenata omogućeno je efikasnije uklanjanje Cu^{2+} usled raspadanja kalcita do kalcijum oksida [34].

Građevinski otpad i njegove kompozitne komponente kao sorbenti su do sada bili veoma malo ispitivani. Međutim, usled velike dostupnosti, obilnosti, ekonomske isplativosti i sličnosti hemijskog sastava sa poznatim konvencionalnim sorbentima, ovi materijali predstavljaju veliki potencijal, posebno ako se ima u vidu široki spektar sastava građevinskog otpada (tzv. šuta) [6]. Generisanje i dalje lomljenje građevinskog (Construction and Demolition, C&D) otpada dovodi do stvaranja grube frakcije koja se sastoji od primarnih agregata kao što su šljunak, kamen, lomljena opeka i sl. Međutim, u ovim procesima generiše se i velika količina finih čestica, dimenzija manjih od 5 mm [35]. Za razliku od osnovne grube frakcije, fino sprášena frakcija ne može direktno ponovo da se iskoristi kao građevinski materijal, osim u vidu filera [35]. S druge strane, za korišćenje u procesima sorpcije, grube frakcije mogu se usitniti ekonomski

povoljnim, minimalnim mehaničkim predtretmanima, kao što su lomljenje ili mlevenje [35]. Shodno tome, moguće je i pronalaženje raznovrsnih tehnologija za korišćenje različitih frakcija C&D otpada, kao i minimiziranje njenih količina na deponijama. Građevinski otpad sadrži veoma vredne količine raznih minerala kao što su kvarc, kalcit, dolomit, feldspat, muskovit, ilit, volastonit (tipičan za opeku) i drugih jedinjenja, na primer hlorida i kalcijum aluminijum gvožđe hidroksida [36]. Većina navedenih minerala u istraživanjima pokazali su se kao dobri sorbenti za različite polutante, kao što su Ni, Cu, Pb, Cd, Cs, Eu, Th, Cr, Co, Ni, Zn, Sr, Cd, Hg, Pb [37] ili uran(VI) [39], što ukazuje da C&D otpad može da ima veoma dobar potencijal za sorpciju neorganskih zagađivača. Prilikom ispitivanja potencijalnih reaktivnih materijala kao propustljivih reaktivnih barijera za remedijaciju kiselih podzemnih voda u kiselo-sulfatnim zemljištima [40] uporedo su testirani reciklirani beton i drugi alkalni materijali kao što su krečnjak, zeolit, šljaka visokih peći i elektrofilterski pepeo [40], a rezultati su pokazali da je reciklirani beton jedan od najefikasnijih filera, odnosno sorbenata sa najnižom koncentracijom izluženih jona. Takođe, istraživano je i odstranjivanje anjonskih polutanata na navedenim otpadnim materijalima, kao što je sorpcija fosfata iz vodenih medijuma korišćenjem materijala na bazi cementa [41], a navedene studije su pokazale da građevinski otpadni materijali mogu da budu vrlo efikasni kao sorbenti anjonskih zagađivača. Ispitivana je i sorpcija teških metala na otpadnim opekarskim proizvodima i betonu [43]. Sprášena otpadna opeka okarakterisana je kao efikasan sorbent u imobilizaciji katjona olova(II), kadmijuma(II) i cezijuma(I), kao i anjona arsena(III), arsena(V), hroma(VI) i urana(VI) [43]. Kako je već pomenuto, poređenjem sorpcionih svojstava gline i sprášene opeke potvrđeno je da je opeka efikasnija pri procesu sorpcije u slučaju olovo(II), kadmijum(II) i cink(II) jona [45]. Demolirani beton se pokazao kao dobar sorbent Cu^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona. Naime, dobijeni rezultati ukazuju da je od ukupne primenjene količine Cu^{2+} jona oko 50% vezano za sorbent, dok su druga dva katjona vezana preko 80% [44]. Elektronskom mikroskopijom utvrđeno je da se joni bakra i cinka imobilizuju precipitacijom hidroksida na površini čestica, dok joni olova difunduju u pore cementa i tu se zadržavaju [44].

