



УНИВЕРЗИТЕТ У НИШУ
ФАКУЛТЕТ ЗАШТИТЕ НА РАДУ У НИШУ



Ана С. Стојковић

**РАЗВОЈ ПОСТУПКА СТАБИЛИЗАЦИЈЕ ТОКСИЧНИХ
МЕТАЛА ИЗ ТЕХНОЛОШКОГ ПРОЦЕСА ГАЛВАНИЗАЦИЈЕ**

ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА

Текст ове докторске дисертације ставља се на увид јавности,
у складу са чланом 30., став 8. Закона о високом образовању
(*"Сл. гласник РС"*, бр. 76/2005, 100/2007 - аутентично тумачење, 97/2008, 44/2010,
93/2012, 89/2013 и 99/2014)

НАПОМЕНА О АУТОРСКИМ ПРАВИМА:

Овај текст сматра се рукописом и само се саопштава јавности (члан 7. Закона о ауторским
и сродним правима, *"Сл. гласник РС"*, бр. 104/2009, 99/2011 и 119/2012).

**Ниједан део ове докторске дисертације не сме се користити ни у какве сврхе,
осим за упознавање са њеним садржајем пре одбране дисертације.**

Ниш, 2023.



UNIVERSITY OF NIŠ
FACULTY OF OCCUPATIONAL SAFETY



Ana S. Stojković

**DEVELOPMENT OF THE PROCEDURE FOR STABILIZING
TOXIC METALS FROM THE TECHNOLOGICAL
PROCESS OF GALVANIZATION**

DOCTORAL DISSERTATION

Niš, 2023.

Подаци о докторској дисертацији

Ментор:	др Иван Крстић, ред. проф. Универзитет у Нишу, Факултет заштите на раду у Нишу
Наслов:	Развој поступка стабилизације токсичних метала из технолошког процеса галванизације
Резиме:	Технолошки процес галванизације због квалитативно-квантитативних особина један је од најкомплекснијих загађивача отпадних вода. Загађујуће материје галванских отпадних вода (јони метала, цијаниди, киселине, базе, органски растварачи и др.) у Републици Србији се најчешће пречишћавају конвенционалним методама (хемијска оксидација и редукција, неутрализација, таложење, коагулација и флокулација) које за последицу имају секундарно загађење у виду галванског муља који је декларисан као опасан отпад. Ако се не врши његова прерада или се неправилно одлаже, лако покретљива фракција метала се елуира атмосферским падавинама и инфилтрацијом загађује животну средину. У том смислу у докторској дисертацији извршена је инаktivација галванског муља отпадним индустријским материјалима (катодно стакло, шљака из технолошког процеса производње гвожђа, пепео из термоелектране) инкорпорацијом у стабилан еко-синтеровани производ. У добијеном производу токсични метали се не могу покренути ни под критичним условима, као што су повишене температуре, киселе падавине, киселине и базе, чиме је остварен циљ минимизације ризика загађења животне средине.
Научна област:	Инжењерство заштите животне средине и заштите на раду
Научна дисциплина:	Безбедност и ризик система
Кључне речи:	Галвански муљ, токсични метали, стабилизација, еко-синтеровани производ
УДК:	615.9:621.793
CERIF класификација:	T270 Технологија заштите животне средине, контрола загађивања
Тип лиценце Креативне заједнице:	Одабрани тип лиценце: CC BY-NC-ND

Data on Doctoral Dissertation

Doctoral Supervisor:	PhD Ivan Krstić, Full Professor University of Niš, Faculty of Occupational Safety
Title:	Development of the Procedure for Stabilizing Toxic Metals from the Technological Process of Galvanization
Abstract:	According to its qualitative and quantitative properties, the technological process of galvanization is one of the most complex waste water polluters/ polluters of waste water. Polluting substances found in galvanic waste water (metal ions, cyanides, acids, bases, organic solvents, etc.) are most often removed using conventional methods (chemical oxidation and reduction, neutralization, precipitation, coagulation and flocculation), resulting in secondary contamination in the form of galvanic sludge that has been classified as hazardous waste. If it is not treated or inclined of improperly, the easily mobile metal fraction is eluted by atmospheric precipitation and pollutes the environment by being infiltrated. To support this idea, the doctoral dissertation involved the inactivation of galvanic sludge using waste industrial materials (such as cathode glass, slag from the technological process of iron production, and ash from the thermal power plant) by incorporation into a stable eco-sintered product. In the obtained product, toxic metals cannot be activated even in extreme circumstances, such as elevated temperatures, acid precipitation, as well as in acids and bases; in that way, the risk of environmental pollution has been reduced.
Scientific Field:	Environmental and Occupational Safety Engineering
Scientific Discipline:	System Risks and Safety
Key Words:	Galvanic sludge, toxic metals, stabilization, eco-sintered product
UDC:	615.9:621.793
CERIF Classification:	T270 Environmental technology, pollution control
Creative Commons License Type:	Selected License Type: CC BY-NC-ND

Захваљујем се ментору проф. др Ивану Крстићу за формирање идеје, реализацију докторске дисертације и грађење професионалне каријере. Такође, велику захвалност дугујем проф. др Драгану Ђорђевићу, проф. др Ненаду Крстићу, проф. др Сандри Константиновић и проф. др Ани Бијелић на несебичној помоћи током израде докторске дисертације. Посебно се захваљујем породици.

1. УВОД	1
2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО	9
2.1 Токсични метали као отпадне материје процеса галванизације	9
2.2 Катодно стакло	27
2.3 Шљака из технолошког процеса производње гвожђа	29
2.4 Летећи пепео из термоелектрана	31
2.5 Зеолит	34
3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО	36
3.1 Материјали и хемикалије	37
3.2 Методе експерименталног истраживања	38
3.2.1 Индуктивно спрегнута плазма - оптичка емисиона спектрометрија	40
3.2.2 Стабилизације галванских муљева синтерованем и фузијом	44
3.2.3 Инфрацрвена спектроскопија са <i>Fourier</i> -овом трансформацијом	48
3.2.4 Скенирајућа електронска микроскопија са анализом енергетско-дисперзивне рендгенске спектроскопије	51
3.2.5 Рендгенска (X-ray) дифракција	53
3.2.6 Рендгенска флуоресцентна анализа	55
3.2.7 Термогравиметријска анализа	57
3.3. Статистичка анализа <i>Mann Whitney U</i> тестом	61
4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА	63
4.1 Анализа и карактеризација галванских муљева	63
4.1.1 ICP-OES анализа галванских муљева	64
4.1.2 FTIR анализа галванских муљева	68
4.1.3 SEM-EDX анализа галванских муљева	71
4.1.4 XRF анализа галванских муљева	74
4.1.5 TGA анализа галванских муљева	76
4.2 Анализа ингредијената	78
4.2.1 Анализа катодног стакла	79
4.2.2 Анализа шљаке	82
4.2.3 Анализа летећег пепела	86
4.2.4 Анализа зеолита	90
4.2.5 Анализа помоћних материјала	93
4.3 Анализа еко-синтерованог производа	96
4.4 Анализа еко-синтерованог производа у модел системима	101
4.5 Статистичка анализа ефикасности процеса стабилизације	106
5. ЗАКЉУЧАК	108
ЛИТЕРАТУРА	114

1. УВОД

Технолошки процес галванизације базира се на електрохемијском процесу електролизе. Примењује се за наношење великог броја металних превлака (никловање, хромирање, цинковање и др.) ради заштите од корозије и хабања или измене спољашњег изгледа предмета (*Schlesinger & Paunovic, 2011*). Може се вршити на различитим материјалима: металу, стаклу, керамици, пластичним масама и др. Електролити који се најчешће користе су кисели и алкални (цијанидни). Основу киселих електролита чини хидратисана со метала који се наноси, а за повећање проводљивости електролита користе се киселине. Тако се за бакар и хром користи сумпорна, а за никал и кадмијум борна киселина. Основа алкално-цијанидних електролита је цијанидна со метала, натријум-цијанид и натријум-хидроксид. У циљу побољшања квалитета производа у састав електролита улазе и површински активне материје (скраћено ПАМ), од којих се најчешће користе декстрин, глукоза, тиокарбамид, дисулфо-нафталенска киселина и *N*-пропил хиолин хлорид. Због лакше биоразградивости даје се предност нејонским материјама.

Предмет, који се галвански обрађује, мора се адекватно припремити механичком обрадом, одмашћивањем, нагризањем, декапирањем и др. (*Innocenzi и др, 2020*). У свим овим процесима користе се „опасне“ хемикалије које, уколико се адекватно не рециркулирају, могу угрозити здравље запосленог и животну средину.

Технолошки процес галванизације захтева сукцесивно потапање предмета у више раствора где се одвијају хемијски и електрохемијски процеси. Приликом извлачења предмета из сваког раствора, услед њиховог геометријског облика и присутних сила адхезије повлачи се и извесна количина течности. Због тога се предмети, пре преласка у следећу фазу обраде, морају добро испрати. То доводи до настанка отпадних вода које садрже јоне токсичних метала (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} и др.), цијаниде, киселине, базе, масти и уља, органске раствараче, ПАМ, фосфате и низ других полутаната (*Станисављевић, 2010*). Због природе самог поступка технолошки процес галванизације се убраја у највеће загађиваче вода (*Woodard, 2001*). Такође, неадекватна правна регулатива и контрола квалитета отпадних вода технолошког процеса галванизације, као и примена конвенционалних система за пречишћавање, доводе до примарног и секундарног загађења животне средине (*Bankole и др, 2019*). Секундарно загађење у виду муља који се генерише у технолошком процесу галванизације сврстава ову индустрију у највеће загађиваче животне средине (*Xia и др, 2020; Boricha & Murthy, 2009; Makisha & Yunchina, 2017*). Приближно 150 хиљада тона галванског муља се генерише годишње у земљама Европске уније (*Magalhaes и др, 2005*), око 1,3 милиона тона у Сједињеним Америчким Државама (*Li и др, 2010*) и преко 10 милиона тона у Кини (*Weng и др, 2020*).

Токсични метали и друге опасне материје у виду испарења у радној средини могу се јавити у различитим концентрацијама које, након дуготрајне експозиције, негативно утичу на здравље запослених. Доказано је да токсични метали доводе до појаве разних здравствених поремећаја: аутизма (*Umanzor и др, 2006*), Алцхајмерове и Паркинсонове болести (*Gailer, 2012; Candelaria и др, 2006*), болести срца и крвних судова, респираторних обољења, болести централног и периферног нервног система, карцинома и др (*Аранђеловић и др, 2009*).

Дуготрајно излагање тешким металима може довести до болести бубрега, репродуктивних проблема, гастроинтестиналних болести, смањења когнитивних реакција и проблема у развоју и понашању (*Shrivastava и др, 2015*). Постоје истраживања која доказују да токсични метали неповољно утичу и на плаценту и фетус (*Iyengar и др, 2001*). Уколико се токсични метали унесу у организам, због карактеристичних физичко-хемијских особина могу изазвати оштећење појединих органа или органских система. У зависности од времена изложености, природе и индивидуалних карактеристика организма, тровање токсичним металима може бити хронично, акутно и субакутно. Хронична тровања металима су учесталија, а њихово дејство на експониране раднике зависи од концентрације унетих метала, начина уношења (ингестијом, инхалацијом и/или дермалним путем), као и појединачних особености радника (старост, пол, присуство коморбидитета, генетски фактори). У производним технолошким системима акутно тровање се јавља углавном као акцидент када у кратком временском периоду дође до уноса веће концентрације токсичних метала. Међутим, клиничке слике акутног тровања могу се јавити и након дуготрајне изложености, као што се и хроничне клиничке слике могу јавити након краткотрајне акутне изложености (*Ковачевић и др, 2005*). Субакутно тровање се јавља при континуираној изложености малим концентрацијама токсичних метала.

Тровање токсичним металима у технолошком процесу галванизације углавном је хроничног карактера. Истраживање спроведено од стране *Лазаревић и др. (2012)* показало је да повећање концентрације токсичних метала у биолошком материјалу изазива штетне здравствене ефекте код изложених радника.

Нека истраживања указују на то да су радници из металопрерађивачке индустрије, који се неквалитетно хране, подложнији тровањем токсичним металима. Наиме, есенцијалне масти које се уносе у организам поспешују редукцију токсичних метала, односно рад јетре. Нутријенти интерагују са токсичним металима кроз неколико различитих фаза: апсорбују их, транспортују кроз организам, метаболишу, депонују и избацују из организма. Лоша исхрана и неповољни услови рада олакшавају интоксикацију и отежавају детоксикацију (*Mudgal и др, 2010*).

Многи аутори истичу штетност и токсичност шестовалентног хрома. Током хроничне експозиције радника Cr^{6+} може узроковати мутације ДНК и различите хромозомске аберације (*Crichton, 2008*). Међународна агенција за истраживање карцинома је овај токсични метал декларисала као канцероген групе 1 (*Monga и др, 2022*). Јони Cr^{6+} улазе у ћелије и спонтано реагују са интрацелуларним рецепторима стварајући Cr^{5+} , Cr^{4+} и Cr^{3+} (*Sun и др, 2015; Pavesi и Moreira, 2020*). Такође, Cr^{6+} може да промени редокс хомеостазу стварањем ROS (енг. *Reactive oxygen species*) и исцрпљивањем физиолошких антиоксиданата путем Fent-онове реакције (*Li и др, 2019*). Високи нивои ROS-а нападају липиде и геном, узрокујући оксидативно оштећење и умрежавање ДНК

протеина, што све доводи до ћелијске некрозе (*De Flora и др, 2006*). Изложеност Cr^{6+} доводи и до имунолошких промена изазивајући штетне ефекте као што су повишени број белих крвних зрнаца, повишен ниво имуноглобулина, промене у лимфоцитима слезине и промене активности макрофага (*Mohanty и др, 2023*). Хронична експозиција радника Cr^{6+} иритира кожу и респираторну слузницу, што често резултује појавом инфламације ових делова тела (*Naz и др, 2016*).

Досадашње екотоксиколошке анализе су показале да је кадмијум веома токсичан метал са мутагеним и канцерогеним ефектом (*Kakkar & Jaffery, 2005*). Кадмијум утиче на пролиферацију, диференцијацију и апоптозу ћелија путем генетске модификације и сигналне трансдукције (*Crichton, 2012*). Систематско излагање кадмијуму доводи до повећања излучивања калцијума и оштећења костију, као и до промене активности бројних ензима. Ресорбовани кадмијум се транспортује путем крви, везан за протеине, металотионеине и еритроците и складишти у бубрезима, јетри и панкреасу. Према физичко-хемијским особинама, олово и кадмијум имају посебан афинитет везивања са сумпором, па лако могу да инхибирају физиолошку активност ензима са активним -SH групама (*Nikolić и др, 2014*).

Нежељени ефекти тровања оловом су најчешће поремећаји централног нервног система (најчешће у виду оштећења когнитивних функција), поремећаји ћелија крви, али и смањење репродуктивне способности (*Pattee и др, 2003*). Литературни подаци указују да олово доводи до оксидативног стреса мењајући активност антиоксидативних ензима и антиоксиданата ћелија (*Flora и др, 2008*). Према физичко-хемијским особинама Pb^{2+} може лако да замени Ca^{2+} у калцификованим ткивима (костима и зубима). Олово у костима изазива смањење коштане густине и остеопорозу, као и промену структуре и повећану ресорпцију костију код старијих особа. Повећане концентрације олова, у неким случајевима, доводе до аритмије, хипертензије, малигних обољења меких ткива и органа дигестивног тракта (*Kalićanin и др, 2004*). Студија на експерименталним животињама, као модел систем за испитивање изложености токсичном дејству олова и кадмијума, показала је да хронично излагање овим металима доводи до значајног смањења вредности одређених параметара (Hb, RBC и Hct) (*Nikolić и др, 2011*).

Цинк делује иритирајуће на кожу и слузокожу дигестивног и респираторног тракта, изазива болести јетре и панкреаса, бубрега и кардиоваскуларног система, смањује функцију лимфоцита, нарушава метаболизам угљених хидрата, протеина и масти и оштећује централни нервни систем (*Ковачевић и др, 2005*). Истраживања показују да прекомерне концентрације цинка смањују апсорпцију бакра и гвожђа. Акутна тровања цинком су ретка и манифестују се симптомима у виду гастроинтестиналних сметњи (мучнина, повраћање, губитак апетита, грчеви) и главобоље (*Osredkar & Sustar, 2011*). Цинкови оксиди изазивају грозницу, бол у грудима, кашаљ, мучнину, бол у мишићима, умор и леукоцитозу. Хронична експозиција малим концентрацијама цинка, доводи до смањења апсорпције бакра, што се може манифестовати у виду смањења броја еритроцита (*Tokar и др, 2013*).

Повећане концентрације никла могу довести до тровања, а ефекти тровања зависе од врсте једињења, концентрације и начина уноса (*Schaumlöffel, 2012*). Никл неповољно утиче на унутарћелијску концентрацију калцијума у организму те може да доведе до промене гена повезаних са ћелијским растом, диференцијацијом и апоптозом изазивајући оштећења ДНК (*Valko*

и др, 2005). Паре и прашине никла и његових једињења могу деловати као иританси, али и довести до иритације и хиперсензибилизације дисајних путева, интерстицијалне фиброзе плућа и емфизема. Професионална експозиција оксиду, супсулфиду и растворљивим солима никла повећава ризик од карцинома плућа и желуца (Ковачевић и др, 2005).

Према досадашњим истраживањима, прекомерне количине бакра узрочник су појаве *Wilsonove* болести (Funtealba и др, 2000). Scheinberg и сарадници (1996) истичу да нагомилани бакар изазива оштећења мозга и јетре, што за последицу има појаву хепатитиса, психичких и неуролошких поремећаја. Доказано је и да дуготрајна експозиција високим концентрацијама бакра изазива цирозу јетре и неповољно утиче на бубреге и ЦНС (Hartwing и др, 1990). Са друге стране, Ковачевић и сарадници (2005) истичу да повећан садржај бакра штетно делује на кардиоваскуларни систем доводећи до конорарних срчаних болести, атеросклерозе и хипертензије. Такође, тровање баком може изазвати и хематотоксичне ефекте, кожна обољења, као и фиброзу плућа. Способност бакра да мења оксидационо стање из Cu^{2+} у Cu^{+} је од посебне важности за ензиме који учествују у редокс реакцијама, а које доводе до настанка супероксида анјон радикала или хидроксил радикала. Хидроксил радикал је веома реактиван и реагује са било којим молекулом који се налази у његовој близини оштећујући ћелијске органеле. За бакар и хром, опсег између корисних и штетних концентрација је веома мали (Tchounwou и др, 2012). Истраживања су показала да велика количина бакра у исхрани пацова, као и других експерименталних животиња, повећава оксидативно оштећење липидних мембрана и ДНК у јетри и бубрезима. Резултати истраживања Николић и сарадника (2014) указују и да се Pb, Cd и Cu акумулирају у бубрезима и јетри.

Токсични метали су према поменутих истраживањима могући узрочници посредног или непосредног нарушавања здравља изложене радне популације. С друге стране, истраживања везана за токсичне метале су веома значајна и због загађења отпадних вода. У технолошком процесу галванизације се употреби трећина метала, а остатак се испирањем депонује у отпадне воде, које уколико се не рециркулирају на адекватан начин значајно могу загадити животну средину (Dermentzis и др. 2011; Swierk и др. 2006).

Технолошки процес галванизације троши велику количину воде високог квалитета, стварајући отпадне воде које могу садржати и до 1000 mg/dm^3 токсичних метала који, према међународним еколошким прописима, морају бити редуковани на прихватљив ниво пре испуштања у животну средину (Dermentzis и др, 2011). Карактеристика метала је да мигрирају у воденим екосистемима. Једињења токсичних метала се у природним водама могу јавити као растворна, колоидно-диспергована, суспендована, у облику тешко растворних једињења (сулфида, хлорида, сулфата, карбоната и хидроксида). Токсични метали се акумулирају у воденим екосистемима, загађују водотокове и потенцијално деградирају организме који у њима егзистирају (Matasin и др, 2011). Метали не подлежу природним процесима у воденом систему с обзиром да нису биоразградиви, већ се различитим процесима (физичким, хемијским и биолошким) трансформишу у мање или више биолошки доступне облике. Кружењем материја лако доспевају у ланац исхране и потенцијално представљају велики ризик за људску популацију (Krstić и др, 2018).

Загађујуће материје које се налазе у галванским отпадним водама у Републици Србији пречишћавају се конвенционалним системима (хемијска оксидација и редукција, неутрализација, преципитација, коагулација и флокулација). Разлози примене конвенционалних система за пречишћавање отпадних вода су превасходно економске природе. Као последица ових процеса, генерише се отпадни галвански муљ који, уколико се адекватно не третира, представља опасан отпад (Тутћа и др, 2019).

