

UNIVERZITET CRNE GORE
METALURŠKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
HEMIJSKA TEHNOLOGIJA



Sara Perović

**Efikasnost primjene industrijskog otpada, kao adsorbenta,
za uklanjanje stroncijuma iz vodenih rastvora**

MASTER RAD

Podgorica, oktobar 2024.

UNIVERZITET CRNE GORE
METALURŠKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
HEMIJSKA TEHNOLOGIJA

**Efikasnost primjene industrijskog otpada, kao adsorbenta,
za uklanjanje stroncijuma iz vodenih rastvora**

MASTER RAD

Podgorica, oktobar 2024.

PODACI I INFORMACIJE O MAGISTRANDU

Ime i prezime: Sara Perović

Datum i mjesto rođenja: 21.02.2000. godine u Podgorici

Institucija: Univerzitet Crne Gore - Podgorica

Osnovne studije: Hemijska tehnologija, Metalurško-tehnološki fakultet

INFORMACIJE O MAGISTARSKOM RADU

Naziv studija: Hemijska tehnologija

Naslov rada: Efikasnost primjene industrijskog otpada, kao adsorbenta, za uklanjanje stroncijuma iz vodenih rastvora

Fakultet: Metalurško-tehnološki fakultet

UDK, OCJENA I ODBRANA MASTER RADA

UDK:

Datum prijave rada: 17.06. 2024.

Datum prihvatanja teme: 20.09.2024.

Mentori: Prof. dr Milena Tadić, vanredni profesor Metalurško-tehnološkog fakulteta, Univerzitet Crne Gore

Komentor: Prof. dr Irena Nikolić, redovni profesor Metalurško-tehnološkog fakulteta, Univerzitet Crne Gore

Komisija za ocjenu teme i podobnosti magistranda:

Prof. dr Biljana Damjanović- Vratnica, redovni profesor MTF-a, predsjednik

Prof. dr Milena Tadić, vanredni profesor MTF-a, mentor

Prof. dr Irena Nikolić, redovni profesor MTF-a, komentor

Prof. dr Vesna Vukašinović – Pešić, redovni profesor MTF-a član

Prof. dr Dijana Đurović, vanredni profesor na Univerzitetu Donja Gorica, IZZCG, član

Komisija za ocjenu rada:

Prof. dr Biljana Damjanović- Vratnica, redovni profesor MTF-a, predsjednik

Prof. dr Milena Tadić, vanredni profesor MTF-a, mentor

Prof. dr Irena Nikolić, redovni profesor MTF-a, komentor

Prof. dr Vesna Vukašinić – Pešić, redovni profesor MTF-a član

Prof. dr Dijana Đurović, vanredni profesor na Univerzitetu Donja Gorica, IZZCG, član

Komisija za odbranu rada:

Prof. dr Biljana Damjanović- Vratnica, redovni profesor MTF-a, predsjednik

Prof. dr Milena Tadić, vanredni profesor MTF-a, mentor

Prof. dr Irena Nikolić, redovni profesor MTF-a, komentor

Prof. dr Vesna Vukašinić – Pešić, redovni profesor MTF-a član

Prof. dr Dijana Đurović, vanredni profesor na Univerzitetu Donja Gorica, IZZCG, član

Lektor: Autolektura

Datum odbrane: oktobar, 2024

IZJAVA O AUTORSTVU

Kandidat: Sara Perović

Na osnovu člana 22 Zakona o akademskom integritetu, ja, dolje potpisana

IZJAVLJUJEM

pod punom krivičnom i materijalnom odgovornošću da je master rad pod nazivom „**Efikasnost primjene industrijskog otpada, kao adsorbenta, za uklanjanje stroncijuma iz vodenih rastvora**“ rezultat sopstvenog istraživačkog rada, da nisam kršila autorska prava i koristila intelektualnu svojinu drugih lica i da je navedeni rad moje originalno djelo.

Podgorica, 2024.godine

Potpis studenta

Zahvalnica

Prvenstveno, želim da se zahvalim svom mentoru prof. dr Mileni Tadić i komentoru prof. dr Ireni Nikolić na podršci, stručnosti i ulozi koju ste imali tokom izrade ovog rada. Vaša posvećenost, strpljenje i konstruktivne kritike su bile od ključne važnosti za uspješan završetak mog master rada. Hvala vam što ste vjerovali u mene i pružili mi priliku da unaprijedim svoja znanja i vještine.

Takođe, zahvaljum se i članovima komisije na izdvojenom vremenu i stručnim i konstruktivnim savjetima, koji su mi mnogo pomogli pri pisanju rada.

Ogromnu zahvalnost dugujem svim zaposlenima Instituta za javno zdravlje Crne Gore, Institutu tehničkih nauka SANU, Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, kao i prof. dr Velimiru Radmiloviću i prof. dr Vuku Radmiloviću koji su svojim angažmanom doprinijeli izradi ove teze.

Posebnu zahvalnost dugujem svojoj porodici i prijateljima na bezrezervnoj podršci. Vaša ljubav, ohrabrenje i vjera u mene bili su moj neiscrpni izvor snage i motivacije.

Sara Perović

Izvod

Stroncijum je radioaktivni element prisutan u vodenim sistemima kao posljedica industrijskih procesa i nuklearnih aktivnosti, što predstavlja ozbiljan ekološki i zdravstveni problem. Uklanjanje stroncijuma iz vodenih rastvora je važno sa stanovišta zaštite životne sredine i ljudskog zdravlja. Adsorpcija je efikasna metoda za uklanjanje ovog polutanta iz otpadnih voda i rastvora, a korišćenje industrijskog otpada kao adsorbenta može biti ekonomski i ekološki održivo rješenje.

Cilj ovog istraživanja je bio da se ispita efikasnost industrijskog otpada, poput elektropećne troske (ELPT) i elektrofilterskog pepela, kao adsorbenata za uklanjanje jona stroncijuma iz vodenih rastvora. ELPT je otpadni materijal iz proizvodnje čelika u elektropećima, dok se elektrofilterski pepeo generiše pri sagorijevanju uglja u termoelektranama. Za potrebe ovog rada korišćena je ELPT iz čeličane u Nikšiću i elektrofilterski pepeo iz Termoelektrane u Pljevljima.

Fizičko-hemijska, minerološka i morfološka karakterizacija adsorbenata potvrdila je njihovu značajnu adsorpcionu sposobnost. Rezultati su pokazali da se ovi materijali mogu koristiti za efikasno uklanjanje stroncijuma iz vodenih rastvora i da je pepeo efikasniji po tom pitanju u odnosu na ELPT. Ispitivanja kinetike uklanjanja stroncijuma iz vodenih rastvora su pokazala da kinetika procesa adsorpcije slijedi kinetički model pseudo drugog reda, dok su termodinamička ispitivanja pokazala da se radi o endotermnom procesu. Adsorpcija jona stroncijuma na površini oba adsorbenta je potvrđena putem skenirajuće elektronske mikroskopije.

Ključne riječi: Stroncijum, elektrofilterski pepeo, elektropećna troska, kinetika, termodinamika

Abstract

Strontium is a radioactive element present in aquatic systems as a result of industrial processes and nuclear activities, posing a serious environmental and health issue. The removal of strontium from aqueous solutions is important from the standpoint of environment and human health protection. Adsorption is an effective method for removing this contaminant, and the usage of industrial waste as a potential adsorbent can be an economically and environmentally sustainable solution.

This research aims to investigate the efficiency of industrial waste, such as electric arc furnace slag (EAFS) and fly ash, as adsorbents for the removal of strontium ions from aqueous solutions. EAFS is a waste material from steel production in electric arc furnaces while fly ash is generated during the coal burning in coal power thermal stations. For this research, EAFS is supplied from the steel mill in Nikšić and fly ash from the coal power thermal station in Pljevlja.

Physicochemical, mineralogical, and morphological characterization of the adsorbents confirmed their significant adsorption capacity. The results showed the high efficiency of these materials in removing strontium from aquatic solutions, and fly ash is a more effective adsorbent when compared to EAFS. The kinetic investigations have shown that strontium removal from aquatic solution follows a pseudo-second kinetic model while thermodynamic investigation indicated the endothermic character of the adsorption process. Adsorption of strontium on the surface of both adsorbents was confirmed using scanning electron microscopy.

Keywords: Strontium, fly ash, electric arc furnace slag, adsorption, kinetics, thermodynamics.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. RADIONUKLIDI U ŽIVOTNOJ SREDINI.....	2
2.1. Primoradijalni radionuklidi	3
2.2. Radiogeni radionuklidi	6
2.3. Kosmogeni radionuklidi	7
2.4. Antropogeni radionuklidi	10
3. UKLANJANJE RADIONUKLIDA IZ OTPADNIH VODA	12
3.1. Adsorpcija	13
3.2. Isparavanje	15
3.3. Jonska izmjena	16
3.4. Membranska separacija	17
3.5. Hemijska precipitacija	20
3.6. Elektrodijaliza	21
4. INDUSTRIJSKI OTPAD KAO VRIJEDNA SEKUNDARNA SIROVINA	23
4.1. Troska iz proizvodnje čelika u elektropečima.....	23
4.1.1. Nastanak elektropečne troske	24
4.1.2. Karakteristike elektropečne troske	25
4.2. Valorizacija elektropečne troske	27
4.2.1 Primjena elektropečne troske u građevinarstvu.....	27
4.2.2. Primjena elektropečne troske u tretmanu otpadnih voda	29
4.2.3. Primjena elektropečne troske u poljoprivredi	29
4.3. Nastanak i karakteristike elektrofilterskog pepela	30
4.3.1. Nastanak elektrofilterskog pepela	30
4.3.2. Karakteristike elektrofilterskog pepela	31

4.4. Valorizacija elektrofilterskog pepela	35
4.4.1. Primjena elektrofilterskog pepela u građevinarstvu	35
4.4.2. Primjena elektrofilterskog pepela u tretmanu otpadnih voda.....	36
5. CILJ RADA.....	38
6. EKSPERIMENT I METODOLOGIJA ISPITIVANJA	39
6.1. Materijal i metode	39
7. REZULTATI I DISKUSIJA	42
7.1. Uticaj vremena adsorpcije	42
7.2. Kinetika procesa adsorpcije	43
7.3. Termodinamika procesa adsorpcije.....	45
7.4. SEM/EDS karakterizacija adsorbenata prije i nakon procesa adsorpcije.....	47
8. ZAKLJUČAK	49
9. LITERATURA.....	50

1. UVOD

Rast globalne potražnje za energijom sve više podstiče razvoj nuklearne energije kao efikasnog, stabilnog i ekonomski konkurentnog alternativnog izvora energije u poređenju s ograničenim resursima fosilnih goriva. Međutim, povećanje proizvodnje nuklearnih elektrana dovodi do kontinuiranog ispuštanja radioaktivnih izotopa i zagađenja voda, što predstavlja ozbiljan izazov za životnu sredinu i ljudsko zdravlje.¹ Posebno, jon stroncijuma, kao jedan od najtoksičnijih radionuklida, izaziva ozbiljne zdravstvene probleme zbog svoje sposobnosti da se lako akumulira u ljudskim tkivima, što može dovesti do raznih bolesti, uključujući sarkome kostiju, karcinome mekih tkiva i leukemiju.²

U cilju efikasnog rješavanja ovog problema, proces adsorpcije se ističe kao jedna od najefikasnijih metoda za uklanjanje stroncijuma iz otpadnih voda, zbog svoje visoke efikasnosti i ekonomske isplativosti.³ Otpadni materijali kao što su troska iz proizvodnje čelika i elektrofilterski (leteći) pepeo pokazali su se kao izuzetno efikasni adsorbenti za prečišćavanje otpadnih voda.⁴

U skladu s tim, ovaj rad istražuje efikasnost primjene industrijskog otpada kao adsorbenta za uklanjanje stroncijuma iz vodenih rastvora. Fokusirajući se na razvoj održivih rješenja za upravljanje radioaktivnim otpadom, ovo istraživanje doprinosi boljem razumijevanju potencijala industrijskog otpada u efikasnom tretmanu radioaktivnih otpadnih voda, što je ključno za zaštitu životne sredine i ljudskog zdravlja u kontekstu rastuće upotrebe nuklearne energije.

2. RADIONUKLIDI U ŽIVOTNOJ SREDINI

Radioaktivni nuklid ili radionuklid je nestabilni nuklid sastavljen od jezgra sa neuravnoteženim brojem neutrona. Takvi nuklidi imaju višak energije, koju prije ili kasnije gube kroz procese raspada, što dovodi do emisije gama zraka ili subatomske čestice tj. radijacije. U zavisnosti od konkretnog radionuklida, on može da se raspadne u stabilni nuklid ili drugi radioaktivni, međutim, konačna sudbina svakog radionuklida je da postane stabilan.⁵

Iako je prošlo više od jednog vijeka od otkrića radioaktivnosti, mnogi ljudi i dalje vjeruju da su radioaktivnost i izloženost radijaciji problemi modernog doba, naročito zbog nuklearnih eksplozija i nesreća u nuklearnim reaktorima. Međutim, radionuklidi su prirodan dio našeg okruženja; neprestano se stvaraju u atmosferi, Zemljinoj kori ili dolaze iz svemira, na primjer, putem meteorita. Nakon što nastanu, oni se šire kroz različite sfere okruženja putem različitih mehanizama prenosa. Može se reći da nema materijala na Zemlji koji ne sadrži nijedan radionuklid. Štaviše, svi živi organizmi, uključujući ljude, svakodnevno unose milione nestabilnih nuklida kroz disanje, ishranu i piće, često nesvjesno, iako se koncentracija unesenih radionuklida može znatno razlikovati u zavisnosti od lokacije i vremena.⁵

Više od 340 nuklida je otkriveno na Zemlji, od kojih je više od 90 radioaktivno. Dodatno, više od 1000 nuklida je sintetisano u laboratorijama, iako je većina njih nestabilna. Elementi sa atomskim brojem većim od 83 ne formiraju stabilne izotope uopšte, što važi i za tehnećijum ($Z = 43$).⁵

Istraživanja radionuklida u okruženju imaju dugu tradiciju. Zapravo, možemo reći da su radovi koje je objavila Marija Kiri nakon otkrića radioaktivnosti (npr. o radijumu, polonijumu, itd.) bili prvi koji su se bavili ekološkim radionuklidima. Takođe, prvi radovi Đerđa de Hevešija raspravljali su o ekološkim radionuklidima, što je kasnije dovelo do otkrića prirodnih radionuklida.⁵

Svi radioaktivni nuklidi prisutni u životnoj sredini mogu se podijeliti u četiri glavne kategorije:

1. **Primoradijalni** - nastali tokom formiranja Zemlje,
2. **Radiogeni** - potomci primoradijalnih radionuklida,
3. **Kozmogeni** - proizvedeni interakcijama kosmičkih zraka sa elementima na Zemlji,
4. **Antropogeni** - proizvedeni tokom ljudskih aktivnosti.

Prve tri grupe se takođe mogu nazvati prirodnim radionuklidima, jer su svi oni nastali tokom nukleosinteze i zbog njihovih dugih poluvremena raspada, još uvijek se mogu naći u životnoj sredini ili su stalno prisutni zbog lanaca raspada primoradijalnih radionuklida (zbog čega ih zovemo radiogeni radionuklidi), ili su proizvedeni na Zemlji interakcijama kosmičkih zraka (kozmodogeni radionuklidi).⁵

Antropogeni radionuklidi čine posebnu grupu koja se povremeno proizvodi ljudskim aktivnostima, i ne mogu se svi naći u životnoj sredini zbog njihovih kratkih poluvremena, mehanizama proizvodnje ili načina na koji se oslobađaju u životnu sredinu.⁵

2.1. Primoradijalni radionuklidi

Primoradijalni radionuklidi su nastali prije oko 4,5 milijardi godina kada su Sunce i sve planete našeg solarnog sistema formirane. Tokom prve faze nukleosinteze, koja je obuhvatala nuklearne reakcije inicirane uglavnom protonima i alfa česticama, stvoreni su laki, stabilni i radioaktivni nuklidi sa masenim brojevima manjim od 60. Teži elementi, tj. oni sa masenim brojevima između 60 i 90, prvenstveno su proizvedeni hvatanjem neutrona i naknadnim emisijama beta čestica. Reakcije hvatanja neutrona takođe su dovele do formiranja najtežih jezgara ($Z \geq 92$), koja mogu da se raspadaju emisijom alfa čestica ili prolaze kroz nuklearnu fisiju zbog visoke odbojne Kulonove sile.⁵

Međutim, samo nekoliko desetina primoradijalnih radionuklida preživjelo je do danas, jer su se većina njih, sa poluvremenima raspada mnogo kraćim od vremena koje je prošlo od nukleosinteze, jednostavno raspali. Ovi prirodno prisutni radionuklidi ili direktno prelaze u stabilne nuklide ili iniciraju lance raspada (serije uranijuma, torijuma i aktinijuma). Sažetak poznatih primoradijalnih radionuklida sa poluvremenima raspada manjim od 1×10^{18} godina je prikazan u Tabeli 1. Osim ^{40}K , ^{87}Rb , uranijuma i torijuma, oni su neznatni u smislu koncentracija u životnoj sredini i isporučenih doza zračenja.⁵

Tabela 1. *Primoradijalni radionuklidi i njihove karakteristike*⁶

Nuklid	Poluvrijeme raspada (godine)	Način raspada	Relativna zastupljenost (%)	Specifična aktivnost (Bk g ⁻¹)	Aktivnost u Zemljinoj kori (Bk kg ⁻¹)	Aktivnost u površinskoj morskoj vodi (Bk L ⁻¹)
⁴⁰ K	1,25 x 10 ⁹	β ⁻ , EC	0,0117	3,10 x 10 ¹	6, 47 x 10 ²	1,24 x 10 ¹
⁵⁰ V	2,0 x 10 ¹⁷	EC (>93%)	0,250	3,31 x 10 ⁻⁶	3,97 x 10 ⁻⁷	8, 27 x 10 ⁻¹²
⁸⁷ Rb	4,97 x 10 ¹⁰	β ⁻	27,83	8,52 x 10 ²	7,66 x 10 ¹	1,02x 10 ⁻¹
¹¹³ Cd	8,04 x 10 ⁵	β ⁻	12,23	1,78 x 10 ⁻³	2,67 x 10 ⁻⁷	1,96 x 10 ⁻¹⁰
¹¹⁵ In	4,4 x 10 ¹⁴	β ⁻	95,72	2.50 x 10 ⁻¹	6, 26 x 10 ⁻⁵	5,01 x 10 ⁻⁶
¹²³ Te	>9,2 x 10 ¹⁶	EC	0,89	1,04 x 10 ⁻⁵		
¹³⁸ La	1,06 x 10 ¹¹	β ⁻ , EC	0,089	8,05 x 10 ⁻¹	3,14 x 10 ⁻²	2,74 x 10 ⁻⁹
¹⁴⁴ Nd	2,1 x 10 ¹⁵	α	23,80	1,04 x 10 ⁻²	4,32 x 10 ⁻⁴	2,92 x 10 ⁻¹¹
¹⁴⁷ Sm	1,06 x 10 ¹¹	α	14,99	1.27 x 10 ²	8,97 x 10 ⁻¹	5,73 x 10 ⁻⁸
¹⁴⁸ Sm	7,0 x 10 ¹⁵	α	11,24	1,44 x 10 ⁻³	1,01 x 10 ⁻⁵	6,46 x 10 ⁻¹³
¹⁴⁹ Sm	~10 ¹⁶	α	13,82	1,23 x 10 ⁻³	8,65 x 10 ⁻⁶	5,52 x 10 ⁻¹³
¹⁵⁶ Dy	>6,1 x 10 ¹⁴	EC-EC	0,056	7,79 x 10 ⁻⁵	4,05 x 10 ⁻⁷	7,09 x 10 ⁻¹⁴
¹⁷⁴ Hf	2,0 x 10 ¹⁵	α	0,16	6,08 x 10 ⁻⁵	1,83 x 10 ⁻⁷	4,26 x 10 ⁻¹³
¹⁷⁶ Lu	3,73 x 10 ¹⁰	β ⁻ , β ⁺ , EC	2,59	5,22 x 10 ¹	4,18 x 10 ⁻²	7,83 x 10 ⁻⁹
^{180m} Ta	>2,0 x 10 ¹⁶	β ⁻ , EC	0,012	4,41 x 10 ⁻⁷	8,82 x 10 ⁻¹⁰	8,82 x 10 ⁻¹⁶
¹⁸⁶ Os	2 x 10 ¹⁵	α	1,59	5,66 x 10 ⁻⁴		
¹⁸⁷ Re	4,16 x 10 ¹⁰	β ⁻	62,60	1,06 x 10 ³	7,45 x 10 ⁻⁴	4,26 x 10 ⁻⁶
¹⁹⁰ Pt	4,5 x 10 ¹¹	α	0,012	1,86 x 10 ⁻²		
²³² Th	1,4 x 10 ¹⁰	α	100,0	4,07 x 10 ³	3,91 x 10 ¹	4,07 x 10 ⁻⁶
²³⁵ U	7,04 x 10 ⁸	α	0,720	5,76 x 10 ²	1,55	1,84 x 10 ⁻³
²³⁸ U	4, 47 x 10 ⁹	α	99,27	1,24 x 10 ⁴	3,34 x 10 ¹	3,96 x 10 ⁻²

Zbog visoke rasprostranjenosti i sveprisutnosti kalijuma i zbog relativno visoke specifične aktivnosti ⁴⁰K (i relativno kratkog poluvremena raspada od 1.25 × 10⁹ godina), njegova ukupna aktivnost u Zemljinoj kori i površinskim okeanima znatno premašuje kumulativnu aktivnost svih drugih prirodnih radionuklida (Tabela 1). Prosječna koncentracija kalijuma u litosferi i površinskoj

morskoj vodi je otprilike 2,09% i $3,99 \times 10^2$ mg/L, respektivno, mada njegova koncentracija u zemljištu može značajno varirati.⁷

^{40}K je takođe prisutan u živim organizmima sa sadržajem od oko 0,2% ukupnog kalijuma, što znači da prosječan čovjek, životinje i biljke imaju približno 60 Bk/kg ^{40}K u svojim tijelima.⁸

Biološko poluvrijeme ^{40}K , koje je jednako vremenu eliminacije 50% aktivnosti radionuklida iz tijela, iznosi oko 30 dana. Sa hemijskog stanovišta, kalijum je prisutan u životnoj sredini gotovo isključivo u obliku monopozitivnog katjona (K^+), prvenstveno zbog svoje sklonosti ka lakoj oksidaciji. Primoradijalni ^{40}K se raspada do stabilnog ^{40}Ca emitovanjem beta čestica sa maksimalnom energijom od 1,311 MeV.^{9,10,11}

Prirodni rubidijum se sastoji od jednog stabilnog izotopa, ^{85}Rb , i jednog radioaktivnog primoradijalnog izotopa, ^{87}Rb ($T_{1/2} = 4.97 \times 10^{10}$ godina), koji se raspada u ^{87}Sr isključivo emitovanjem beta čestica sa maksimalnom energijom od 0.274 MeV. Kao što je i kalijum, rubidijum je dio grupe alkalnih metala, pa imaju slična fizičko-hemijska svojstva, što dovodi do činjenice da se kalijum često zamjenjuje rubidijumom u raznim hemijskim spojevima. Osim toga, oba elementa prirodno prate jedan drugog u različitim sferama životne sredine. Nakon ^{238}U , ^{232}Th i ^{187}Re , radioaktivni ^{87}Rb ima treću najvišu specifičnu aktivnost među svim primoradijalnim radionuklidima, i to je razlog zašto je njegova aktivnost u Zemljinoj kori i površinskim morskim vodama samo za jedan do dva reda manja od aktivnosti ^{40}K , iako je kalijum mnogo prisutniji od rubidijuma u odgovarajućim kompartmanima (Tabela 1). Ukupna aktivnost ^{87}Rb u ljudskom tijelu (masa od 70 kg), u kojem se pretpostavlja da se ponaša slično kalijumu, procjenjuje se na otprilike 300 Bk.¹²