Imobilizacija tečnog RAO korišćenjem C&D otpada, poslednjih nekoliko godina se istražuje sve više s obzirom na sličnost cementnog matriksa koji se koristi za imobilizaciju RAO sa C&D otpadom, odnosno njegovim komponentama [46]. U nekim studijama ispitan je proces sorpcije Sr^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} kao predstavnika radionuklida na komponentama C&D otpada, kao što su razne vrste cementnog materijala, odnosno betona i

fasadnog materijala, zatim materijala na bazi gline: opeke, keramičkih pločica i crepa, kao i asfalta [46]. U jednom od istraživanja ispitani su uzorci otpadnog betona sa putne staze, fasadnog materijala, pune opeke iz različitih vremenskih perioda (1930. i 1970. godina), šuplja opeka (blok) i otpadni materijal asfaltne staze [46]. Selektivnost potencijalnih sorbenata ispitana je na pomenute jone, pri čemu je sorpcija Sr^{2+} jona pokazala najniži sorpcioni kapacitet. Najveće sorpcione kapacitete i najjaču interakciju sa istraživanim katjonima pokazali su uzorci betona i fasadnog materijala, što je i očekivano uzimajući u obzir hemijsku kompatibilnost sa matriksima koji se uobičajeno koriste za imobilizaciju tečnog RAO [46]. Maksimalni sorpcioni kapacitet ovih materijala kretao se oko 0,25 mmol/g u zavisnosti od ispitivanog jona i uzorka. Najveći sorpcioni kapacitet dobijen je prilikom sorpcije Co^{2+} jona na uzorku betona i sorpcije Ni^{2+} na fasadnom materijalu (0,27 i 0,30 mmol/g, redom). Dobijeni rezultati se dobro slažu sa sorpcionim kapacitetom Sr^{2+} [50], Co^{2+} [51] i Ni^{2+} [52] jona na kalcijum silikat hidratu (C-S-H) koji je glavni sastojak cementa [46]. Sorpcioni afinitet svih uzoraka opeke bio je zapažen samo pri većim koncentracijama ispitivanih jona. Jedino je sorpcija Ni^{2+} na uzorku šuplje opeke pokazala bolje karakteristike, sa sorpcionim kapacitetom od 0,17 mmol/g [46]. Ovo je u skladu sa prethodnim istraživanjima sorpcije na različitim SiO_2 uzorcima koji su pokazivali varijabilne afinitete prema Co^{2+} i Ni^{2+} jonima [38]. U jednom od ranijih istraživanja sorpcije Co^{2+} i Ni^{2+} jona na kvarcu, određeno je da je kapacitet sorpcije oba jona približno oko 0,10 mmol/g [53]. Izoterma dobijena za uzorak asfalta pokazala je trend porasta, ali je i ukupna sorpcija bila prilično niska [46]. U drugom sličnom istraživanju razmatrana je primenljivost otpadnog konstrukcionog betona kao sorbenta u imobilizaciji tečnog RAO [49]. Vrednost sorpcionog kapaciteta u ovom slučaju opadala je u nizu Ni^{2+} (0.54 mmol/g) > Co^{2+} (0.32 mmol/g) > Sr^{2+} (0.25 mmol/g) [49].

Zajedničko za prethodno navedene studije je da su pokazale veliki potencijal otpadnih materijala pri sorpciji katjona, kao i mogućnosti daljih istraživanja, odnosno modifikacije sorbenata i, posebno, varijacije eksperimentalnih uslova što predstavlja ekonomski isplativiju alternativu. Najbitniji zaključak je da sorbenti ovog tipa vrlo efikasno mogu da zamene skuplje prirodne ili veštačke sorbentne materijale i u bliskoj budućnosti dobiju i komercijalnu ulogu u imobilizaciji katjona teških metala ili radioaktivnih izotopa iz tečnog RAO.

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu dat je kratak pregled moguće primene raznih vrsta otpadnih materijala u imobilizaciji

teških metala i radionuklida sorpcijom. Takođe, generisanje velike količine i nepravilno odlaganje raznih vrsta čvrstog otpada ima veliki uticaj na životnu sredinu. Navedena istraživanja favorizuju istovremeno rešavanje problema koji nastaju generisanjem tri vrste otpada: čvrstog otpada iz raznih grana privrede, radioaktivnog otpada i otpadnih voda. Upotrebom otpadnih materijala kao sorbenata mogu da budu delimično rešena tri velika pitanja zaštite životne sredine: depovanje velike količine otpada koji nema upotrebnu vrednost, imobilizacija tečnog RAO i prečišćavanje otpadnih voda. Takođe, upotreba alternativnih, ekonomski isplativih materijala bi trebalo da reši probleme koji bi mogli da nastanu usled ograničenih količina prirodnih resursa ili korišćenja velike količine energije, kao i posledično veliki problem visokih troškova proizvodnje veštačkih ili modifikovanih prirodnih materijala. Istraživanja sprovedena tokom nekoliko godina potvrdila su da sorbenti na bazi otpadnih materijala pokazuju zadovoljavajuće performanse, te da mnogi od ispitivanih otpadnih materijala predstavljaju obećavajuće sorbente.