Одлуком Европске уније 2001/573/ЕС галвански муљ је класификован као опасан отпад (Li и др, 2010). На основу досадашњих истраживања, у контаминираним земљишту и природним водотоковима, потврђено је присуство тешких метала из технолошког процеса галванизације (Kumar и др, 2013; Liu и др, 2019; Zhou и др, 2013). Треба нагласити, да чак и мале концентрације тешких метала представљају значајан еко-токсиколошки проблем (Carolín и др, 2017; Mishra и др, 2020; Barkan & Kornev, 2018). Токсичност тешких метала зависи од начина излуживања и покретљивости њихових јона (Buzaeva и др, 2011). У досадашњим истраживањима анализирано је неколико метода за моделирање и симулацију природних услова на депонијама за одлагање галванског муља. Коришћени су статички и динамички тестови за израду модел система који су потврдили високу токсичност анализираних галванских муљева (Chang и др, 2001; Zhou и др, 2013).

Количина и састав галванског муља одређени су капацитетом производње, начином вођења процеса (континуалан или дисконтинуалан), као и концентрацијом токсичних метала у електролитима и испирним водама. Интегрална заштита животне средине захтева да се овакав отпад, пре коначног одлагања, стабилизује. Управљање отпадним муљем подразумева његово праћење од тренутка настајања до његовог „збрињавања“, што је један од основних циљева управљања заштитом животне средине (Krstić и др, 2018).

Галвански муљ је декларисан као опасан отпад, а његова класификација се врши према доминантном металу или физичким особинама. Оваква врста отпада се због токсичних особина испитује под строго контролисаним условима. Доказано је да галвански муљ може да буде и вредан ресурс, јер високе концентрације тешких метала често премашују оне које се налазе у природним налазиштима (Reis & Ismael, 2019). Дакле, третман галванског муља није само еколошки прихватљив и неопходан, већ је и економска прилика да се поново употреби у различитим гранама индустрије (Pinto и др, 2021).

Према бројним истраживањима, стабилизација и издавајање токсичних метала из галванског муља врши се различитим хемијско-технолошким процесима као што су: добијање клинкера за производњу цемента (Espinosa и др, 2000; Stepanov и др, 2016; Yang и др, 2014), инертизација токсичних метала галванског муља у керамици на бази глине (Magalhães и др, 2004; Magalhães и др, 2005; Pérez-Villarejo и др, 2015), издвајање и поновна употреба метала из галванског муља (Silva и др, 2005), третман и поновна употреба галванског муља на основу процене генотоксичности (Pinto и др, 2021), инаktivација метала Cr, Ni и Cu из галванског муља уградњом у керамички материјал методом солидификације (Castaneda и др, 2017), инаktivација метала Cr, Ni и Cu уградњом у керамичку матрицу за индустријску употребу галванског муља као сировине у керамичкој индустрији (Castaneda и др, 2023), производња црвене керамике коришћењем галванског муља и дијатомида као сировина (Mymrin и др, 2013), инертизација галванског муља

инкорпорирањем у глинени производ (Pérez *и др.*, 2015), електрохемијско издвајање бакра из галванског муља (Нгуена *и др.*, 2016), инкапсулација токсичних метала Cr, Ni и Cu из галванског муља методом солидификације (Bocanegra *и др.*, 2017), употреба пепела и сулфоалуминатног цемента приликом стабилизације токсичних метала из галванског муља (Luz *и др.*, 2006), употреба галванског муља за добијање адсорбционих материјала, односно алуминосиликатних неорганских полимера (Khatib *и др.*, 2020), израда везива на бази природног анхидрита из галванског муља и отпада из петрохемијске индустрије (Sychugov *и др.*, 2013), стабилизација галванског муља отпадним украсним камењем (Barreto *и др.*, 2020). У студији Cioffia *и др.* (2002) анализирана је еколошка и технолошка ефикасност процеса стабилизације галванског муља. Истраживање Tognacchini *и сарадника* (2020) истиче ефикасно искоришћење галванског муља за гајење култура за фитомарење никла.

У досадашњим истраживањима анализирани су различити поступци екстракције и поновног искоришћења метала, као што су: пирометалургија и хидрометалургија (Нгуен *и др.*, 2016; Dornelles *и др.*, 2014; Tokach *и др.*, 2013; Amaral *и др.*, 2014). Међутим, третманом галванског муља пирометалуршким поступком троши се велика количина електричне енергије, а крајњи производ има малу чистоћу (Miskufova *и др.*, 2006). Комбиновани хидро и пиро металуршки поступци углавном се заснивају на сулфатном печењу, али је степен екстракције циљаних метала такође низак (Rossini & Bernardes, 2006). Са друге стране, хидрометалуршки поступци галванског муља показују већи степен ефикасности у погледу издвајања и поновног искоришћења метала (Wazeck, 2013; Vilarinho *и др.*, 2013).

Развијене су и синтезе неорганских пигмената у којима се галвански муљ користи као сировина (Li *и др.*, 2015; Costa *и др.*, 2008; Andreola *и др.*, 2008; Esteves *и др.*, 2010). Muthukumar *и сарадници* (2022) су у истраживању наночестице из галванског муља користили за фоторазградњу 4-нитрофенола под природном сунчевом светлошћу. Такође, истраживање Su *и сарадника* (2016) указује на ефикасно издвајање метала из галванског муља помоћу фосфата, у модел систему хлороводоничне киселине.

Истраживања аутора су базирана и на примени карактеристичних средстава која се користе у екстракцији и стабилизацији токсичних метала, те с једне стране Silva *и др.* (2005) истичу позитиван утицај сумпорне киселине и амонијачних агенаса у процесима издвајања токсичних метала из галванског муља, док с друге стране Raman *и др.* (2010) у ту сврху користе концентровану кишницу. У зависности од коришћеног екстракционог раствора (вода, ацетати и цитрати) одређује се и степен ефикасности рекулперације карактеристичних метала, као што су Al, Zn, Ni, Fe, Cu и Cr (Karlovic *и др.*, 2008; Magalhães *и др.*, 2004). У студији Rossini *и Bernandersa* (2006), објашњен је поступак стабилизације галванског муља конвенционалним методама, уз коришћење отпадне шљаке пирита.

У истраживању Jain *и сарадника* (2010) коришћена је биомаса од остатака сунцокрета за издвајање јона Cr^{+6} са ефикасношћу од 85%. Dornelles *и сарадници* (2014) су у свом истраживању екстраховали 63% бакра из галванског муља тиосулфатним излуживањем и сулфатним третманом на 550 °C. Нгуен *и сарадници* (2016) потврдили су да је сумпорна киселина ефикасно средство за излуживање бакра из галванског муља и истакли да је употреба киселине за

излуживање ефикаснија од употребе база. Са друге стране *Vetis и сарадници (2016)* су издвајали токсичне метале (Mo, Ni и Co) из муља, користећи концентроване киселине (сумпорну, азотну и хлороводоничну). Као јако оксидационо средство, највећу ефикасност је показала концентрована сумпорна киселина.

На основу наведеног **предмет истраживања** докторске дисертације је анализа постојећих и развој новог поступка стабилизације токсичних метала технолошког процеса галванизације у стабилну структуру еко-синтерованог производа, у коме се токсични метали не могу покренути ни под критичним условима, што би имало за циљ минимизацију ризика од загађења токсичним металима радне и животне средине.

Стабилизација токсичних метала из технолошког процеса галванизације извршена је другим отпадним индустријским материјалима, који представљају потенцијалне загађујуће материје: отпадно катодно стакло, отпадна шљака из технолошког процеса производње гвожђа, отпадни летећи пепео из термоелектране. Такође, као један од материјала за стабилизацију отпада из процеса галванизације користио се природни материјал зеолит, са локалитета Златокоп код Врањске Бање. На слици 1.1 приказани су галвански муљ и инградијенти коришћени за стабилизацију токсичних метала.



Слика 1.1 Стабилизација токсичних метала из технолошког процеса галванизације

Стабилност новодобијеног еко-синтерованог производа и степен инактивације јона токсичних метала тестирани су у модел системима који симулирају природне услове у складиштима галванског муља, као што су киселе падавине, деловање киселина и база, повишена температура и др.

Хипотеза рада је да примена еко-технолошког (инактивационог) поступка за третман секундарних отпадних материја из процеса галванизације смањује ризик угрожавања радне и животне средине.

С обзиром да до сада примењивани конвенционални системи за пречишћавање отпадних вода стварају секундарно загађење у облику муља, који је и најкомплекснија загађујућа материја радне и животне средине, постављени су следећи **циљеви истраживања**:

- квалитативно и квантитативно утврђивање састава отпадног муља насталог у технолошком процесу галванизације;
- анализа ефикасности метода третмана отпадних вода и галванског муља у односу на присуство токсичних метала и других опасних хемијских материја насталих у технолошком процесу галванизације;
- развој новог поступка за стабилизацију токсичних метала из технолошког процеса галванизације;
- верификација и валидација утврђеног поступка за стабилизацију токсичних метала из технолошког процеса галванизације.

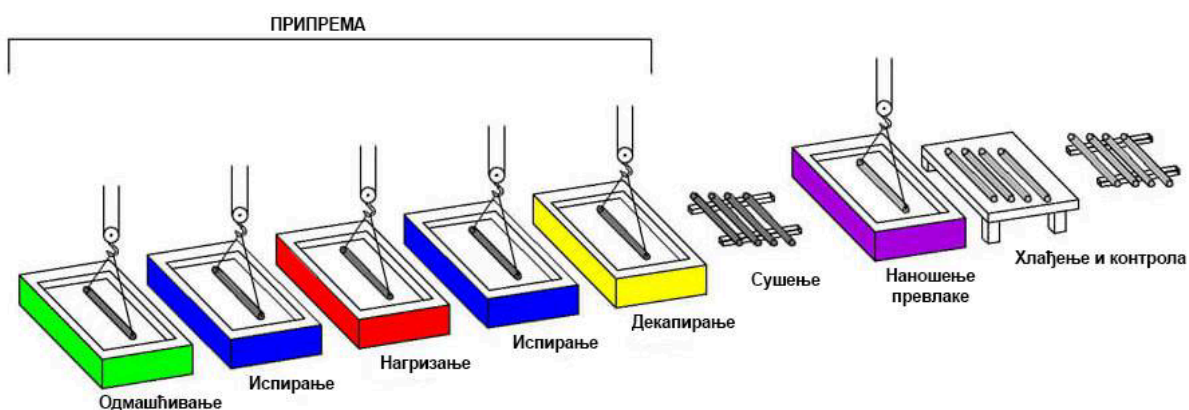
С обзиром да је један од циљева истраживања развој новог поступка стабилизације токсичних метала, научни допринос истраживања докторске дисертације се огледа у иновационом истраживању минимизације опасних материја из технолошког процеса галванизације. Такође, еко-синтеровани производ добијен у поступку стабилизације токсичних метала има тржишну и употребну вредност и могућност практичне комерцијалне употребе.

2.1 Токсични метали као отпадне материје процеса галванизације

Галванизација је електрохемијски процес наношења превлака метала из електролита, под дејством електричне струје, у циљу побољшања карактеристика површина основног материјала, као што су: отпорност према корозији, хемијска инертност, отпорност на хабање, димензије, електрична проводљивост, лемљивост, сјај, магнетизам, коефицијент трења, естетски изглед и др. (Анђелковић & Крстић, 2002).

Галванско наношење металних превлака се састоји из две фазе (слика 2.1):

- припрема и
- наношење металних превлака.



Слика 2.1 Технолошке фазе наношења галванске превлаке

Припреме метала за галванско наношење металних превлака врши се како би предмети, пре уношења у каду за електролизу, имали оптималну храпавост, као и у циљу постизања чисте и одмашћене површине која није покривена слојем оксида метала, остацима старих металних превлака и др. Припрему метала чине механичка обрада, одмашћивање, нагризање и декапирање. Не постоји универзалан начин припреме материјала за галванско наношење металних превлака, већ се разликује у зависности од предмета који се галвански обрађује (Анђелковић & Крстић, 2002).

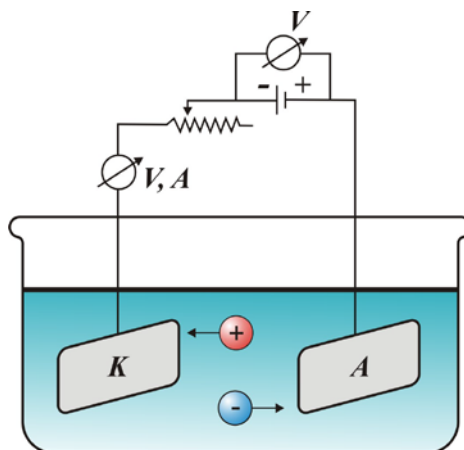
Механичка обрада предмета врши се у циљу побољшања квалитета површине подлоге на коју се наноси метална превлака, као што је храпавост површина, садржај металних оксида и осталих нечистоћа. Механичка обрада обухвата брушење, глачање и полирање абразивним алатима и средствима, обраду у добошима, полирање утискивањем (без абразива), четкање, обраду млазом и др (Анђелковић & Крстић, 2002).

Одмашћивање је процес уклањања нечистоћа у виду масти, воскова, органских и минералних средстава са површине материјала на које се наноси метална превлака. У зависности од врсте нечистоћа, одмашћивање се може вршити у воденим растворима алкалија, површинско активним материјама, запаљивим и незапаљивим органским растварачима, електрохемијским и ултразвучним поступцима (Анђелковић & Крстић, 2002).

Нагризање је процес хемијског растварања површинских слојева метала, ради уклањања оксидних превлака са њихове површине. У зависности од врсте материјала нагризање се врши потапањем предмета у растворе јаких киселина (сумпорна, фосфорна, хлороводонична и др.) или база (натријум хидроксид). Након сваког процеса нагризања врши се испирање водом која, након редукције оксида метала, односи са собом метале који нису чврсто везани за подлогу (Анђелковић & Крстић, 2002).

Уколико на металној површини остане танак слој оксида он се, пре галванског наношења металне превлаке, отклања процесом **декапирања**. Процес декапирања углавном нагриза и сам метал, чиме се метална превлака боље везује за предмет који се галвански обрађује. Тако се на пример, за декапирање превлаке никла пре хромирања, користи 5% раствор оксалне киселине, а за цинк, раствор сумпорне киселине или натријум хидроксида. Декапирани предмети се морају веома добро опрати пре уношења у електролит што за последицу има стварање отпадних вода са повишеном концентрацијом токсичних метала (Анђелковић & Крстић, 2002).

Технолошки процес галванизација подразумева потапање предмета који се галвански обрађују у електролит и његово спајање са катодом - извором једносмерне струје ниског напона. Да би се струјни круг затворио, у електролит се стављају проводници који се спајају са анодом, која може бити нетопива и топива. Нетопиве аноде служе само као контакт извора са електролитом, а топиве, својим отапањем надокнађују и метал који се из електролита наноси на предмет у облику превлаке. У том случају материјал аноде мора бити од метала који се галвански наноси. Затварањем електричног кола, омогућава се спонтано одигравање електродних реакција на фазним границама метал/електролит, које заједно чине хемијску реакцију ћелије. Како ток електричне струје преносе јони, ток струје зависи од њихове количине, дакле од степена дисоцијације. Таложење метала зависи од сталне испоруке металних јона (Анђелковић & Крстић, 2002). На слици 2.2 приказан је галвански елемент, на чијем раду је базиран процес галванизације.



Слика 2.2 Уређај за галванизацију

Наношење металних превлака електролитичким поступком прати континуирано испирање предмета у стајаћој или проточној води, просветљавање (потапање у растворе киселина) и пасивизирање (потапање у растворе хромне киселине) (Анђелковић & Крстић, 2002).

Врста електролита зависи од металне превлаке која се наноси и могу бити **кисели или алкално-цијанидни електролити** (табела 2.1).

Табела 2.1 Електролити према врсти превлаке (Анђелковић & Крстић, 2002)

Кисели електролити	Алкално-цијанидни електролити
Кадмијум (Cd)	Кадмијум (Cd)
Никл (Ni)	Бакар (Cu)
Бакар (Cu)	Цинк (Zn)
Цинк (Zn)	Гвожђе (Fe)
Хром (Cr)	
Гвожђе (Fe)	

Јачину раствора електролита одређују **степен електролитичке дисоцијације** и моларна проводљивост.

$$\alpha = \frac{N}{N_0} \dots\dots\dots 2.1$$

Где је:

α - степен електролитичке дисоцијације,

N - број дисосованих молекула,

N_0 - укупан број молекула пре дисоцијације.

Степен електролитичке дисоцијације је код јаких електролита већи од тридесет процената, а код слабих електролита мањи од тридесет процената и најчешће зависи од врсте електролита, концентрације електролита и температуре (Грзур, 2018).

Познавање **нормалних електродних потенцијала** је значајно за примену електролитичких процеса у технолошком процесу галванизације. Таблица нормалних електродних потенцијала неких елемената је дата у табели 2.2.

Табела 2.2 Таблица нормалних електродних потенцијала (Анђелковић & Крстић, 2002)

Електрода	E_0 (V)	Електрода	E_0 (V)
Натријум (Na ⁺ /Na)	-2,714	Олово (Pb ²⁺ /Pb)	-0,126
Магнезијум (Mg ²⁺ /Mg)	-2,37	Водоник (H ⁺ /H)	0,00
Манган (Mn ²⁺ /Mn)	-1,18	Антимон (Sb ³⁺ /Sb)	+0,150
Цинк (Zn ²⁺ /Zn)	-0,763	Бизмут (Bi ³⁺ /Bi)	+0,23
Хром (Cr ³⁺ /Cr)	-0,744	Арсен (As ³⁺ /As)	+0,234
Гвожђе (Fe ²⁺ /Fe)	-0,44	Бакар (Cu ²⁺ /Cu)	+0,337
Кадмијум (Cd ²⁺ /Cd)	-0,402	Жива (Hg ²⁺ /Hg)	+0,789
Индијум (In ³⁺ /In)	-0,342	Сребро (Ag ⁺ /Ag)	+0,799
Кобалт (Co ²⁺ /Co)	-0,277	Платина (Pt ³⁺ /Pt)	+1,2
Никл (Ni ²⁺ /Ni)	-0,250	Злато (Au ³⁺ /Au)	+1,498
Калај (Sn ²⁺ /Sn)	-0,136	Литијум (Li ⁺ /Li)	-3,845

Предзнак електродног потенцијала одређен је предзнаком електроде (Митић, 2008).

Вредности нормалних електроодних потенцијала утичу на то да један метал може да таложи друге чије су вредности нормалних електроодних потенцијала позитивније. Галванизација ће бити ефикаснија уколико је вредност између електроодних потенцијала метала већа. Такође, вредности нормалних електроодних потенцијала одређују која супстанца је јаче оксидационо, а која редукционо средство (Анђелковић & Крстић, 2002). Зависност електроодног потенцијала од активности у ћелији за електролизу одређује **Nernst-ова једначина** (Грегур, 2018).

$$E_{ox/red} = E^0_{ox/red} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{red}}{C_{ox}} \dots\dots\dots 2.2$$

$$E_{ox/red} = E^0_{ox/red} - \frac{0,059}{n} \ln \frac{C_{red}}{C_{ox}} \dots\dots\dots 2.3$$

Где је:

$E^0_{ox/red}$ - стандардни потенцијал електрохемијске реакције (V),

$\frac{RT}{F}$ - константа, где је: $R=8,314 \text{ J/molK}$, $T=298,1 \text{ K}$, $F=9,65 \cdot 10^4 \text{ C/mol}$; преласком са

природног логаритма на декадни логаритам константа добија вредност 0,059.

n - број електрона који учествује у реакцији,

C_{red} , C_{ox} - концентрације супстанци.

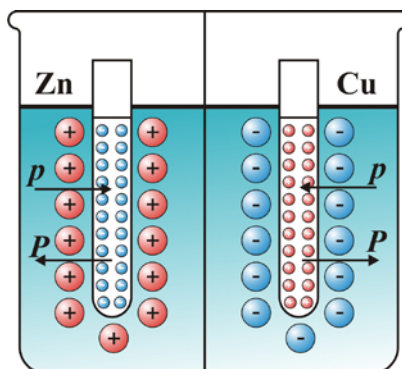
Јони који се налазе у раствору имају афинитет да се таложе. При процесу таложења јони врше осмотски притисак, који расте с повећањем броја јона. Када се осмотски притисак изједначи са електролитичким притиском растварања, успоставља се равнотежа. Набоји на граничним површинама између метала и течности прелазе у стање мировања и образују електрични двослој. У стању мировања и равнотеже не постоји никаква потенцијална разлика између метала и течности. Метал у оваквом стању има потенцијал једнак нули, слика 2.3. Пре изједначења или приликом промене равнотеже, потенцијал према *Nernst-овој* формули добија одређену вредност која је, ако се услови прецизно одреде, карактеристична за сваку врсту метала (Грегур, 2018).

$$E = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{P}{p} \dots\dots\dots 2.4$$

Где је:

P - електролитички притисак растварања и

p - осмотски притисак.