Prosječna koncentracija uranijuma u litosferi je 2.7 mg/kg. Od oko 200 prepoznatih minerala uranijuma, samo nekoliko ih se može naći u obliku rude, npr. uraninita - UO_2 , pečenog urana - mješavina UO_2 i UO_3 ili karnotita - $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Dok količina uranijuma u površinskim i podzemnim vodama varira od manje od 1 mg/L do nekoliko mg/L, prilično je homogeno raspoređen u okeanima (oko 3 mg/L).¹³ Zbog toga i zbog velike količine morske vode prisutne na Zemlji (oko 1.3×10^9 km³), okeani su predloženi kao potencijalni budući izvor uranijuma za nuklearnu industriju.¹⁴

Iako je prosječan sadržaj torijuma u osnovnoj stijeni (9,6 mg/kg) oko četiri puta veći od sadržaja uranijuma, njihov doprinos prirodnoj radioaktivnosti je vrlo sličan zbog mnogo niže specifične aktivnosti izotopa ^{232}Th (tabela 1), koji predstavlja približno 99,9995% ukupne mase torijuma. Minerali koji sadrže isključivo torijum su vrlo rijetki i često se nalaze pomiješani sa uranijumom. Monazit, u kojem torijum može da čini do 12%, smatra se glavnim izvorom ovog elementa.¹³

Za razliku od uranijuma, koncentracija torijuma u morskoj vodi je samo oko 1 ng/L, što je otprilike tri reda veličine niže od tipične vrijednosti za dobro aerisane podzemne vode. Generalno, torijum je slabo rastvorljiv. U morskoj vodi, torijum je uglavnom u obliku čestica; stoga se može naći u biološkim sistemima uglavnom u vrlo malim količinama. Pored toga, uklanjanje torijuma iz kostiju je primijećeno kao prilično sporo, što dovodi do njegovog akumuliranja sa godinama.¹⁵

2.2. Radiogeni radionuklidi

Radiogeni radionuklidi su dio tri serije raspada, koje počinju raspadom primoradijalnih izotopa uranijuma (^{235}U , ^{238}U) i torijuma (^{232}Th). Radiogeni radionuklidi se proizvode alfa i beta transformacijama, mada su mnogi od ovih radionuklida takođe gama emiteri. Njihovi poluživoti pokrivaju širok raspon, od nekoliko stotina mikrosekundi (^{212}Po) do nekoliko stotina hiljada godina (^{234}U). Više od 68% godišnje prosječne doze u svijetu može se pripisati proizvodima prirodnih radioaktivnih serija raspada; međutim, samo je nekoliko njih zaista važnih sa radiološkog stanovišta.¹⁶

Prvi ključni radiogeni radionuklid je ^{226}Ra ($T_{1/2} = 1,60 \times 10^3$ godina), produkt raspada dugovječnog ^{230}Th ($T_{1/2} = 7,56 \times 10^4$ godina). Različite količine radijuma mogu se naći u svim vrstama stijena i zemljišta, a njegov prosječan sadržaj u litosferi iznosi oko 33 Bk/kg.¹⁷ Prosječna koncentracija ^{226}Ra u površinskim vodama mnogo je niža u poređenju sa podzemnim vodama, gdje može biti visoka i dostizati oko 900 Bk/m³, dok okeani sadrže još manje radijuma (prosječno $8,9 \times 10^{-11}$ mg/L).¹⁸

Sa hemijske tačke gledišta, radijum je veoma sličan kalcijumu i barijumu; stoga se prenosi iz zemljišta i kroz lanac ishrane na sličan način. Međutim, zbog značajne varijabilnosti koncentracije radijuma u zemljištu, njegov sadržaj u hrani takođe varira.⁵

Iako postoje tri karakteristična izotopa radona koji se proizvode u prirodnim serijama raspada, najvažniji je ^{222}Rn ($T_{1/2} = 3,82$ dana), koji je potomak ^{226}Ra . Radon se raspada emitovanjem alfa čestica, dok istovremeno generiše gama zrake sa vrlo niskom vjerovatnoćom ($<0,08\%$).¹⁶ Nakon pušenja duvanskih proizvoda, radon je prepoznat kao glavni izvor karcinoma pluća, odgovoran za desetine hiljada oboljenja širom svijeta.¹⁹

Sadržaj ^{222}Rn u podzemnim vodama, koji zavisi od intenziteta emanacije (oslobođanja gasnih produkata raspada) i difuzije, može biti prilično visok zbog dobre rastvorljivosti u vodi, koja je pretežno kontrolisana temperaturom i nivoom mineralizacije.²⁰

Koncentracija ^{222}Rn u pedosferi, atmosferi i vodama utiče na nekoliko različitih faktora. U zemljištu, sadržaj radona obično varira od 4 do 40 kBk/m³.²¹ Povećani sadržaj ^{222}Rn u podzemnim vodama, gdje je pronađen širok spektar aktivnih koncentracija (od 1 do 1000 kBk/m³), dominantno je povezan sa povišenim nivoima radijuma u stijenama.²²

Među ostalim potomcima radona, ^{210}Pb sa svojim prilično dugim polu-životom (22,6 godina) jedan je od interesantnijih. Prosječan sadržaj ^{210}Pb u atmosferi, gdje se lako vezuje za aerosole i može biti transportovan na velike udaljenosti prije raspadanja, iznosi oko 5×10^4 Bk/m³.¹⁶

Takođe, olovo u vazduhu može biti efikasno isprano procesima suve i vlažne depozicije, što rezultira dospijevanjem u zemljište, slatke vode i morske rezervoare. Tipična koncentracija ^{210}Pb u kišnici varira od 37 do 370 Bk/m³, sa prosječnom vrijednošću od oko 74 Bk/m³.²³

Zbog tendencije toksičnog olova da se akumulira u ljudskom tijelu, apsorbovani ^{210}Pb se eliminiše veoma sporo, što rezultira njegovim taloženjem u kostima.²⁴ Štaviše, kako su pokazala istraživanja, kako ^{210}Pb tako i ^{210}Po su posebno opasni za pušače, gdje je njihov sadržaj bio za faktor 2 veći nego kod nepušača.²⁵

2.3. Kosmogeni radionuklidi

Kosmogeni radionuklidi kontinuirano se proizvode interakcijom energetskih čestica kosmičkih zraka sa atomskim jezgrima prisutnim u stratosferi i na površini Zemlje ili čak ispod nje.^{26, 27}

Iako se konstantno proizvodi desetine različitih kosmogenih radionuklida, samo dio njih zaista je interesantan (Tabela 2). Njihovi poluživoti su u širokom rasponu, od minuta (^{34m}Cl) do više od 1 milion godina (^{10}Be).⁵

Kosmogeni radionuklidi generisani u atmosferi djeluju prema svojim fizičko-hemijskim svojstvima. U gasovitom obliku ili vezani za aerosole, distribuiraju se kretanjem masivnih vazdušnih masa, i zbog transporta između stratosfere i troposfere, dolaze do nižih djelova atmosfere, i na kraju, mogu biti apsorbovani od strane padavina i deponovani na površini Zemlje. Stoga, količina padavina može imati značajan uticaj na koncentraciju ovih radionuklida na određenoj lokaciji. S druge strane, neki kosmogeni radionuklidi imaju tako kratke poluživote da se raspadaju uskoro nakon njihove produkcije; stoga su irelevantni za naučna istraživanja. Najistaknutiji kosmogeni radionuklidi prisutni u okolini su ^3H , ^7Be i ^{14}C .⁵

Tabela 2. Karakteristike kosmogenih radionuklida⁵

					Prosječna koncentracija ($10^{-3} \text{ Bk kg}^{-1}$)	
Nuklid	Poluživot	Način raspada	Stopa proizvodnje ($10^{-3} \text{ atoma cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)	Globalna inventura (PBk)	Troposfera	Morska voda
^3H	12.32 godina	β^-	320	1300	1.2	7×10^{-1}
^7Be	53.28 dana	EC	40	410	10	660
^{10}Be	1.39×10^6 godina	β^-	21	230		2×10^{-5}
^{14}C	5730 godina	β^-	2050	12,000		5
^{22}Na	2.605 godina	β^+	8.6×10^{-2}	0.44	1×10^{-3}	
^{26}Al	7.1×10^5 godina	β^+	1.4×10^{-1}	0.79		2×10^{-7}
^{32}Si	1.5×10^2 godina	β^-	1.6×10^{-1}	3.9		4×10^{-4}
^{32}P	14.28 dana	β^-	8.1×10^{-1}	4.2	2.3×10^{-1}	
^{33}P	25.3 dana	β^-	6.8×10^{-1}	4.5	1.3	
^{36}Cl	3.01×10^5 godina	β	2.1	5.6		1×10^2

Najteži prirodni izotop vodonika, tricijum (^3H ili T), proizvodi se uglavnom u donjim djelovima stratosfere interakcijom neutrona ili protona sa azotom i kiseonikom. Tricijum je čisti beta emiter ($E_{\text{max}} = 18,6 \text{ keV}$) sa relativno dugim poluživotom od 12,31 godina, što omogućava njegovu distribuciju kroz sve sfere okoline. Atmosferski tricijum može se naći u obliku gasnih vodenih para (uglavnom kao HTO ili T_2O), molekularnog vodonika (HT ili T_2), i metana (npr. CH_3T), koji se lako inkorporiraju u žive organizme.²⁸

Međutim, zbog toga što je tricijumski metan stvoren u vrlo malim količinama i molekularni vodonik se brzo oksiduje u vodu, jedini važan oblik ^3H u atmosferi su gasne vodene pare (HTO), koje učestvuju u hidrološkom ciklusu. Kao dio gasnih vodenih para, tricijum se prenosi na površinu Zemlje padavinama i razmjenom između atmosferske vlage i hidrosfere. Budući da su karakteristike difuzije H_2O i HTO gotovo iste, tricijum se takođe nalazi u podzemnim vodama. Aktivna koncentracija tricijuma u vodama često se izražava u tricijumskim jedinicama (TU), gdje je 1 TU ekvivalentna aktivnosti od 0,119 Bq/L ili izotopskom odnosu $^3\text{H}/^1\text{H}$ od 10^{18} . To otprilike odgovara nivou tricijuma u velikim jezerima i padavinama iznad okeana prije ere testiranja nuklearnog oružja.²⁸

Generacija relativno kratkotrajnog ^7Be ($T_{1/2} = 53,28 \text{ d}$) u atmosferi postiže se putem nekoliko spalacionih reakcija na jezgama azota i kiseonika. Budući da ove spalacione reakcije zahtijevaju čestice visoke energije, većina (70%) berilijuma nastaje u stratosferi zbog galaktičkih kosmičkih zraka (GCR-a) dok ostatak nastaje u troposferi zbog sekundarnih čestica ili solarnih kosmičkih zraka (SCR-a). Nakon njegove proizvodnje, ^7Be se pretvara u oksid ili hidroksidni oblik i adsorbuje na aerosole u akumulacionom modu, obično sa veličinom od 0,04 do 2,0 mikrona i aktivnosti srednjeg aerodinamičkog prečnika od 0,09 mikrona.²⁹

Zbog vertikalne mješavine stratosferskih i troposferskih vazdušnih masa, kosmogeni berilijum se transportuje do nižih dijelova atmosfere. Aktivna koncentracija ^7Be u blizini površine pokazuje tipične sezonske varijacije sa karakterističnim minimumima zimi i maksimumima ljeti, uglavnom izazvanim vlažnom depozicijom (padavinama), vertikalnim transportom u troposferi, sezonskim pomjeranjem tropopauze i horizontalnim kretanjem vazdušnih masa. Takođe je dokumentovana jaka korelacija između 11-godišnjeg solarnog ciklusa i koncentracije ^7Be .³⁰

Radiokarbon ^{14}C ($T_{1/2} = 5730$ godina) je daleko najistraženiji kosmogeni radionuklid, koji se raspada do stabilnog azota emitovanjem beta elektrona ($E_{\text{max}} = 156$ keV). Najvjerojatniji put proizvodnje radiokarbonske je interakcija neutrona sa stratosferskim azotom, to jest $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$.³¹

Ukupna prosječna stopa proizvodnje prirodnog ^{14}C u atmosferi izračunata je na $2,05$ atoma $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$, sa maksimumom na oblastima geomagnetnih polova.³² Zbog brze i temeljne mješavine atmosferskih masa, koncentracija radiokarbonske je veoma slična u svim regionima, bez obzira na geografsku širinu. Slično kao i kod drugih kosmogenih radionuklida, proizvodnja ^{14}C varira sa solarnom aktivnošću. Rezultati analiza godina jasno su pokazali povećane koncentracije radiokarbonske tokom solarnih minimuma.³³

Masovno sagorijevanje fosilnih goriva, koje je počelo sa početkom industrijske ere, dovelo je do unošenja velikih količina ugljen-dioksida bez ^{14}C . Kao rezultat toga, koncentracija aktivnosti radiokarbonske u atmosferi i, posledično, u cjelokupnoj okolini, bila je razblažena. Primijećeni Suess efekat (Suess, 1955) ima uticaj kako na lokalnom/regionalnom, tako i na globalnom nivou. Takođe je jedan od glavnih razloga sezonskih varijacija atmosferskog radiokarbonske. Suprotno Suess efektu, nuklearna testiranja oružja i nuklearna industrija, proizveli su značajne količine radiokarbonske, nadmašujući aktivnost iz prirodnih izvora.³⁴

2.4. Antropogeni radionuklidi

Otkako je prije otprilike 80 godina otkrivena vještačka radioaktivnost, brojne ljudske aktivnosti dovele su do proizvodnje stotina različitih radionuklida sa različitim poluživotima, od kojih je dio na kraju oslobođen u okolinu. Stoga se antropogeni radionuklidi mogu definisati kao svi radionuklidi koji potiču iz antropogenih izvora. To ne uključuje samo vještački pripremljene radionuklide, koji nisu otkriveni u prirodi sadašnjim analitičkim tehnikama, već i one čiji su prirodni nivoi značajno povećani kao posledica namjerne ljudske aktivnosti (npr. nuklearna testiranja oružja u atmosferi, nuklearne nesreće).³⁵

Ova druga grupa se uglavnom sastoji od dugotrajnih radionuklida iz fisije urana. Antropogena radioaktivnost takođe uključuje i takozvane tehnološki pojačane prirodno prisutne radioaktivne materijale (TENORMs), koji se proizvode prilikom obrade prirodno prisutnih radioaktivnih materijala (NORMs).³⁵

Brojne ljudske aktivnosti mogu rezultirati modifikacijom prirodnih radioaktivnih materijala u tehnološki pojačane prirodne radioaktivne materijale, što može dovesti do povišenih koncentracija NORMs u nusproizvodima, završnim proizvodima, pa čak i u otpadu. Materijali sa povećanom koncentracijom prirodnih radionuklida, kao što su izotopi uranijuma, torijuma i radijuma, i njihovi potomci, obično se stvaraju usled promjene uslova u okolini, koja proizilazi iz primjene različitih procesa. Na primjer, ekstrakcija podzemne vode iz akumulacija može izazvati taloženje soli koje sadrže povećane količine ^{226}Ra . Slično tome, aktivnosti NORMs u mulju i sitnom materijalu mogu biti dodatno povećane nekim procesima frakcionacije.³⁶

Problemi sa TENORMs su uobičajeni u nekoliko vrsta industrija, kao što su naftna i gasna industrija, rudarstvo metala (uranijum) i minerala, proizvodnja đubriva i građevinskih materijala, ili prečišćavanje vode.³⁶ U prečišćavanju otpadnih voda, TENORMs nastaju kada se prirodno prisutni radionuklidi, poput radijuma-226 i uranijuma, akumuliraju u zaostalim materijalima, kao što su mulj i sedimenti. Ovi materijali mogu predstavljati zdravstvene i ekološke rizike ako se ne upravljaju pravilno. Na primjer, radionuklidi iz mulja mogu procuriti u podzemne vode ili se mogu osloboditi kao gas radon tokom spaljivanja.³⁷

Iako su mnoge nuklearne aktivnosti prouzrokovale dodavanje antropogenih radionuklida u okolinu, samo neke od aktivnosti su doprinijele u značajnim količinama. Najveći doprinos može se pripisati atmosferskim nuklearnim testiranjima oružja (uglavnom tokom 1950-ih i 1960-ih godina prošlog vijeka), što je rezultiralo proizvodnjom ogromnih količina radionuklida i njihovim raspršivanjem širom svijeta zbog procesa vazdušnog transporta u atmosferi. Neprekidni razvoj u oblasti nuklearne energije povećao je broj nuklearnih reaktora širom svijeta. Iako oni mogu generisati i eventualno otpustiti širok spektar radionuklida (fisioni proizvodi, transuranijumski i aktivacioni proizvodi), lokalni uticaj normalno operativne nuklearne elektrane (Nuclear Power Plant - NPP) na nivo radioaktivnosti u okolini jedva je mjerljiv, što nažalost ne važi u slučaju nuklearnih nesreća.⁵

3. UKLANJANJE RADIONUKLIDA IZ OTPADNIH VODA

Zagađenje voda radionuklidima postalo je veliki ekološki problem kako je razvoj nuklearne energije napredovao. Kontaminacija voda radionuklidima može se dogoditi prirodno ili antropogeno, usled nesreća u nuklearnim elektranama, curenja iz bazena potrošenog goriva i objekata za preradu nuklearnog goriva ili kao posledica nuklearnog terorizma.³⁸ Zbog hemijske i radioaktivne toksičnosti, izloženost vodi kontaminiranoj radionuklidima može predstavljati značajan zdravstveni rizik, uključujući povećan rizik od raka mnogih organa, urođene mane, kognitivne poremećaje i probleme s plodnošću.³⁹

S obzirom na toksičnu prirodu radionuklida i dugih poluživota nekih od njih, Svjetska zdravstvena organizacija (SZO, Ženeva, Švajcarska) i Američka agencija za zaštitu životne sredine (USEPA, Vašington, DC, SAD) preporučile su maksimalne dozvoljene nivoe kontaminacije vode radionuklidima.⁴⁰

Različite tehnike za uklanjanje radionuklida iz vode primjenjuju se širom svijeta, uključujući adsorpciju⁴¹, jonsku izmjenu⁴², membransku filtraciju⁴³, isparavanje⁴⁴, hemijsku precipitaciju⁴⁵ i elektrodijalizu.⁴⁶ Svaka od ovih metoda ima svoje prednosti i mane (Tabela 3).

Tabela 3. Prednosti i ograničenja različitih tehnika uklanjanja radionuklida iz voda ⁴⁷

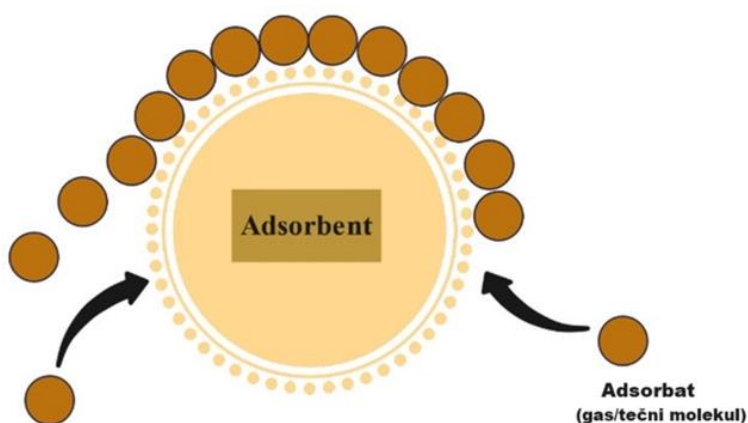
Tehnike uklanjanja	Prednosti	Ograničenja
Adsorpcija	Laki operativni uslovi, Visoka efikasnost (do 99%), Ekonomski isplativo, Širok opseg pH vrijednosti (2–12), Visoka sposobnost vezivanja metala, tako da se većina metala/nuklida može ukloniti	Performanse zavise od adsorbenta; Proizvodnja otpada, U nekim slučajevima, regeneracija korišćenih adsorbenata je neophodna da bi se proces nastavio
Isparavanje	Čist efluent	Visoki operativni troškovi, Proizvodnja mulja, Visoka potrošnja energije
Jonska izmjena	Čist efluent Reciklaža metala	Ne može se ukloniti mnogo nuklida, Visoki ukupni troškovi

Elektrodijaliza	Visoka selektivnost za separaciju	Visoki operativni troškovi
Membranska filtracija	Potrebno manje prostora Visoka selektivnost separacije	Visoki kapitalni troškovi, Visoki operativni i troškovi održavanja zbog zagađenja membrana
Hemijska precipitacija	Niski troškovi Većina nuklida može biti uklonjena	Stvaranje velike količine mulja, Dodatni troškovi za odlaganje mulja

3.1. Adsorpcija

Adsorpcija, zbog svoje jednostavnosti dizajna, lakoće rada, visoke efikasnosti, opsega pH vrijednosti i sposobnosti uklanjanja kontaminanata, čak i iz razblaženih rastvora, postaje sve popularnija širom svijeta i pokazuje se kao perspektivnija metoda u poređenju s drugim tehnikama.⁴⁸

U tehnici adsorpcije koristi se čvrsti materijal nazvan adsorbent za adsorpciju molekula rastvorene supstance iz tečnosti ili gasa (Slika 1).