LITERATURA

- [1] Kampa M, Castanas E. Human health effects of air pollution. *Environmental Pollution*, 151, pp. 362-367, 2008.
- [2] Nies D, Silver S. *Molecular Microbiology of Heavy Metals*, Springer, Berlin, 2007.
- [3] Grupen C, Rodgers M. *Radioactivity and Radiation*, Springer, Berlin, 2016.
- [4] Fu F, Wang Q, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92, pp. 407-418, 2011.
- [5] Schawabkeh R, Rockstraw D, Bhada R, Copper and strontium adsorption by a novel carbon material manufactured from pecan shells. *Carbon*, 40(5), pp. 781-786, 2002.
- [6] Grace M, Clifford E, Healy M, The potential for the use of waste products from a variety of sectors in water treatment processes. *Journal of Cleaner Production*, 137, pp. 788-802, 2016.
- [7] Ruggiero D, Waste in Europe: Production and Treatment of Waste in the European Union's Countries. LT Economy; 2013 [citirano 08.05.2019]. Dostupno na: <http://www.lteconomy.it/en/articlesen/articoli/waste-in-europe-production-&-treatment-of-waste-in-european-union-s-countries>
- [8] Kaludjerovic-Radoicic T, Raicevic S, Aqueous Pb sorption by synthetic and natural apatite: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 160, pp. 503-510, 2010.