Слика 2.3 Потенцијал метала, p - осмотски притисак, P - притисак растварања

За технолошки процес галванизације важан је **електролитички притисак растварања** појединих метала који се употребљавају као катодни материјал. Услед недостатка истородних јона у раствору и осмотског притиска, електролитички притисак растварања расте. Овако јак потенцијал мора се савладати да би се омогућило таложење другог метала. С обзиром да не постоји електрода која би имала електродни потенцијал једнак нули, прихваћен је *Nernst-ов* предлог да се за релативну нулу електродних потенцијала усвоји електродни потенцијал нормалне водоничне електроде (Грегур, 2018).

Такође, значајно је и **искоришћење струје**, које представља онај део целокупне количине струје који на једној од електрода врши рад. Све друге споредне препреке, на које струја у свом току наилази и троши се, смањује њену основну јачину, односно учинак. У галванским ћелијама, на аноди (+) се раствара метал, док се на катоди (-) таложи. Ово су процеси анодног и катодног искоришћења струје (P_A или P_K), изражени у процентима (Ђорђевић, 1970).

Код процеса галванизације тежи се што мањој промени концентрације јона метала, а то се постиже балансирањем анодног и катодног искоришћења струје. Када су одступања превелика због премалог или превеликог анодног искоришћења, користе се нетопиве аноде од инертних материјала. Инертне аноде се најчешће израђују од нерђајућег челика, графита, легура олова или платине (Есих и др, 1992). Из искоришћења струје израчунава се количина исталоженог метала.

$$\eta_A = \frac{P_A}{100} \dots\dots\dots 2.5$$

$$\eta_K = \frac{P_K}{100} \dots\dots\dots 2.6$$

За одржавање оптималног стања метала у галванској кади нису битне вредности P_A или P_K већ њихов однос. Треба увек тежити да $P_A=P_K$, односно да са аноде пређе у раствор онолико металних јона колико их се на катоди исталожи. У том случају количина метала у галванској кади остаје константна (изузев количине раствора која се из каде износи са предметима). Самим тим додавање металних соли и разређивање није потребно чиме се постиже оптимално искоришћење метала (Грегур, 2018).

Маса металне превлаке може се израчунати према *Faraday-евом* закону (Грегур, 2018).

$$m = \frac{\eta_k M I t}{z F} \dots\dots\dots 2.7$$

Где је:

η_k - катодно искоришћење струје,

M - моларна маса атома метала превлаке,

I - јачина електричне струје,

t - време обраде,

z - валенца метала у електролиту,

F - *Faraday-ева* константа.

На основу следећег израза може се одредити **брзина наношења металних превлака**.

$$m = V \rho = S \delta \rho \dots\dots\dots 2.8$$

Где је:

V - запремина превлаке,

ρ - густина превлаке,

S - површина материјала на који се наноси превлака,

δ - просечна дебљина превлаке.

$$V_{gal} = \frac{\delta}{t} = \frac{\eta_k MI}{zFS\rho} = \frac{\eta_k Mj_k}{zF\rho} \dots\dots\dots 2.9$$

Где је:

j_k - катодна густина струје.

Из израза се може закључити да је брзина галванског превлачења пропорционална катодном искоришћењу струје и катодној густини струје. Јединица за брзину галванизације је $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$. Да би се извршио процес галванизације, електролит мора да садржи јоне метала који формирају металну превлаку. Јони носиоци метала који се наносе могу бити једноставни катјони (Cr^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} и др.), анјони амфотерних метала ($[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$) и други комплексни јони ($[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$). Превлаке ових метала настају по следећим реакцијама:



Галванске превлаке се, осим чистих метала, могу састојати и из легура. У електролиту се тада налазе два или више метала у облику комплексних јона.

Металне превлаке које се најчешће користе у технолошком процесу галванизације су од хрома, кадмијума, олова, цинка, никла, гвожђа и бакра.

Хромирање, односно поступак наношења металних превлака хрома, најчешће се примењује у пракси због повољних особина превлака. Превлаке хрома су отпорне на атмосферску корозију, повишене температуре, веома су тврде и отпорне на хабање, имају мали коефицијент трења и могу се добити сјајне без накнадне обраде.

У хемији хрома позната су једињења са степеном оксидације од +2 до +6 и комплекси са формалним степеном оксидације метала -2 и -1. Двовалентна једињења хрома су базна, тровалентна амфотерна, а шестовалентна кисела. Тровалентни јон хрома у воденим растворима јако је хидратисан, тако да се веома тешко редукује па се из овог разлога не употребљава у технолошком процесу галванизације. Шестовалентни хром у облику хромата могуће је редуковати на катоди када електролит садржи одређене анјоне, који играју улогу катализатора, као што су сулфатни јон, флуоридни јон, силикофлуоридни јон и др. (Николић, 2019).

Потребно је нагласити да соли хрома нису постојане на ваздуху и нису погодне за електролите.

Хромни електролити састоје се из хром триоксида. У растворима хром триоксида граде се полихромне киселине као што су дихромна $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, трихромна $\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ и тетрахромна киселина $\text{H}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$, док је електролит углавном анјон HCr_2O_7^- .

Електролит на бази хромне киселине (HCrO_4^-) није осетљив на присуство других катјона када се налазе у малој количини. При одређеним условима из хромних електролита добијају се сјајне превлаке хрома, а да се у електролит не додају никакве супстанце за постизање сјаја.

Карактеристична особина при таложењу хрома је да треба употребити од сто до хиљаду пута већу густину струје него што је то потребно за таложење других метала. У процесу хромирања искоришћење струје нагло опада са порастом температуре. Квалитет хромне превлаке зависи од температуре и густине струје. С обзиром да температура и густина струје утичу и на искоришћење струје неопходно је, уколико има потребе за променама, паралално мењати све величине. Да би се очувао добар изглед хромне превлаке, осцилације у температури не смеју бити веће од 1 до 2 °C. Услед лоше дефинисане температуре настају мат превлаке које је скоро немогуће глатчати, чиме се поскупљује цео процес. Варирање температуре углавном се јавља због убацивања хладних предмета. Најповољнија температура за квалитет превлаке и утрошак енергије је од 45 до 50 °C. При већим температурама, испаравање електролита је велико, и треба радити са великим густинама струје. Када се хромне превлаке наносе на предмете малих димензија користи се мала густина струје, уз неопходно смањење температуре. При повећању густине струје расте искоришћење струје и обратно. Често се на рељефним предметима, на местима која су удубљена, хром не може исталожити зато што није постигнута минимална густина струје (Dennis & Such, 1993).

Дебљина нанетог хрома може бити од неколико микрона до преко једног милиметра. Већи наноси нису економски исплативи. Величина комада на који се наноси хром зависи од инсталираних капацитета, електроисправљача и величине галванских када.

Као последица хромирања долази до издвајања Cr^{3+} и Cr^{6+} јона. Једињења шестовалентног хрома су токсичнија од једињења тровалентног (Lopez-Luna и др, 2009). У истраживању Sun и сарадника (2009) потврђена је промена хистонских маркера и развој канцера као одговор на изложеност шестовалентном хрому. При хроничној експозицији, шестовалентни хром се акумулира у виталне органе (бубрези, срце и др.), а може имати и негативне ефекте на функцију јетре (Renu и др, 2021). Такође, хром ослобађа слободне радикале и реактивне врсте кисеоника, чији механизми деловања доводе до генотоксичних ефеката који могу оштетити ДНК (O'Brien и др, 2003).

Осим токсичног хрома издвајају се, као загађујуће материје, и полутанти у облику анјона, као што су: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , SO_4^{2-} , F^- , SiF_6^{2-} , SiF_4^{2-} . Електролити на бази киселина стварају загађујуће материје које мењају рН вода: H_2SO_4 , H_2CrO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, што значајно нарушава квалитет вода. Киселе воде утичу на ослобађање хрома у животну средину, чинећи га лако доступним за акватичне организме, одакле се путем ланца исхране или воде за пиће преноси до експониране популације (Tang и др, 2021).

Високе концентрације хрома нарушавају и антиоксидативни одбрамбени механизам биљних врста (Soliman и др, 2022). Акумулација хрома у биљкама изазива озбиљне фитотоксичне ефекте, као што су успорено клијање и смањена виталност семена, инхибиција развоја биљака, деградација фотосинтезе, задржавање воде, отежана апсорпција микронутријената и др. (Basit и др, 2021).

Превлаке кадмијума користе се за заштиту челика од корозије. Могу се наносити на опруге, јер не утичу на особине опруга. За челичне површине препоручују се превлаке 5-25 μm у обичној атмосфери у зависности од њихове намене. У случају слане средине препоручују се превлаке дебљине 12-30 μm , а за предмете који ће бити непосредно у додиру са водом превлаке дебљине не мање 30-36 μm .

Превлаке кадмијума могу се добити из киселих и цијанидних електролита. Из киселих електролита добре превлаке могу се добити само у присуству одређених површински активних материја. Сви кисели електролити имају малу способност да равномерно расподеле наталожени метал, па се зато могу употребљавати само за наношење кадмијума на равне површине. Искоришћење струје у киселим електролитима је око 100%. Од киселих електролита најчешће се примењују сулфатни и борфлуоридни електролити. Борфлуоридни електролит се добија из HF и H_3BO_3 . Соли које се поред основне компоненте додају у киселе кадмијумове електролите служе за повећање електричне проводљивости, пуферовања или повећање катодне поларизације (Poynner, 2003; Hanson & Hanson, 2019; Zangari & Gamburg, 2011).

Из цијанидних електролита се добија ситнозрни талог и без додатка посебних супстанци. Они су погодни за наношење кадмијума на рељефне површине, а искоришћење струје у њима је око 90-95%. Цијанидни електролити имају најширу примену при наношењу металних превлака кадмијума, јер се из њих добија ситнозрни талог. Основна со електролита је $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ или $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$. Поред тога, садржи и натријум или калијум цијанид и натријум или калијум хидроксид. Комплексни јон $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ дисосује према следећој једначини:



У технолошком процесу галванизације кадмијумом доминантне загађујуће материје су токсични кадмијум и никл. Такође се јављају полутанти у облику анјона: SO_4^{2-} , BO_3^{3-} , BF_4^- , CN^- , $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^-$. Осим њих, због употребе киселих и цијанидних електролита јављају се и полутанти који мењају pH вредност: H_3BO_3 , HBF_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, NaCN , $\text{Cd}(\text{CN})_2$, CdO , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Карактеристично за ове превлаке је и органско загађење вода које доводи до промене НРК (хемијска потрошња кисеоника) вредности, а главни узрочници су: декстрин, желатин, пептон, дифениламин, β -нафтол, туткало.

Кадмијум утиче на пролиферацију и изумирање ћелија (Rahimzadeh и др, 2017). Према IARC-у кадмијум је канцероген за плућа, бубреге, јетру, желудац и др. (Waalkes 2003; Kellen и др. 2007). Након тровања кадмијумом, може се јавити дисфункција кардиоваскуларног система, што за последицу има инфаркт миокарда (Everett & Frithsen, 2008). Епидемиолошке студије су показале и утицај експозиције кадмијума на ризик од појаве високог крвног притиска (Rahimzadeh и др, 2017).

Металне превлаке од олова примењују се у циљу заштите челика од корозије или при изради лежачева за шта се користе превлаке од легура на бази олова.

Електролити од сулфатних и хлоридних раствора, због слабе растворљивости, не могу се примењивати у галванском наношењу олова. Са друге стране, олово ацетат и олово нитрат су добро растворне соли, али се из њих олово на катоди издваја у незадовољавајућем квалитету. Сходно томе, добре талог олова могуће је добити из електролита који имају тенденцију ка повишеној катодној пренапетости, а то су електролити који имају комплексан јон, као што су:

силикофлуоридни, перхлоратни, флуороборатни и сулфаматни јон. Електролит са овим јонима уз присуство желатина може дати превлаке олова добрих особина. С обзиром да се превлаке од олова користе за заштиту предмета од корозије њихова дебљина је углавном од 0,05 до 2,0 mm. Перхлоратни електролит који таложи олово на катоди се не употребљава због ризика при раду са перхлоратном киселином. Концентрација олова у електролиту се смањује изношењем електролита заједно са предметом који се галвански обрађује. Садржај олова се надокнађује додавањем концентрованог раствора олово-флуоробората $Pb(BF_4)_2$ (Poyner, 2003; Hanson & Hanson, 2019; Zangari & Gamborg, 2011).

Од примеса у електролиту присутни су јони бакра и гвожђа. Јони Cu^{2+} се одстрањују електролизом при малим густинама струје, док се јони Fe^{2+} могу исталожити додатком олово оксида на рН 3,4. Електролит треба да садржи одређену количину желатина да би се спречило појављивање сунђерастих талоба на катоди. За контролу садржаја желатина и других површинско активних материја користи се Хулова ћелија, која својом конструкцијом оптимизује концентрације површинско активних материја (Stopic и др, 2016).

Карактеристичне загађујуће материје технолошког процеса галванизације олова су BO_3^{3-} , BF_4^- , H_3BO_3 , HBF_4 и туткало. Међутим, доминантна загађујућа материја је олово. Карактеристична манифестација тровања оловом је појава анемије уз клиничку слику коју прати смањен садржај хемоглобина и промене у еритроцитима (Guo и др, 2015). Истраживањем Wani и сарадника (2015) је потврђено да олово омета ензиме који одржавају процесе транскрипције ДНК, као и синтезу витамина Д. Такође, олово има тенедеценцију ка везивању протеина који су укључени у процесе транспорта и метаболизма гвожђа (Kwong и др, 2004).

Цинк изложен влажном ваздуху и води прекрива се по површини белом скрамом оксида и карбоната цинка, која га штити од атмосферске корозије. Због тога се цинк користи за заштиту челика од корозије, пошто у галванском спрегу цинк-гвожђе, цинк представља негативану електроду - аноду. Лако се раствара у киселинама и базама и лако ступа у реакције са сумпор-диоксидом и сумпор-триоксидом, па зато у оваквим срединама није постојан.

Избор цинка као материјала за галванско наношење има читав низ предности: корозијска отпорност према слаткој и морској води, добра лемљивост, добра електрична проводљивост и др. Дебљина превлаке која се препоручује зависи од радних услова. За лаке радне услове, односно за суве и проветрене просторије препоручују се превлаке дебљине 5 μm , за средње радне услове, када су предмети изложени атмосфери, загађеној индустријским гасовима и прашином, препоручују се превлаке дебљине 15 μm . У случају тешких радних услова, када су предмети изложени атмосферским условима попут кише, снега или морске воде, препоручују се превлаке дебљине 30 μm . Трајност једне превлаке од цинка не зависи само од њене дебљине већ и од завршне обраде, која се састоји у третирању превлаке растворима различитих соли (Poyner, 2003; Hanson & Hanson, 2019; Zangari & Gamborg, 2011).

Главне предности добијања цинкових превлака електролитичким путем су велика чистоћа цинка у превлаци, велика постојаност превлака, мали утрошак и губици у цинку, добре механичке особине превлаке (еластичност и добро зарастање за подлогу). За добијање цинкових превлака користе се кисели, цинкатни, цијанидни, пирофосфатни и амонијакатни електролити.

Основне цинкове соли које служе за прављење киселих електролита су цинк сулфат и цинк борфлуорид.



Према наведеним једначинама следи да је у киселим електролитима присутан катјон Zn^{2+} , што значи да цинк на катода настаје реакцијом:



Да би концентрација цинкових јона током електролизе остала неизмењена употребљавају се растворне аноде од цинка. С обзиром да је у раствору присутна и слободна киселина, у раствор пређе извесна количина цинка на рачун хемијског растварања, па се може очекивати током рада пораст садржаја цинка, а опадање садржаја киселине у електролиту. Из овог разлога потребно је садржај електролита повремено кориговати. Ако се добијање цинкових превлака врши у великим постројењима која раде континуално, тада се остварује континуално филтрирање електролита, чиме се избегава добијање храпавих и плаво обојених талоба.

Електролити за добијање сјајних превлака морају бити велике чистоће. Електролит се може од нежељених примеса ослободити хемијским или електрохемијским поступком пречишћавања. При хемијском пречишћавању додатком потребне количине натријум сулфида наталоже се олово и кадмијум као нерастворни сулфиди. Електролитичким поступком, односно дужом електролизом при погодној густини струје могу се одстранити присутне нечистоће. Овај поступак има ту предност што се у електролит не уносе стране супстанце (*Poyner, 2003; Hanson & Hanson, 2019; Zangari & Gamburg, 2011*).

Технолошки процес цинковања ствара загађујуће материје које потенцијално загађују радну и животну средину. Карактеристични полутанти су: Zn^{2+} , SO_4^{2-} , BO_3^{3-} , BF_4^- , Cl^- , CN^- , OH^- , $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, F^- , H_3BO_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl , NH_4BF_4 , $\text{Zn}(\text{CN})_2$, NaCN , NaOH , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, декстрин.

Симптоми тровања цинком су мучнина, повраћање, летаргија, умор и др. Такође, прекомерни унос цинка изазива инсуфицијенцију бакра, која доводи до анемије, деградације имунитета и липидног статуса. Хронична изложеност цинку може довести до оштећења коштане сржи и полинеуропатије (*Agnew & Slesinger, 2022*), док прекомерни унос цинка током дужег временског периода повећава ризик од канцера (*Gumulec и др, 2011*). Са друге стране, присуство цинка у водама значајно утиче на физичко-хемијске параметре, као што су тврдоћа, рН вредност и температура (*Zhao и др, 2010*).

Никл се, захваљујући физичко-хемијским особинама, користи за добијање различитих врста превлака, као што су: полусјајне превлаке никла, сатен никла, црног никла, антрацит никла, бојеног никла и др. Превлаке никла користе се за украшавање и заштиту од корозије (*Ђуровић и др, 2007*). Никл се понаша као пасиван метал у великом броју средина. Превлаке дебљине од 1 до 3 μm су веома порозне, док дебљине од 25 до 30 μm чини ове превлаке непорозним. Обично се не наноси само чиста превлака никла, већ вишеслојне превлаке, на пример: бакар - никл - хром, бакар - полусјајни никл - сјајни никл и др. Бакар се као превлака испод никла употребљава зато што се лакше површински обрађује од челика.

Најпознатији кисели електролит који се користи при галванском наношењу никла је *Vat-ов* електролит (*Врсаловић, 2012*). Главне компоненте електролита су никл сулфат, никл хлорид и борна киселина. Никл сулфат је најјефтинија со никла, а како се може добити у веома чистом облику, најчешће се употребљавају електролити на бази сулфата. Од концентрације катјона никла у електролиту зависи густина струје. Никл хлорид је боље употребити у циљу увођења јона хлора него натријум хлорид, јер је лакше одржавати састав електролита у жељеним границама, а сем тога, смањују се напрезања у превлаци. Јони хлора спречавају појаву пасивности анода и побољшавају потенцијал катоде. Борна киселина је пуферна супстанца, обезбеђује оптималну вредност pH у прикатодном слоју, при чему је њен максимум пуферовања на pH 5-6. У одсуству борне киселине или других пуферних супстанци добијају се веома лоши талози никла.

Електролити за таложeње никла садрже и специфичне додатке. Да би се спречило задржавање мехурића водоника по површини предмета, а тиме и водонична порозност као и питинг, у електролит се додају средства за квашење, чиме се смањује површински напон електролита. На тај начин електролит боље кваси површину метала, а тиме лакше долази до одвајања мехурића водоника са површине катоде. Као добро средство за квашење показали су се сулфати нормалних примарних алкохола који садрже од 8 до 18 угљеникових атома. Нарочито се ефикасно показао натријум лаурил сулфат. Концентрација додатих једињења у електролиту креће се око 0,5 g/dm³. Примена ових супстанци има и негативну страну зато што оне емулгују масти које доспеју у електролит, што може бити узрок грешака у превлаци. Средства за квашење такође подлежу распадању и њихови продукти распадања се нагомилавају у електролиту, тако да се временом мора пречистити електролит (*Dennis & Such, 1993*).

Карактеристика електролита за сјајне превлаке је да садрже и супстанце које показују ефекат поравнавања, тако да се површина предмета не мора потпуно углачати пре таложeња превлаке. У присуству супстанци за поравнавање нестају током таложeња бразде заостале од брушења и глачања. Супстанце које показују поравнавајуће дејство, као што су кумарин, 1,4-бутандиол и тиокарбамид, се распадају се и дају продукте који се гомилају у електролиту и који могу имати штетан утицај на механичке и антикорозионе особине превлаке.