Slika 1. Tehnika adsorpcije⁴⁹

Postoji nekoliko dostupnih adsorbenata za uklanjanje radionuklida, kao što su aktivni ugalj⁵⁰, zeolit⁵¹, grafen⁵², ugljenične nanocijevi⁵³ i metalno-organski okviri (MOFs)⁵⁴. Svaki adsorbent ima određene prednosti i nedostatke. Na primjer, zeolit nudi razne prednosti, kao što su smanjeni troškovi proizvodnje, manji zahtjevi za opremom i manji prostorni zahtjevi. Međutim, zeolit ne funkcionira dobro, pokazuje manju efikasnost u kiselj vodi, a proces regeneracije je kompleksan.⁵⁵ Metalno-organski okviri (Metal-organic frameworks - MOFs) imaju odličnu poroznost i poboljšanu efikasnost, ali također imaju nedostatke, kao što su duže reakciono vrijeme, veći troškovi i povećana formacija nusproizvoda.^{56,57}

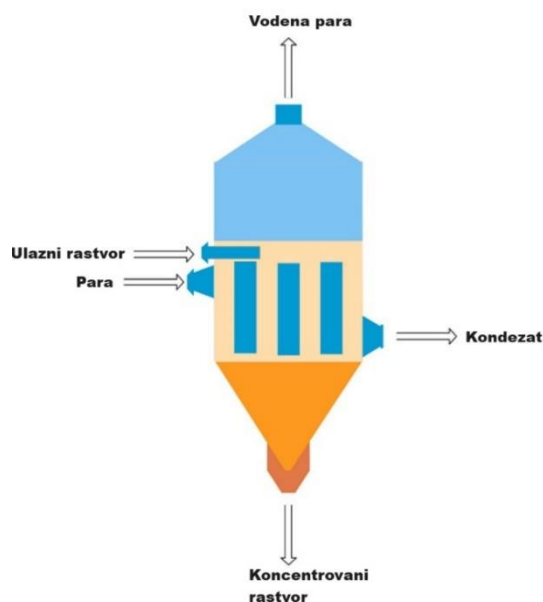
Aktivni ugalj se smatra najprihvatljivijim adsorbentom za prečišćavanje otpadnih voda zbog isplativosti, dostupnosti, ekološke prihvatljivosti, prilagodljivosti za uklanjanje raznih zagađivača i performansi adsorpcije.⁵⁸ Aktivni ugalj može se proizvesti iz prirodnih izvora ili sintetisati iz drugih komercijalnih izvora uglja.⁵⁹

Materijali koji potiču iz biomase poželjni su zbog svojih karakteristika kao što su dostupnost, obnovljivost i niski troškovi proizvodnje.⁶⁰ Među različitim vrstama biomase, pirinčane ljuske⁶¹, bambus⁶², bagasa od šećerne trske⁶³, ljuske krompira⁶⁴, kokosove ljuske⁶⁵, otpadne palme⁶⁶ i mangrovo drvo⁶⁷ su posebno pogodni za proizvodnju aktivnog uglja zbog svoje visoke koncentracije ugljenika. Ovi izvori biomase su lako dostupni u većini zemalja i vrlo su efikasni za uklanjanje radionuklida. Performanse adsorpcije aktivnog uglja mogu se dodatno poboljšati korišćenjem različitih tehnika modifikacije površine.⁶⁸

Iz prethodnih razmatranja jasno se uočava značajan potencijal adsorbenata za tretman radioaktivnih otpadnih voda. Međutim, zbog složenosti sastava radioaktivnih otpadnih tečnosti, neophodno je sprovesti dodatna istraživanja kako bi se utvrdila efikasnost adsorbenata u različitim uslovima. Idealni adsorbent treba da se odlikuje visokom adsorpcionom sposobnošću i selektivnošću, kao i sposobnošću da očuva stabilnost u različitim sredinama. Takođe, treba da se lako regeneriše i ima mogućnost za višestruku upotrebu. Dalje istraživanje i razvoj u ovoj oblasti su ključni za unapređenje tehnologija prečišćavanja radioaktivnih otpadnih voda i postizanje optimalnih rezultata.⁶⁹

3.2. Isparavanje

Za tretman i zbrinjavanje radioaktivnih otpadnih tečnosti, proces isparavanja se često koristi zbog svoje sposobnosti da značajno smanji količinu otpadnih materijala.⁷⁰ Ova metoda se zasniva na unosu radioaktivne otpadne tečnosti u isparivač (Slika 2), gdje se tečnost zagrijava električnim grijačem ili grejnim parama. Tokom procesa, voda u otpadnoj tečnosti se zagrijava i prelazi u vodenu paru. Ova para se zatim hladi pomoću kondenzacionog sistema i pretvara u kondenzovanu vodu. Nakon testiranja, kondenzovana voda može biti ili ispuštena ili ponovo korišćena, dok neisparljivi radionuklidi ostaju u vodi, gdje se koncentrišu i kasnije podvrgavaju procesu očvršćavanja.⁷¹



Slika 2. Tehnika isparavanja⁷²

Metoda isparavanja je dokazano efikasna u značajnom smanjenju količine radioaktivnih otpadnih voda.⁷³ Široko se primjenjuje za tretman radioaktivnih otpadnih tečnosti, naročito za one koje sadrže relativno visoke koncentracije radionuklida. Ova metoda se odlikuje visokim koeficijentom prečišćavanja i brojnim prednostima, uključujući visoku efikasnost, veliku fleksibilnost, širok opseg primjene i mogućnost kombinovanja s različitim tehnologijama. Takođe, metoda isparavanja ne zahtijeva dodavanje reagenasa i ne uzrokuje sekundarnu zagađenost.⁷⁴

Međutim, metoda isparavanja ima i određene nedostatke: zahtijeva veliku količinu toplotne energije, karakteriše se i visokom cijenom, nije pogodna za tretman otpadnih tečnosti koje lako pjene i sadrže evaporativne nuklide (kao što su jod, kripton itd.); kod obrade kiselih otpadnih tečnosti visokog nivoa, tačka ključanja raste, efikasnost opada, a korozija opreme se povećava sa porastom koncentracije kiseline. Pored toga, tokom dizajniranja i rada potrebno je uzeti u obzir mogućnost eksplozija i drugih problema.⁷⁵ Stoga, dalji razvoj novih visokoefikasnih isparivača i istraživanje inovativnih tehnologija isparavanja biće ključni za unapređenje ove tehnologije.

3.3. Jonska izmjena

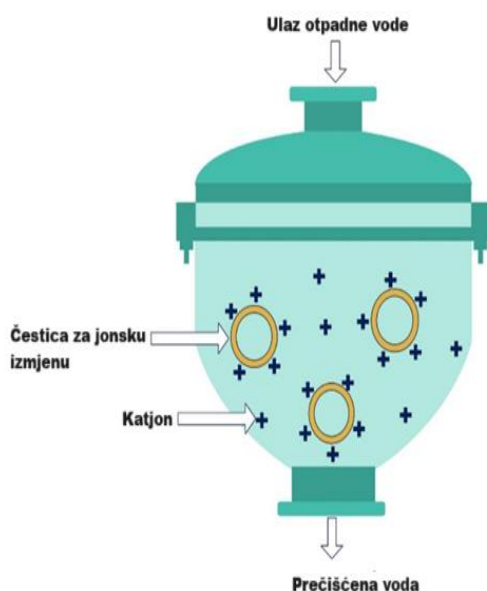
Jonska izmjena je dobro poznata metoda za uklanjanje radionuklida, kao što su uranijum, cezijum i stroncijum, iz otpadnih voda. Ova metoda je naročito pogodna za tretman otpadnih tečnosti sa niskim sadržajem soli.⁷⁶ Nakon predtretmana, većina čestica i koloidnih supstanci je uklonjena, ostavljajući preostale tragove radionuklida pogodnim za tretman jonskim izmjenjivačima. Prema tipu materijala, jonski izmjenjivači se dijele na dvije kategorije: smole i neorganske materijale. Ovi materijali su poznati po svojoj visokoj selektivnosti, minimalnoj količini čvrstog otpada i smanjenom radioaktivnom ispuštanju, što ih čini idealnim za uklanjanje radionuklida iz otpadnih voda.⁷⁷

Iako upotreba jonskih izmjenjivača na bazi smole daje dobre rezultate, postoje izazovi u njihovoj primjeni za tretman radioaktivne otpadne tečnosti, uključujući slabu otpornost na radijaciju, toplotu i hemikalije, kao i visoke troškove. Osim toga, smola koja se koristi za tretman radioaktivnih otpadnih voda obično se ne regeneriše.⁷⁸ Nasuprot tome, neorganski jonski izmjenjivači su pogodniji za prečišćavanje radioaktivnih otpadnih voda zbog svoje veće hemijske stabilnosti i otpornosti na radijaciju, kao i zbog većeg kapaciteta izmjene i selektivnosti za različite monovalentne i divalentne metalne katjone. Uobičajeni neorganski jonski izmjenjivači uključuju zeolit, titanosilikat, metalne okside heksacijanoferata, metalne okside koji sadrže vodu, bentonit/glinu i amonijum fosfomolibdat (AMPs).^{79,80,81,82}

Međutim, performanse prirodnih neorganskih materijala u adsorpciji ili jonskoj izmjeni su relativno niske, pa se prirodni neorganski materijali modifikuju za prečišćavanje radioaktivnih otpadnih voda. Takođe, tradicionalni adsorbensi imaju određene nedostatke, kao što su mala brzina

adsorpcije, loša selektivnost (glina i zeolit), mala veličina pora (ugljeni materijali), slaba regeneracija (organske smole) i nizak kapacitet adsorpcije. Nedavna istraživanja su pokazala da metalom modifikovani nanokompoziti i materijali metal-organokvadratnih mreža imaju prednosti visoke poroznosti, velike specifične površine i stabilne strukture okvira, te se mogu koristiti za prečišćavanje radioaktivnih otpadnih voda.⁶⁹ Zaključno, metoda jonske izmjene pokazuje visok potencijal za efikasno uklanjanje radionuklida iz otpadnih voda, uz neophodnu optimizaciju materijala radi poboljšanja otpornosti na radijaciju i selektivnosti za specifične kontaminante.

Na Slici 3 je dat šematski prikaz procesa jonske izmjene.



Slika 3. Šematski prikaz procesa jonske izmjene⁸³

3.4. Membranska separacija

Membrana je vrsta funkcionalnog materijala sa selektivnim odvajanjem, a njena selektivnost omogućava separaciju, prečišćavanje.⁸⁴ Ove membrane se mogu klasifikovati prema veličini pora na različite tipove, uključujući reverznu osmozu, ultrafiltraciju, nanofiltraciju i mikrofiltraciju. Zbog svojih prednosti, kao što su energetska efikasnost, zaštita životne sredine, visoka efikasnost, ekonomičnost i jednostavno upravljanje, membrane su široko korišćene u industriji hrane, hidrometalurgiji, energetici, prečišćavanju otpadnih voda i drugim oblastima. Membranska

tehnologija je, zbog svojih jedinstvenih struktura i performansi, našla značajnu primjenu u tretmanu vode, počevši od desalinizacije morske vode i pripreme čiste vode, pa sve do tretmana radioaktivnih otpadnih tečnosti. Ova tehnologija nudi prednosti poput visokog koeficijenta prečišćavanja, niske potrošnje energije, jednostavnog sistema, fleksibilne operacije i lake kombinacije sa drugim metodama, što omogućava njenu prilagodljivost specifičnim zahtjevima različitih vrsta radioaktivnih otpadnih tečnosti.^{85,86}

Mikrofiltracione (MF) membrane mogu zadržati veće čestice ili makromolekule sa veličinom od 0,1 do 1 μm . U nuklearnoj tehnologiji, ovaj proces se obično koristi za predtretman ili filtraciju velikih čestica taloga koji nastaju u koncentrisanoj tečnosti nakon precipitacije. Pod uticajem razlike u pritisku, čestice koje su veće od veličine pora membrane se zadržavaju kako bi se postigao efekat separacije. Zbog velike veličine pora, mikrofiltracija se obično koristi za uklanjanje suspendovanih čvrstih materija u otpadnoj tečnosti i drugih velikih čestica, ali ne može direktno i efikasno ukloniti radioaktivne jone u otpadnoj tečnosti. Stoga se često koristi u kombinaciji s drugim procesima, kao što je flokulacija, gdje je postignuta ukupna efikasnost uklanjanja od 99,87%.⁸⁷

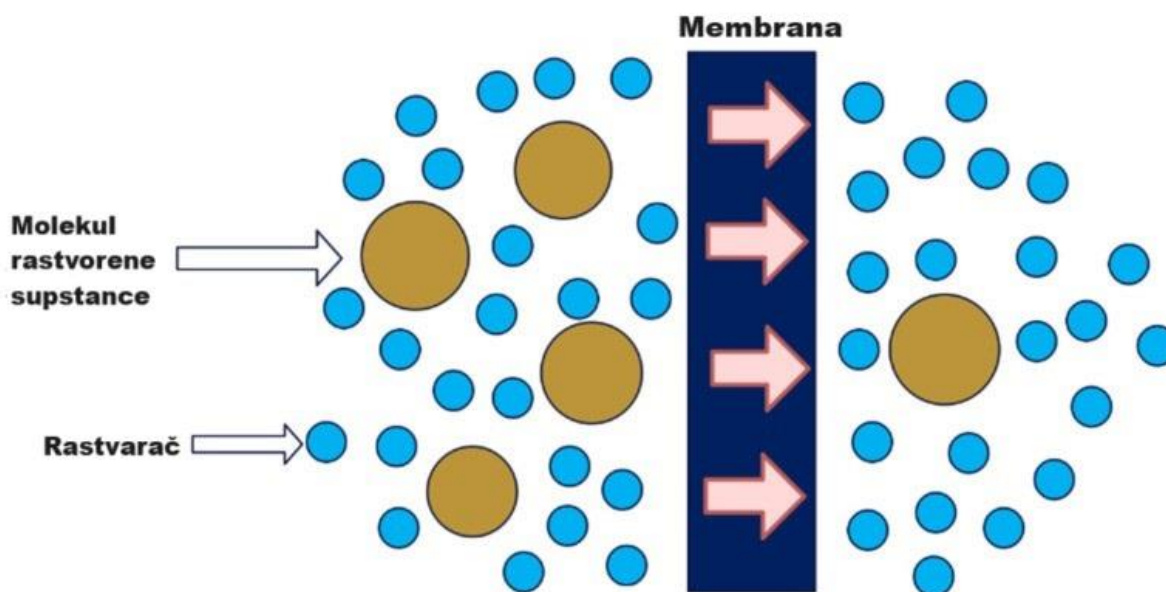
Veličina pora ultrafiltracionih (UF) membrana je obično od 0,001 do 0,1 μm . Ove membrane obično dozvoljavaju prolaz samo rastvorljivih jedinjenja, dok zadržavaju koloide i različite suspendovane čvrste materije. U posttretmanu, ultrafiltraciona tehnologija se koristi za uklanjanje koloida i suspendovanih čvrstih materija iz otpadne tečnosti. Ultrafiltracija se može koristiti i kao predtretman prije reverzne osmoze i može se kombinovati sa adsorpcijom ili precipitacijom.⁸⁸

Veličina pora nanofiltracionih membrana je obično od 1 do 2 nm, i većina njih su kompozitne membrane sa naelektrisanjem. To su funkcionalne polupropusne membrane koje omogućavaju prolaz samo određenih rastvornih molekula sa niskom molekulskom masom, jona sa niskim valentnim brojem ili molekula rastvarača. Efikasnost zadržavanja multivalentnih jona je veća nego kod monovalentnih jona.⁸⁹

Reverzna osmoza je proces koji koristi razliku u pritisku kao pokretačku silu za separaciju rastvarača iz rastvora. Ona može efikasno zadržati različite neorganske jone u rastvoru, i pruža odličan efekat prečišćavanja rastvora. Široko se koristi u prečišćavanju radioaktivnih otpadnih tečnosti.⁹⁰

Iako tehnologija membranske separacije ima određene prednosti i pokazuje veliki potencijal, naročito u pogledu zaštite životne sredine, u praksi se mora uzeti u obzir da je zaprljanje membrana i dalje ozbiljan problem koji utiče na održavanje protoka membrane i smanjenje učestalosti održavanja sistema. Pored toga, u jedinstvenom okruženju radioaktivnih otpadnih tečnosti, veći nivo radioaktivnog zračenja neizbježno oštećuje površinsku strukturu membrane, što dovodi do smanjenja performansi i skraćanja radnog vijeka.⁹¹ Stoga, sposobnost trenutno korišćenih materijala za membrane da izdrže teške uslove treba dodatno istražiti. U uslovima relativno visokih nivoa radioaktivnosti, površinska struktura membrane će neizbježno biti oštećena, što rezultira smanjenjem performansi i skraćanjem životnog vijeka.

Da bi se prevazišli ove problemi i unaprijedili procesi prečišćavanja radioaktivnih otpadnih voda, potrebno je, s jedne strane, razmotriti optimizaciju procesnih parametara, poboljšanje tehnološkog toka i smanjenje vremena kontakta; s druge strane, treba istraživati i razvijati membrane otporne na zaprljanje, keramičke membrane i slične tehnologije. Pored toga, u stvarnom tretmanu radioaktivnih otpadnih voda, membranska tehnologija je ograničena potrebom za brzim uklanjanjem nuklida.⁶⁹ Na Slici 4 je prikazan proces membranske filtracije.



Slika 4. Proces membranske filtracije⁹²

3.5. *Hemijska precipitacija*

Hemijska precipitacija je proces u kome se dodavanjem odgovarajućih hemijskih sredstava u otpadnu vodu, rastvorene i suspendovane komponente prevode u oblike koji se talože. Sam proces se zasniva na dodavanju hemijskih reagenasa (precipitanta) vodi, koji su sposobni da reaguju sa prisutnim jonima i to tako da svojim ukupnim koncentracijama prevaziđu proizvod rastvorljivosti jedinjenja koje grade tokom reakcije. Na taj način prisutni joni se prevode iz rastvornog u taložni oblik i uklanjaju iz vode.⁹³

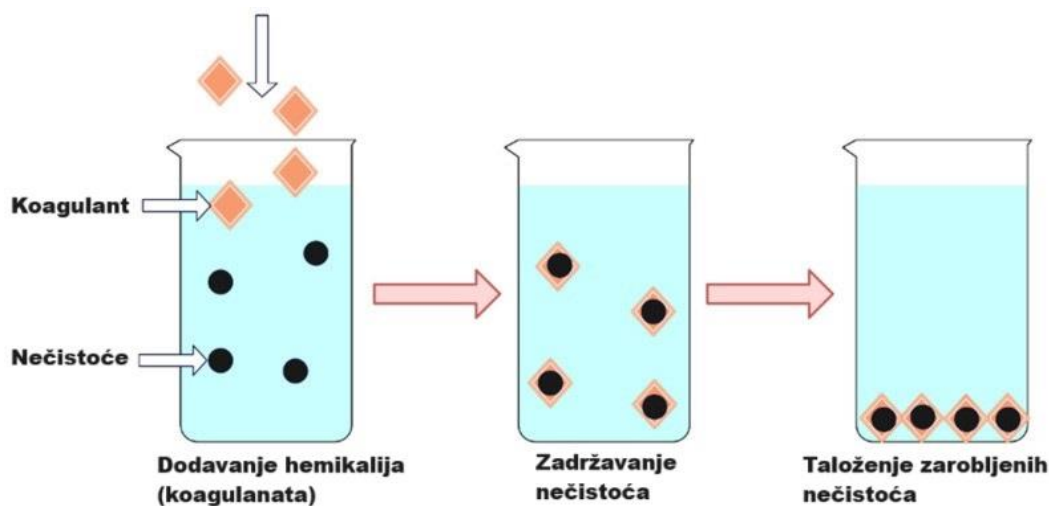
Hemijska precipitacija je tehnologija koja smanjuje specifičnu aktivnost radioaktivnih otpadnih voda tako što zajedno taloži precipitator i radionuklide u otpadnoj tečnosti, čime se omogućava efikasno prečišćavanje.^{94,95} Ova metoda je ranije često korišćena zbog svoje jednostavnosti, niskih troškova i širokog opsega primjene. Uobičajeni precipitanti uključuju aluminijumske soli, fosfate, soli gvožđa, sodu i druge. S obzirom na to da su karbonati, fosfati i hidroksidi radionuklida u otpadnoj vodi slabo rastvorljivi, mogu se efikasno ukloniti nakon precipitacije. Faktori kao što su pH rastvora, brzina miješanja, trajanje miješanja i količina precipitanta značajno utiču na efekat precipitacije. Da bi se poboljšao efekat koagulacije, mogu se dodati koagulanti kao što su glina, aktivni SiO₂, polimerni elektroliti i drugi. Uobičajeni precipitanti često imaju poteškoća u istovremenom uklanjanju cesijuma, rutena, joda i drugih radionuklida, što zahtijeva upotrebu specijalnih precipitatora ili dodatnih metoda.^{96,97}

Iako metoda flokulacije i sedimentacije nudi jednostavan i ekonomičan pristup tretmanu radioaktivnih otpadnih voda, poteškoće u separaciji čvrstih i tečnih materija nakon upotrebe, velika količina mulja i postojanje sekundarne kontaminacije ograničavaju njenu primjenu. Kako bi se prevazišli ovi problemi, *Luo i saradnici (2013)* razvili su proces koprecipitacije mikrofiltracije (Pellet Co-precipitation Micro-filtration - PCM) za tretman otpadnih voda koje sadrže stroncijum. Rezultati su pokazali da je prosječan faktor dekontaminacije za stroncijum iznosio 577, dok je faktor koncentracije dostigao 1958, čime je riješen problem sa separacijom čvrstih i tečnih materija.⁹⁵

Eliminacija Cs-134 i Co-60 iz tečnog radioaktivnog otpada generisanog korišćenjem hemijske precipitacije takođe može biti vrlo efikasna. Koristeći idealnu koncentraciju nikla od 0,75 M i

optimalnu koncentraciju cijanida od 0,50 M, približno 98% Cs-134 može biti eliminisano pri optimalnom pH od skoro 10. Korišćenjem iste tehnike, preko 60% Co-60 može biti eliminisano.⁹⁸

Proces hemijske precipitacije prikazan je na Slici 5.



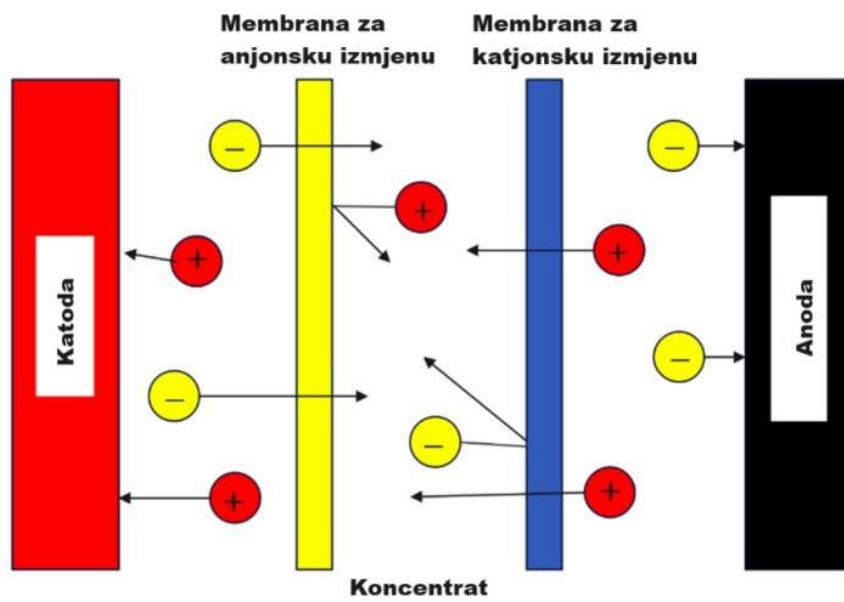
Slika 5. Proces hemijskog taloženja⁹⁹

3.6. Elektrodijaliza

Elektrodijaliza je tehnika uklanjanja jona iz vodenog rastvora pomoću naelektrisanih membrana i električnog potencijala.¹⁰⁰ Ova tehnika je isključivo efikasna na jonizabilne supstance. Ova metoda se pokazala kao efikasan pristup za prečišćavanje radioaktivnih otpadnih voda, pružajući visoke stope desalinacije i uklanjanja radioaktivnih materijala poput cezijuma i kobalta, kao i za separaciju organskih i neorganskih zagađivača.⁴⁶

Takođe se koristi za uklanjanje stroncijuma iz vodenih rastvora, postižući visoku efikasnost uklanjanja pri određenim radnim uslovima. Maksimalna efikasnost uklanjanja (99,4%) postignuta je pri radnim uslovima sa protokom od 5 mL min^{-1} i naponom od 30 V.¹⁰¹

Šematski prikaz procesa elektrodijalize prikazan je na Slici 6.