- [9] Bradl H. B, Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277, pp. 1-18, 2004.
- [10] Alyüz B, Veli S. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, 167, pp. 482-488, 2009.
- [11] Abo-Farha S, Abdel-Aal A, Ashourb I, Garamon S, Removal of some heavy metal cations by synthetic resin purolite C100. *Journal of Hazardous Materials*, 169, pp. 190-194, 2009.
- [12] Kang S, Lee J, Moon S, Kim K, Competitive adsorption characteristics of Co^{2+} , Ni^{2+} and Cr^{3+} by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater. *Chemosphere*, 56, pp. 141-147, 2004.
- [13] Zhao G, Zhang H, Fan Q, Ren X, Li J, Chen Y, Wang X, Sorption of copper(II) onto super-adsorbent of bentonite-polyacrylamide composites, *Journal of Hazardous Materials*, 173, pp. 661-668, 2010.
- [14] Smičiklas I, Onjia A, Raičević S, Janačković Đ, Mitrić M, Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite, *Journal of Hazardous Materials*, 152, pp. 876-884, 2008.
- [15] Dhir B, Kumar R, Adsorption of Heavy Metals by *Salvinia* Biomass and Agricultural Residue. *International Journal of Environmental Research*, 4(3), pp. 427-432, 2010.
- [16] Ahmaruzzaman M, Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Advances in Colloid and Interface Science*, 166, pp. 36-59, 2011.
- [17] Bhatnagar A, Sillanpa M, Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment – a review. *Chemical Engineering Journal*, 157, pp. 277-296, 2010.
- [18] Smičiklas I, Smiljanić S, Perić-Grujić A, Šljivić-Ivanović M, Mitrić M, Antonović D. Effect of acid treatment on red mud properties with implications on Ni(II) sorption and stability. *Chemical Engineering Journal*, 242, pp. 27-35, 2014.
- [19] Smiljanić S, Smičiklas I, Perić-Grujić A, Lončar B, Mitrić M, Rinsed and thermally treated red mud sorbents for aqueous Ni^{2+} ions. *Chemical Engineering Journal*, 162, pp. 75-83, 2010.
- [20] Blahova L, Mucha M, Navratilova Z, Gorošova S, Sorption Properties of Slags. *Journal of the Polish Mineral Engineering Society*, pp. 89-94, 2015.
- [21] Chen X, Hou W, Wang Q, Removal of metal ions Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} from solutions by sorption on slag. *Medline*, 30(10), pp. 2940-2945, 2009.
- [22] Alinnor I, Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by fly ash. *Fuel*, 86(5-6), pp. 853-857, 2007.
- [23] Luo J, Shen H, Markström H, Wang Z, Niu Q, Removal of Cu^{2+} from Aqueous Solution using Fly Ash. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 10(6), pp. 561-571, 2011.
- [24] Kumara D, Pandey L, Gaur J, Metal sorption by algal biomass: From batch to continuous system. *Algal Research*, 18, pp. 95-109, 2016.
- [25] Kim T, Park S, Cho S, Kim H, Kang Y, Kim D, Kim J, Adsorption of heavy metals by brewery biomass. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 22(1), pp. 91-98, 2005.
- [26] El-Ashtoukhy E, Amin N, Abdelwahab O, Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent. *Desalination*, 223, pp. 162-173, 2008.
- [27] Amana T, Kazi A, Sabri M, Banoa Q, Potato peels as solid waste for the removal of heavy metal copper(II) from waste water/industrial effluent. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 63 (1), pp. 116-121, 2008.
- [28] Dimović S, Smičiklas I, Plečaš I, Antonović D, Mitrić M, Comparative study of differently treated animal bones for Co^{2+} removal. *Journal of Hazardous Materials*, pp. 164, 279-287, 2009.
- [29] Smičiklas I, Dimović S, Šljivić M, Plečaš I, Lončar B, Mitrić M, Resource recovery of animal bones: study on sorptive properties and mechanism for Sr^{2+} ions. *Journal of Nuclear Materials*, 400, 15-24, 2010.
- [30] Bozbaz S. K, Boz Y, Low-cost biosorbent: *Anadara inaequalis* shells for removal of Pb(II) and Cu(II) from aqueous solution. *Process Safety and Environmental Protection*, 103, pp. 144-152 2016.
- [31] Wu Q, Chen J, Clark M, Yu Y, Adsorption of copper to different biogenic oyster shell structures. *Applied Surface Science*, 311, pp. 264-272, 2014.
- [32] Du Y, Lian F, Zhu L, Biosorption of divalent Pb, Cd and Zn on aragonite and calcite mollusk shells. *Environmental Pollution*, 159, pp. 1763-1768, 2011.
- [33] Egeric M, Smiciklas I, Mrakovic A, Jovic M, Šljivic-Ivanovic M, Antanasijevic D, Ristic M, Experimental and theoretical consideration of the factors influencing cationic pollutants retention by seashell waste. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 93, pp. 1477-1487, 2018.
- [34] Egeric M, Smiciklas I, Mrakovic A, Jovic M, Šljivic-Ivanovic M, Sokolovic J, Ristic M, Separation of Cu(II) ions from synthetic solutions and wastewater