Под дебелим превлакама никла подразумевају се превлаке дебљине од 200 до 3000 μm. Поред дебљине од ових превлака захтева се да буду и тврде. Дебеле превлаке никла употребљавају се јер могу да замене тврде превлаке хрома. Техника наношења дебелих превлака никла слична је техници за наношење превлака хрома. У циљу добијања превлаке потребне дебљине, потребно је користити помоћне аноде, помоћне катоде и премазе. Електролити за тврде и дебеле превлаке никла могу бити различитог хемијског састава. Најчешће се користе: никл-хлоридни, сулфатни и флуор-боратни електролит (*Dennis & Such, 1993*).

У процесу никловања јављају се следеће загађујуће материје: Ni²⁺, Zn²⁺, SO₄²⁻, BO₃³⁻, BF₄⁻, F⁻, NH₂SO₃⁻, CNS⁻, H₃BO₃, HBF₄, сулфонат лаурилне киселине, пара-толуол сулфамид. Тровање никлом може имати више здравствених последица, укључујући алергије, фиброзу плућа, обољења бубрега и срца, као и карциноме респираторних органа. Према истраживању *Ugulu (2015)* механизми који узрокују токсичност никла су митохондријски поремећаји и оксидативни стрес. Такође, никл индиректно изазива генотоксичне поремећаје интеракцијом са ДНК (*Khan и др, 2023*).

Превлаке гвожђа се не употребљавају често због афинитета гвожђа према корозији. Превлаке гвожђа имају примену у електротехници јер не садрже угљеник и не показују магнетна својства. Могу да замене хромне превлаке, када се наносе у циљу поправке делова опреме за рад. Гвожђе, са једне стране, има предности над хромом, јер је брзина таложења гвожђа 4 до 5 пута већа од брзине таложења хрома. Са друге стране, хром има боље физичко-хемијске особине од гвожђа па се чешће употребљава.

Гвожђе је метал чији је нормални електродни потенцијал $-0,440\text{ V}$, односно негативнији од водоничног, што указује да из киселих раствора не би требало да дође до таложења гвожђа на катоди. Међутим, знатна пренапетост водоника на гвожђу указује да ће се гвожђе и водоник издвајати заједно на катоди. Поред тога, издвајање гвожђа на катоди праћено је поларизацијом, па се гвожђе на катоди издваја у виду ситнозрног талога. У том смислу, није потребно додавање површински активних супстанци у циљу побољшања квалитета талога.

Таложење гвожђа из раствора соли у којима је гвожђе у облику Fe^{3+} захтева већи утрошак електричне струје. Ови раствори лако подлежу хидролизи при малој киселости, па су зато неприхватљиви за добијање превлака гвожђа. С обзиром да се у примени соли у којима се гвожђе јавља као Fe^{2+} увек појављује у електролиту и извесна количина Fe^{3+} јона, потребно је њихову концентрацију одржавати веома малом, јер присуство Fe^{3+} јона доводи до кртости и тамне боје превлаке. Као основне соли могу се употребити гвожђе(II)-сулфат и гвожђе(II)-хлорид.

Карактеристика сулфатних електролита је да се користе на собној температури, док хлоридни захтевају температуру преко $85\text{ }^{\circ}\text{C}$. Сулфатни електролити садрже обично јоне амонијум сулфата или магнезијум сулфата, док хлоридни електролити садрже јоне калцијум хлорида или манган хлорида због којих се електролиза може изводити и изнад $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ јер концентровани раствори кључају на температури изнад $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Временом се у електролиту повећава концентрација Fe^{3+} . С обзиром да су раствори Fe^{3+} јона мрко, а раствори Fe^{2+} јона зелено обојени, лако је на основу боје електролита установити да ли он у већој мери садржи Fe^{3+} јоне. Електролит треба да буде тамно зелене боје. У присуству Fe^{3+} опада искоришћење струје и талог је крупно кристалан и веома крт. Fe^{3+} јони се могу одстранити редукцијом прахом гвожђа (Poyner, 2003; Hanson & Hanson, 2019; Zangari & Gamburg, 2011).

Загађујуће материје у процесу галванизације гвожђем су: Fe^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{FeCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Гвожђе је токсичан метал чија се токсичност испољава кроз редокс-реакције у којима учествује, како у ћелијској, тако и у ванћелијској средини богатој кисеоником (Lawen, 2013). Разменом електрона, гвожђе учествује у производњи реактивних кисеоничних врста, попут хидроксил-радикала, одговорних за оксидативно оштећење биолошких макромолекула (Edison и др, 2008). За разлику од других тешких метала, управљање токсичношћу гвожђа је тешко, јер је Fe есенцијални микронутријент, који нема замену у животном циклусу (Ahmed и др, 2023). Повећане концентрације гвожђа инхибирају нормалан раст изазивајући физиолошке болести биљних организама (Zhang и др, 2016). Већина биљака лако апсорбује гвожђе у облику Fe^{2+} због његове растворљивости у води (Ullah и др, 2023). Сходно томе, високе концентрације раствореног Fe^{2+} могу доспети у биљне ћелије, одакле се ланцом исхране преносе у људски организам.

Превлаке бакра не могу се користити у циљу заштите челика од корозије, јер бакар у спрези са гвожђем игра улогу катоде, што за последицу има растварање гвожђа, с обзиром да су превлаке од бакра порозне. Особина бакра да изложен ваздуху тамни указује да није погодан за украсне превлаке.

С обзиром да бакар при електролитичком таложењу добро приања за површине другог метала и да се може лако глачати до високог сјаја, превлаке бакра се користе као међуслој, односно подлога за наношење других превлака.

Дебљина превлаке бакра зависи од услова примене. Када се ове превлаке користе као међуслој између гвожђа и никла, или хрома, тада је њихова дебљина од 9 до 12 μm за лаке, 20 μm за средње и 30 μm за тешке радне услове. У случају да је бакар међуслој између цинка и других метала, превлаке од бакра треба да буду од 10 до 30 μm .

За добијање превлаке бакра користе се кисели и алкални електролити. Кисели електролити су сулфатни, силикофлуоридни, борфлуоридни и сулфаматски, а алкални цијанидни, пирофосфатни и амонијачни.

У састав киселих електролита улазе јони бакра у облику Cu^{2+} , зато што су Cu^+ јони непостојани у присуству ваздуха. Од киселих електролита, највише се примењује сулфатни електролит (основна компонента бакар(II)-сулфат), јер је јефтин, постојан, дозвољава употребу већих густина струје и са њим се постиже скоро 100% искоришћење електричне струје. Главни недостаци ових електролита су што добијен талог има крупно кристалну структуру, што је његова способност да равномерно расподели метал при таложењу мала и што се из њега не могу таложити непосредно превлаке на челик и цинк, због појаве цементације бакра. Ако је потребно нанети на челик превлаку бакра, то се постиже на тај начин што се прво исталожи танка превлака бакра из цијанидног раствора бакра, а потом се, после прања предмета и декапирања, настави таложење у киселом електролиту (Poyner, 2003; Hanson & Hanson, 2019; Zangari & Gamburg, 2011).

Главне компоненте киселих електролита су бакар сулфат и сумпорна киселина. Сврха додатка H_2SO_4 је да повећа електричну проводљивост електролита, спречи појаву базних соли на катоде, смањи појаву Cu^+ јона, сузбије његову хидролизу и активност, чиме се постиже добијање ситнозрнастог талог на катоде. У систему Cu^{2+} јон - метални бакар успоставља се следећа равнотежа:



Током употребе сулфатног електролита садржај бакар сулфата се повећава, а киселине смањује. Ово се објашњава тиме што је искоришћење струје на аноди 100%, због оксидације Cu у Cu^{2+} и Cu^+ јон, у поређењу са редукцијом на катоде, настали Cu^+ јони у присуству кисеоника из ваздуха оксидују у Cu^{2+} јоне и долази до дисмутације Cu^+ јона.



Концентрација бакра у раствору расте и због растварања бакра под дејством H_2SO_4 у присуству кисеоника



Од свих алкалних електролита најчешће се користе цијанидни електролити, у којима се бакар налази у облику Cu^+ јона и из којих се добија ситнозрни талог. Ови електролити имају способност да равномерно расподеле метал при таложењу, због чега су погодни за таложење бакра на рељефне површине. Са друге стране, веома су непостојани, токсични и не дозвољавају употребу знатних густина струје. Искоришћење струје у уобичајеним електролитима је 60-70%, па је раст превлаке у њима мањи него у киселим електролитима и ако се из њих врши редукција Cu^+ јона.

Главне компоненте цијанидног електролита су комплексна со бакра и слободни цијанид. Састав цијанида бакра чине комплексни анјони: $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$. Због мале дисоцијације цијанидног комплекса концентрација јона бакра је веома мала (познато је да H_2S из цијанидног раствора не таложи CuS , док се CdS и ZnS таложе), па је потенцијал редукције Cu^+ јона веома негативан од -0,9 до -1,5 V, тако да постаје близак потенцијалу редукције цинка и гвожђа, те зато цинк и гвожђе не цементирају бакар из цијанидног раствора. Паралелно са бакром издваја се и водоник. Цијанидни електролити нису постојани због абсорпције угљендиоксида из ваздуха (Poyner, 2003; Hanson & Hanson, 2019; Zangari & Gamburg, 2011).

Технолошки процес галванизације бакром спада у „најпрљавије“ индустрије јер ствара мноштво загађујућих материја, као што су: SO_4^{2-} , BO_3^{3-} , BF_4^- , SiF_6^{2-} , CN^- , OH^- , CO_3^{2-} , CNS^- , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, HPO_4^{2-} , H_2SO_4 , H_3BO_3 , HBF_4 , H_2SiF_6 , NaCN , CuCN , NaOH , Na_2CO_3 , NH_4CNS , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Na_2HPO_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, NH_2CSNH_2 , $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{SO}_3\text{H})_2$, NaCN , CuCN , Na_2CO_3 . Међутим, доминантне загађујуће материје су Cu^+ и Cu^{2+} јони.

Бакар у води изазива озбиљне поремећаје код биљака и акватичних организама. У воденој средини, бакар може продрети у системе површинских и подземних вода и путем водоснабдевања dospети у воду за пиће угрожавајући људско здравље (Liu и др, 2023). Аутори Ortega и др. (2022) и Donnachie и др. (2023) указују да су отпадне воде које садрже бакар извор тровања и другим тешким металима. Превелики унос бакра, према епидемиолошким истраживањима, има штетне последице по људско здравље, јер изазива акутне гастроинтестиналне поремећаје, цирозу јетре, инактивацију ензимског система у јетри, оштећење бубрега, хемоллизе, повраћање, грчеве и моторичке дефекте (Xiao и др, 2011; Goodman и др, 2004; Pensini и др, 2021). Према истраживању Li & Lykotrafitis (2014) токсичност бакра може довести до дегенерације коштане сржи. Такође, тровање бакром утиче на метаболизам гвожђа изазивајући хемолитичку анемију и ометајући поновно коришћење гвожђа из феритина у ћелијама слезине (Azza, 2012). Дуга изложеност токсичним концентрацијама бакра, може утицати и на формирање и метаболизам црвених крвних зрнаца (Adele и др, 2023).

Оксидативна оштећења изазвана јонима бакра или гвожђа су потврђена код микроба, биљака и животиња (Schutzendubel & Polle, 2002). Према истраживању Pontier и сарадника (1999) високе концентрације јона бакра могу да изазову хиперсензитивну реакцију и ћелијску смрт код биљака. Са друге стране, повишене концентрације бакра изазивају и прекомерну производњу ROS који смањује садржај хлорофила код биљних врста (Li и др, 2023; Sánchez-Pardo и др, 2014), као и пероксидацију мембранских липида и смањење стопе раста биљака (Babu и др, 2003).

Анализом технолошких процеса галванизације карактеристичних метала запажено је да коришћење различитих врста електролита доводи до стварања загађујућих материја комплексног хемијског састава (слика 2.4), које се могу сврстати у четири групе:

- токсични метали,
- полутанти у облику анјона,
- полутанти који мењају рН вредности и
- полутанти који мењају НРК вредност.

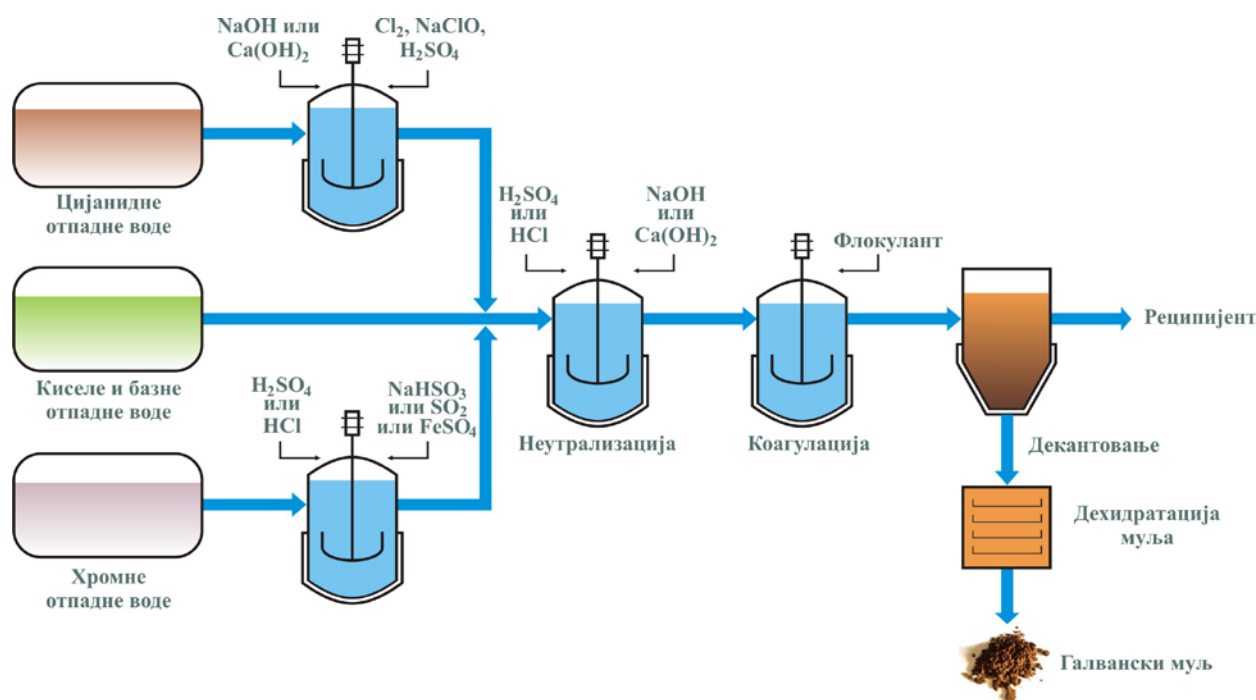
Токсични метали су доминантне загађујуће материје у отпадним водама, тако да се такве воде морају пречишћавати пре испуштања у реципијенте.



Слика 2.4 Издвајање токсичних метала из технолошког процеса галванизације

Висока ефикасност регенерације токсичних метала остварује се неконвенционалним системима (електрохемијска оксидација и редукција, јонска измена, реверзна осмоза, ултрафилтрација, електродијализа и др.). Економске природе су једино разлози због чега се ове методе не користе у Србији, већ се третман врши конвенционалним системима, као што су хемијска оксидација и редукција, неутрализација, преципитација, коагулација и флокулација. Међутим, ови процеси имају за последицу стварање отпадног муља који, уколико се адекватно не стабилизује, представља опасну материју (Canet и др, 2002).

Технолошка шема постројења пречишћавања отпадних вода галванизације приказује конвенционалне методе: оксидацију, редукцију, неутрализацију, таложење, флотацију и филтрацију, слика 2.5.



Слика 2.5 Конвенционални систем пречишћавања галванских отпадних вода

Оксидацијом се врши превођење токсичних елемената и једињења у мање токсична уз велики утршак реагенса (CN^- , Fe^{2+} , As^{2+}), док се редукција врши код материја које се лако редукују (Cr^{6+} , As^{2+}). Мешањем киселина и база долази до неутрализације при pH 6,5 - 8,5, потом се додају реагенси, а након тога се филтрацијом одвајају суспендоване честице у води. Преципитацијом се растворене материје отпадних вода, уз додавање реагенса, преводу у талог. Ефикасно таложење се врши при pH 8 - 11 (Станисављевић, 2010).

Најчешће се отпадне воде у погонима галванизације пречишћавају оксидацијом цијанида натријум хипохлоритом (NaOCl).



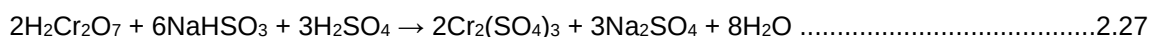
У првој фази, као међупроизвод, јавља се веома токсично једињење хлорцијан (CNCl) које у алкалној средини прелази у цијанате. Цијанати који су хиљаду пута мање токсични од цијанида, стајањем се разлажу до угљен диоксида и амонијум јона, односно азота (Станисављевић, 2010).

Оксидација кисеоником из ваздуха се користи за пречишћавање отпадних вода гвожђа. Реакција се заснива на оксидацији једињења двовалентног гвожђа у тровалентно, са накнадним таложењем гвожђе(III)-хидроксида из воде.



Пречишћавање галванских отпадних вода које садрже шестовалентни хром врши се редукцијом до тровалентног, преципитацијом хидроксида у базној средини. Као редукциона средства користе се активни угаљ, фери сулфат, натријум бисулфат, водоник, сумпор диоксид, органски отпад (на пример: новинска хартија) и др.

У пракси се као редукционо средство најчешће користе раствори натријум бисулфата. Редукција Cr^{6+} се одвија у две фазе:



У првој фази пречишћавања, Cr^{6+} који је у облику дихроматне киселине ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) реагује у киселој средини на $\text{pH}=2,5$ до Cr^{3+} у облику сулфата ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$). У другој фази пречишћавања врши се таложење Cr^{3+} у базној средини у присуству $\text{Ca}(\text{OH})_2$, до $\text{Cr}(\text{OH})_3$ на $\text{pH}=9,5$. Завршетак пречишћавања је одвајање талог у виду галванског муља филтрацијом.

Галванске отпадне воде, које садрже киселине или базе подвргавају се неутрализацији, где се у зависности од концентрације метала и састава отпадних вода издваја талог у виду муља. У погонима галванизације најчешће се врши неутрализација мешањем киселих и алкалних отпадних вода јер је то и најекономичнији начин (Станисављевић, 2010).

Хемијско таложење (преципитација) је погодна метода за уклањање растворних материја које садрже тешке метале које је немогуће биолошки уклонити. Тешки метали (Me) се преводе у нерастворне хидроксиде уз додавање кречног млека $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или NaOH .



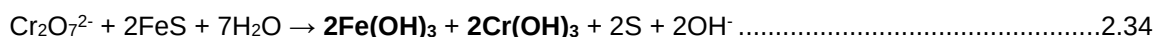
Уколико се за таложење користи кречно млеко, исталожени муљ поред хидроксида садржи и гипс (CaSO_4). Овако настали муљ не може се рециклирати и представља опасан отпад јер под утицајем кисеоника, влаге и топлоте долази до хемијских реакција које доводе до настанка у води топлјивих металних соли и загађивања животне средине. Знатно је повољније таложење каустичном содом, јер се из исталоженог галванског муља могу рециклирати метали.



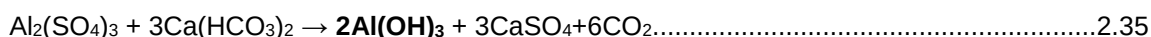
За преводње метала у хидроксиде користе се растворни сулфиди, обично натријум сулфид или натријум бисулфид или слабостворни сулфиди, најчешће фери сулфид.



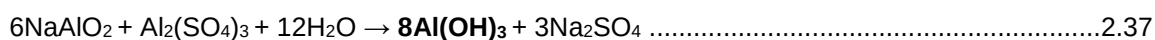
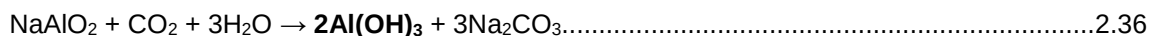
Предност таложења сулфидима је и у томе што се редукција шестовалентног хрома у тровалентни и таложење галванског муља одвија у једном степену:



У процесима пречишћавања отпадних вода галванизације коагулацијом се одвија под утицајем коагуланата. Као коагуланти најчешће се примењују соли алуминијума: хидратисани алуминијум сулфат $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, натријум алуминат NaAlO_2 , базни алуминијум хлорид $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, стипсе: алумо калијумове $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и амонијачне соли $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. При коагулацији алуминијум сулфатом, он реагује са хидрокарбонатима у води:



Натријум алуминат се примењује у сувом облику и у облику 45% раствора. Алкални је реагенс који при рН опсегу 9,3-9,8 формира брзоталожеће пахуљице. За неутрализацију се могу користити киселине или димни гасови, који садрже CO_2 :



Као коагуланти користе се сулфати гвожђа ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) и гвожђе хлорид FeCl_3 . Концентрација коагуланта зависи од рН вредности отпадних вода. За Fe^{3+} рН је 6-9, а за Fe^{2+} рН је 9,5 и више.