Slika 6. Proces elektrodijalize¹⁰²

4. INDUSTRIJSKI OTPAD KAO VRIJEDNA SEKUNDARNA SIROVINA

Industrijski otpad, kao što su troska iz proizvodnje čelika i elektrofilterski (leteći) pepeo, pokazali su se izuzetno efikasnim za prečišćavanje otpadnih voda.⁴

Sastav i osobine troske iz proizvodnje čelika zavise od vrste tehnološkog procesa koji se primjenjuje za proizvodnju čelika. Godišnje se u Evropi proizvede oko 15 miliona tona čelične troske, od čega se 62% proizvodi u kiseoničnim konvertorima, 28% u elektropečima, a preostalih 9% se odnosi na trosku sekundarne metalurgije.¹⁰³ Sa druge strane, elektrofilterski pepeo predstavlja čvrsti otpadni materijal iz procesa sagorijevanja uglja u termoelektranama. I čeličanska troska i elektrofilterski pepeo su uglavnom našli primjenu u građevinarstvu, ali s obzirom na svoje fizičko-hemijske i minerološke osobine mogu se koristiti i za uklanjanje različitih polutanata iz otpadnih voda odnosno otpadnih rastvora.^{104,105,106, 107,108}

4.1. Troska iz proizvodnje čelika u elektropečima

Troska iz proizvodnje čelika je uglavnom našla primjenu u putogradnji. Međutim, u poslednje dvije decenije, njena primjena se značajno proširila. Danas se troska koristi kao dodatak cementu, materijal za pokrivanje deponija, kao i u različite poljoprivredne i građevinske svrhe. U poljoprivredi se koristi za remineralizaciju i kondicioniranje zemljišta, poboljšanje pH vrijednosti, kao sredstvo za kalcifikaciju, pa čak i kao đubrivo.^{109,110,111}

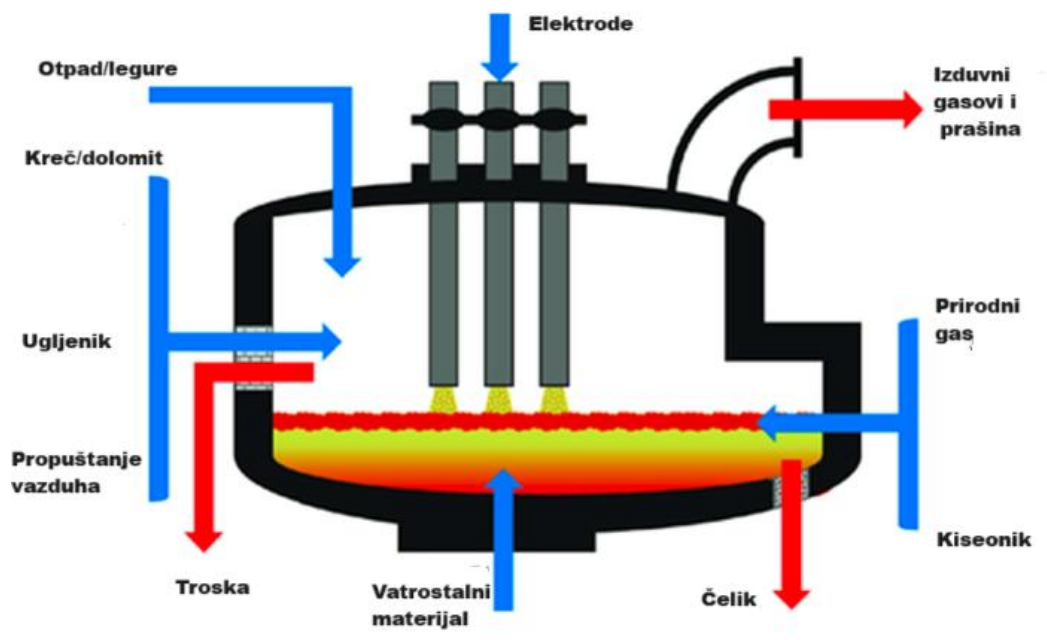
Od svih proizvedenih čeličnih troski na globalnom nivou, oko 77% se produktivno koristi, dok se oko 9% interno skladišti, a oko 14% se odlaže na deponije.¹¹²

Najčešće se čelik proizvodi u kiseoničnim konvertorima elektrolučnim pečima pri čemu se generišu troske različitog hemijskog i minerološkog sastava.¹¹³ Uzimajući u obzir činjenicu da je svjetska proizvodnja čelika u 2021. godini iznosila 16.8 miliona tona, od čega je 26% proizvedeno elektrolučnim postupkom¹¹⁴ i rastuću potražnju za čelikom, poseban izazov za industriju čelika predstavlja pronalaženje održivog rešenja za valorizaciju troske koja se generiše tim postupkom.

4.1.1. Nastanak elektropećne troske

Tokom procesa topljenja čelika u elektropečima formira se višekomponentna tečna oksidna masa, poznata kao troska, koja pluta na površini tečnog čelika. Ova troska se odvaja od tečnog čelika, hladi, očvršćava i prerađuje u materijal pogodan za različite upotrebe.¹¹⁵

Šema elektrolučne peći prikazana je na Slici 7. Peć je obložena vatrostalnim materijalom koji je otporan na toplotu. U peć se ubacuju staro gvožđe i čelični otpad. Topljenje otpada se vrši na temperaturama od oko 1600 °C, a toplota neophodna za topljenje se dobija formiranjem električnog luka između grafitnih elektroda peći i materijala koji se ulaže u peć, pri čemu se električna energija konvertuje u toplotnu. U fazi topljenja otpadnog materijala dodaje se kreč da bi se formirala troska koja štiti istopljeni metal. Uduvavanjem kiseonika u peć dolazi do oksidacije Al, Si, P, C, Mn i Fe, a stvoreni oksidi prelaze u trosku. Po postizanju željenog sastava čelika peć se naginje i ispušta se troska, a čelik se izliva u lonce na dalju obradu (sekundarna metalurgija). U ovoj fazi sastav čelika se dalje podešava dodavanjem sredstava za dezoksidaciju i legiranih elemenata.¹¹⁵

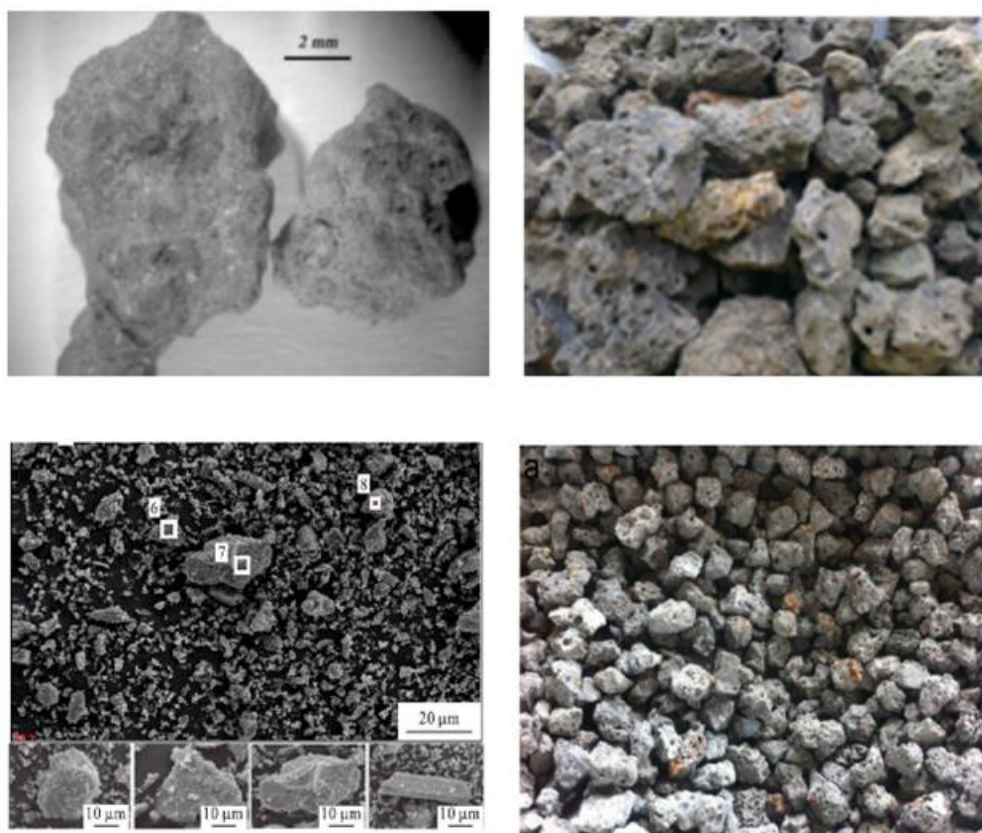


Slika 7. Šema elektrolučne peći¹¹⁵

Elektropečna troska se formira na površini tečnog čelika. Količina troske, kao i hemijske i mineraloške karakteristike troske, u osnovi zavise od vrsta čelika koja se proizvode u pećima. Pri proizvodnji niskolegiranih i ugljeničnih čelika generiše se tzv. *crna* troska dok se pri proizvodnji legiranih čelika i obradi čelika u loncima generiše tzv. *bijela* troska. Tečna troska se odvaja od tečnog čelika i hladi.¹¹⁵

4.1.2. Karakteristike elektropečne troske

Elektropečna troska obično se pojavljuje kao sivi ili crni komadi, u zavisnosti od sadržaja ferooksida (Slika 8).¹¹⁶ Obično ima grubu teksturu površine, sa porama prečnika od 0,01–10 μm .¹¹⁷ Troska se generalno kategorizuje kao agregat sa veličinom čestica u rasponu od 5–40 mm i ima sličan izgled kao agregati koji se uobičajeno koriste u građevinskoj industriji.¹¹⁸



Slika 8. Uzorci elektropečne troske¹¹⁹

Elektropećna troska može imati različit izgled i fizička svojstva, u zavisnosti od sastava čeličnog otpada koji se koristi kao sirovina, tipa peći, vrste čelika i procesa rafiniranja. Ipak, elektropećna troska obično ima vrijednosti Mohsove tvrdoće u rasponu od 6–7, bez obzira na razlike u hemijskom sastavu.¹²⁰ Elektropećna troska ima alkalni karakter usled reakcije CaO sa vodom pri čemu nastaje Ca(OH)₂, što omogućava maksimalni pH do 12.¹²¹ Elektropećna troska u svom sastavu sadrži različite koncentracije hemijskih komponenti i jedinjenja. Hemijski sastav čelične troske (Tabela 4) karakterišu značajne koncentracije Ca i Mg koji su prisutni u obliku silikata, ferita, aluminata i oksida. Glavna jedinjenja koja čine trosku su CaO, MgO, SiO₂ i Al₂O₃. Ta jedinjenja čine više od 93% sastava troske. Troska takođe sadrži elemente, kao što su P, S, Mn, Fe i Mo. Takođe, neke troske mogu sadržati povećane koncentracije elemenata kao što su kadmijum, hrom, bakar, olovo, molibden, nikl i cink. Iako metalurške šljake sadrže različite koncentracije elemenata u tragovima, biodostupnost tih metala je dosta niska.¹²²

Tabela 4. *Prosječne vrijednosti hemijskog sastava elektropećne troske*¹²³

Hemijski sastav	%
FeO	10-35
CaO	25-45
SiO ₂	10-18
Al ₂ O ₃	3-8
MgO	4-13
Cr ₂ O ₃	1-5
TiO ₂ , P ₂ O ₅ , Na ₂ O, K ₂ O, V ₂ O ₅ , ZnO, CuO, S i C	≤1

Elektropećna troska je dobro poznata po svojoj visoko kompleksnoj kristalnosti zbog prisustva nekoliko mineralnih faza. Prema Chiangu i Panu (2017), kristalne faze u elektropećnoj trosci mogu se podijeliti na one koje se sastoje od željeznih oksida (npr. vustit, magnetit i hematit), silikata (npr. larnit, bredigite, gelenit) i različitih oksida mangana.¹²⁴

4.2. Valorizacija elektropećne troske

4.2.1 Primjena elektropećne troske u građevinarstvu

Istraživanja o korišćenju elektropećne troske kao agregata za građevinsku industriju pokazala su značajan napredak. S obzirom na konstantan rast građevinske industrije, potreba za građevinskim materijalima je velika. Reciklirani materijali poput elektropećne troske, geosintetičkih agregata i recikliranog betona nude ekonomske prednosti i potencijalno smanjenje potrošnje prirodnih resursa.¹²⁵

Elektropećna troska može se koristiti kao zamjena za prirodni agregat u betonu, pri čemu beton pokazuje čvrstoću i elastični modul sličan konvencionalnim betonima. Međutim, izazovi poput zapreminske nestabilnosti i izdržljivosti pod ekstremnim uslovima su prisutni.¹²⁶ Mehaničke osobine betona sa elektropećnom troskom na visokim temperaturama pokazuju da fazne transformacije mogu uzrokovati ekspanziju i pucanje materijala. Da bi se prevazišli ovi problemi, preporučuje se termička obrada i starenje elektropećne troske prije njenog korišćenja za dobijanje betona.¹²⁷

Kako bi se poboljšala trajnost betona napravljenog sa agregatima od elektropećne troske, analiziran je mineralni sastav elektropećne troske da bi se identifikovali uzroci zapreminske nestabilnosti. Utvrđeno je da elektropećna troska sadrži ograničene količine slobodnih oksida (npr. CaO i MgO) koji prolaze kroz hidrataciju, što ograničava trajnost betona. Iako elektropećna troska može zamijeniti tradicionalne prirodne agregate u proizvodnji betonskih materijala, neophodni su tretmani poput starenja na otvorenom i izlaganja vlažnosti.¹²⁸

Prilikom upotrebe elektropećne troske, kao grubog zrna, umjesto prirodnog granitnog kamena u ternarno miješanom betonu, ustanovljeno je da elektropećna troska skraćuje vrijeme početnog i finalnog vezivanja betona. Ipak, bilo je potrebno više vode da bi se postigla željena konzistencija betona. Čvrstoća na pritisak i savijanje očvrslog betona rastu sa dodatkom elektropećne troske. Korišćenje elektropećne troske kao grubog agregata doprinosi optimalnim mehaničkim osobinama očvrslog betona.¹²⁹

Agregati od elektropećne troske se mogu koristiti i u putogradnji. Ustanovljeno je da dodatak elektropećne troske vrućoj bitumenskoj mješavini povećava otpornost na proklizavanje

^{130,131,132,133,134} Bitumenska mješavina se jako veže za površinu elektropećne troske, što doprinosi produžavanju vijeka trajanja puteva.^{132,133}

Zahvaljujući hemijskoj strukturi koja uključuje ključne komponente kao što su CaO, elektropećna troska može djelimično zamijeniti tradicionalni klinker u cementnoj industriji. Prisustvo jedinjenja poput C_3S , C_2S , C_4AF i C_2F u troski doprinosi njenim cementnim svojstvima, što je čini korisnom za primjenu u cementnim smjesama. Međutim, zbog nižeg sadržaja C_3S u troski u odnosu na standardni klinker, potpuna zamjena nije izvodljiva. Umjesto toga, troska se često miješa sa drugim sirovinama kako bi se postigla optimalna kombinacija za proizvodnju portland cementa.^{135,136} Dodavanje 5-10% elektropećne troske u cementnu smjesu rezultira visokom čvrstoćom na pritisak. Međutim, povećanje udjela troske na 20% može dovesti do smanjenja čvrstoće cementa. Važno je napomenuti da elektropećna troska nije pokazala značajnu pucolansku reaktivnost.¹³⁷

Za optimizaciju upotrebe troske u cementnoj industriji, razmatra se modifikacija elektropećne troske kako bi imala slična svojstva kao granulirana visokopećna troska. Ovaj proces obuhvata topljenje troske i modifikovanje odnosa $CaO-Al_2O_3$. Modifikovana troska se brzo hladi vodom kako bi formirala amorfnu strukturu pogodnu za dodavanje u cementne smjese. Istraživanja pokazuju da cement sa modifikovanom elektropećnom troskom može imati sličnu čvrstoću na pritisak kao cement sa granulisanom visokopećnom troskom, iako zahtijeva duže vrijeme očvršćavanja.¹³⁸

Takođe, razmatra se mogućnost korišćenja elektropećne troske za proizvodnju keramičkih građevinskih materijala. Za razliku od prethodnog gdje se elektropećna troska koristi u originalnoj formi, njena primjena u proizvodnji keramičkih građevinskih materijala podrazumijeva visokotemperaturno sinterovanje, procese transformacije kristalne faze te drobljenje i mljevenje. Međutim, još uvijek nije poznata optimalna količine elektropećne troske koja se treba dodati u keramičke građevinske materijale. Stoga, ova primjena je složenija i zahtijeva dublje analize. Do sada, keramičke pločice i cigle su dva od najčešćih keramičkih građevinskih materijala koji se mogu dobiti korišćenjem elektropećne troske.¹³⁹

4.2.2. Primjena elektropećne troske u tretmanu otpadnih voda

Elektropećna troska se može direktno koristiti kao filter ili adsorbent u postrojenjima za prečišćavanje otpadnih voda. Zahvaljujući svojoj poroznoj strukturi i sposobnosti adsorpcije vode, elektropećna troska efikasno uklanja polutante poput Cd, Cu, P i Pb iz otpadnih voda.^{140,141}

Ona je posebno efikasna u uklanjanju fosfora, što se postiže kroz procese adsorpcije i precipitacije. Da bi se povećala efikasnost troske za ovu namjenu, preporučuju se metode revitalizacije poput sušenja, miješanja i drobljenja, pri čemu se drobljenje pokazalo kao najefikasniji proces za stvaranje novih adsorpcionih mjesta.¹⁴²

Elektropećna troska se može koristiti za smanjenje kiselosti otpadnih voda, posebno u okolini rudarskih postrojenja koja imaju problema sa kiselim ispuštanjem iz rudnika bogatih sulfidnim mineralima. Elektropećna troska sadrži elemente kao što su Fe i Ca koji reaguju sa kiselinom (pretežno SO_4^{2-}) formirajući gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), čime se efikasno smanjuje kiselost otpadnim vodama. Za razliku od konvencionalnih materijala za tretman kiselih otpadnih voda iz rudnika poput krečnjaka i amonijaka, elektropećna troska može predstavljati jeftiniju alternativu. Glavni nedostatak je formiranje neželjenih taloga koji se moraju uklanjati. Ipak, elektropećna troska pokazuje veliki potencijal za efikasno tretiranje kiselih otpadnih voda iz rudnika.^{143,144,145,146}

4.2.3. Primjena elektropećne troske u poljoprivredi

Osim što se koristi za promjenu kiselosti zemljišta, elektropećna troska se može koristiti kao nutrient za zemljište koje se koristi u poljoprivredne svrhe.^{147,148,149,150,151} Troska sadrži elemente poput Fe, K, Mn i P koji povoljno utiču na rast biljaka. Međutim, treba obratiti pažnju na sadržaj štetnih elemenata kao što su Cd i Pb, koji mogu imati štetan uticaj na biljni svijet koji se uzgaja na zemljištu tretiranom elektropećnom troskom. Jednostavna primjena elektropećne troske u poljoprivredi je kao jeftinog đubriva za tretiranje kalcijumskih zemljišta kojima nedostaje gvožđe. Takođe se može koristiti za proizvodnju fosfatnih đubriva.¹⁵²

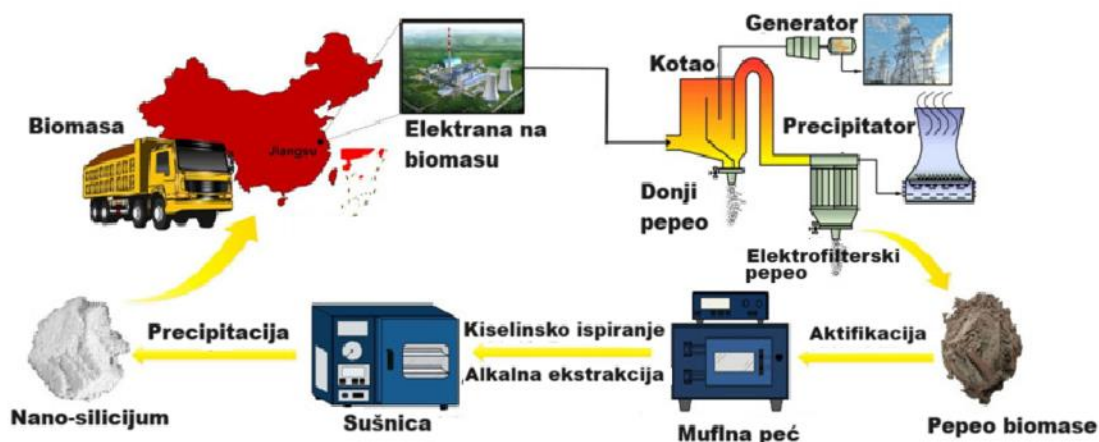
4.3. Nastanak i karakteristike elektrofilterskog pepela

Elektrofilterski pepeo predstavlja čvrsti otpadni materijal iz procesa sagorijevanja uglja u termoelektranama. Od početka korišćenja uglja za proizvodnju energije početkom prošlog vijeka, nastalo je mnogo miliona tona pepela i povezanih nusproizvoda. Trenutna godišnja proizvodnja pepela nastalog od sagorijevanja uglja širom svijeta procjenjuje se na oko 600 miliona tona, pri čemu elektrofilterski pepeo čini oko 500 miliona tona, odnosno 75–80% ukupno proizvedenog pepela. Tako se količina elektrofilterskog pepela koju ispuštaju fabrike i termoelektrane povećava širom svijeta, a odlaganje velike količine elektrofilterskog pepela postalo je ozbiljan ekološki problem. Sadašnja upotreba pepela na svjetskom nivou varira u širokom rasponu od minimalno 3% do maksimalno 57%. Značajna količina pepela se i dalje odlaže na deponije i/ili u lagune, što predstavlja značajan trošak za kompanije koje ga koriste, a samim tim i za potrošače.¹⁵³

Sa stanovišta proizvodnje električne energije, elektrofilterski pepeo se smatra otpadnim materijalom. Sa druge strane elektrofilterski pepeo predstavlja resurs koji još nije potpuno iskorišćen. Industrija cementa može ga koristiti kao sirovinu za proizvodnju betona. Takođe se istražuje njegova upotreba u poljoprivredi,¹⁵⁴ za dobijanje zeolita¹⁵⁵, kao i njegova upotreba za tretman gasova¹⁵⁶ i otpadnih voda¹⁵⁷.