- by raw and calcined seashell waste. *Desalination and Water Treatment*, 132, pp. 205-214, 2018.
- [35] Oikonomou D, Recycled concrete aggregates. *Cement and Concrete Composites*, 27, pp. 315-318, 2005.
- [36] Bianchini G, Marrocchino E, Tassinari R, Vaccaro C, Recycling of construction and demolition waste materials: A chemical-mineralogical appraisal. *Waste Management*, pp. 149-159, 2005.
- [37] Zhao G, Wu X, Tan X, Wang X, Sorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions: A Review. *The Open Colloid Science Journal*, 4, pp. 19-31, 2011.
- [38] Brown G, Parks G, Sorption of trace elements on mineral surfaces: modern perspectives from spectroscopic studies, and comments on sorption in the marine environment. *International Geology Review*, 43, pp. 963-1073, 2001.
- [39] Richter C, Muller K, Drobot B, Steudtner R, Großmann K, Stockmann M, Brendler V, Macroscopic and spectroscopic characterization of uranium(VI) sorption onto orthoclase and muscovite and the influence of competing Ca^{2+} . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 189, pp. 143-157, 2016.
- [40] Golab A, Peterson M, Indaratna B, Selection of potential reactive materials for a permeable reactive barrier for remediating acidic groundwater in acid sulphate soil terrains. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, 39, pp. 209-223, 2006.
- [41] Egemose S, Sonderup M, Beinthin V, Reitzel K, Lindt C, Mo R, Crushed Concrete as a Phosphate Binding Material: A Potential New Management Tool. *Journal of Environmental Quality*, 41, pp. 647-653, 2012.
- [42] Liu C, Yang N, Kinetic studies of phosphate adsorption onto construction solid waste (CSW). *Water Quality Research Journal of Canada*, 49, pp. 307-318, 2014.
- [43] Dousova B, Kolousek D, Keppert M, Machovic V, Lhotka M, Urbanova M, Brus J, Holcova L. Use of waste ceramics in adsorption technologies. *Applied Clay Science*, 134, Part 2, pp. 145-152, 2016.
- [44] Coleman N, Lee W, Slipper I, Interactions of aqueous Cu^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} ions with crushed concrete fines. *Journal of Hazardous Materials*, 121, pp. 203-213, 2005.
- [45] Shahat M, Shehata A. Adsorption of Lead, Cadmium and Zinc Ions from Industrial Wastewater by Using Raw Clay and Broken Clay-Brick Waste. *Asian Journal of Chemistry*, 25(8), pp. 4284-4288, 2013.
- [46] Jelic I, Sljivic-Ivanovic M, Dimovic S, Antonijevic D, Jovic M, Mirkovic M, Smiciklas I, The Applicability of Construction and Demolition Waste Components for Radionuclide Sorption. *Journal of Cleaner Production*, 171, pp. 322-332, 2018.
- [47] Jelic I, Sljivic-Ivanovic M, Dimovic S, Antonijevic D, Jovic M, Serovic R, Smiciklas I. Utilization of Waste Ceramics and Roof Tiles for Radionuclide Sorption. *Process Safety and Environment Protection*, 105, pp. 348-360, 2016.
- [48] Sljivic-Ivanovic M, Jelic I, Loncar A, Nikezic D, Dimovic S, Loncar B, The application of experimental design methodology for the investigation of liquid radioactive waste treatment. *Nuclear Technology & Radiation Protection*, 32(3), 281-287, 2017.
- [49] Sljivic-Ivanovic M, Jelic I, Dimovic S, Antonijevic D, Jovic M, Mrakovic A, Smiciklas I, Exploring innovative solutions for aged concrete utilization: treatment of liquid radioactive waste. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 20(6), pp. 1343-1354, 2018.
- [50] Tits J, Wieland E, Müller C, Landesman C, Bradbury M, Strontium binding by calcium silicate hydrates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 300, pp. 78-87, 2006.
- [51] Noshita K, Nishi T, Matsuda M, Improved Sorption Ability for Radionuclides by Cementitious Materials. *WM'98. Tucson*, pp. 1880-1886, 1998.
- [52] Hietanen R, Kaemaeraeinen E, Alaluusua M, Sorption of strontium, cesium, nickel, iodine and carbon in concrete. *Voimayhtiöiden Ydinjätetoimikunta, Helsinki, Finland*, 1984.
- [53] Kabata-Pendias A, The sorption of trace elements by soil-forming minerals. *Roczniki Gleboznawcze*, 19, pp. 55-72, 1968.
- [54] Liu Y, Sun C, Xu J, Li Y, The use of raw and acid-pretreated bivalve mollusk shells to remove metals from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 156-162, 2009.

SUMMARY

UTILIZATION OF WASTE MATERIALS IN HEAVY METALS AND RADIONUCLIDES IMOBILIZATION BY SORPTION

The researching trend of sorption characteristics of various natural materials, i.e. easily accessible raw materials, by-products or waste from various types of industry in recent years has become more pronounced. Waste materials utilization reduces the exploitation of natural non-renewable resources and/or exploitation of various forms of energy for synthesis or modification of natural raw materials and artificial materials. Also, the utilization of waste materials as sorbents is extremely acceptable from the aspect of environmental protection since it affects the amount reduction of such waste types, costs of their disposal and reduction of the hazards risks that some of these wastes can potentially cause in the environment. This paper presents an overview of the contemporary research of waste materials in heavy metals and radionuclides immobilization. Studies have shown that the usage of waste materials in the sorption process, i.e. conditioning of liquid radioactive waste and wastewater treatment can be very efficient and economically viable alternatives for standardly used methods, i.e. sorbents. Recent research on application of different waste materials and undemanding techniques for their modification due to sorption process improving include a wide range of waste materials, such as the various types of sludge, slag, fly ash, biomass, food waste, construction and demolition waste, etc.

Key words: waste materials, heavy metals, radionuclides, sorption