Код неутрализације:



Коагулацијом се добија секундарно загађење у виду исталожених хидроксида токсичних метала. Ради интензивнијег формирања пахуљица хидроксида алуминијума и гвожђа, у циљу повећања брзине таложења, врши се флокулација. Примена флокуланата омогућује смањење дозе коагуланата, скраћење трајања коагулације и повећање брзине таложења галванског муља.

Одлагањем муља на отвореном простору услед дејства атмосферских падавина које имају киселу рН вредност долази до покретања веома токсичних и хемијски активних јона метала.



Где је Me: Cr, Cd, Pb, Zn, Ni, Fe, Cu и др.

Анализом конвенционалних система прећишћавања отпадних вода галванизације може се закључити да квалитативно галвански муљ чине хидроксида токсичних метала (Cr(OH)_3 , Cd(OH)_2 , Pb(OH)_2 , Zn(OH)_2 , Ni(OH)_2 , Fe(OH)_2 , Fe(OH)_3 , Cu(OH)_2 и др.) (Станисављевић, 2010). Количина и састав муља одређени су капацитетом производње, да ли се процес води дисконтинуално или континуално, као и концентрацијом супстанци у електролитима и испирним водама, слика 2.6.



Слика 2.6 Различите врсте галванских муљева

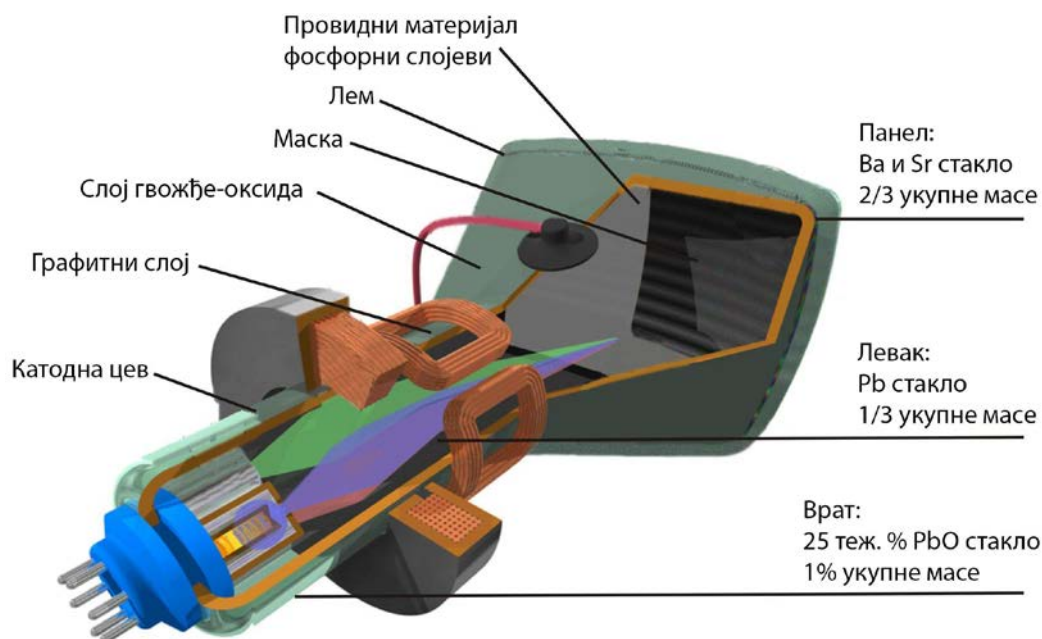
У биолошким системима, метали се кратко задржавају у облику јона, јер због своје реактивности лако интерагују са макромолекулама. Најчешће се везују за карбоксилне, фосфатне и сулфхидрилне групе протеина, али и за анјоне и аmine што за последицу има различите биохемијске путеве уноса (Buchwalter, 2008). С обзиром да, као и друге неорганске компоненте, могу бити присутни у свим медијумима животне средине (води, ваздуху и земљишту), неопходна је њихова инактивација и стабилизација (Markert & Friese, 2000).

2.2 Катодно стакло

Катодно стакло је отпадна материја која настаје при рециклажи екрана са катодном цеви, такозваних CRT (енгл. *cathode-ray tube*) монитора. На глобалном нивоу, укупна годишња производња отпадног екрана са катодном цеви достигла је 6,3 милиона тона, а више од половине те тежине је катодно стакло (Zhang и др, 2017; Xing и др. 2018). Поред тога, само је Кина у једној години произвела око 43,11 милиона тона CRT стакла (Singh и др, 2016). Количина отпадног катодног стакла достигла је врхунац последњих година (Gregory и др, 2009).

У зависности од дела CRT монитора (слика 2.7), силикатно стакло је веома сложеног хемијског састава:

- предњи део екрана: баријум стронцијум оксидно стакло;
- унутрашњи део звона: стакло са оксидима олова;
- спој екрана и звона - фрита: лако топљиво стакло са оксидима олова;
- врат: стакло са високим садржајем оксида олова.



Слика 2.7 CRT монитор

Катодна цев CRT екрана састоји се од две компоненте: конично стакло и екранско стакло. Носеће (конично) стакло је са унутрашње стране пресвучено баријум оксидом и садржи велики проценат олова од 22 до 28%. Екранско стакло је сличног састава, велике дебљине са фотоосетљивим слојем за стварање слике на унутрашњој страни. Такође, садржи знатну количину олова како би се корисник заштитио од могућег зрачења (Meng и др, 2016).

При технолошком процесу рециклаже оваквог електронског отпада неопходно је раздвојити опасно од неопасног стакла, које је саставни део екрана са катодном цеви. Такође, на безбедан начин треба уклонити флуоресцентни прах, који садржи канцерогене материје као што је шестовалентни хром.

Рециклирано катодно стакло се превасходно примењивало за поновну употребу у изради CRT монитора. Ову методу примењивале су познате компаније-*Philips*, *Schott* и *NEG*. Међутим, метода није одржива јер су могућности овакве рециклаже ограничене, капацитет за прераду и потреба за израдом нових CRT монитора се смањιο (*Xu и др, 2012*).

Још један вид рециклаже је добијање олова из отпадног катодног стакла. Током времена мењале су се технологије овог процеса, али суштински постоје два поступка: раздвајање под високом температуром и предобрада за хидрометалуршко истискивање.

Утврђено је да је хемијски састав стакла са оловом у основи исти као и састав кварцног песка, који се користи као агенс у процесу топљења олова и може се употребити уместо њега. Компаније *Doe Run* и *Xstrata's Home* су успешно користиле катодно стакло у процесу топљења олова. Очигледан недостатак овог поступка су велике количине нуспродуката и висока цена.

Последњих година све се више усавршава метода хидрометалуршког истискивања олова из стакла. Међутим, пошто је олово у стаклу веома чврсто везано, директним истискивањем постиже се мали учинак. Да би се повећала ефикасност поступка неопходно је извршити предтретман стакла у алкалној средини. *Miyoshi и сарадници (2004)* у свом истраживању су третирали стакло на притиску од 24 МПа и температуре од 350 °С, након чега је из стакла издвојено 93% олова у раствору HNO_3 .

Катодно стакло се у пракси често користи као адитив. Додаје се у сировине да би се произвели разни грађевински материјали, као што су: стакло, стакло-керамичка опека и материјали од бетона (*Andreola и др, 2005; Dondi и др, 2009; Ling и др, 2011; Ling и др, 2014*).

Група научника је истраживала добијање синтерованих керамичких материјала из катодног стакла. Мешали су катодно стакло са цементом, летећим пепелом и уситњеном шљаком, а затим компресовали смешу у цементну плочу, плочице за поплочавање или друге грађевинске материјале (*Ling и др, 2011; Ling и др, 2014*). Такође, постоје истраживања која указују на то да се катодно стакло може користити у производњи цементног малтера (*Грдић и др, 2014*).

Andeola и сарадници (2007) су анализирали могућност употребе CRT стакла у производњи керамичких глазура као замена за непластичне материјале, односно као замена за стакласти материјал.

Mear и сарадници (2006), уз присуство SiC и TiN, су користили отпадно CRT стакло као сировину за добијање стаклене вуне. Са друге стране *Bernardo и сарадници (2005)* су из отпадног CRT стакла и калцијум карбоната, након уситњавања и мешања, процесом синтеровања добили керамички производ. Новодобијени синтеровани керамички производ је тестиран на утицај брзине и времена загревања, концентрације калцијум карбоната и механичку чврстоћу. Резултати указују на високу ефикасност стабилизације добијеног производа.

Група научника је добила синтеровани производ из смеше катодног стакла, боксита и кречњака синтеровањем на температури од 1500 °С, а потом витрификацијом на температури од 900 до 1100 °С (*Andreola и др, 2005*).

С обзиром да су досадашња истраживања потврдила да се из катодног стакла може добити еко-синтеровани производ, високи степен ефикасности стабилизације галванског муља се остварује додавањем катодног стакла као инградијента.

2.3 Шљака из технолошког процеса производње гвожђа

У технолошком процесу производње гвожђа издваја се више врста нуспроизвода различитих физичко-хемијских карактеристика који се могу поново искористити као сировине. Међу отпадним материјама, као доминантна загађујућа материја, издваја се шљака. У смедеревској железари у претходном периоду добијало се од 250 до 500 kg високопећне шљаке по једној тони гвожђа, односно 130-150 kg конверторске шљаке по једној тони произведеног челика (слика 2.8). У фабрици је депоновано око 5 милиона тона отпадне шљаке. Депонијски простор је близу приградских насеља и представља велики здравствени ризик по околно становништво и један од водећих еколошких проблема у земљи (Николић и др, 2012).

И у другим земљама је отпадна шљака нерешен проблем загађивања животне средине. Годишња производња шљаке у Кини достигла је више од 100 милиона тона, а њено искоришћење је само 29,5%. Од 2016. године више од 300 милиона тона шљаке технолошког процеса производње гвожђа и челика није искоришћено (Guo и др, 2018).



Слика 2.8 Високопећна и конверторска шљака

У циљу смањења ризика загађења животне средине, интензивирани су истраживања о могућностима поновне употребе шљаке. У последње време у свету је значајно порасла примена нуспроизвода у путоградњи, посебно отпадних материјала, као што су оштећени асфалтни слојеви, ломљени бетони, високопећне шљаке, летећи пепео из термоенергетских постројења на угаљ и сл. Nehdi (2001) истиче да од 43 типа секундарних сировина коришћених у путоградњи, 11 чине нуспроизводи, а чак 7 припада отпаду из металуршке индустрије.

Употреба рециклираног материјала у грађевинској индустрији представља најбољу алтернативу одлагања отпада, смањујући исцрпљивање природних ресурса (Gencel и др, 2021). Постојеће студије потврдиле су да бетон направљен од шљаке из технолошког процеса добијања гвожђа и челика има практичну примену због изузетних својства, као што су: механичка чврстоћа и издржљивост (Ibrahim и др, 2021; Jagadisha и др, 2021; Rashad и др, 2022; Mostazid и др, 2022; Yang и др, 2021; Roslan и др, 2020).

Шљака може да се користи као агрегат за израду насипа, доњих слојева путева, брана, асфалта, бетона, бетонских постељица, камене вуне, керамике и др. (Proctor и др, 2000). Група истраживача је потврдила да се челична шљака може успешно користити као агрегат за изградњу путева због својих повољних физичких и механичких својства, укључујући тврдоћу, отпорност на хабање и атмосферске утицаје и др. (Pasetto и др, 2017; Ferreira и др, 2016; Shen и др, 2009; Mahieux и др, 2009).

Присуство силиката и других минералних компоненти дају шљаци својства цементације, па је челична шљака подобна сировина за добијање цемента (*Tsakiridis и др, 2008; Kourounis и др, 2007; Amuchi & Piatak, 2015; Goncalves и др, 2016*).

Значајна је примена шљаке у пољопривреди, као замена за вапненац, односно за смањење киселости земљишта (*Filho и др, 2004*).

Отпадна шљака се користи и за добијање фосфатног ђубрива (*Geiseler и др, 1996*). Међутим, постоје ограничења при употреби токсичног чврстог отпада као ђубрива за пољопривредно земљиште. Челична шљака садржи много тешких метала, укључујући Cr, V, Ba и Pb (*Chaurand и др, 2007; Fallman, 2000; Liu и др, 2010*) чије присуство може довести до контаминације земљишта.

Са друге стране, нека истраживања показују да шљака може бити погодна за пречишћавање отпадних вода због њене порозне структуре и алкалних својстава (*Ortiz и др, 2001; Yildirim & Prezzi 2011; Ponsot & Bernardo, 2013*).

Карактеристике технолошког процеса, садржај силицијума и доломита у знатној мери утичу на квалитативно-квантитативне особине челичне шљаке (*Gao и др, 2015*). Однос $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ се често користи као основа за одређивање потребне количине креча. Масени удео креча, који је највећи у насталој шљаци, има највећи утицај на хемијске карактеристике и минерални састав шљаке (*Kitamura и др, 2009*).

С обзиром да је шљака комплексног хемијског састава, уколико су растопи оксида (CaO , FeO , SiO_2 , MgO и MnO) присутни у високом проценту, онда се иста може поново користити као сировина у производњи гвожђа (*Торкаја и др, 2004; Diao и др, 2016; Sarfo и др, 2017*). Такође, гвожђе се из отпадне шљаке може повратити магнетном сепарацијом и поново употребити као сировина, док се преостала јаловина може искористити у различите комерцијалне сврхе (*He и др, 2022; Zhang и др, 2019*). *Sarfo и сарадници (2016, 2017)* су показали да је могуће извршити екстракцију вредних метала из шљаке, а потом из њених остатка добити инградијент за стакло и керамику.

Врста шљаке која настаје при производњи гвожђа и челика (кристална, гранулирана, експандирана) зависи од употребљене руде, као и начина хлађења (*Чађеновић и др, 2012*). Начин хлађења шљаке утиче на изглед и гранулацију агрегата. Ваздухом хлађена шљака формира чврст агрегат, док водом хлађена шљака формира ситно зрнасти агрегат. Због топителских особина, за стабилизацију галванског муља користи се ваздухом хлађена шљака. Физичке карактеристике и поступак хлађења ваздухом утичу на то да шљака поприма изглед магме (*Џанановић, 2014*).

У ваздухом хлађеној шљаци присутни CaO везује влагу из околног простора градећи хидроксид, а реагујући са CO_2 из атмосфере прелази у карбонат који има већи волумен, због чега долази до „бубрења“ шљаке. Исто се догађа и у присуству MgO . Ова трансформација слободних оксида у карбонате одвија се за време „старења шљаке“ која је изложена атмосферским условима на депонијама. Том приликом долази до механичких (бубрење, пуцање, уситњавање) и хемијских (карбонизација) промена. Карбонати су се показали као добри топителји стакла и из тог разлога је шљака из технолошког процеса производње гвожђа погодан инградијент за стабилизацију галванског муља процесом синтеровања.

2.4 Летећи пепео из термоелектрана

Сагоревање угљева ниског квалитета у термоелектранама за последицу има настајање велике количине пепела. Највећи део насталог пепела се издваја из димних гасова пречишћавањем у електрофилтрима и као такав се одлаже на депоније. Отпадни пепео из термоелектрана представља велико оптерећење животне средине (слика 2.9). Јавља се као загађујућа материја у ваздуху, води и земљишту. У развијеним европским земљама се оваква врста отпада користи у грађевинарству, путоградњи, пољопривреди и др. Да би пепео био одговарајући за даљу употребу мора да задовољава физичко-хемијске карактеристике прописане међународним стандардима.



Слика 2.9 Пепео из термоелектрана

Годишње се из термоелектрана у свету депонује неколико милиона тона пепела. Ово је огроман економски и еколошки проблем свих земаља, далеко испред другог индустријског отпада, као што су фосфо и флуоро гипс, као и разне врсте индустријских муљева (Singh и др, 1999).

Према америчком стандарду ASTM C618, пепео који настаје у процесу сагоревања угља се класификује у две групе: тип F и тип C. Тип F (кисели) настаје при сагоревању антрацита и битуминозних угљева са ниским садржајем калцијум оксида ($< 7\%$) и са повећаним садржајем силицијум диоксида, алуминијум оксида и оксида гвожђа. Тип C (алкални) настаје при сагоревању лигнита и садржи већу количину калцијум оксида ($15 - 30\%$) и има самовезујућа својства. Пепео класе F има пуцоланске карактеристике, а због ниског садржаја калцијума ($< 10\% \text{ CaO}$) нема самовезујућа својства (ASTM C618-17).

Карактеристике пепела зависе од врсте угља и углавном је fino зрнаст и прашкасти материјал. Боја пепела је обично сива и зависи од садржаја Fe_2O_3 и количине несагоривих остатака угља у пепелу. Честице пепела су различитих величина и сферног облика. Величина честица пепела је пречника од $0,01$ до $100 \mu\text{m}$, са највећим зрном величине $\sim 20 \text{ mm}$ (Daniels и др, 2002). Хемијски састав пепела је комплексан, и најчешће садржи SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и CaO , док се у мањој мери могу наћи MgO , MnO , Na_2O , K_2O , SO_3 , N, C. У неким пепелима су присутни и TiO_2 и Pb_2O_5 . Летећи пепео се, према минералном саставу, састоји од неорганских компоненти - аморфних и кристалних, органских супстанци из угља и гасовитих, течних и гасовито-течних примеса из неорганских и органских једињења (Vassilev и др, 2003). Пепели битуминозних и лигнитских угљева могу да садрже у траговима елементе Li, Be, Sc, V, Cr, Mn, Ni, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, Tl, Pb и U. Већина ових елемената има токсичне особине, а поједини имају и велику вредност, па се врши њихова екстракција за поновну употребу (Bechtel и др, 2005).

У последње време јавља се све чешћа употреба пепела у производњи бетона од портланд цемента, где се пепео користи као минерални и везивни додатак (*American Coal Lash Asociation*). Портланд цемент повећава чврстоћу, носивост и издржљивост бетона доњег слоја путева. Због самовезујућих и пуцоланских особина летећи пепео се најчешће користи као везиво у изради горњег носећег слоја путева. Међутим, према досадашњим испитивањима летећи пепео се може користити и у доњим бетонским носећим слојевима (*Edil u др, 2000; Bin-Shafique u др, 2004; Wen u др, 2004; Arora u др, 2005*). Истраживање *Gioia u сарадника (1972)* потврђује да се пепео из термоелектрана раније користио и као инградијент цемента и агрегат за испуну, јер има одговарајућу влажност и геомеханичке особине као утабана подлога.

Отпадни летећи пепео се користи и као замена за камено брашно, односно филер, који представља компоненту за израду асфалтног слоја путева. Функција филера је испуна шупљина у готовој мешавини спремној за уградњу. Он унапређује кохезионе карактеристике везивног слоја и побољшава стабилност мешавине (*AASHTO*). Да би се користио као филер, пепео мора да задовољава гранулометријске, физичке (непластичност) и хемијске (присуство органске материје) карактеристике. Пепели класе С, који имају висок садржај СаО, користе се као додатак за побољшање квалитета агрегата и битуменског везива у смеши за израду асфалат (*FHWA*).

Пепелу класе F, због добрих пуцоланских карактеристика, додају се активатори као што су креч, портланд цемент и кречна прашина (*Arora u др, 2005; White u др, 2001*), док пепео класе С не захтева активатор, што је са економске стране боља алтернатива за шири спектар примена. Такође, законска регулатива из области заштите животне средине, препоручује примену пепела класе С. Употреба пепела класе С у геотехничке сврхе зависи од еколошке и механичке погодности. На основу досадашњих истраживања, употребом пепела класе С без додатог активатора добијају се грађевински материјали повољних карактеристика за различиту комерцијалну примену (*Senol u др, 2006; Edil u др, 2006; Edil u др, 2007*).

Отпадни пепео из термоелектрана се може употребити као суплемент за унапређење квалитета земљишта (*Ђорђевић-Милорадовић u др, 2012*). Микроорганизми веома брзо насељавају депоније отпадног пепела. Користећи остатке хуминских супстанци од несагорелог угља као извор угљеника и других једињења, микроорганизми се јављају у мањем броју, али са великом разноврсношћу. Број бактерија се на депонији пепела повећава линеарно у зависности од старости и развоја вегетације. Међу бактеријама које својом активношћу поспешују развој биљака изоловани су најшире распрострањени родови *Actionobacteria sp, Bacillus sp, Clostridium sp.* и *Pseudomonas sp.* (*Stamenov u др, 2012*).