4.3.1. Nastanak elektrofilterskog pepela

Elektrofilterski pepeo se proizvodi sagorijevanjem uglja u termoelektranama (Slika 9).¹⁵⁸ Elektrofilterski pepeo se hvata kada struja izduvnih gasova prolazi kroz filtere pomoću elektrostatičkih precipitatora.¹⁵⁹ U zavisnosti od efikasnosti sistem za kontrolu zagađenja, minimalna količina elektrofilterskog pepela može dospjeti u atmosferu. Najčešće korišćena peć za sagorijevanje uglja je peć sa suvim dnom.¹⁶⁰ Oko 80% ukupnog pepela napušta peć kao elektrofilterski pepeo i nalazi se u izduvnim gasovima.¹⁶¹



Slika 9. Nastanak elektrofilterskog pepela¹⁶²

4.3.2. Karakteristike elektrofilterskog pepela

Fizičke i hemijske osobine pepela zavise ne samo od vrste uglja koji se koristi u procesu, već i od tehnika korišćenih za sagorijevanje uglja. Konkretno, svojstva pepela zavise od: a) konfiguracije kotla, b) uslova sagorijevanja i temperature kotla, c) veličine čestica uglja i d) opreme za čišćenje gasova.¹⁶³

4.3.2.1. Fizičke osobine

Elektrofilterski pepeo (Slika 10) sastoji se od sitnih čestica koje su uglavnom sfernog oblika staklaste (amorfne) prirode. Specifična težina elektrofilterskog pepela obično varira između 2,1 do 3,0, dok se specifična površina može kretati u rasponu od 170 do 1000 m²/kg. Takođe, smatra se da elektrofilterski pepeo ima i nisku do srednju gustinu.¹⁶⁴ Gustina je ključni parametar jer utiče na propustljivost, kompresibilnost i čvrstoću elektrofilterskog pepela.¹⁶⁵

Boja elektrofilterskog pepela može varirati od bež do sive i crne, zavisno od hemijskog i mineralnog sastava i količine nesagorelog ugljenika u pepelu.^{165,166} Svjetla boja ukazuje na nizak sadržaj ugljenika, dok tamne boje sugerišu visok organski sadržaj.¹⁶⁷ Lignitni ili sub-bituminozni elektrofilterski pepeo obično su svijetlo bež boje, što ukazuje na količinu ugljenika i određenu

dostupnost kalcijuma ili kreča. Bituminozni elektrofilterski pepeo često ima nijansu sive, pri čemu svijetle nijanse sive obično ukazuju na visok kvalitet pepela. Takođe, sadržaj gvožđa obično je označen smeđom bojom, dok neizgoreli sadržaj obično karakteriše tamno siva do crna boja.¹⁶⁷



Slika 10. Elektrofilterski pepeo¹⁶⁸

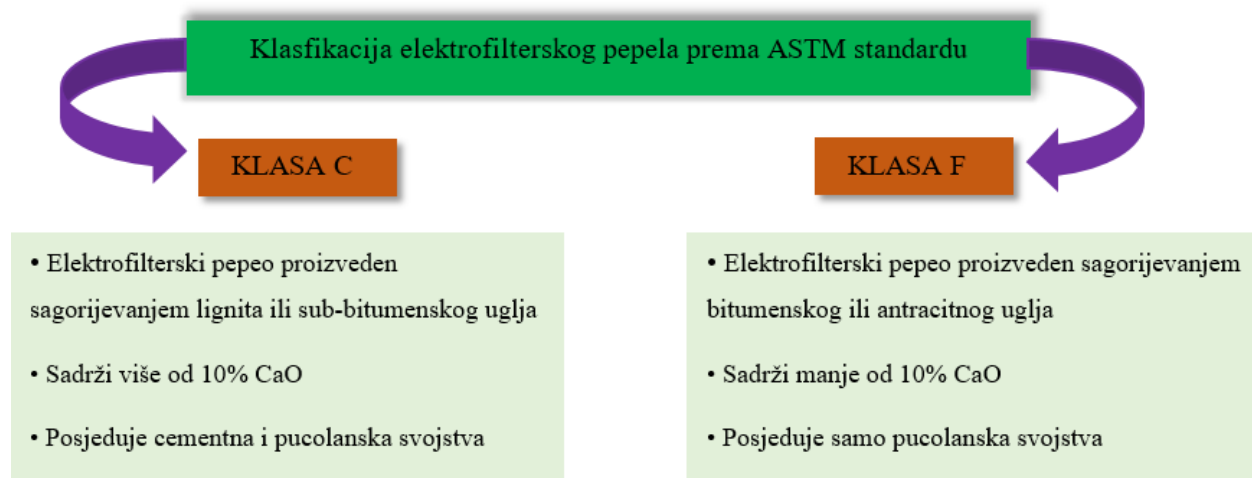
4.3.2.2. Hemijski i mineraloški sastav pepela

Pošto je prepoznato 316 pojedinačnih minerala i 188 mineralnih grupa u pepelu, on je jedan od najsloženijih materijala po svojim karakteristikama.¹⁶⁹ Međutim, svi pepeli uključuju značajne količine silicijum dioksida (SiO_2) (amornog i kristalnog), aluminijum oksida (Al_2O_3) i kalcijum oksida (CaO). U zavisnosti od pH vrijednosti i odnosa kalcijuma i sumpora, pepeo se klasifikuje kao kiseli pepeo (pH 1,2 do 7), blago alkalni pepeo (pH 8-9) i jako alkalni pepeo (pH 11-13).¹⁷⁰

Pepeo se može klasifikovati i prema tipu uglja od kojeg je nastao. Postoje četiri vrste uglja: antracit, bitumenski ugalj, sub-bitumenski ugalj i lignit. Glavne komponente pepela od bitumenskog uglja su silicijum, aluminijum, gvožđe oksid i kalcijum, sa različitim količinama ugljenika. Pepeo od lignita i sub-bitumenskog uglja karakterišu veće koncentracije kalcijuma i magnezijum oksida i smanjeni procenti silicijuma i gvožđe oksida, kao i niži sadržaj ugljenika, u poređenju sa pepelom od bitumenskog uglja. Vrlo malo antracitnog uglja se sagorijeva u energetske kotlovima, tako da postoje samo male količine pepela od antracitnog uglja.¹⁷¹

Postoje različite klasifikacije pepela širom svijeta ali je opšte prihvaćena podjela na C i F klasu (Slika 11). Prema standardu Američkog društva za testiranje materijala (ASTM) C618, pepeo koji sadrži više od 70% $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ definiše se kao klasa F, dok se oni sa sadržajem $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ između 50 i 70 težinskih % definišu kao klasa C. Ostali hemijski i fizički zahtjevi za klase C i F u ASTM klasifikaciji uključuju sadržaje SO_3 (do 5%), vlagu (do 3%), Na_2O (do 1.5%), veličinu čestica (do 34%), gubitak pri sagorijevanju (Loss on Ignition - LOI) (do 6% i do 12% za klasu F na osnovu performansi).¹⁷²

Prema ASTM standardu, pepeo klase C obično ima veći sadržaj kalcijuma (kao CaO) u poređenju sa pepelom klase F. Pepeo klase C generalno sadrži više od 15% CaO, dok pepeo klase F obično sadrži manje od 5% CaO¹⁷³. Pepeo klase F posjeduje pucolanska svojstva, što znači da sadrži silicijumska jedinjenja koja reaguju sa kalcijum hidroksidom na sobnoj temperaturi i formiraju jedinjenja sa cementnim svojstvima.



Slika 11. Klasifikacija elektrofilterskog pepela prema ASTM standardu koja ilustruje glavne razlike¹⁷²

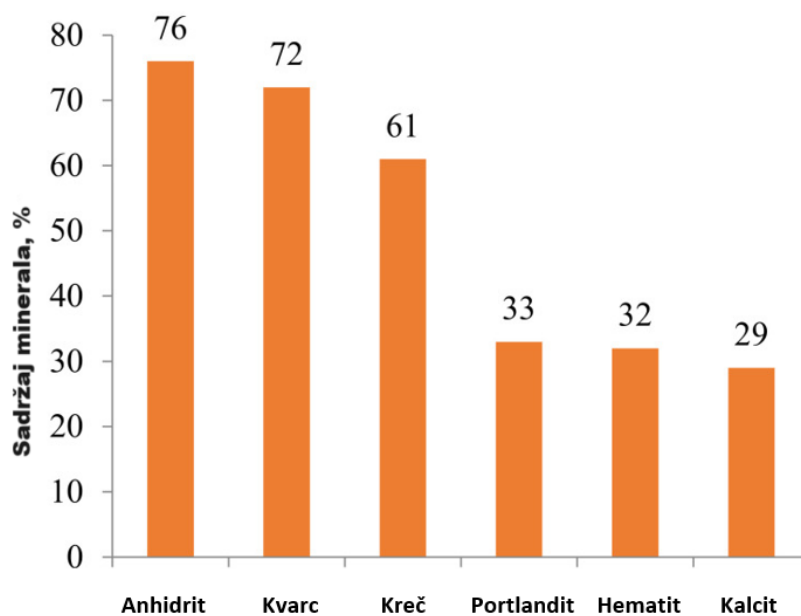
4.3.2.3. Mineraloški sastav elektrofilterskog pepela

Mineraloški sastav elektrofilterskog pepela obično je specifičan za njegov tip i izvor.¹⁷⁴ Elektrofilterski pepeo obično sadrži malu količinu kristalnog materijala, dok je sadržaj staklenih/nekristalnih čestica, često do 90%.¹⁷⁵ Sastav pepela može varirati zavisno od tipa i

tehnologije sagorijevanja, a u minerološkom pogledu sadrži mulit, kvarc, magnetit i hematit (Slika 12).^{176,177}

Kvarc je inertan tokom hidratacije elektrofilterskog pepela i njegov sadržaj se kreće od 4% do 23%, sa kristalitima većim od 125 μm koji potiču uglavnom od primarnog kvarca prisutnog u uglju. Muilt se formira tokom sagorijevanja uglja iz disperziranih glinenih čestica, dok je njegova reaktivnost niska, pa ne utiče na hidrataciju.^{177,178} U svim elektrofilterskim pepelima sadržaj hematita i magnetita obično je manji od 5%.¹⁷⁷ U sub-bituminoznim elektrofilterskim pepelima, kristalna faza može uključivati sulfide alkala i kalcijuma.¹⁷⁹

Elektrofilterski pepeo sa visokim sadržajem kalcijuma obično ima minimalan sadržaj mulita. Mineralni sastav obično je složeniji u elektrofilterskim pepelima sa visokim sadržajem kalcijuma, koji pokazuju veće količine kristalnog C_3A (4–8%), CaO (1–2.5%) i $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ (1–2.5%) u poređenju sa elektrofilterskim pepelima sa niskim sadržajem kalcijuma.¹⁸⁰ Anhidrit je čest u elektrofilterskim pepelima sa visokim sadržajem kalcijuma zbog visokog sadržaja sumpora u uglju koji proizvodi ovakav tip pepela.¹⁸¹



Slika 12. Kristalne faze za različite elektrofilterske pepele¹⁸²

4.4. Valorizacija elektrofilterskog pepela

Valorizacija elektrofilterskog pepela odnosi se na proces pretvaranja ovog otpada u vrijedne proizvode ili materijale, s ciljem smanjenja ekološkog uticaja njegovog odlaganja i promovisanja cirkularne ekonomije. Trenutno se elektrofilterski pepeo uglavnom koristi za proizvodnju građevinskih materijala¹⁸³, u hemijskoj industriji¹⁸⁴, za tretman otpadnih voda i dimnih gasova.¹⁸⁵ Takođe, elektrofilterski pepeo ima primjenu u poljoprivredi, za poboljšanje fizičko-hemijskih karakteristika zemljišta¹⁸⁶ i za proizvodnju đubriva.¹⁸⁷

4.4.1. Primjena elektrofilterskog pepela u građevinarstvu

Elektrofilterski pepeo je materijal koji sadrži aktivne supstance s pucolanskim efektom, kao što su CaO, SiO₂ i Al₂O₃. Zbog svojih karakteristika, elektrofilterski pepeo može se koristiti kao sirovina u proizvodnji cementa ili kao dodatak betonu umjesto cementa. Kada se elektrofilterski pepeo pomiješa s cementom, pored efekta homogenizacije, produkti hidratacije elektrofilterskog pepela mogu popuniti praznine u materijalu, čime se povećava čvrstoća i poboljšava nepropusnost cementa.¹⁸⁸ Važno je napomenuti da je brzina reakcije hidracije elektrofilterskog pepela sporija u odnosu na obični portland cement, što može rezultirati nedostatkom niske rane čvrstoće u većini cementa koji sadrži elektrofilterski pepeo.¹⁸⁹

Ultra-fine čestice elektrofilterskog pepela mogu poboljšati distribuciju čestica cementa i smanjiti njihovu agregaciju, čime se indirektno može poboljšati i vodo-cementni odnos. Pritisna čvrstoća cementa može značajno porasti korišćenjem ultra-finih čestica elektrofilterskih pepela, čime se postižu bolji performansi u odnosu na cement bez ovog dodatka.¹⁹⁰

Primjena elektrofilterskog pepela u betonu značajno utiče na fluidnost, mehaničke karakteristike i otpornost na karbonizaciju betona. Dodatak elektrofilterskog pepela u količini od 20% može zadovoljiti prihvatljivu pritisnu čvrstoću betona u roku od 7-28 dana. Važno je prethodno analizirati sastav i kvalitet pepela prije njegove upotrebe, jer prekomjerno dodavanje elektrofilterskog pepela može smanjiti pritisnu i savojnu čvrstoću betona.¹⁹¹

Kombinovanje elektrofilterskog pepela i otpadnog gipsa u određenoj proporciji omogućava betonskim uzorcima da postignu zadovoljavajuću pritisnu čvrstoću. Na primjer, kada sadržaj

elektrofilterskog pepela dostigne 50%, pritisna čvrstoća betona nakon 90 dana može i dalje zadovoljiti konstrukcione zahtjeve.¹⁹²

Metode poput sinterovanja trenutno se koristi za pripremu različitih vrsta cigli od elektrofilterskog pepela, uključujući šuplje cigle i zidne ploče. Među njima su najbrojnije sinterovane porozne cigle i šuplje cigle koje ne trpe opterećenje.¹⁹³

Istraživanja su pokazala da se sinterovane cigle mogu proizvesti koristeći elektrofilterski pepeo u kombinaciji sa različitim sirovinama poput gline. Ovi materijali mogu doprinijeti snažnim mehaničkim svojstvima cigli, ali je važno voditi računa o dodatku organskih supstanci koje mogu uticati na trajnost materijala.¹⁹⁴

Ispitivanja ekološke prihvatljivosti su takođe pokazale da sinterovane cigle sa visokim sadržajem elektrofilterskog pepela mogu zadovoljiti ekološke zahtjeve uz odgovarajuće procese sinterovanja.¹⁹⁵

4.4.2. Primjena elektrofilterskog pepela u tretmanu otpadnih voda

Elektrofilterski pepeo pokazuje značajan potencijal kao jeftin i efikasan adsorbent za uklanjanje raznih zagađivača iz vode, uključujući boje i teške metale, što predstavlja alternativu skupim metodama tretmana otpadnih voda. Istraživanja su pokazala da adsorpcija boja raste s porastom temperature, što ukazuje na endotermičnu prirodu procesa. Efikasnost uklanjanja boja obrnuto je proporcionalna veličini čestica elektrofilterskog pepela, a kapacitet sorpcije je sličan onom koji se postiže upotrebom komercijalno dostupnih adsorbenata za uklanjanje katjonskih boja iz otpadnih voda.¹⁹⁶

Takođe, ovaj pepeo se može koristiti i kao jeftin adsorbent za uklanjanje jona bakra iz vodenih rastvora. Smanjenje početne koncentracije jona bakra povoljno utiče na adsorpcionu sposobnost, a sa povećanjem pH vrijednosti stepen uklanjanja se povećava, dostižući maksimum čak od 99,60% pri pH 6. Pri početnom sadržaju bakra od 50 mg/L i pH vrijednosti od 6, kapacitet adsorpcije bakarnih jona na elektrofilterskom pepelu iznosi 0,98 mg/mg. Glavni mehanizmi uklanjanja uključuju adsorpciju na površini elektrofilterskog pepela zajedno sa precipitacijom iz rastvora.¹⁹⁷

Elektrofilterski pepeo se može koristiti i za uklanjanje fosfata iz otpadnih voda. Rezultati istraživanja su pokazali da elektrofilterski pepeo može ukloniti čak 100% fosfata pri koncentraciji od 20 mg/L uz 10 g adsorbenta uz vrijeme zadržavanja od 30 minuta na 28°C. Kapacitet uklanjanja fosfora se smanjuje sa povećanjem koncentracije fosfora, i dostiže vrijednost od 86,51% pri 200 mg/L P. Količina adsorbenta značajno utiče na uklanjanje fosfora.¹⁹⁸

Elektrofilterski pepeo može se koristiti i za uklanjanje bora iz vode, zajedno sa zeolitom i lignitom. Postignuto je uklanjanje od 94% bora korišćenjem elektrofilterskog pepela. Uklanjanje bora značajno je zavisilo od pH vrijednosti rastvora, pri čemu je maksimalna adsorpcija postignuta pri pH 10.¹⁹⁹

5. CILJ RADA

Cilj ovog rada je procjena potencijala korišćenja industrijskog otpada, kao što su elektropečna troska i elektrofilterski pepeo, kao adsorbenata za uklanjanje jona stroncijuma (Sr^{2+}) iz vodenih rastvora. Pritom, akcenat je dat na fizičko-hemijskoj, mineraloškoj i morfološkoj karakterizaciji adsorbenasa u cilju razumijevanja njihove adsorpcione sposobnosti, kao i na procjeni efikasnosti ovih adsorbenata u procesu uklanjanja radioaktivnih materijala (stroncijuma) iz vodenih rastvora, te razumijevanju kinetike i termodinamike procesa adsorpcije. Kroz ovo istraživanje, želi se dati doprinos razvoju održivih rješenja za prečišćavanje otpadnih voda, kao i za upravljanje nuklearnim otpadom korišćenjem otpada iz proizvodnje čelika i iz energetskog sektora.

6. EKSPERIMENT I METODOLOGIJA ISPITIVANJA

6.1. Materijal i metode

Za potrebe ovog rada kao adsorbenti korišćeni su elektrofilterski pepeo iz Termoelektrane "Pljevlja" i elektropečna troska iz Željezare u Nikšiću. Za potrebe ovog istraživanja troska je sprasena, a pepeo je prosijan i za eksperimente su korišćene granulacije između 63 μm i 250 μm . Njihov hemijski sastav je dat u Tabelama 5 i 6. Fizičko hemijske karakteristike pepela i troske su date u Tabeli 7.

Tabela 5. *Hemijski sastav elektrofilterskog pepela*

Sadržaj (%)										
SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	ZnO	MgO	MnO	P ₂ O ₅	K ₂ O
49.45	5.23	21.77	0.66	13.34	0.46	4.5·10 ⁻³	1.29	0.02	0.24	1.4

Tabela 6. *Hemijski sastav elektropečne troske*

Sadržaj (%)																
Fe	Zn	Pb	Cr	Cd	Cu	Al	Ba	Mn	Mg	K	Na	Ca	Si	C	S	Elementi u tragovima*
43.6	26.6	3.5	0.5	0.1	0.5	0.7	0.1	5.2	1.5	0.3	1.3	9.5	5.6	0.3	0.2	0.4

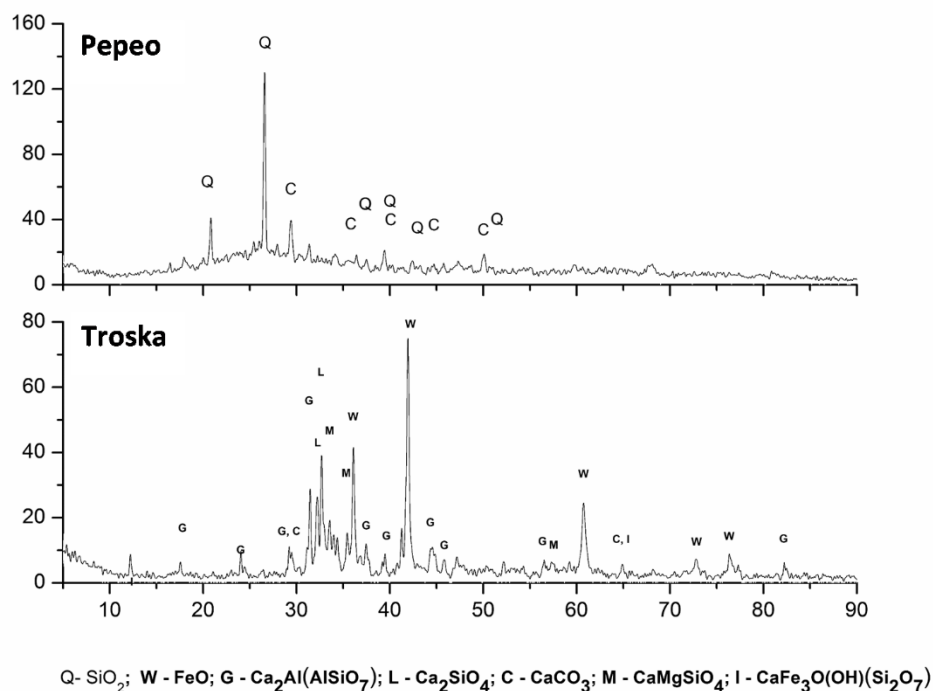
*(Ag,V,As,Mo,Ni,B,Sb)

Tabela 7. *Fizičko hemijske karakteristike elektrofilterskog pepela i elektropečne troske*

	Pepeo	Troska
Srednji prečnik čestica (d ₅₀)	82	24
Ukupna zapremina pora (g/cm ³)	0.0042	0.005
BET specifična površina (m ² /g)	36.2	4

Minerološki sastav elektropećne troske karakteriše prisustvo larnita $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, vistita, FeO , gelenita, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$ i montičelita CaMgSiO_4 . U uzorku ispitivane troske u maloj količini prisutan je i ilvait, $\text{CaFe}_3\text{O}(\text{OH})(\text{Si}_2\text{O}_7)$.

Minerološki sastav pepela dominantno karakteriše prisustvo kvarca, a potom kalcita (Slika 13).



Slika 13. Minerološki sastav elektrofilterskog pepela i elektropećne troske

Granulacija pepela i troske je određivana metodom difrakcije laserske svjetlosti na uređaju Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd., UK). Za potrebe ove analize praškasti uzorak je dispergovan u vodi u ultrazvučnom kupatilu (frekvencije 40 kHz i snage 50 W) u periodu od 3 min.

Minerološki sastav pepela i troske je određivan metodom rendgenske difrakcije na uređaju Rigaku RINT-TTRIII u difrakcionoj oblasti 2θ od $10\text{-}70^\circ$ sa korakom od 0.02° i trajanjem ekspozicije od 5 s po koraku.

Morfologija pepela i troske je ispitivana primjenom skenirajuće elektronske mikroskopije na uređaju FEI Helios NanoLab 660 SEM/FIB spregnutim sa energetska-disperzivnim spektrometrom (EDS). Za potrebe SEM analize, na uzorcima je nanešen sloj ugljenika (4nm) da bi se učinili provodnim.

Zapremina pora i specifična površina pora čestica pepela i troske su određivane BET metodom (Brunauer–Emmett–Teller)²⁰⁰ i BJH (Barret–Joyner–Halenda)²⁰¹ korišćenjem uređaja ASAP 2020.

Testovi adsorpcije stroncijuma su vršeni u *batch* uslovima i sprovedeni su korišćenjem sintetičkih rastvora koji sadrže Sr^{2+} jone. Ovi rastvori, konstantne koncentracije 150 ppm, pripremljeni su od hemikalija analitičkog kvaliteta, SrCl_2 u dejonizovanoj vodi. Kao adsorbenti, korišćena su dva tipa industrijskog otpada: elektropećna troska i elektrofilterski pepeo, a svaki eksperiment izveden je na tri različite temperature: 20 °C, 30 °C i 40 °C. Testovi adsorpcije su vršeni pri konstantnom odnosu čvrsto/tečno od 0,8 g/L. Na svakih 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 i 45 minuta od početka eksperimenta uzimano je po 10 mL rastvora. Svaki uzorak je odmah filtriran kako bi se uklonili eventualni čvrsti deljovi adsorbenta. Nakon filtriranja, svakom uzorku dodata je jedna kap koncentrovane HNO_3 kako bi se pH vrijednost podesila na 2. Sadržaj Sr^{2+} jona u eluatu je određivan korišćenjem metode indukovane kuplovane plazme (ICP/OES).

Stepen adsorpcije (SA) je određivan korišćenjem sledeće formule:

$$SA = \frac{C_o - C_t}{C_o} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdje je C_o početna koncentracija Sr^{2+} u rastvoru, a C_t koncentracija Sr^{2+} u rastvoru nakon vremena t .