Употреба летећег пепела у пољопривреди има вишеструку корист. Са једне стране, утиче на промену рН вредности земљишта, побољшава структуру и текстуру, доприноси повећању приноса и даје есенцијалне хранљиве материје биљкама за њихов раст и развој. Са друге стране, честице пепела, на глиновитом и песковитом земљишту одржавају оптималну влажност, побољшавајући капацитет задржавања воде (*Singh u др, 2013*).

Поред употребе пепела у индустрији, грађевинарству и пољопривреди значајна је и његова примена за стабилизацију токсичних отпадних материја и пречишћавање отпадних вода.

Према досадашњим истраживањима пепео из термоелектрана се успешно користи за уклањање тешких метала из водених раствора, као и за стабилизацију токсичних метала из галванског муља (*Каранац и др, 2017; Luza и др, 2006*).

Летећи пепео се у технолошком процесу производње стакла-керамике користи као помоћни материјал, поред глине и кварца. У зависности од очекиваног квалитета стакла-керамике пепео се може додати смеши у уделу до 40%. Повећањем количине пепела, дифракција кварца у керамичком узорку се постепено смањује. Осим концентрације компонената, на изглед и карактеристике стакла-керамике, велики утицај имају време и температура синтеровања. За добијање густих узорака са dobrим механичким особинама неопходне су веће температуре синтеровања, као и дужи период синтеровања (*Mhmaruzzaman и др, 2010*).

У Северној Македонији је рађено истраживање у коме је добијен синтеровани производ у коме је једна од сировина био пепео из Рударско-енергетског комбината Битола. Коришћене су четири врсте пепела из електро-филтера термоелектрана и један тип са депонија са честицама мањим од 0,063 mm. Синтеровање је вршено на температурама 950, 1000, 1050 и 1100 °C и брзином загревања од 3 до 10 °C/min. Температура синтеровања од 1100 °C и брзина загревања од 10 °C/min показале се се као најефикасније и као резултат тога формиран је синтеровани керамички производ оптималних карактеристика: порозност $2,96 \pm 0,5\%$, јачина савијања 47 ± 2 МПа и чврстоћа 170 ± 5 МПа (*Angjusheva и др, 2012*).

Група научника истраживала је и ефикасност добијања керамике од глине и отпадног пепела. Керамика добијена овим поступком, због присуства честица пепела, има задовољавајућа механичка својства (*Fukumoto и др, 2009*). Рађена су различита истраживања за добијање порозних керамичких структура од отпадног пепела уз коришћење одговарајућих адитива (*Wu и др, 2006; Bossert и др, 2004; Mangutova и др, 2004*). *Zimmer и сарадници (2007)* су за производњу керамичких плочица користили традиционалне материјале попут глине, кречњака, фелдспата, уз додатак отпадног пепела из термоелектрана као помоћне сировине.

Литературни подаци указују и на коришћење отпадног пепела као основне сировине за добијање керамичких материјала. *Pimraksa и сарадници (2001)* су у свом поступку из чистог пепела, као основне сировине, произвели опеку.

За разлику од традиционалне керамике где се као полазне сировине користе поликристални материјали, у синтерованом производу се кристалне фазе формирају из стакласте фазе. Овакав третман и адекватан избор састава стакла утиче на структуру и фазни састав, а самим тим и на особине материјала, што за последицу има развијање групе материјала који поседују особине које су боље него код других неорганских материјала (стакла, керамике и метала) или имају комбинацију особина ове три групе материјала. Из ових разлога новодобијени синтеровани материјали имају велику примену.

Из наведених истраживања се може закључити да је пепео, због својих физичко-хемијских карактеристика, ефикасан инградијент за стабилизацију галванског муља и добијање еколошки подобног синтерованог материјала.

2.5 Зеолит

Зеолит, природни минерал настао мешањем вулканске лаве с алкалним подземним водама, састоји се од микропорозних кристала алуминосиликатног порекла чија је структура сачињена од пора, међусобно повезаних каналима у којима су смештени катјони и молекули воде (слика 2.10).

Зеолити имају широку примену у производњи сточне хране, различитим гранама агрокултурних производа (ратарство, повртарство, воћарство, цвећарство), у пречишћавању воде за пиће, деконтаминацији загађених земљишта тешким металима, ветерини, медицини, козметичи и др. (Михајловић и др, 2009).



Слика 2.10 Различите врсте зеолита

Зеолити се користе за уклањање органских боја и других органских загађујућих материја из воде (Han и др, 2009; Wang & Zhu, 2006; Karadag и др, 2007). Зеолити модификовани органским једињењима имају већи адсорпциони капацитет (Alver & Metin, 2012), док они у форми влакана или куглица, имају добру ефикасаност елиминисања органских боја и могућност поновног издвајања засићених зеолита на крају процеса пречишћавања. Истраживање је показало и да активне компоненте, глина и неорганска влакна зеолита, ефикасно уклањају до $30 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ „метиленско плаво“ органске боје (Saepurahman и др, 2016).

Зеолити се примењују и за сепарацију компонената природног гаса CO , CO_2 , N_2 , CH_4 (Ju и др, 2015), као и за добијање O_2 из ваздуха (Yang, 2003). Такође, употребом зеолита добија се кисеоник чистоте $\sim 99\%$, који се претежно користи у ваздухопловству и медицинске сврхе (Ferreira и др, 2016).

С обзиром да су зеолити познати јоноизмењивачи јер садрже лако покретљиве јоне, могу се користити и као адитиви детерџентима. Механизам њиховог деловања подстиче уклањање двовалентних и тровалентних катјона који редукују ефикасност површинско активних материја. Према литературним подацима, зеолити су добра алтернатива полифосфатима за које је потврђено да утичу на процес еутрофикације (Cardoso и др, 2015).

Зеолити су нашли примену и у пречишћавању вода уклањањем амонијака. Cooney и сарадници (1999) су показали да је могуће уклонити штетне материје у виду NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ из отпадних вода након третмана природним зеолитом. Са друге стране, Casadellà и сарадници (2016) су ефикасно одвојили NH_4^+ јоне, коришћењем мембране на бази зеолита (70%) и полимера (30%).

Коришћење зеолита за пречишћавање отпадних вода је веома ефикасно због специфичних физичко-хемијских особина везивања токсичних метала, широке распрострањености, доступности и ниске цене (Нан и др, 2006). Повећање адсорпционог капацитета природних зеолита за везивање тешких метала се постиже оплемењивањем њихових површина оксидима мангана, алуминијума и гвожђа (Doula, 2006).

Примена природних зеолита у пољопривреди је вишеструка. Користе се као мелиоранти за побољшање физичких особина и одржавања влажности земљишта. Такође, ефикасно везују токсичне метале и спречавају испирање ђубрива. С обзиром да имају афинитет према катјонима, зеолити адсорбују есенцијалне елементе у исхрани биљака, а затим их отпуштају продужавајући дејство вештачког прехранивања. Њихова примена је све популарнија и у рибарству, користе се и за конзервирање и сушење ратарских производа (Стојиљковић и др, 2002).

Према истраживању *Rodriguez-Fuentes и сарадника (2006)*, зеолити се у медицини користе као лекови у гастроентерологији, суплементи, односно као помоћна лековита средства. Такође, зеолит поседује антиканцерогени, антиоксидативни, имуностимулативни, хемостатски, виروцидни, детоксикациони и антидијарејични ефекат (Чутовић, 2015).

Зеолит се може користити и за синтезу нових производа додавањем различитих сировина, као што су бетонит (*Srilai и др, 2020*), каолинит (*Bahgaat и др, 2020*), дијатомит (*Garcia и др, 2016*), пепео из биомасе (*Fukasawa и др, 2018*) и електрофилтерски пепео (*Zhang и др, 2020*).

Дијатомит је пожељна сировина за синтезу зеолита због високих концентрација силицијум диоксида и лаке доступности у великим количинама (*El Ouardi и др, 2020*). Међутим, потребан је додатни инградијент да би се постигао оптималан однос Si/Al. У истраживању *Garcia и сарадника (2016)* при процесу синтезе зеолита извршен је хемијски предтретман раствором H_2SO_4 како би се уклониле загађујуће материје. И у студији *Zhang и сарадника (2016)* коришћен је дијатомит као прекурсор за синтезу зеолита. У раствор NaOH је додат натријум метаалуминат и дијатомит уз непрекидно мешање. Након хидротермалне обраде, чврсте материје су испране дејонизованом водом. Овако синтетисан зеолит се користи за уклањање никла из водених раствора.

Додавањем зеолита могу се побољшати својства постојећих и развити нови материјали. Зеолити имају широку употребу као прекурсори за алуминосиликатне керамичке материјале (*Chandrasekha & Pramada, 2002*).

У раду *Михајлова (1991)* су приказани резултати примене природних зеолита као компоненти керамичких маса за производњу керамичких плочица. Природни зеолити користе се за прављење глазура, за производњу ватросталних и термоизолационих материјала, за израду стакла и стаклених производа, као што су шупљикава стакла. Потпуно нова фаза која настаје је стабилна у термодинамичким условима (*Кременовић, 2007*). Синтеровање зеолита одвија се у неколико фаза: дехидратација, повећање покретљивости јона, аморфизација, кристализација и фазна трансформација (*Омерашчевић, 2017*).

На основу анализираних истраживања може се закључити да је зеолит, због својих физичко-хемијских особина и фазних трансформација рекристализацијом у стабилну структуру у којој су токсични метали трајно инактивирани, погодан иградијент за стабилизацију галванског муља.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

За потребе истраживања развоја поступка стабилизације токсичних метала технолошког процеса галванизације коришћене су основне научне (индукција, дедукција, анализа, синтеза, апстракција и генерализација) и опште научне методе (аналитичко-дедуктивна и хипотетичко-дедуктивна).

Опис технолошког процеса галванизације, поступак настајања галванског муља, преглед помоћних отпадних материјала и зеолита и анализа садржаја релевантне литературе извршени су дескриптивном методом, док су компаративном методом анализирани резултати експерименталног дела истраживања.

Експерименталним методама извршена је квалитативна и квантитативна анализа отпадних галванских муљева и анализа и праћење промене структуре отпадних галванских муљева и осталих инградијената у стабилан еко-синтеровани производ.

Током експерименталног дела истраживања, хемијска припрема узорака галванских муљева урађена је растварањем хлороводоничном киселином и TCLP анализом, односно тестом токсичности (енгл. *Toxicity Characteristic Leaching Procedure*).

За карактеризацију галванских муљева коришћене су следеће методе:

- индуктивно спрегнута плазма - оптичка емисиона спектрометрија (енгл. *Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry*, скраћено ICP-OES),
- *Fourier*-ова трансформациона инфрацрвена спектроскопија (енгл. *Reflectance Fourier Transform InfraRed Spectrometry*, скраћено FT-IR спектроскопија),
- скенирајућа електронска микроскопија са анализом енергетско-дисперзивне рендгенске спектроскопије (енгл. *Scanning Electron Microscopy with Energy-dispersive X-ray Spectroscopy Analysis*, скраћено SEM-EDX),
- рендгенска флуоресцентна анализа (енгл. *X-ray fluorescence*, скраћено XRF) и
- термогравиметријска анализа (енгл. *Thermogravimetric analysis*, скраћено TGA).

Карактеризација инградијената еко-синтерованог производа извршена је XRF, FT-IR, SEM-EDX и TGA анализама.

Токсични метали су стабилизовани инкорпорацијом у стабилну структуру еко-синтерованог производа процесом синтеровања. Анализа и праћење промене структура отпадних муљева и инградијената у стабилан еко-синтеровани производ извршена је FT-IR, SEM-EDX, XRD и TGA методама.

Ефикасност поступка стабилизације токсичних метала, након тестирања у модел системима, одређена је ICP-OES анализом и статистичким процедурама: дескриптивна статистика, тест *Kolmogorov Smirnov* за утврђивање одступања од нормалне расподеле и тест *Mann Whitney U* за утврђивање статистички значајне разлике концентрације токсичних метала пре и након стабилизације.

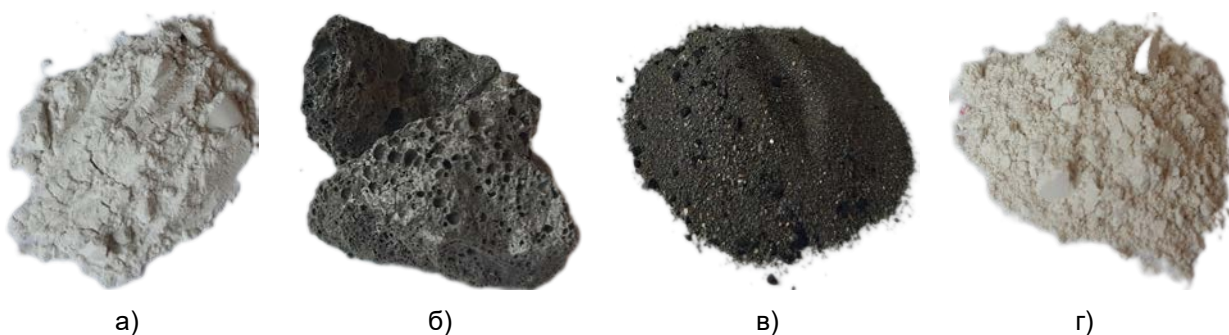
3.1 Материјали и хемикалије

У оквиру истраживања, као основни материјали, анализирани су две врсте муља узорковане из различитих технолошких процеса галванизације. Алкални галвански муљ добијен је електрохемијским процесом цинковања, а кисели галвански муљ процесом хромирања. На слици 3.1 приказани су референтни галвански муљеви који су након дехидратације и уситњавања анализирани у циљу карактеризације.



Слика 3.1 *Анализирани алкални и кисели галвански муљеви*

У циљу развоја поступка стабилизације токсичних метала референтних галванских муљева инкорпорацијом у еко-синтеровани производ као инградијенти коришћене су отпадне материје (катодно стакло, шљака из технолошког процеса производње гвожђа, летећи пепео из термоелектране), као и природни материјал зеолит, слика 3.2.



Слика 3.2 *Референтни инградијенти еко-синтерованог производа: катодно стакло (а), шљака из процеса производње гвожђа (б), пепео из термоелектране (в), зеолит (г)*

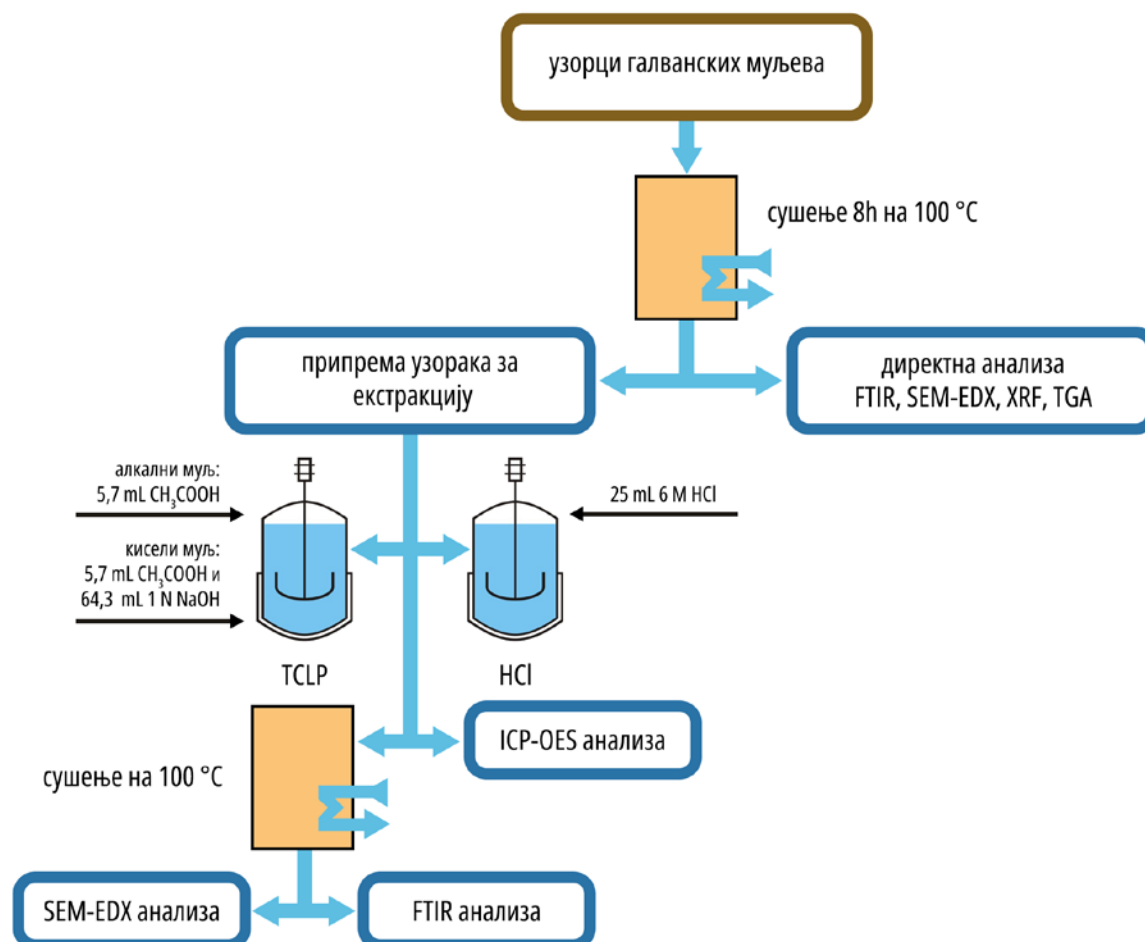
У процесу добијања еко-синтерованог производа коришћени су и помоћни материјали - боракс и стаклени крш (отпадно стакло).

Хемикалије које су коришћене за физичко-хемијску анализу узорака су:

- HCl , CH_3COOH и NaOH за хемијску припрему узорака и
- H_2SO_4 , HNO_3 , NaOH и NH_4OH за моделовање система тестирања ефикасности поступка стабилизације токсичних метала.

3.2 Методе експерименталног истраживања

Експериментално истраживање је спроведено у циљу утврђивања квалитативног и квантитативног састава материјала који су коришћени у процесу стабилизације токсичних метала, као и праћења промена њихове структуре након инкорпорације у стабилан еко-синтеровани производ. У складу са тим, физичко-хемијска анализа токсичних метала обухвата припрему узорак галванских муљева за ICP-OES анализу и директне анализе FTIR, SEM-EDX, XRF и TGA методама, слика 3.3.



Слика 3.3 Шематски приказ испитивања галванских муљева

Прва фаза експерименталног истраживања односи се на компаративну физичко-хемијску анализу референтних отпадних галванских муљева. Хемијска припрема галванских муљева за анализу ICP-OES методом извршена је TCLP анализом и растварањем хлороводоничном киселином у Лабораторији за општу и неорганску хемију Природно-математичког факултета Универзитета у Нишу.

Након тога, одређиване су концентрације токсичних метала у галванским муљевима на ICP-оптичком емисионом спектрометру iCAP 6000 *Thermo scientific* у Лабораторији катедре за аналитичку и физичку хемију Природно-математичког факултету Универзитета у Нишу.

Токсични метали су инаktivирани инкорпорацијом у стабилну структуру еко-синтерованог производа процесом синтеровања у пећи за жарење ознаке 11-07 200XL 100x300 mm за температуре до 1100 °C у Лабораторији за испитивање хемијских параметара радне и животне средине Факултета заштите на раду Универзитета у Нишу. Ефикасност поступка стабилизације токсичних метала у еко-синтеровани производ, након тестирања у модел системима, потврђена је ICP-OES методом.

Снимање FTIR спектра извршено је у Лабораторији за спектроскопију Технолошког факултета у Лесковцу. Анализа је извршена на спектрометру BOMEM *Michelson Hartman & Braun Series MB* у области 4000-400 cm⁻¹ у резолуцији 2 cm⁻¹.

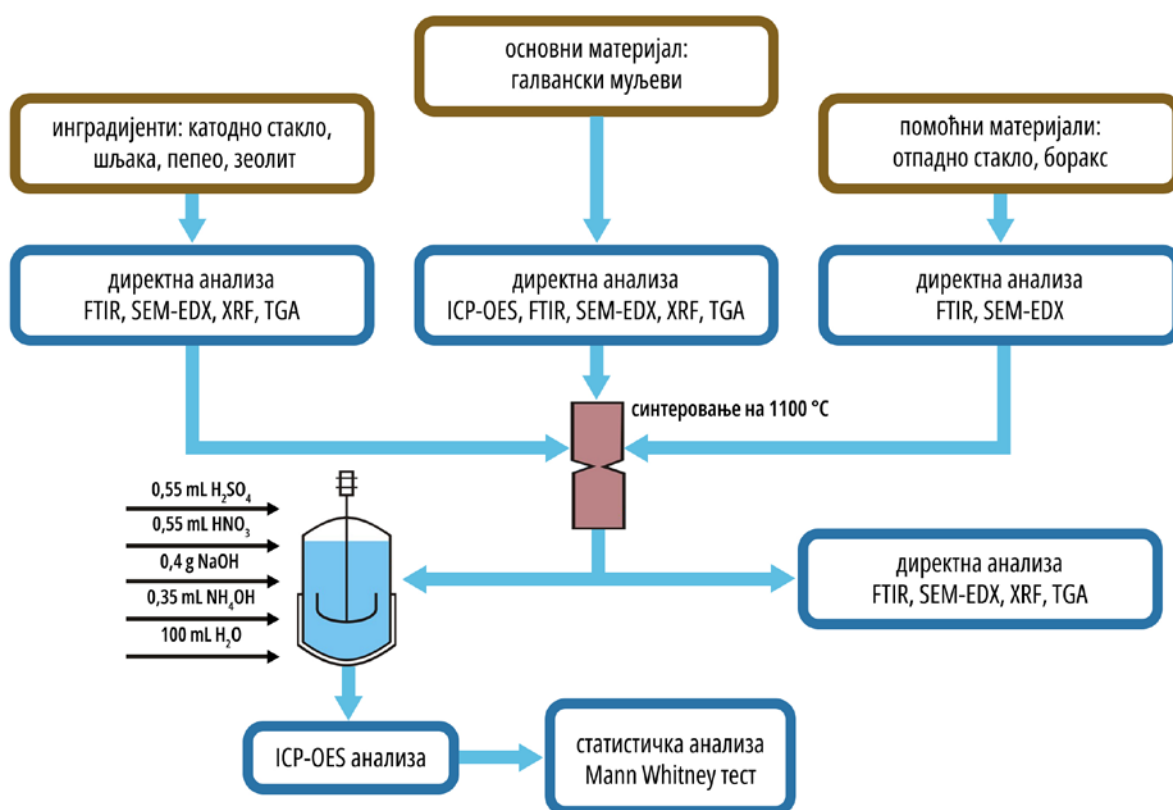
Структура узорака галванских муљева пре и након екстракције, као и структура инградијената и еко-синтерованог производа снимљени су SEM-EDX методом у Лабораторији за електронску микроскопију Медицинског факултета Универзитета у Нишу. Узорци су анализирани на скенирајућем микроскопу JOEL JSM-5300 са сондом *Linx Analytic QX2000*.

Квалитативна и квантитативна карактеризација галванских муљева и инградијената еко-синтерованог производа извршена је на Институту за рударство и металургију у Бору на XRF спектрометру *Rigaku Super Mini 200*.

Анализа структуре еко-синтерованог производа извршена је XRD методом на дифрактометру *Rigaku Miniflex 600* на Институту за рударство и металургију у Бору.

TGA анализа извршена је у Лабораторији за заштиту од пожара Факултета заштите на раду у Нишу на термогравиметријском анализатору *Perkin-Elmer* ознаке TGA 4000.

На дијаграму 3.4 дат је шематски приказ добијања и анализе еко-синтерованог производа.



Слика 3.4 Шематски приказ добијања и анализе еко-синтерованог производа

3.2.1 Индуктивно спрегнута плазма - оптичка емисиона спектрометрија

Индуктивно спрегнута плазма (ICP) је безелектродна аргонска или азотна плазма која ради на атмосферском притиску у спрези са радиофреквентним електромагнетским пољем (Тодоровић и др, 1997, Антић-Јовановић, 1999) и користи се као извор побуђивања оптичке емисионе спектрофотометрије (OES). Ове методе се заснивају на мерењу апсорпције, емисије или флуоресценције зрачења које потиче од слободних атома или њихових јона у гасној фази.

ICP-OES је најчешће коришћена метода за анализу тешких метала (Pohl и др, 2022, Pinheiro и др, 2021). Један од разлога је што се за потребе ICP-OES не користе искључиво органски растварачи. Такође, количина екстракционих течности је мала па је и еколошки прихватљива (Jinadasa и др, 2020; Ghorbani и др, 2021). Са друге стране, примена ICP-OES је економски оправдана, јер је исплативија од других метода елементарне анализе (Shishov и др, 2022).

Емисиона спектрофотометријска метода ICP-OES је базирана на чињеници да побуђени електрони при повратку у основно стање емитују специфичну енергију. Основна законитост ове методе је да сваки елемент емитује зрачење одређене таласне дужине. Иако сваки елемент емитује мноштво таласних дужина у ICP-OES методи се издваја један или мањи број специфичних таласних дужина за дати елемент. Интензитет енергије емитоване на одабраној таласној дужини пропорционалан је концентрацији елемента у анализираном узорку.

Одређивањем таласне дужине и интензитета који емитује анализирани узорак добија се квалитативни и квантитативни састав узорка. Припрема узорка за ICP-OES и одређивање елементарног састава подразумева растварање органских и неорганских компонената узорка.

Хемијска структура метала у галванским муљевима и велики број физичких (величина честица, температура, начин реаговања са водом) и хемијских параметара (на рН, редокс потенцијал, сорпциона својства, формирање комплексних једињења) утичу на ослобађање токсичних метала у животну средину (Świerk и др, 2007). Сходно томе, у циљу издвајања токсичних метала, одређује се начин екстракције отпадних галванских муљева.

У досадашњим истраживањима коришћени су различите екстракционе течности за карактеризацију галванског муља и издвајање метала.

Из економских разлога, издвајање метала, као што су никл, хром, бакар, цинк, калцијум и гвожђе, из галванских муљева, најчешће се врши раствором сумпорне киселине (Silva и др, 2005a), која се показала јако ефикасном у издвајању токсичних метала из отпадног галванског муља (Huynh и др, 2016; Li и др, 2011). Jandová и сарадници (2002) извели су експеримент испитивања отпадног галванског муља лужењем у 0,5 М сумпорној киселини на температури од 20 °C уз додатак H₂O₂ као оксидационог средства. Међутим, аутори истичу да је ефикасност растварања појединих метала сумпорном киселином ниска (Silva и др, 2005b; Ksiao и др, 2013).

Органофосфорна киселина се показала ефикасном у издвајању цинка и бакра из раствора сумпорне киселине ниске рН вредности 2,5-3,5 (Cole и др, 2002; Kongolo и др, 2003), као и за издвајање никла из воденог сулфатног раствора при рН 6-7 (Sarma и др, 2002). Погодна је и за издвајање хрома из воденог раствора сумпорне киселине при рН 3-4 (Juan и др, 1998), као и никла и кобалта на нижим рН вредностима у комбинацији са растварачем Acorga M5640 (Serpa и др, 2004).

Резултати истраживања *Świerk i сарадника, (2007)* показују да се тешки метали (бакар, никл, хром) ефикасно екстрахују из индустријског муља азотном киселином. Такође је могуће вршити лужење метала помоћу H_2SO_4 , HNO_3 , царске воде и HClO , уз присуство оксидационих средстава, као што су H_2O_2 , ваздух, O_2 и Cl_2 (*Vuković и др, 2019*).

Група истраживача спровела је студију издвајања метала из галванског муља мешањем узорака са 3 М HNO_3 и 2 М HCl у односу L:S=1:1 на 90 г/м на температури од 80 °C током временског периода од 3 h (*Bian и др, 2022*). *Dvorák и сарадници (2007)* су извршили екстракцију галванског муља растварањем у HCl на температури ~ 90°C и истакли да је проценат растварања токсичних метала био преко 80%. Са друге стране, многи аутори истичу ефикасност TCLP анализе раствором сирћетне киселине и натријум хидроксида за анализу отпадног галванског муља (*Sadikoglu & Ongen, 2016; Aydın & Aydın, 2014; Ozdemir & Piskin, 2012; Ozdemir и др, 2011*).

У складу са тим, хемијска припрема узорака извршена је растварањем галванских муљева TCLP анализом и хлороводоничном киселином.

Узорци муља су прво сушени у пећници на 100 °C током 8 h (до константне масе), након чега су чувани у ексикатору до анализе или екстракције. Проценат влаге у узорцима био је око 50%. Један део осушених узорака муљева је директно подвргнут FTIR, SEM-EDX, XRF и TGA анализама, док је други део припреман TCLP анализом и растварањем у хлороводоничној киселини, након чега је одређена концентрација токсичних метала ICP-OES методом.

TCLP анализа је најпознатији и најчешће примењиван тест токсичности којим се врши екстракција органских и неорганских једињења присутних у течним, чврстим или вишефазним отпадним материјама (*SW-846, 1984; USEPA, 1996*). TCLP анализом могу се симулирати услови на депонијама, а користи се и за карактеризацију отпадних материја. Граничне вредности за метале регулисане TCLP процедуром су дате у табели 3.1.

Табела 3.1 Граничне вредности за метале хемијски припремане TCLP процедуром

Метал	Гранична вредност [mg/L]
Хром (Cr)	5
Кадмијум (Cd)	1
Олово (Pb)	5
Цинк (Zn)	250
Никл (Ni)	20
Бакар (Cu)	25

У циљу TCLP анализе извршено је испитивање кисело-базних особина муљева, мерењем њихове pH вредности. Суспензија од 2,5 g узорака у 48 mL деминерализоване воде мешана је на собној температури 5 минута након чега је одређен pH. Добијене вредности су одредиле даље кораке испитивања. За TCLP анализу припремљене су две течности за екстракцију:

- екстракциона течност 1 за екстракцију киселог муља добијена је мешањем 5,7 mL глацијалне сирћетне киселине и 64,3 mL 1 N NaOH у 1 L дејонизоване воде (pH=4,9±0,05),
- екстракциона течност 2 за екстракцију алкалног муља добијена је растварањем 5,7 mL глацијалне сирћетне киселине у 1 L дејонизоване воде (pH=2,9±0,05).

Осушени узорак киселог муља (pH 3) (2,5 g) помешан је са екстракционом течностју 1 у односу 1:20 (w/v) и мешан на магнетној мешалици 18 сати на собној температури. Исти поступак је поновљен са узорком алкалног муља (pH 8,7), само што је уместо екстракционе течности 1 коришћена екстракциона течност 2.

Ради компаративне анализе и карактеризације испитиваних галванских муљева извршена је екстракција хлороводоничном киселином. Алкални и кисели муљ масе по 1 g третирају се са 25 mL 6 M HCl. Потом су загревани и мешани 8 сати на магнетној мешалици на температури до 100°C. Након филтрације, извршено је сушење нераствореног остатка испитиваних узорака галванских муљева. Нерастворени остатак галванског муља је осушен на 80 до 100 °C (до константне масе) и подвргнут FTIR и SEM-EDX анализама. Растворени део муља је подвргнут ICP-OES анализи, након стандардизације до 50 mL додавањем деминерализоване воде.

Такође, одређивање садржаја токсичних метала ради утврђивања ефикасности поступка стабилизације еко-синтерованог производа и степен инактивације јона токсичних метала, извршено је ICP-OES методом након тестирања у модел системима H₂SO₄, HNO₃, NaOH, NH₄OH и H₂O. Системи су моделовани тако што је ~ 1 g синтерованог материјала третиран растворима киселина и база у 100 mL деминерализоване H₂O. Модел системи су 10 дана стајали у нормалним условима, а потом подвргнути температури од 90 °C у трајању од 2 h. Након 24 h извршена је филтрација модел система, упаравање и стандардизација на 25 mL, а потом и ICP-OES анализа.

Главни делови ICP-OES уређаја на коме су вршене анализе су: систем за увођење узорка, систем за сагоревање и спектрометар. Узорак у облику раствора се увлачи у распршивач помоћу перисталтичке пумпе. Распршивач ствара аеросол и убризгава гасовити аргон у комору. Аеросол са узорком и аргоном инјектира се у плазму у систем за сагоревање. Плазма побуђује електроне при температури реда величине 104 K. Када се електрони враћају у основно стање емитују специфичне таласне дужине карактеристичне за састав анализираног узорка (Hill, 2007).

ICP-OES уређај се калибрише сертифицикованим референтним растворима концентрације 1000 µg/mL, који могу бити за један или више елемената.

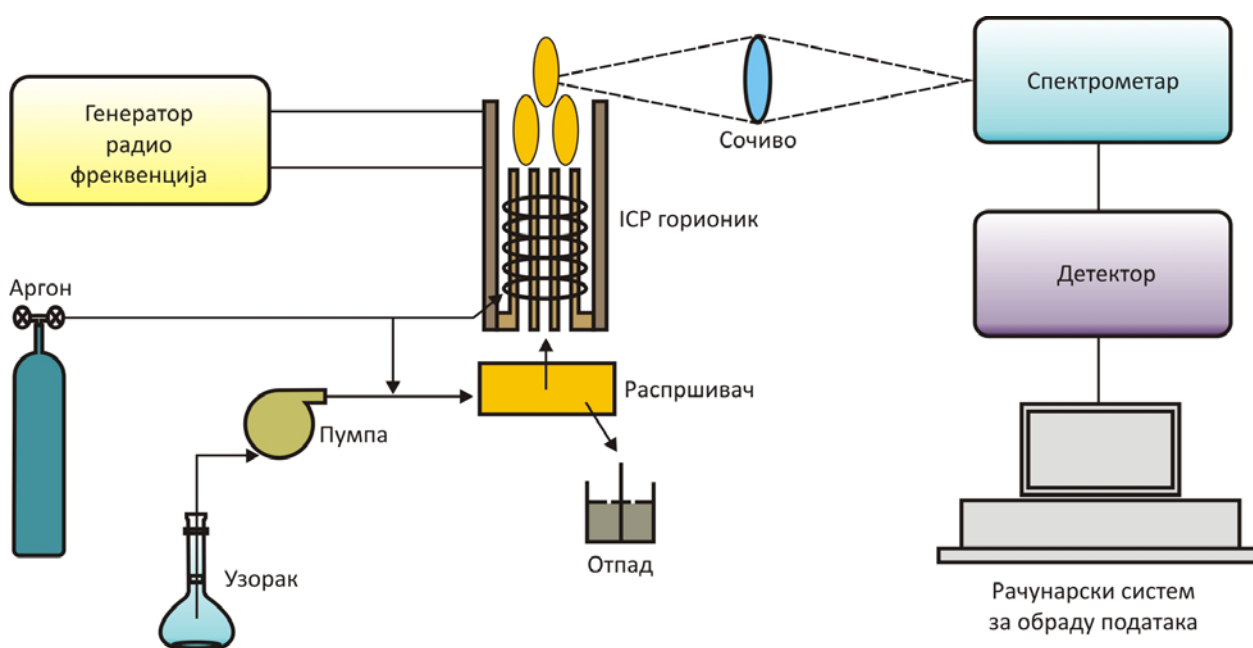
Систем за сагоревање се састоји од три цеви: унутрашње, средње и спољашње. Кроз унутрашњу цев се уводи узорак у облику раствора који се преводи у аеросол помоћу аргона. Аргон се за формирање плазме уводи кроз средњу цев док се термичка изолација, која је неопходна да би се избегло топљење кварцне цеви, постиже тангенцијалним увођењем струје аргона кроз спољашњу цев. Ова струја хлади зидове кварцне цеви, али такође и стабилизује плазму.

Високофреквентна струја која протиче кроз индукциони калем ствара осцилаторно магнетно поље H . Магнетно поље индукује електроне у гасу који протиче унутар кварцне цеви. Електрони се убрзавају временски променљивим електричним пољем, што доводи до загревања и додатне јонизације (Павловић & Рашић-Мишић, 2016).

Температура плазме опада са висином изнад индукционог калема, а може бити и до 10000 K. Сходно томе, за свако мерење се може одабрати оптимална висина на којој се одређује концентрација елемената. Због високе температуре плазме, ICP-OES метода користи се за одређивање концентрације свих елемената периодног система, осим за аргон. Сложени спектри су последица високих температура ICP извора (Тодоровић и др, 1997).

Генератор ниских фреквенција ~ 5 MHz ствара плазму у облику капи. Међутим, код убризгавања аеросоли честице раствора, због великог отпора који се јавља услед ширења гаса, мимоилазе овај део. У том случају испаравање је недовољно јер се узорак није довољно загрејао. Са друге стране, употребом поља већих фреквенција ~ 27 MHz, најтоплији део плазме је сферичног или тироидног облика. Сходно томе, вртложно кретање електрона је у спољашњем слоју плазме - калему, када аеросол заузима средишњи део. У средишњем делу је температура нижа, до 8000 K, а отпор мањи. На тај начин се остварује већа ефикасност примене ове методе (Антић-Јовановић, 2006).

Принцип рада ICP-OES методе је приказан на слици 3.5.



Слика 3.5 Приказ ICP-OES спектрометра

Плазма има три зоне различитих особина спектра:

- високотемпературна зона где у средишту узорак подлеже испаравању и атомизацији,
- аналитичка зона у којој се побуђује већина елемената и која се налази изнад индукционог калема (15-20 mm),
- нискотемпературна зона у којој се побуђују елементи ниских енергија јонизације (Тодоровић и др, 1997).

Код убризгавања раствора неопходно је да се добију капљице раствора малих димензија. Сходно томе, користе се најчешће концентрични пнеуматски распршивачи који садрже излаз унутрашњег пречника око 0,1 mm и протока гаса од 10 до 20 L/min.

Најзаступљенији распршивач је *Majnhard*-ов распршивач код кога ширина отвора, кроз који протиче аргон за распршивање, износи од 10 до 35 μm , а унутрашњи пречник излаза је око 0,2 mm. Међутим, мали отвори *Majnhard*-овог распршивача имају већу вероватноћу од запушивања, посебно код анализе јако концентрованих раствора. Из тог разлога већа је ефикасност угаоних распршивача, али са друге стране код њих је проблем одржати константан положај врхова излаза за постизање равномерног распршивања (Павловић & Рашић-Мишић, 2016).

Предности ICP-OES методе у односу на друге емисионе спектрохемијске анализе су:

- способност детекције више елемената: у периоду од пар минута одређује се концентрација од 20 до 60 елемената у зависности од типа уређаја,
- прецизност детекције је иста или већа него при осталим инструменталним методама,
- широка област детекције,
- мала самоапсорпција у зони пламена генерише аналитичку линеарну криву у интервалу концентрација,
- могу се детектовати елементи ниских (испод 1 μg) и високих концентрација,
- анализа растворених узорака,
- растварање узорка у великој мери поједностављује анализу хетерогених материјала, јер при растварању већина елемената прелази у исти хемијски облик, што има за последицу промену карактеристика полазних материјала,
- мала количина узорка је довољна за анализу, чиме се штеди утрошак хемикалија,
- задржавање аеросоли у плазми неколико милисекунди повећава ефикасност побуђивања, атомизације и осетљивости одређивања концентрације елемената.