Adsorpcioni kapacitet je računat korišćenjem formule:

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)}{m} V \quad (2)$$

gdje je V zapremina rastvora, a m je masa suvog adsorbenta.

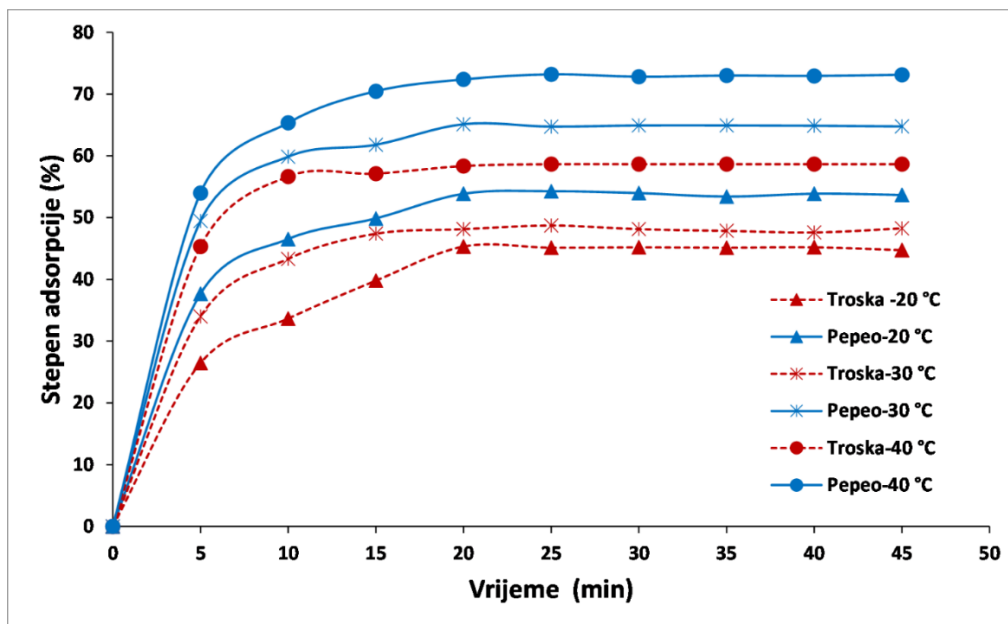
7. REZULTATI I DISKUSIJA

7.1. Uticaj vremena adsorpcije

Adsorpcija Sr^{2+} iz vodenog rastvora korišćenjem elektropečne troske i elektrofilterskog pepela ispitivana je u rasponu od 5 do 45 minuta pri konstantnoj početnoj koncentraciji Sr^{2+} od 150 mg/L. Rezultati ispitivanja uticaja vremena i temperature na adsorpciju Sr^{2+} korišćenjem pepela i troske prikazani su na slici 14. Rezultati pokauju da je pepeo efikasniji adsorbent za uklanjanje Sr^{2+} iz vodenih rastvora u odnosu na elektropečnu trosku. Naime, pepeo karakteriše veća specifična površina nego trosku, što je imalo veći uticaj na adsorpciju Sr^{2+} .

Postignute efikasnosti uklanjanja Sr^{2+} tokom 45 minuta adsorpcije na 20 °C iznosile su 45,59% za trosku i 52,93% za pepeo. Osim toga, adsorpcija Sr^{2+} jona iz vodenog rastvora korišćenjem troske i pepela bila je vrlo brza u početnoj fazi (prvih 10 min) zbog prisustva velikog broja dostupnih aktivnih mjesta. Najveći dio Sr^{2+} jona je adsorbovan i na troski i na pepelu u prvih 20 min, dok dalje produžavanje procesa adsorpcije praktično nije imalo uticaja na adsorpciju Sr^{2+} , što ukazuje da je nakon 20 minuta postignuta ravnoteža.

Povećanje temperature adsorpcije do 40 °C imalo je pozitivan uticaj na stepen uklanjanja Sr^{2+} jona iz vodenih rastvora i u slučaju korišćenja pepela i u slučaju korišćenja troske, kao adsorbenta (Slika 14), što ukazuje na endotermni karakter adsorpcije Sr^{2+} iz vodenih rastvora. Sa povećanjem temperature na 30°C stepen adsorpcije Sr^{2+} jona, u slučaju korišćenja troske kao adsorbenta, se povećao na 47.8%, dok sa daljim povećanjem temperature na 40 °C dolazi do povećanja efikasnosti uklanjanja Sr^{2+} do 58.3%. U slučaju korišćenja pepela kao adsorbenta, povećanje temperature do 30 °C dovodi do povećanje stepena adsorpcije na 65.7%, a porast temperature adsorpcije do 40 °C pospješio je adsorpciju Sr^{2+} jona sa stepenom adsorpcije od 74.9%.



Slika 14. Step en uklanjanja Sr^{2+} korišćenjem pepela i troske u zavisnosti od vremena i temperature

7.2. Kinetika procesa adsorpcije

Kinetička analiza procesa adsorpcije Sr^{2+} korišćenjem elektropećne troske i elektrofilterskog pepela vršila se primjenom modela pseudo prvog i pseudo drugog reda, koji su predstavljeni jednačinama (3) i (4), respektivno:

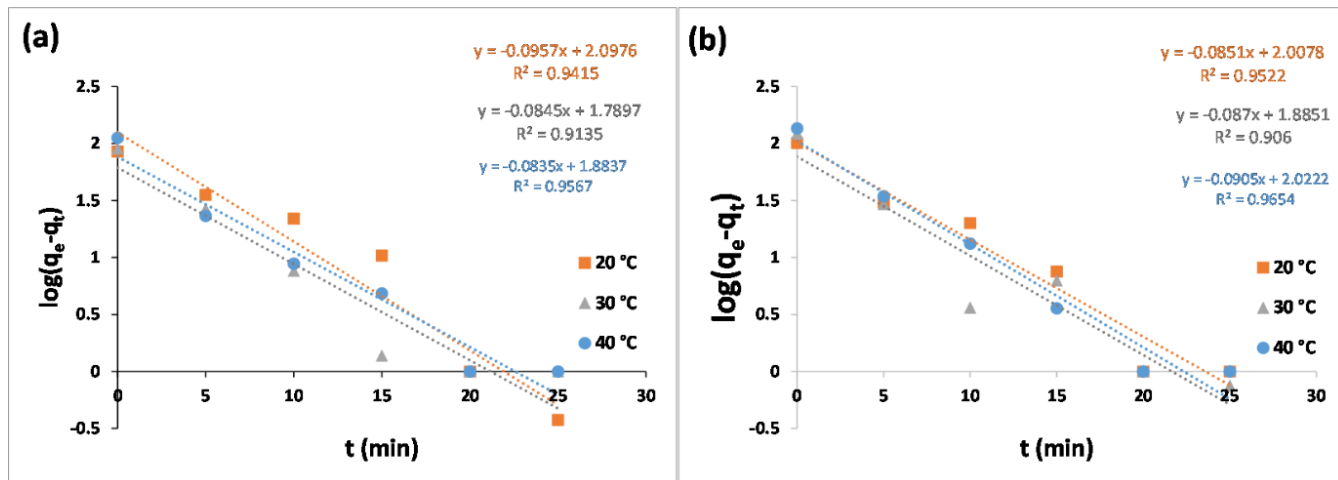
$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right) t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (4)$$

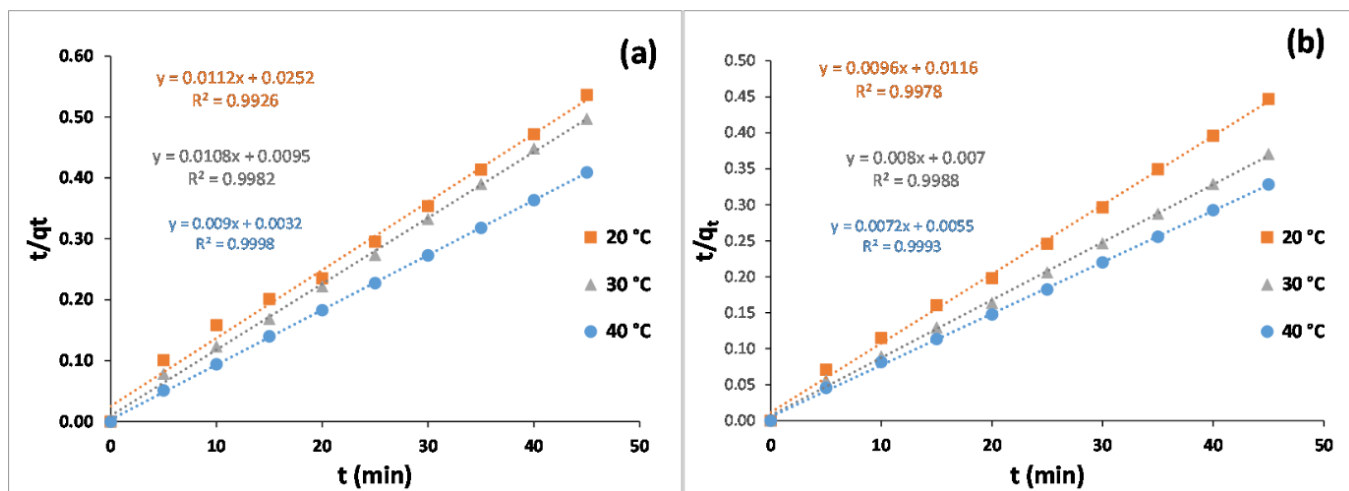
gdje q_e (mg/g) označava ravnotežni adsorpcioni kapacitet; k_1 (min^{-1}) i k_2 ($\text{g/mg} \cdot \text{min}$) su konstante brzine za adsorpciju pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, respektivno. Kada je primijenjen model pseudo-prvog reda, vrijednosti k_1 i q_e su izračunate iz nagiba i odsječka pravolinijskog grafika $\log(q_e - q_t)$ u funkciji vremena. U slučaju modela pseudo-drugog reda, k_2 i q_e su izračunati iz odsječka i nagiba grafika t/q_t u funkciji vremena.

Rezultati istraživanja kinetike adsorpcije Sr^{2+} jona na troski i pepelu prikazani su na Slikama 15 i 16 i u Tabeli 8. Analiza kinetike adsorpcije je pokazala da se model pseudo-drugog reda bolje

uklapa u eksperimentalne podatke jer su dobijeni visoki regresioni koeficijenti ($R^2 > 0.99$), a izračunate vrijednosti q_e su bile bliže eksperimentalnim vrijednostima za q_e (Tabela 8).



Slika 15. Dijagrami pseudo-prvog reda za adsorpciju stroncijuma na (a) trosi i (b) pepelu



Slika 16. Dijagrami pseudo-drugog reda za adsorpciju stroncijuma na (a) trosi i (b) pepela

Tabela 8. Adsorpcije Sr^{2+} na elektropečnoj troski i elektrofilterskom pepelu korišćenjem različitih kinetičkih modela na različitim temperaturama

Kinetički model pseudo-prvog reda					
Adsorbent	Temperatura, (°C)	q_e , experimentalno (mg g ⁻¹)	q_e , računato (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R^2
<i>Troska</i>	20	85.15	125.20	0.220	0.9415
	30	92.25	61.62	0.195	0.9135
	40	109.45	76.51	0.192	0.9567
<i>Pepeo</i>	20	101.01	101.81	0.197	0.9522
	30	122.15	76.75	0.200	0.906
	40	135.72	105.24	0.208	0.9654
Kinetički model pseudo-drugog reda					
Asorbent	Temperatura, (°C)	q_e , experimentalno (mg g ⁻¹)	q_e , računato (mg g ⁻¹)	$k_2 \times 10^{-3}$ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
<i>Troska</i>	20	85.15	89.29	5.492	0.9854
	30	92.25	92.59	12.924	0.9805
	40	109.45	111.1	26.087	0.9905
<i>Pepeo</i>	20	101.01	104.17	8.451	0.9889
	30	122.13	125.00	9.578	0.9988
	40	135.72	138.89	9.874	0.9993

7.3. Termodinamika procesa adsorpcije

Termodinamika adsorpcije Sr^{2+} na troski i pepelu je evaluirana korišćenjem sledećih jednačina:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (5)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (6)$$

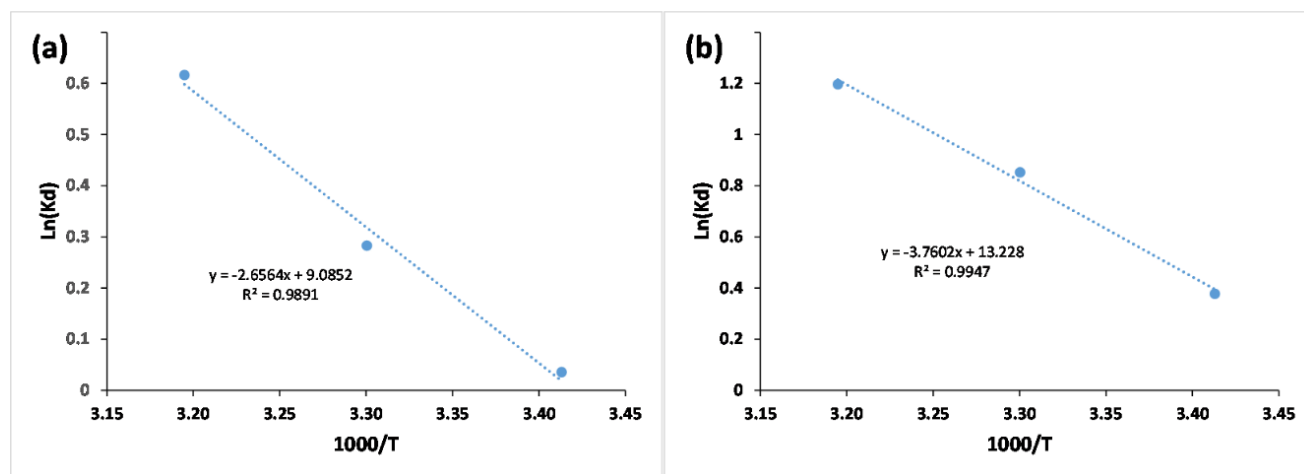
$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (7)$$

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)V}{C_e m} \quad (8)$$

Vrijednosti Gibbsove slobodne energije (ΔG°), entalpije (ΔH°), entropije (ΔS°) i ravnotežnog koeficijenta distribucije (K_d) prikazane su u Tabeli 9.

Veće vrijednosti K_d ukazuju na efikasniju adsorpciju Sr^{2+} jona. Linearni grafici $\ln K_d$ u funkciji od $1000/T$ (Slika 17) omogućavaju izračunavanje vrijednosti ΔH° i ΔS° za oba adsorbenta iz nagiba ($\Delta H^\circ/R$) i odsječka ($\Delta S^\circ/R$). Rezultati termodinamičke analize pokazuju endotermni karakter procesa adsorpcije, s obzirom na to da su izračunate vrijednosti ΔH° pozitivne: $22,09 \text{ kJ mol}^{-1}$ za adsorpciju Sr^{2+} na troski i $31,26 \text{ kJ mol}^{-1}$ za adsorpciju Sr^{2+} na pepelu. Ovo je u skladu sa opaženim porastom K_d (Tabela 9) i poboljšanom adsorpcijom Sr^{2+} na troski i pepelu s porastom temperature (Slika 17). Veće vrijednosti K_d za pepeo u poređenju s troskom ukazuju na veći afinitet pepela prema Sr^{2+} jonima.^{202, 203}

Pozitivne vrijednosti entropije (ΔS°) odražavaju dobar afinitet adsorbenata prema Sr^{2+} .²⁰⁴ Negativne vrijednosti slobodne energije (ΔG°) ukazuju da se adsorpcija Sr^{2+} na troski i pepelu odvija spontano na svim ispitivanim temperaturama. Dodatno, porast temperature pogoduje adsorpciji Sr^{2+} na oba adsorbenta, pošto je primijećeno smanjenje ΔG° sa porastom temperature.



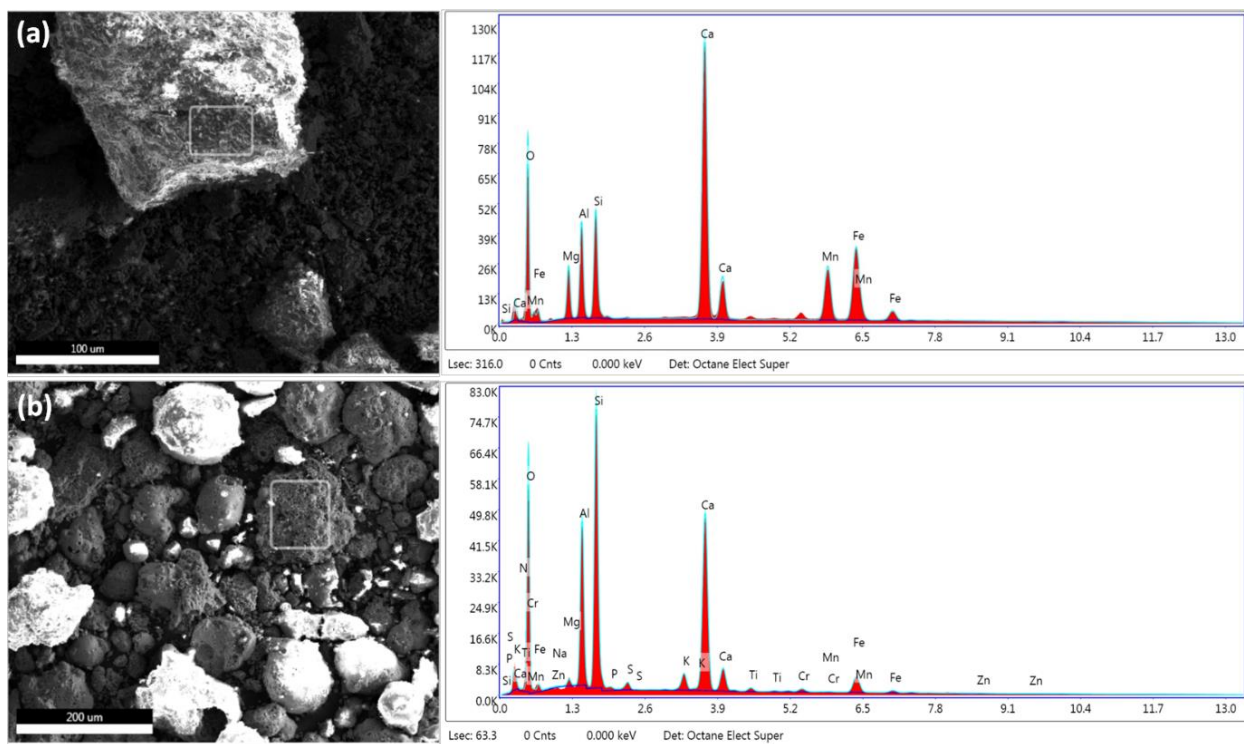
Slika 17. Dijagram $\ln(K_d)$ vs $1000/T$: (a) za adsorpciju na troski i (b) za adsorpciju na pepelu

Tabela 9. Termodinamički parametri adsorpcije Sr^{2+} na elektropečnoj troski i elektrofilterskom pepelu

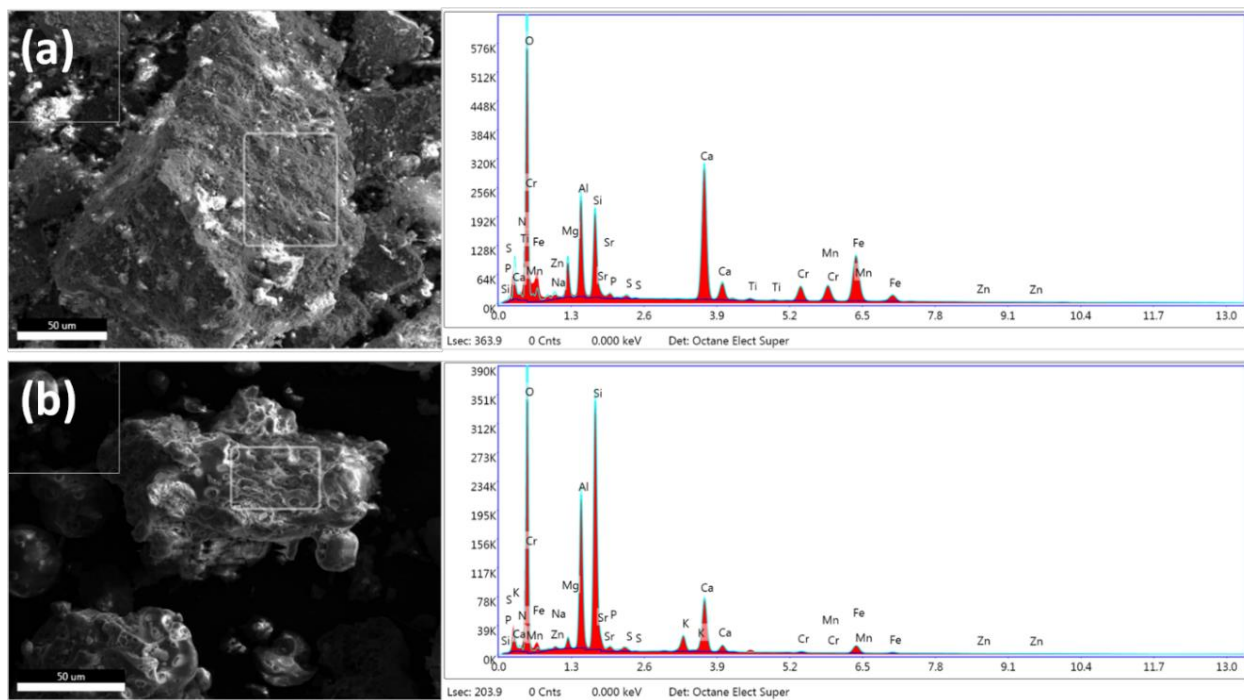
Temperatura (°C)	K_d		$-\Delta G^\circ$ (KJ mol ⁻¹)		ΔH° (KJ mol ⁻¹)		ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	
	Troska	Pepeo	Troska	Pepeo	Troska	Pepeo	Troska	Pepeo
20	1.04	1.46	0.09	0.92	22.09	31.26	75.53	109.97
30	1.33	2.35	0.71	2.14				
40	1.85	3.31	1.60	3.2				

7.4. SEM/EDS karakterizacija adsorbenata prije i nakon procesa adsorpcije

Adsorpcija stroncijuma na troski i pepelu je potvrđena mikrostrukturnim ispitivanjima uzorka. Na Slici 18 i Slici 19 je data mikrostrutura elektropečne troske i elektrofilterskog pepela prije i nakon adsorpcije sa odgovarajućim EDS spektrima. Naime, EDS ispitivanja uzorka elektropečne troske (Slika 18 (a)) prije procesa adsorpcije ukazuju na dominirajući sadržaj Ca potom slijede Si, Fe, Al i Mg, dok EDS spektar pepela (Slika 18 (b)) prije procesa adsorpcije ukazuje na dominantan sadržaj Si, zatim slijede Ca i Al. EDS spektri troske i pepela nakon procesa adsorpcije (Slika 19 (a) i Slika 19 (b)) pored pomenutih elemenata ukazuju i na prisustvo Sr na površini adsorbenata.



Slika 18. SEM/EDS: (a) troske i (b) pepela



Slika 19. SEM/EDS: (a) troske i (b) pepela nakon adsorpcije Sr^{2+}

8. ZAKLJUČAK

U ovom radu prikazani su rezultati korišćenja troska iz Željezare Nikšić i elektrofilterskog pepela iz Termoelektrane "Pljevlja" za uklanjanje Sr^{2+} jona iz sintetičkih vodenih rastvora, što može poslužiti kao ekonomično i efikasno rješenje za uklanjanje i drugih radioaktivnih jona iz otpadnih voda.

Rezultati studije adsorpcije pokazali su da je elektrofilterski pepeo efikasniji adsorbent za uklanjanje Sr^{2+} jona iz vodenih rastvora u poređenju sa elektropečnom troskom, prvenstveno zbog veće zapremine pora i specifične površine. Ostvareni stepeni uklanjanja na 20 °C bili su 45.59% za trosku i 52.93% za pepeo, dok su na 40°C postignuti znatno bolji rezultati, 58,3 % za trosku i 74,9% za pepeo.

Kinetički modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda primijenjeni su na eksperimentalne podatke kako bi se proučila kinetika procesa adsorpcije. Rezultati su sugerisali da adsorpcija Sr^{2+} na elektropečnoj troski i elektrofilterskom pepelu slijedi model pseudo-drugog reda.

Termodinamička istraživanja su ukazala na endotermni karakter adsorpcije Sr^{2+} , s obzirom na to da su dobijene pozitivne vrijednosti ΔH° . Takođe, rezultati su pokazali da je proces adsorpcije spontan, jer su dobijene negativne vrijednosti ΔG° . Ove vrijednosti su se dodatno smanjivale s porastom temperature, što sugerise povoljniji proces adsorpcije na višim temperaturama.

Istraživanja SEM/EDS metodama su povrdila adsorpciju Sr^{2+} jona na površini oba adsorbenta.

9. LITERATURA

- ¹ Park, B., Ghoreishian, S. M., Kim, Y., Park, B. J., Kang, S. M., & Huh, Y. S. (2021). Dual-functional micro-adsorbents: Application for simultaneous adsorption of cesium and strontium. *Chemosphere*, 263, 128266.
- ² Ghaemi, A., Torab-Mostaedi, M., & Ghannadi-Maragheh, M. (2011). Characterizations of strontium (II) and barium (II) adsorption from aqueous solutions using dolomite powder. *Journal of hazardous materials*, 190(1-3), 916-921.
- ³ Lee, M. G., Kam, S. K., & Lee, C. H. (2021). Kinetic and isothermal adsorption properties of strontium and cesium ions by zeolitic materials synthesized from Jeju volcanic rocks. *Environmental Engineering Research*, 26(2).
- ⁴ Liu, S. Y., Gao, J., Yang, Y. J., Yang, Y. C., & Ye, Z. X. (2010). Adsorption intrinsic kinetics and isotherms of lead ions on steel slag. *Journal of hazardous materials*, 173(1-3), 558-562.
- ⁵ Jeřkovský, M., Kaizer, J., Kontul', I., Lujaniené, G., Müllerová, M., & Povinec, P. P. (2019). Analysis of environmental radionuclides. In *Handbook of Radioactivity Analysis: Volume 2*, 137-261, Academic Press.
- ⁶ Haynes, W. M. (2016). *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC press.
- ⁷ UNSCEAR, United Nation Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (2000) Sources and Effects of Ionizing Radiation (United Nations, New York).
- ⁸ Yamagata, N. (1962). The concentration of common cesium and rubidium in human body. *Journal of radiation research*, 3(1), 9-30.
- ⁹ Dalrymple, G. B. (1969). Potassium-Argon Dating-Principals, Techniques and Application to Geochronology. *A series of books in geology*.
- ¹⁰ Turner, S., Regelous, M., Kelley, S., Hawkesworth, C., & Mantovani, M. (1994). Magmatism and continental break-up in the South Atlantic: high precision⁴⁰Ar-³⁹Ar geochronology. *Earth and Planetary Science Letters*, 121(3-4), 333-348.
- ¹¹ Schaeffer, O. A., & Zähringer, J. (Eds.). (2012). *Potassium argon dating*. Springer Science & Business Media.

-
- ¹² Yamagata, N. (1962). The concentration of common cesium and rubidium in human body. *Journal of radiation research*, 3(1), 9-30.
- ¹³ Lehto, J., & Hou, X. (2011). *Chemistry and analysis of radionuclides: laboratory techniques and methodology*. John Wiley & Sons.
- ¹⁴ Kim, J., Tsouris, C., Mayes, R. T., Oyola, Y., Saito, T., Janke, C. J., ... & Sachde, D. (2013). Recovery of uranium from seawater: a review of current status and future research needs. *Separation Science and Technology*, 48(3), 367-387.
- ¹⁵ Eisenbud, M., & Gesell, T. F. (1997). Environmental radioactivity from natural, industrial and military sources: from natural, industrial and military sources. Elsevier.
- ¹⁶ UNSCEAR, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (1988). Sources, Effects and Risks of Ionizing Radiation. (United Nations, New York).
- ¹⁷ Fukai, R., Yokoyama, Y. (1982). Natural radionuclides in the environment. In: Hutzinger, O. (Ed.), *Handbook of Environmental Chemistry*. Springer, Berlin, pp. 47-60.
- ¹⁸ Hess, C. T., Michel, J., Horton, T. R., Prichard, H. M., & Coniglio, W. A. (1985). The occurrence of radioactivity in public water supplies in the United States. *Health Physics*, 48(5), 553-586.
- ¹⁹ Tracy, B. L. (2010). Radon. *Atwood., DA Radionuclides in the Environment*. Wiley, 191-206.
- ²⁰ Wilhelm, E., Battino, R., & Wilcock, R. J. (1977). Low-pressure solubility of gases in liquid water. *Chemical reviews*, 77(2), 219-262.
- ²¹ Eisenbud, M., & Gesell, T. F. (1997). *Environmental radioactivity from natural, industrial and military sources: from natural, industrial and military sources*. Elsevier.
- ²² Hess, C. T., Casparius, R. E., Norton, S. A., & Brutsaert, W. F. (1980). *Investigation of natural levels of Radon-222 in groundwater in Maine for assessment of related health effects* (No. CONF-780422--(VOL. 1)).
- ²³ Sýkora, I., Holý, K., Ješkovský, M., Müllerová, M., Bulko, M., & Povinec, P. P. (2017). Long-term variations of radionuclides in the Bratislava air. *Journal of environmental radioactivity*, 166, 27-35.

-
- ²⁴ Demayo, A., Taylor, M. C., Taylor, K. W., Hodson, P. V., & Hammond, P. B. (1982). Toxic effects of lead and lead compounds on human health, aquatic life, wildlife plants, and livestock. *Critical reviews in environmental science and technology*, 12(4), 257-305.
- ²⁵ Holtzman, R. B., & Ilcewicz, F. H. (1966). Lead-210 and polonium-210 in tissues of cigarette smokers. *Science*, 153(3741), 1259-1260.
- ²⁶ Lal, D., & Peters, B. (1967). Cosmic ray produced radioactivity on the Earth. In *Kosmische strahlung II/cosmic rays, II* Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 551-612.
- ²⁷ Gosse, J. C., & Phillips, F. M. (2001). Terrestrial in situ cosmogenic nuclides: theory and application. *Quaternary Science Reviews*, 20(14), 1475-1560.
- ²⁸ Vichot, L., Boyer, C., Boissieux, T., Losset, Y., & Pierrat, D. (2008). Organically bound tritium (OBT) for various plants in the vicinity of a continuous atmospheric tritium release. *Journal of environmental radioactivity*, 99(10), 1636-1643.
- ²⁹ Papastefanou, C., & Ioannidou, A. (1995). Aerodynamic size association of ⁷Be in ambient aerosols. *Journal of Environmental Radioactivity*, 26(3), 273-282.
- ³⁰ Azahra, M., Camacho-García, A., González-Gómez, C., Lopez-Penalver, J. J., & El Bardouni, T. (2003). Seasonal ⁷Be concentrations in near-surface air of Granada (Spain) in the period 1993–2001. *Applied Radiation and Isotopes*, 59(2-3), 159-164.
- ³¹ Schopper, E., Lohrmann, E., & Mauck, G. (1967). Nukleonen in der Atmosphäre. *Kosmische Strahlung II/Cosmic Rays II*, 372-550.
- ³² Masarik, J., & Beer, J. (2009). An updated simulation of particle fluxes and cosmogenic nuclide production in the Earth's atmosphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 114(D11).
- ³³ Damon, P. E., Cheng, S., & Linick, T. W. (1989). Fine and hyperfine structure in the spectrum of secular variations of atmospheric ¹⁴C. *Radiocarbon*, 31(3), 704-718.
- ³⁴ Suess, H. E. (1955). Radiocarbon concentration in modern wood. *Science*, 122(3166), 415-417.
- ³⁵ Livingston, H. D., & Povinec, P. P. (2000). Anthropogenic marine radioactivity. *Ocean & Coastal Management*, 43(8-9), 689-712.

-
- ³⁶ Paschoa, A.S., Steinhausler, F. (Eds.), 2010. Technologically Enhanced Natural Radiation. Elsevier, Oxford.
- ³⁷ <https://www.epa.gov/radiation/tenorm-drinking-water-treatment-residuals>
- ³⁸ Jaworowski, Z. (1982). Natural and man-made radionuclides in the global atmosphere. *IAEA Bulletin*, 24(2), 35-39.
- ³⁹ Najem, G. R., & Voyce, L. K. (1990). Health effects of a thorium waste disposal site. *American journal of public health*, 80(4), 478-480.
- ⁴⁰ Nuccetelli, C., Rusconi, R., & Forte, M. (2012). Radioactivity in drinking water: regulations, monitoring results and radiation protection issues. *Annali dell'Istituto superiore di sanità*, 48, 362-373.
- ⁴¹ Artioli, Y. (2008) Adsorption. In *Encyclopedia of Ecology*; Academic Press: Oxford, UK, pp. 60–65.
- ⁴² Canner, A. J., Pepper, S. E., Hayer, M., & Ogden, M. D. (2018). Removal of radionuclides from a HCl steel decontamination stream using chelating ion exchange resins—initial studies. *Progress in Nuclear Energy*, 104, 271-279.
- ⁴³ Clifford, D., Vijjeswarapu, W., & Subramonian, S. (1988). Evaluating various adsorbents and membranes for removing radium from groundwater. *Journal-American Water Works Association*, 80(7), 94-104.
- ⁴⁴ Kim, K. J., Kang, I. S., Shon, J. S., & Hong, K. P. (2005). Treatment of Organic Radioactive Wastes by Evaporation Utilizing DU Oxidation Apparatus. In *Proceedings of the Korean Nuclear Society Conference*, Korean Nuclear Society, 169-170.
- ⁴⁵ Osmanlioglu, A. E. (2018). Decontamination of radioactive wastewater by two-staged chemical precipitation. *Nuclear Engineering and Technology*, 50(6), 886-889.
- ⁴⁶ Miśkiewicz, A., Nowak, A., Pałka, J., & Zakrzewska-Kołodziej, G. (2021). Liquid low-level radioactive waste treatment using an electrodialysis process. *Membranes*, 11(5), 324.
- ⁴⁷ Chakraborty, A., Pal, A., & Saha, B. B. (2022). A critical review of the removal of radionuclides from wastewater employing activated carbon as an adsorbent. *Materials*, 15(24), 8818.

-
- ⁴⁸ Rajendran, S., Shahbaz, K., & Walvekar, R. (2016). A fundamental study on solubility of heavy metal oxides in ammonium and phosphonium based deep eutectic solvents. *J. Eng. Sci. Technol*, 11, 82-96.
- ⁴⁹ Rudi, N. N., Muhamad, M. S., Te Chuan, L., Alipal, J., Omar, S., Hamidon, N., ... & Harun, H. (2020). Evolution of adsorption process for manganese removal in water via agricultural waste adsorbents. *Heliyon*, 6(9).
- ⁵⁰ Mumpton, F. A. (1999). La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96(7), 3463-3470.
- ⁵¹ Carmalin Sophia, A., Lima, E. C., Allaudeen, N., & Rajan, S. (2016). Application of graphene based materials for adsorption of pharmaceutical traces from water and wastewater-a review. *Desalination and Water Treatment*, 57(57), 27573-27586.
- ⁵² Abbas, A., Al-Amer, A. M., Laoui, T., Al-Marri, M. J., Nasser, M. S., Khraisheh, M., & Atieh, M. A. (2016). Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: critical review of adsorption applications. *Separation and Purification Technology*, 157, 141-161
- ⁵³ Petit, C. (2018). Present and future of MOF research in the field of adsorption and molecular separation. *Current opinion in chemical engineering*, 20, 132-142.
- ⁵⁴ Perot, G., & Guisnet, M. (1990). Advantages and disadvantages of zeolites as catalysts in organic chemistry. *Journal of Molecular Catalysis*, 61(2), 173-196.
- ⁵⁵ Duan, J., Pan, Y., Liu, G., & Jin, W. (2018). Metal-organic framework adsorbents and membranes for separation applications. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 20, 122-131.
- ⁵⁶ Haso, H. W., Dubale, A. A., Chimdesa, M. A., & Atlabachew, M. (2022). High performance copper based metal organic framework for removal of heavy metals from wastewater. *Frontiers in Materials*, 9, 840806.
- ⁵⁷ Zhang, Z., Luo, X., Liu, Y., Zhou, P., Ma, G., Lei, Z., & Lei, L. (2015). A low cost and highly efficient adsorbent (activated carbon) prepared from waste potato residue. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 49, 206-211.

-
- ⁵⁸ Khalili, N. R., Vyas, J. D., Weangkaew, W., Westfall, S. J., Parulekar, S. J., & Sherwood, R. (2002). Synthesis and characterization of activated carbon and bioactive adsorbent produced from paper mill sludge. *Separation and Purification Technology*, 26(2-3), 295-304.
- ⁵⁹ Zhao, J., Ma, H., Wu, W., Bacar, M. A., Wang, Q., Gao, M., ... & Qian, D. (2023). Conversion of liquor brewing wastewater into medium chain fatty acids by microbial electrosynthesis: Effect of cathode potential and CO₂ supply. *Fuel*, 332, 126046.
- ⁶⁰ Rashidi, N. A., Chai, Y. H., Ismail, I. S., Othman, M. F. H., & Yusup, S. (2022). Biomass as activated carbon precursor and potential in supercapacitor applications. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-15.
- ⁶¹ Hayakawa, S., Matsubara, S., Sumi, Y., Yamamoto, S., Kawamura, N., & Nonami, T. (2018). Caesium and strontium adsorption ability of activated bamboo charcoal. *International Journal of Nanotechnology*, 15(8-10), 683-688.
- ⁶² El-Din, A. M. S., Monir, T., & Sayed, M. A. (2019). Nano-sized Prussian blue immobilized costless agro-industrial waste for the removal of cesium-137 ions. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 25550-25563.
- ⁶³ Njewa, J. B., Vunain, E., & Biswick, T. (2022). Synthesis and Characterization of Activated Carbons Prepared from Agro-Wastes by Chemical Activation. *Journal of Chemistry*, 2022(1), 9975444.
- ⁶⁴ Caccin, M., Giacobbo, F., Da Ros, M., Besozzi, L., & Mariani, M. (2013). Adsorption of uranium, cesium and strontium onto coconut shell activated carbon. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 297, 9-18.
- ⁶⁵ Pal, A., Thu, K., Mitra, S., El-Sharkawy, I. I., Saha, B. B., Kil, H. S., ... & Miyawaki, J. (2017). Study on biomass derived activated carbons for adsorptive heat pump application. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 110, 7-19.
- ⁶⁶ Pal, A., Uddin, K., Thu, K., Saha, B. B., Kil, H. S., Yoon, S. H., & Miyawaki, J. (2020). Thermophysical and adsorption characteristics of waste biomass-derived activated carbons. In *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials: Volume 1-5* (pp. 617-628). Elsevier

-
- ⁶⁷ Pal, A., Uddin, K., Saha, B. B., Thu, K., Kil, H. S., Yoon, S. H., & Miyawaki, J. (2020). A benchmark for CO₂ uptake onto newly synthesized biomass-derived activated carbons. *Applied Energy*, 264, 114720.
- ⁶⁸ Chakraborty, A., Pal, A., & Saha, B. B. (2022). A critical review of the removal of radionuclides from wastewater employing activated carbon as an adsorbent. *Materials*, 15(24), 8818.
- ⁶⁹ Ma, H., Shen, M., Tong, Y., & Wang, X. (2023). Radioactive wastewater treatment technologies: a review. *Molecules*, 28(4), 1935.
- ⁷⁰ Tang Y., Zhang Y., Li Z. (2017). Selection of operating conditions for the evaporation system of radioactive waste liquid. *Nucl. Sci. Eng.* 37:1–4.
- ⁷¹ Yang Q., Hou L., Wang Y. (2007) Research progress in low- and medium-level radioactive wastewater treatment technology. *Environ. Sci. Manag.* 32:103–106.
- ⁷² Steam Requirement for Evaporation. [(accessed on 27 January 2022)]. Available online: <https://www.msubbu.in/sp/pc/EvaporatorSteam.htm>
- ⁷³ McCullough, G. E. (1951). Concentration of radioactive liquid waste by evaporation. *Industrial & Engineering Chemistry*, 43(7), 1505-1509.
- ⁷⁴ Adamson, D., Howe, A., & McCabe, D. (2017). Preparation and evaporation of Hanford Waste treatment plant direct feed low activity waste effluent management facility simulant. Savannah River Site: Aiken, SC, USA.
- ⁷⁵ Wang, P., Zhan, J., & Li, Y. (2018). Improving the scaling problem of Qinshan 320MW waste liquid evaporator. *Sci. Technol. Vis*, 27, 38-40.
- ⁷⁶ Sylvester, P., Milner, T., & Jensen, J. (2013). Radioactive liquid waste treatment at Fukushima Daiichi. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 88(9), 1592-1596.
- ⁷⁷ Ayres, J. A. (1951). Treatment of radioactive waste by ion exchange. *Industrial & Engineering Chemistry*, 43(7), 1526-1531.
- ⁷⁸ Figueiredo, B. R., Cardoso, S. P., Portugal, I., Rocha, J., & Silva, C. M. (2018). Inorganic ion exchangers for cesium removal from radioactive wastewater. *Separation & Purification Reviews*, 47(4), 306-336.

-
- ⁷⁹ Jia, Z., Cheng, X., Guo, Y., & Tu, L. (2017). In-situ preparation of iron (III) hexacyanoferrate nano-layer on polyacrylonitrile membranes for cesium adsorption from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 325, 513-520.
- ⁸⁰ Oleksiienko, O., Wolkersdorfer, C., & Sillanpää, M. (2017). Titanosilicates in cation adsorption and cation exchange—a review. *Chemical Engineering Journal*, 317, 570-585.
- ⁸¹ Cheng, Y., & Chuah, G. K. (2020). The synthesis and applications of α -zirconium phosphate. *Chinese Chemical Letters*, 31(2), 307-310.
- ⁸² He, W., Ai, K., Ren, X., Wang, S., & Lu, L. (2017). Inorganic layered ion-exchangers for decontamination of toxic metal ions in aquatic systems. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(37), 19593-19606.
- ⁸³ Qasem, N. A., Mohammed, R. H., & Lawal, D. U. (2021). Removal of heavy metal ions from wastewater: A comprehensive and critical review. *Npj Clean Water*, 4(1), 1-15.
- ⁸⁴ Luo, X., & Wang, J. (2014). Study on radioactive wastewater treatment by precipitation and membrane separation. *Applied Mechanics and Materials*, 490, 972-975.
- ⁸⁵ Ambashta, R. D., & Sillanpää, M. E. (2012). Membrane purification in radioactive waste management: a short review. *Journal of environmental radioactivity*, 105, 76-84.
- ⁸⁶ Rana, D., Matsuura, T., Kassim, M. A., & Ismail, A. F. (2013). Radioactive decontamination of water by membrane processes—a review. *Desalination*, 321, 77-92.
- ⁸⁷ Zhao, J., Wang, T., Zhang, D., Liu, X. J., & Fu, Y. B. (2007). Treatment of plutonium-containing wastewater by a combined flocculation-microfiltration process. *Nucl. Radiochem*, 29, 113-117.
- ⁸⁸ Ma, H., Shen, M., Tong, Y., & Wang, X. (2023). Radioactive wastewater treatment technologies: a review. *Molecules*, 28(4), 1935.
- ⁸⁹ Chen, L., Bian, X., & Lu, X. (2018). Removal of strontium from simulated low-level radioactive wastewater by nanofiltration. *Water Science and Technology*, 78(8), 1733-1740.
- ⁹⁰ Ma, H., Shen, M., Tong, Y., & Wang, X. (2023). Radioactive wastewater treatment technologies: a review. *Molecules*, 28(4), 1935.
- ⁹¹ Zakrzewska-Trznadel, G. (2013). Advances in membrane technologies for the treatment of liquid radioactive waste. *Desalination*, 321, 119-130.

-
- ⁹² Membrane Filters: Want an Easy Way to Get Drinking Water—Axiva SicheM Biotech. Available online: <https://axivasichembiotech.wordpress.com/2018/03/27/membrane-filters-want-an-easy-way-to-get-drinking-water/> (accessed on 5 May 2022).
- ⁹³ Povrenović, D., & Knežević, M. (2013). Osnove tehnologije prečišćavanja otpadnih voda. *Beograd, Srbija: Tehnološko-metalurški fakultet*.
- ⁹⁴ Ikeda-Ohno, A., Harrison, J. J., Thiruveth, S., Wilsher, K., Wong, H. K., Johansen, M. P., ... & Payne, T. E. (2014). Solution speciation of plutonium and americium at an Australian legacy radioactive waste disposal site. *Environmental Science & Technology*, 48(17), 10045-10053.
- ⁹⁵ Luo, X., Zhang, G., Wang, X., & Gu, P. (2013). Research on a pellet co-precipitation micro-filtration process for the treatment of liquid waste containing strontium. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 298, 931-939.
- ⁹⁶ Tsutsui, T., & Kimura, S. (1980). Treatment of Radioactive Liquid Waste in High Salt Concentration by Chemical Precipitation (I) Removal of Radioactive Strontium by Co-precipitation with Barium Sulfate. *Japanese Journal of Health Physics*, 15(1), 33-39.
- ⁹⁷ Bobrov, P. A., Slyunchev, O. M., & Semenova, T. A. (2015). Radionuclide removal from radioactively contaminated drainage water and groundwater by precipitation and sorption methods. *Radiochemistry*, 57(5), 537-541.
- ⁹⁸ Mollah, A., Begum, A., & Rahman, M. (1998). Removal of radionuclides from low level radioactive liquid waste by precipitation. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 229(1-2), 187-189.
- ⁹⁹ A Simple Schematic of the Chemical Precipitation Process. | npj Clean Water. Available online: <https://www.nature.com/articles/s41545-021-00127-0/figures/4> (accessed on 27 January 2022).
- ¹⁰⁰ Van der Bruggen, B. (2018). Ion-exchange membrane systems—Electrodialysis and other electromembrane processes. In *Fundamental Modelling of Membrane Systems* (pp. 251-300). Elsevier.
- ¹⁰¹ Zahakifar, F., Keshtkar, A. R., Zaheri, A., & Shirani, A. S. (2014). Removal of cesium from radioactive wastewater using ELECTRODIALYSIS (ED).
- ¹⁰² Mahmoudi, H., Drioli, E., & Giorno, L. (2015). Encyclopedia of Membranes.

-
- ¹⁰³ The European Slag Association - Euroslag (2006) Legal status of slags, http://www.euroslag.org/media/Position_paper_Jan_2006.pdf
- ¹⁰⁴ Tadić, M., Bigović, M., Djurović, D., Jakić, M., & Nikolić, I. (2021). Simultaneous Removal of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} from Aqueous Solutions by Alkali Activated Slag. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 65(3), 389-399.
- ¹⁰⁵ Drizo A., Forgetb C., Chapuis R. P., Comeau Y. (2006) Phosphorus removal by electric arc furnace steel slag and serpentinite, *Water Research*, 40, 1547 – 1554
- ¹⁰⁶ Huang X., Zhao H., Zhang G., Li J., Yang Y., Ji P. (2020) Potential of removing Cd (II) and Pb (II) from contaminated water using a newly modified fly ash, *Chemosphere*, 242, 125148.
- ¹⁰⁷ Wang Y., Yu Y., Li H., Shen C. (2016) Comparison study of phosphorus adsorption on different waste solids: Fly ash, red mud and ferric–alum water treatment residues, *Journal of Environmental Sciences*, 50, 79-86.
- ¹⁰⁸ Aigbe U. O., Ukhurebor K. E., Onyancha R. B., Osibote O. A., Darmokoesoemo H., Kusuma, H. S. (2021) Fly ash-based adsorbent for adsorption of heavy metals and dyes from aqueous solution: a review, *Journal of Materials Research and Technology*, 14, 2751-2774.
- ¹⁰⁹ Jiang, Y., Ling, T. C., Shi, C., & Pan, S. Y. (2018). Characteristics of steel slags and their use in cement and concrete—A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 136, 187-197.
- ¹¹⁰ Li, Y., Qi, X., Li, G., & Wang, H. (2021). Efficient removal of arsenic from copper smelting wastewater via a synergy of steel-making slag and KMnO_4 . *Journal of cleaner production*, 287, 125578.
- ¹¹¹ Proctor, D. M., Fehling, K. A., Shay, E. C., Wittenborn, J. L., Green, J. J., Avent, C., ... & Zak, M. A. (2000). Physical and chemical characteristics of blast furnace, basic oxygen furnace, and electric arc furnace steel industry slags. *Environmental science & technology*, 34(8), 1576-1582.
- ¹¹² Branca, T. A., Colla, V., Algermissen, D., Granbom, H., Martini, U., Morillon, A., ... & Rosendahl, S. (2020). Reuse and recycling of by-products in the steel sector: Recent achievements paving the way to circular economy and industrial symbiosis in Europe. *Metals*, 10(3), 345.

-
- ¹¹³ Li, X., Sun, W., Zhao, L., & Cai, J. (2018). Material metabolism and environmental emissions of BF-BOF and EAF steel production routes. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 39(1), 50-58.
- ¹¹⁴ EUROSLAG, <https://www.euroslag.com/products/statistics/statistics-2021/> accessed, July, 29. 2024.
- ¹¹⁵ National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine. (2023). Electric Arc Furnace Steelmaking and Slag Formation, Composition, and Distribution. In *Health Risk Considerations for the Use of Unencapsulated Steel Slag*. National Academies Press (US).
- ¹¹⁶ Abu-Eishah, S. I., El-Dieb, A. S., & Bedir, M. S. (2012). Performance of concrete mixtures made with electric arc furnace (EAF) steel slag aggregate produced in the Arabian Gulf region. *Construction and Building Materials*, 34, 249-256.
- ¹¹⁷ Monosi, S., Ruello, M. L., & Sani, D. (2016). Electric arc furnace slag as natural aggregate replacement in concrete production. *Cement and concrete composites*, 66, 66-72.
- ¹¹⁸ Suh, M., Troese, M. J., Hall, D. A., Yasso, B., Yzenas, J. J., & Proctor, D. M. (2014). Evaluation of electric arc furnace-processed steel slag for dermal corrosion, irritation, and sensitization from dermal contact. *Journal of Applied Toxicology*, 34(12), 1418-1425.
- ¹¹⁹ Teo, P. T., Zakaria, S. K., Salleh, S. Z., Taib, M. A. A., Mohd Sharif, N., Abu Seman, A., ... & Mamat, S. (2020). Assessment of electric arc furnace (EAF) steel slag waste's recycling options into value added green products: A review. *Metals*, 10(10), 1347.
- ¹²⁰ Grubeša, I. N., Barisic, I., Fucic, A., & Bansode, S. S. (2016). Characteristics and uses of steel slag in building construction. Woodhead Publishing
- ¹²¹ Munn, D. A. (1998). Comparison of steel industry slags with traditional ag limestone on corn and turf crops. The Ohio State University Agricultural Technical Institute, Wooster, OH. Unpublished report.
- ¹²² National Slag Association (2011). http://www.nationalslag.org/tech/ag_guide909.pdf,
- ¹²³ Rastovčan-Mioč, A. (1996). *Efekti aktivacije troske elektropeći*, Doctoral dissertation, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije).

-
- ¹²⁴ Chiang, P. C., Pan, S. Y., Chiang, P. C., & Pan, S. Y. (2017). Iron and steel slags. *Carbon dioxide mineralization and utilization*, 233-252.
- ¹²⁵ Hosseini, S., Soltani, S. M., Fennell, P. S., Choong, T. S., & Aroua, M. K. (2016). Production and applications of electric-arc-furnace slag as solid waste in environmental technologies: a review. *Environmental Technology Reviews*, 5(1), 1-11.
- ¹²⁶ Pellegrino, C., & Gaddo, V. (2009). Mechanical and durability characteristics of concrete containing EAF slag as aggregate. *Cement and Concrete Composites*, 31(9), 663-671.
- ¹²⁷ Ducman, V., & Mladenović, A. (2011). The potential use of steel slag in refractory concrete. *Materials Characterization*, 62(7), 716-723.
- ¹²⁸ Pellegrino, C., Cavagnis, P., Faleschini, F., & Brunelli, K. (2013). Properties of concretes with black/oxidizing electric arc furnace slag aggregate. *Cement and Concrete Composites*, 37, 232-240.
- ¹²⁹ Lim, J. S., Cheah, C. B., & Ramli, M. B. (2019). The setting behavior, mechanical properties and drying shrinkage of ternary blended concrete containing granite quarry dust and processed steel slag aggregate. *Construction and Building Materials*, 215, 447-461.
- ¹³⁰ Oluwasola, E. A., Hainin, M. R., & Aziz, M. M. A. (2016). Comparative evaluation of dense-graded and gap-graded asphalt mix incorporating electric arc furnace steel slag and copper mine tailings. *Journal of Cleaner Production*, 122, 315-325.
- ¹³¹ Aziz, M. M. A., Hainin, M. R., Yaacob, H., Ali, Z., Chang, F. L., & Adnan, A. M. (2014). Characterisation and utilisation of steel slag for the construction of roads and highways. *Materials Research Innovations*, 18(S6), S6-255-S6-259.
- ¹³² Kavussi, A., & Qazizadeh, M. J. (2014). Fatigue characterization of asphalt mixes containing electric arc furnace (EAF) steel slag subjected to long term aging. *Construction and Building Materials*, 72, 158-166.
- ¹³³ Ferreira, V. J., Vilaplana, A. S. D. G., García-Armingol, T., Aranda-Usón, A., Lausín-González, C., López-Sabirón, A. M., & Ferreira, G. (2016). Evaluation of the steel slag incorporation as coarse aggregate for road construction: technical requirements and environmental impact assessment. *Journal of Cleaner Production*, 130, 175-186.

-
- ¹³⁴ Oluwasola, E. A., Hainin, M. R., & Aziz, M. M. A. (2015). Evaluation of asphalt mixtures incorporating electric arc furnace steel slag and copper mine tailings for road construction. *Transportation Geotechnics*, 2, 47-55.
- ¹³⁵ Geiseler, J. (1996). Use of steelworks slag in Europe. *Waste management*, 16(1-3), 59-63.
- ¹³⁶ Jiang, Y., Ling, T. C., Shi, C., & Pan, S. Y. (2018). Characteristics of steel slags and their use in cement and concrete—A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 136, 187-197.
- ¹³⁷ Hekal, E. E., Abo-El-Enein, S. A., El-Korashy, S. A., Megahed, G. M., & El-Sayed, T. M. (2013). Hydration characteristics of Portland cement–Electric arc furnace slag blends. *HBRC Journal*, 9(2), 118-124.
- ¹³⁸ Kim, H. S., Kim, K. S., Jung, S. S., Hwang, J. I., Choi, J. S., & Sohn, I. (2015). Valorization of electric arc furnace primary steelmaking slags for cement applications. *Waste Management*, 41, 85-93.
- ¹³⁹ Sukmak, P., Sukmak, G., De Silva, P., Horpibulsuk, S., Kassawat, S., & Suddeepong, A. (2023). The potential of industrial waste: Electric arc furnace slag (EAF) as recycled road construction materials. *Construction and Building Materials*, 368, 130393.
- ¹⁴⁰ Drizo, A., Forget, C., Chapuis, R. P., & Comeau, Y. (2006). Phosphorus removal by electric arc furnace steel slag and serpentinite. *Water research*, 40(8), 1547-1554.
- ¹⁴¹ Francisca, F. M., & Glatstein, D. A. (2016). Influence of pH on cadmium, copper, and lead removal from wastewater by steel slag. *Desalination and Water Treatment*, 57(45), 21610-21618.
- ¹⁴² Pratt, C., Shilton, A., Haverkamp, R. G., & Pratt, S. (2009). Assessment of physical techniques to regenerate active slag filters removing phosphorus from wastewater. *Water research*, 43(2), 277-282.
- ¹⁴³ Ziemkiewicz, P., & Skousen, J. (1998). The use of steel slag in acid mine drainage treatment and control. *Green Lands*, 28(1), 46-56.

-
- ¹⁴⁴ Hamilton, J., Gue, J., & Socotch, C. (2007). The use of steel slag in passive treatment design for AMD discharge in the Huff Run watershed restoration. *Proceedings of the 24th ASMR, Gillette, WY*, 272-282.
- ¹⁴⁵ Name, T., & Sheridan, C. (2014). Remediation of acid mine drainage using metallurgical slags. *Minerals Engineering*, 64, 15-22.
- ¹⁴⁶ Reddy, K. R., Gopakumar, A., & Chetri, J. K. (2019). Critical review of applications of iron and steel slags for carbon sequestration and environmental remediation. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 18, 127-152.
- ¹⁴⁷ Guo, J., Bao, Y., & Wang, M. (2018). Steel slag in China: Treatment, recycling, and management. *Waste management*, 78, 318-330.
- ¹⁴⁸ Reddy, K. R., Gopakumar, A., & Chetri, J. K. (2019). Critical review of applications of iron and steel slags for carbon sequestration and environmental remediation. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 18, 127-152.
- ¹⁴⁹ Wang Xian, W. X., & Cai QingSheng, C. Q. (2006). Steel slag as an iron fertilizer for corn growth and soil improvement in a pot experiment.
- ¹⁵⁰ Bird, S. C., & Drizo, A. (2009). Investigations on phosphorus recovery and reuse as soil amendment from electric arc furnace slag filters. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 44(13), 1476-1483.
- ¹⁵¹ Gutierrez, J., Hong, C. O., Lee, B. H., & Kim, P. J. (2010). Effect of steel-making slag as a soil amendment on arsenic uptake by radish (*Raphanus sativa* L.) in an upland soil. *Biology and fertility of soils*, 46, 617-623.
- ¹⁵² Guo, J., Bao, Y., & Wang, M. (2018). Steel slag in China: Treatment, recycling, and management. *Waste management*, 78, 318-330.
- ¹⁵³ Joshi, R. C., & Lohita, R. P. (1997). *Fly ash in concrete: production, properties and uses* (Vol. 2). CRC Press.
- ¹⁵⁴ 5. Iyer, R. S., & Scott, J. A. (2001). Power station fly ash—a review of value-added utilization outside of the construction industry. *Resources, conservation and recycling*, 31(3), 217-228.

-
- ¹⁵⁵ Querol, X., Moreno, N., Umaña, J. T., Alastuey, A., Hernández, E., Lopez-Soler, A., & Plana, F. (2002). Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. *International Journal of coal geology*, 50(1-4), 413-423.
- ¹⁵⁶ Davini, P. (2002). Flue gas treatment by activated carbon obtained from oil-fired fly ash. *Carbon*, 40(11), 1973-1979.
- ¹⁵⁷ Mushtaq, F., Zahid, M., Bhatti, I. A., Nasir, S., & Hussain, T. (2019). Possible applications of coal fly ash in wastewater treatment. *Journal of environmental management*, 240, 27-46.
- ¹⁵⁸ Liang, G., Li, Y., Yang, C., Zi, C., Zhang, Y., Hu, X., & Zhao, W. (2020). Production of biosilica nanoparticles from biomass power plant fly ash. *Waste Management*, 105, 8-17.
- ¹⁵⁹ Lee, J. W., Jang, Y. I., Park, W. S., Yun, H. D., & Kim, S. W. (2020). The effect of fly ash and recycled aggregate on the strength and carbon emission impact of FRCCs. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, 14, 1-13.
- ¹⁶⁰ Al Bakri, A. M., Kamarudin, H., Bnhussain, M., Nizar, I. K., & Mastura, W. I. W. (2011). Mechanism and chemical reaction of fly ash geopolymer cement-a review. *Journal of Asian Scientific Research*, 1(5), 247-253.
- ¹⁶¹ Czuma, N., Casanova, I., Baran, P., Szczurowski, J., & Zarębska, K. (2020). CO₂ sorption and regeneration properties of fly ash zeolites synthesized with the use of differentiated methods. *Scientific reports*, 10(1), 1825.
- ¹⁶² Kanhar, A. H., Chen, S., & Wang, F. (2020). Incineration fly ash and its treatment to possible utilization: A review. *Energies*, 13(24), 6681.
- ¹⁶³ Mukherjee, A. B., Zevenhoven, R., Bhattacharya, P., Sajwan, K. S., & Kikuchi, R. (2008). Mercury flow via coal and coal utilization by-products: a global perspective. *Resources, Conservation and Recycling*, 52(4), 571-591.
- ¹⁶⁴ Koh, H. B., Lee, Y. L., & Yeoh, D. (2004). Medium Lightweight Concrete Containing Palm Oil Clinker (POC) and Palm Oil Fuel Ash (POFA). *Universiti Tun Hussein Onn Malaysia: Parit Raja, Malaysia*.

-
- ¹⁶⁵ Safiuddin, M., Md Isa, M. H., & Jumaat, M. Z. (2011). Fresh properties of self-consolidating concrete incorporating palm oil fuel ash as a supplementary cementing material. *Chiang Mai Journal of Science*, 38(3), 389-404.
- ¹⁶⁶ Liu, M. Y. J., Chua, C. P., Alengaram, U. J., & Jumaat, M. Z. (2014). Utilization of palm oil fuel ash as binder in lightweight oil palm shell geopolymer concrete. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014(1), 610274.
- ¹⁶⁷ Salih, M. A., Ali, A. A. A., & Farzadnia, N. (2014). Characterization of mechanical and microstructural properties of palm oil fuel ash geopolymer cement paste. *Construction and Building Materials*, 65, 592-603.
- ¹⁶⁸ <https://www.civilengineeringforum.me/fly-ash-classification-physical-and-chemical-properties/>
- ¹⁶⁹ Vassilev, S. V., & Vassileva, C. G. (2007). A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties, and behaviour. *Fuel*, 86(10-11), 1490-1512.
- ¹⁷⁰ Kolbe, J. L., Lee, L. S., Jafvert, C. T., & Muraka, I. P. (2011). Use of alkaline coal ash for reclamation of a former strip mine, World of Coal Ash (WOCA) Conference, USA, 1-15.
- ¹⁷¹ Gaffney, J. S., & Marley, N. A. (2009). The impacts of combustion emissions on air quality and climate—From coal to biofuels and beyond. *Atmospheric Environment*, 43(1), 23-36.
- ¹⁷² Alterary, S. S., & Marei, N. H. (2021). Fly ash properties, characterization, and applications: A review. *Journal of King Saud University-Science*, 33(6), 101536.
- ¹⁷³ Ramme, B. W., & Tharaniyil, M. P. (2004). Coal combustion products utilization handbook.
- ¹⁷⁴ Ibrahim, M., Johari, M. A. M., Maslehuddin, M., Rahman, M. K., Salami, B. A., & Mohamed, H. D. (2019). Influence of composition and concentration of alkaline activator on the properties of natural-pozzolan based green concrete. *Construction and Building Materials*, 201, 186-195.
- ¹⁷⁵ Tangchirapat, W., & Jaturapitakkul, C. (2010). Strength, drying shrinkage, and water permeability of concrete incorporating ground palm oil fuel ash. *Cement and Concrete Composites*, 32(10), 767-774.

-
- ¹⁷⁶ Ohenoja, K., Pesonen, J., Yliniemi, J., & Illikainen, M. (2020). Utilization of fly ashes from fluidized bed combustion: A review. *Sustainability*, 12(7), 2988.
- ¹⁷⁷ Sata, V., Jaturapitakkul, C., & Rattanashotinunt, C. (2010). Compressive strength and heat evolution of concretes containing palm oil fuel ash. *Journal of materials in civil engineering*, 22(10), 1033-1038.
- ¹⁷⁸ Chindaprasirt, P., & Rukzon, S. (2009). Pore structure changes of blended cement pastes containing fly ash, rice husk ash, and palm oil fuel ash caused by carbonation. *Journal of materials in civil engineering*, 21(11), 666-671.
- ¹⁷⁹ Fediuk, R., Mugahed Amran, Y. H., Mosaberpanah, M. A., Danish, A., El-Zeadani, M., Klyuev, S. V., & Vatin, N. (2020). A critical review on the properties and applications of sulfur-based concrete. *Materials*, 13(21), 4712.
- ¹⁸⁰ Hussin, M. W., & Awal, A. A. (2018). Influence of palm oil fuel ash on strength and durability of concrete. In *Durability of Building Materials & Components 7*, Routledge, vol. 1, 291-298.
- ¹⁸¹ Zhang, Z., Provis, J. L., Reid, A., & Wang, H. (2015). Mechanical, thermal insulation, thermal resistance and acoustic absorption properties of geopolymer foam concrete. *Cement and Concrete Composites*, 62, 97-105.
- ¹⁸² Ohenoja, K., Pesonen, J., Yliniemi, J., & Illikainen, M. (2020). Utilization of fly ashes from fluidized bed combustion: A review. *Sustainability*, 12(7), 2988.
- ¹⁸³ Sandanayake, M., Gunasekara, C., Law, D., Zhang, G., Setunge, S., & Wanijuru, D. (2020). Sustainable criterion selection framework for green building materials—An optimisation based study of fly-ash Geopolymer concrete. *Sustainable Materials and Technologies*, 25, e00178.
- ¹⁸⁴ Xu, Z., Wang, X., & Sun, S. (2022). Performance of a synthetic resin for lithium adsorption in waste liquid of extracting aluminum from fly-ash. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 44, 115-123.
- ¹⁸⁵ Wang, X., Shen, Y., Liu, X., Ma, T., Wu, J., & Qi, G. (2022). Fly ash and H₂O₂ assisted hydrothermal carbonization for improving the nitrogen and sulfur removal from sewage sludge. *Chemosphere*, 290, 133209.

-
- ¹⁸⁶ Wang, L., Huang, X., Zhang, J., Wu, F., Liu, F., Zhao, H., ... & Ji, P. (2021). Stabilization of lead in waste water and farmland soil using modified coal fly ash. *Journal of Cleaner Production*, 314, 127957.
- ¹⁸⁷ Su, H., Lin, J., Chen, H., & Wang, Q. (2021). Production of a novel slow-release coal fly ash microbial fertilizer for restoration of mine vegetation. *Waste Management*, 124, 185-194.
- ¹⁸⁸ Khajeh, A., Jamshidi Chenari, R., & Payan, M. (2020). A simple review of cemented non-conventional materials: soil composites. *Geotechnical and Geological Engineering*, 38, 1019-1040.
- ¹⁸⁹ El Fami, N., Ez-zaki, H., Boukhari, A., Khachani, N., & Diouri, A. (2022). Investigation on physical and mechanical properties of Moroccan composite cement based on fly ash and limestone. *Materials Today: Proceedings*, 58, 1397-1402.
- ¹⁹⁰ Zhao, Z., Guo, K., & Wang, X. (2022). A binder prepared by low-reactivity blast furnace slags for cemented paste backfill: Influence of super-fine fly ash and chemical additives. *Construction and Building Materials*, 327, 126988.
- ¹⁹¹ Behl, V., Singh, V., Dahiya, V., & Kumar, A. (2022). Characterization of physico-chemical and functional properties of fly ash concrete mix. *Materials Today: Proceedings*, 50, 941-945.
- ¹⁹² Hansen, S., & Sadeghian, P. (2020). Recycled gypsum powder from waste drywalls combined with fly ash for partial cement replacement in concrete. *Journal of Cleaner Production*, 274, 122785.
- ¹⁹³ Hansen, S., & Sadeghian, P. (2020). Recycled gypsum powder from waste drywalls combined with fly ash for partial cement replacement in concrete. *Journal of Cleaner Production*, 274, 122785.
- ¹⁹⁴ Ordieres, R., & Cultrone, G. (2022). Technical quality of solid bricks made using clayey earth with added coffee grounds and fly ash. *Construction and Building Materials*, 341, 127757.
- ¹⁹⁵ Leiva, C., Rodriguez-Galán, M., Arenas, C., Alonso-Fariñas, B., & Peceño, B. (2018). A mechanical, leaching and radiological assessment of fired bricks with a high content of fly ash. *Ceramics International*, 44(11), 13313-13319.

-
- ¹⁹⁶ Mohan, D., Singh, K. P., Singh, G., & Kumar, K. (2002). Removal of dyes from wastewater using flyash, a low-cost adsorbent. *Industrial & engineering chemistry research*, 41(15), 3688-3695.
- ¹⁹⁷ Luo, J., Shen, H., Markström, H., Wang, Z., & Niu, Q. (2011). Removal of Cu²⁺ from aqueous solution using fly ash. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 10(6), 561-571.
- ¹⁹⁸ Masto, R. E., Verma, R., Ram, L. C., Selvi, V. A., George, J., & Sinha, A. K. (2015). Phosphorus removal using lignite fly ash. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 37(7), 735-741.
- ¹⁹⁹ Yüksel, S., & Yürüm, Y. (2009). Removal of boron from aqueous solutions by adsorption using fly ash, zeolite, and demineralized lignite. *Separation Science and Technology*, 45(1), 105-115.
- ²⁰⁰ Brunauer S, Emmett PH, Teller E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *J Am Chem Soc.* 60(2):309–319.
- ²⁰¹ Barrett EP, Joyner LG, Halenda PP. (1951). The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J Am Chem Soc.* 73(1):373–380.
- ²⁰² Mahmoud, H. R., Ibrahim, S. M., & El-Molla, S. A. (2016). Textile dye removal from aqueous solutions using cheap MgO nanomaterials: adsorption kinetics, isotherm studies and thermodynamics. *Advanced Powder Technology*, 27(1), 223-231.
- ²⁰³ Venkatesha, T. G., Viswanatha, R., Nayaka, Y. A., & Chethana, B. K. (2012). Kinetics and thermodynamics of reactive and vat dyes adsorption on MgO nanoparticles. *Chemical engineering journal*, 198, 1-10.
- ²⁰⁴ Abou El-Reash, Y. G., Abdelghany, A. M., & Abd Elrazak, A. (2016). Removal and separation of Cu (II) from aqueous solutions using nano-silver chitosan/polyacrylamide membranes. *International journal of biological macromolecules*, 86, 789-798.