3.2.2 Стабилизација галванских муљева синтеровањем и фузијом

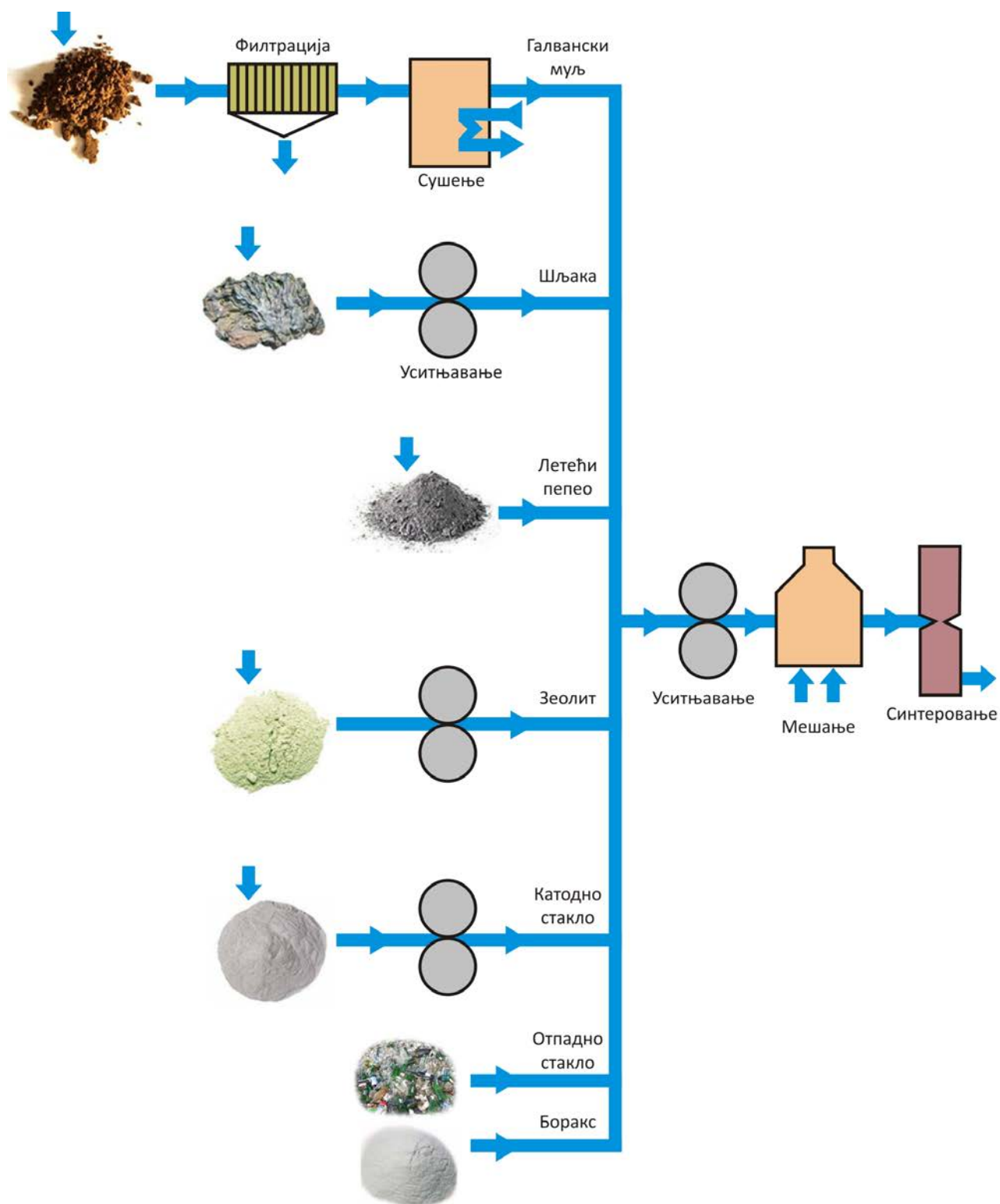
Стабилизација галванских муљева извршена је процесима синтеровања и фузије који се одвијају на високим температурама у контролисаним условима.

Процес синтеровања базиран је на термичкој обради компактног праха на високим температурама, при чему се добија поликристални чврст раствор. У основи обухвата адхезију и промену облика честица, при чему долази до фазних трансформација, појаве нових фаза, смањења концентрације дефеката и др. Синтеровањем се смањује удео пора и постижу готово теоријске густине и физичке карактеристике синтерованог материјала (*Митков и др, 1998*).

Процес синтеровања зависи од:

- температуре и времена - са повећањем температуре скраћује се време потребно за постизање жељеног степена компактности честица праха у чврстом раствору,
- геометријске структуре честица праха - под одређеним условима синтеровање праха који се састоји од финих честица или честица са великом унутрашњом порозношћу одвија се брже од синтеровања праха честица велике гранулације,
- квалитативног састава смеше - компоненете смеше праха бирају се у складу са очекиваним физичким особинама чврстог раствора,
- густине - што је већа густина честица, већа је и додирна површина, па је самим тим ефективније везивање и промена фаза у смеши,
- атмосфере у пећи за синтеровање - има вишеструку улогу, с једне стране штити материјал који се синетрује од оксидације и смањује могућност присуства заосталих оксида, а с друге стране спречава карбонизацију материјала који не садрже угљеник (*Матијевић, 2011*).

Технолошка шема добијања еко-синтерованог производа процесом синтеровања коришћењем отпадног галванског муља, катодног стакла, шљаке, пепела и зеолита, отпадног стакла предмета опште употребе и боракса приказана је на слици 3.6.



Слика 3.6 Технолошка шема добијања еко-синтерованог производа

Процентуални састав инградијената еко-синтерованог производа је следећи: 25% галванског муља, 20% катодног стакла, шљаке, пепела и зеолита, 50% отпадног стакла и 5% боракса. Отпадно стакло је са највећим масеним уделом, с обзиром да се са повећањем његове масе смањује температура топљења инградијената (Станисављевић, 1999).

Данашње технологије пружају могућност израде различитих врста синтерованих материјала у зависности од употребе, тако да постоје реалне могућности предикције особина неког материјала, пре него што се тај материјал произведе. Међутим, повољне особине еко-синтерованих материјала се могу развити само унапред дефинисаном рецептуром, која се добија применом савремених технолошких процеса уз прецизну контролу сваке технолошке фазе. У складу са тим, поступак синтеровања извршен је кроз неколико фаза.

Топљење синтерованог материјала извршено је у пећи за жарење на температури од 1100 °C у трајању од 8 h. Смеша галванских муљева, инградијената и помоћних материјала је након уситњавања, мешања и хомогенизације топљена у керамичком тиглу, који је припремљен прајмером *Bullseye*. Прајмер је у масеном односу 1:5 помешан са водом и четкицом нанет на тигл благим премазом у два правца, након чега се у пећи сушио на 200 °C. Употребом овако припремљеног тигла, истопљени садржај се није везао за тигл, већ је изливен у калуп. У калупу од челичног оквира модел производа се урађа у песак до нивоа своје највеће ширине. Након тога, монтиран је горњи део челичног оквира који се такође напунио песком. Након уклањања вретена ливног и гасног канала, припремљени материјал је у стању растопа сипан у отвор за ливење. После хлађења из размонтираног калупа је извучен готов еко-синтеровани производ.

Поред процеса синтеровања, добијање готовог индустријског производа је извршено и процесом фузије, тзв. *full fuse*. Фузија као процес базирана је на спајању или топљењу материјала на високим температурама ~ 1000 °C. Процес фузије, одвијао се у 4 фазе. У првој фази је припреман материјал омекшавањем на 593 °C у трајању од 15 min брзином од 2,82 °C/min. Друга фаза подразумева истискивање ваздуха на 640 °C у трајању од 15 min брзином 2,23 °C/min. У трећој фази је, у циљу формирања компакне целине, материјал третиран 6 min на температури 840 °C максималном брзином 92,2 °C/min. Четврта фаза је најважнија јер се у њој постиже *anneal* фаза у којој се формира структура производа. За референтну пећ *anneal* фаза је постигнута на температури од 571 °C у трајању од 40 min.

Процес обликовања индустријског производа методом *slumping* извршен је постављањем припремљеног материјала на калуп, чији облик је производ добио након хлађења. Керамички калуп је најпре премазан прајмером *Bullseye* како би се спречило лепљење материјала за њега. У другој итерацији поступак се опет заснива на четири фазе, али у другом температурном и временском режиму. Прва фаза третмана производа је на 260 °C у трајању од 15 min брзином 1,55 °C/min, док је друга фаза на 593 °C у трајању од 10 min брзином 1,20 °C/min. Трећа фаза се одвија истом брзином као и друга, али на 700 °C у трајању од 15 min. Четврта *anneal* фаза је за температурни режим референтне пећи увек иста, али је временски интервал 60 min због дебљине материјала. Након формирања индустријског производа, фаза хлађења се одвија постепено док се не постигне собна температура. Ова фаза осигурава равномерно хлађење готовог производа, смањујући ризик од пуцања и девитрификације.

Девитрификацијом се током процеса фузије, када молекули мењају своју аморофну структуру у структуру кристалних чврстих материја, на површини производа јављају беличасте флеке или избочина уместо глатког сјаја (Comodi и др, 2010). У складу са тим, производ се хладио у периоду од 12 сати у 3 фазе. Прва фаза односи се на површинско хлађење, док друга фаза има за циљ да изједначи температуру у језгру и површини производа ослобађајући напрезање између тих подручја. Последњим фазом, када сви делови достигну константну температуру, постиже се собна температуре производа.

Након хлађења и одвајања производа од калупа извршена је завршна механичка обрада која обухвата грубо скидање вишка материјала. У циљу добијања индустријског производа, оштре ивице и деформитети су обрађени полирањем абразивним средствима.

Процеси добијања еко-синтерованог и индустријског производа приказани су на слици 3.7.



Слика 3.7 Добијање еко-синтерованог и индустријског производа

3.2.3 Инфрацрвена спектроскопија са *Fourier*-овом трансформацијом

Инфрацрвена спектроскопија је брза, недеструктивна и релативно јефтина метода која се користи за идентификацију функционалних група и одређивање елементарног састава испитиваних узорака (*Davis и др, 2012; Lasch и др, 2018; Marcelli и др, 2012*). Употребом FT инструмената проширене су могућности примене IR спектроскопије на многе области које је било тешко или немогуће анализирати дисперзионим инструментима. Уместо узастопног читавања, као код IR, код FT-IR спектроскопије се све фреквенције одређују истовремено (*Madejova, 2003*).

Инфрацрвена спектроскопија са *Fourier*-овом трансформацијом (FT-IR) је метода која користи полихроматско зрачење, односно упадно зрачење широке спектралне области. Спектроскопија се заснива на интеракцији анализираних супстанци (галвански муљевци, инградијенти и еко-синтеровани производ) и инфрацрвеног зрачења.

Припрема узорака галванских муљева, инградијената и еко-синтерованог производа урађена је „калијум бромидним“ поступком који подразумева уситњавање и равномерно дисперговање у KBr (1,5 mg/150 mg KBr), потом је смеша вакуумирана и пресована под притиском од 200 МПа, при чему је добијена одговарајућа пастила. Референтна пастила је направљена од чистог KBr произвођача *Merck*, који је најпре претопљен на 700 °C и уситњен, а потом је до употребе чуван у ексикатору на 30 °C.

Применом ове методе молекули анализираних супстанци апсорбују инфрацрвену светлост одређених таласних дужина, а потом апсорбовану енергију претварају у вибрациону енергију хемијских веза. Принцип рада ове анализе захтева да се у простор испуњен супстанцом, у било ком агрегатном стању, пропусти инфрацрвено зрачење које се разлаже на монохроматске компоненте. Као последица овог процеса, одговарајућим детектором се може уочити, да на појединим фреквенцијама има мањег или већег слабљења јачине светлости због делимичне апсорпције инфрацрвеног зрачења од стране озрачених молекула.

Инфрацрвена спектроскопија се базира на законитости да су атоми у молекулу динамични, односно, да непрекидно вибрирају. Сложеност и геометрија молекула окарактерисана је одређеним вибрацијама. Свака вибрација има своју фреквенцију која је условљена масом атома и јачином хемијских веза. Са једне стране, неке молекулске вибрације су карактеристичне за целокупни молекул, док са друге стране су оне последица присуства карактеристичних функционалних група. Фреквенција вибрације се најчешће изражава као таласни број чија мерна јединица је cm^{-1} . Из овога следи да је фреквенција реципрочна вредност таласне дужине λ .

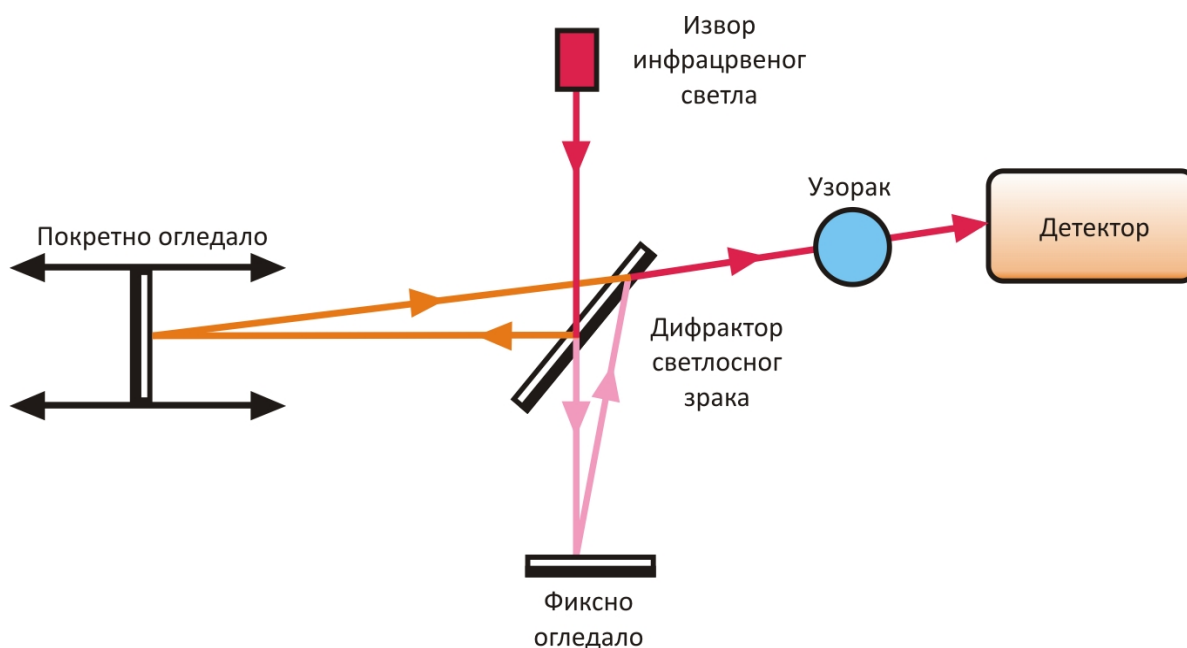
Вибрације молекула имају таласне дужине које су у инфрацрвеној области спектра електромагнетног зрачења. Молекули који се апсорбују у инфрацрвеној области имају способност да апсорбовану енергију трансформишу у енергију вибрација. Ова врста апсорпције представља квантовану апсорпцију, односно молекул има способност да апсорбује само фреквенције зрачења које се подударају са фреквенцијама вибрација у самом молекулу. Компарацијом интензитета излазног и улазног зрачења добија се инфрацрвени апсорпциони спектар. У складу са тим, апсорпција карактеристичне фреквенције зрачења доводи до побуђивања одређених вибрација молекула, односно функционалних група у молекулу испитиваног узорка.

Уређај за спектроскопију у инфрацрвеном подручју са *Fourier*-овом трансформацијом (FT-IR), у кратком временском интервалу, снима спектар целокупног инфрацрвеног подручја. Полихроматски извор светлости променом оптичке путање светлости долази до интерференције за карактеристичне фреквенције. Интерферограм се може *Fourier*-овом трансформацијом прерачунати у инфрацрвени спектар који је функција таласног броја, односно фреквенције.

С обзиром на комплексност *Fourier*-ових трансформација, FT-IR уређаји су најчешће повезани рачунаром који има одговарајући софтвер. Такође, због брзог снимања, може служити и као детектор за праћење брзине хемијских реакција. FT-IR има већу предност за квантитативне анализе од других инфрацрвених спектроскопа јер има занемарљив шум. Спектроскопске методе са полихроматским зрацима функционишу тако да појединачне фреквенције, због мерења њиховог интензитета, буду изузете од осталих. Ово раздвајање се врши пропуштањем зрака кроз оптичку решетку, монохроматор, интерферометар или призму.

Након интеракције са испитиваним узорком у рефлектованом спектру је мањи интензитет на карактеристичним таласним дужинама које узорак апсорбује. Одузимањем спектра рефлектованог од спектра референтног зрака добија се апсорпциони спектар. Поступак се заснива на математичком рашчлањивању полихроматског зрачења на монохроматске компоненте. Као резултат се добија интензитет фреквенција које одређују присуство карактеристичних функционалних група.

FT-IR са *Fourier*-овом трансформацијом је погоднија метода у односу на класичну методу скенирајуће инфрацрвене спектроскопије јер је време снимања, које подразумева зрачење узорка полихроматским снопом и прерачунавање дијаграма фреквенцијских интензитета, веома кратко до 1 секунде. Сходно томе, анализа се у кратком временском интервалу може више пута поновити, чиме се знатно редукује однос између сигнала и шума. Брзина понављања анализе омогућава да се FT-IR метода може користити за снимање електрохемијских реакција. Принцип рада FT-IR инструмента приказан је на слици 3.8.



Слика 3.8 Принципиални рад FT-IR инструмента

Тело ћелије спектрометра је стаклено и има кружни отвор са доње и четири извода са горње стране. Сваки извод садржи следеће компоненете: контра електрода (платинаста жица која прелази у платинасту траку на ивици ћелије), референтна електрода (водонична реверзибилна електрода), радна електрода (цев од стакла са електричним контактом на чијем крају се налази носач од тefлона са узорком) и стаклена цев са улазом за увођење гасова у ћелију. Доњи отвор, помоћу заптивних делова и навоја, садржи CaF_2 призму величине 32x32 mm и углове од 60°.

Систем навоја на горњем крају стаклене цеви радне електроде се може потискивати према призми мењајући димензије електролита на путањи инфрацрвеног зрака. Ћелију је неопходно напунити референтним воденим електролитом са карактеристичним дозираним гасовима. Проблем који се јавља у том случају је велика апсорпциона моћ воде при инфрацрвеном зрачењу. С обзиром да само 200 микрона широк слој воде може апсорбовати целокупно упадно зрачење, чак и оно са таласним дужинама за које вода има минималан степен апсорпције, неопходно је ограничити на најмању могућу меру оптички пут.

Снимање апсорпционих спектра подразумева да се површина електроде помери до саме површине CaF_2 призме чиме се умањује утицај дебљине електролита на квалитет добијеног инфрацрвеног сигнала. Инфрацрвени зрак путује кроз оптички пут FT-IR инструмента и пада на склоп огледала уз помоћ којих се усмеравају ка CaF_2 призми.

Принцип је такав да зрак без преламања доспева у CaF_2 призму под углом од 90 степени, пролазећи кроз танак слој електролита. Након тога, као последица рефлексије о металну површину електроде, зрак се враћа поново кроз призму и мали слој електролита све до детектора. Као последица поларизације, на саму површину електроде упадни зрак инфрацрвеног зрачења ступа у реакцију са компонентама које се налазе на површини електрода.

FT-IR уређаји су углавном једнозрачни, односно у реалном времену се истовремено не добија апсорбанција или транспаренција. Процедура је таква да се прво, снимањем интерферограма, добије позадински спектар који се затим *Fourier*-овом трансформацијом преводи у спектар. *Fourier*-ова трансформација се изводи софтверски приказом спектра података потребних за даљу анализу присутности функционалних група у узорку.

Предности FT-IR методе су:

- брзо снимање спектра у временском интервалу од 0,25 до 10 секунди за један интерферограм,
- анализа се реализује за мање од секунде док традиционалним апаратом са два зрака снимање спектра траје најмање неколико минута,
- велика осетљивост и могућност снимања узорака изузетно малих димензија и спектра једињења у траговима (до 10^{-9} g),
- вишеструко понављање и сабирање свих интерферограма, чиме се у великој мери унапређује осетљивост,
- боља прецизност фреквенција,
- разлагање до $0,01 \text{ cm}^{-1}$,
- накнадна корекција спектра рачунаром који омогућава корекцију и „чишћење“ спектра,
- шири спектрални опсег.

3.2.4 Скенирајућа електронска микроскопија са анализом енергетско-дисперзивне рендгенске спектроскопије

SEM-EDX анализа је веома корисна метода за компаративну анализу промена структура токсичних метала при реакцији за екстракционим растворима (*Mende и др, 2016*), као и при анализи морфолошких карактеристика и површинског састава синтерованих производа (*Marinca и др, 2023; Zainudin и др, 2023*). У досадашњим истраживањима SEM-EDX методом одређиван је елементарни састав отпадних материја из металопрерађивачке индустрије према доминантним металима (*Bender и др, 2021; Rollinson и др, 2011*).

SEM-EDX се врши на електронском микроскопу високе резолуције. SEM снимци имају специфичан изгледа, налик 3D слици, на основу кога је могуће анализирање површине узорка. Предност овог микроскопа, у односу на оптички, је директно посматрање морфологије узорка у рефлекскованом снопу електрона при високој резолуцији.

Микроскопом који има детектор за енергодисперзиону спектроскопију (EDX) могуће је извршити хемијску анализу површине узорка. Подешавањем детектора за енергодисперзиону спектроскопију, како би реаговао на карактеристичну таласну дужину референтног елемента, формира се спектар x зрачења на основу ког се дефинише квалитативна микроанализа површине узорка.

Скенирајућа електронска микроскопија ради на принципу интеракције електрона са материјом испитиваног узорка. Користи се за прецизно анализирање просторних и површинских структура у чврстим узорцима. С обзиром да је код оваквих микроскопа резолуција око 10 nm, на тродимензионалној микрофотографији је могуће уочити честице и детаље малих димензија.

Формирање увеличине слике површине узорка на електронском микроскопу заснива се на снопу електрона који се усмерава и фокусира електромагнетним пољем.

За снимање узорка величине 1 nm, неопходно је усмерити електроне брзине око $100000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Да би се постигле неопходне брзине електрона треба обезбедити велики напон 50-100000 V. При овом напону електрони су таласне дужине од 0,55 nm.

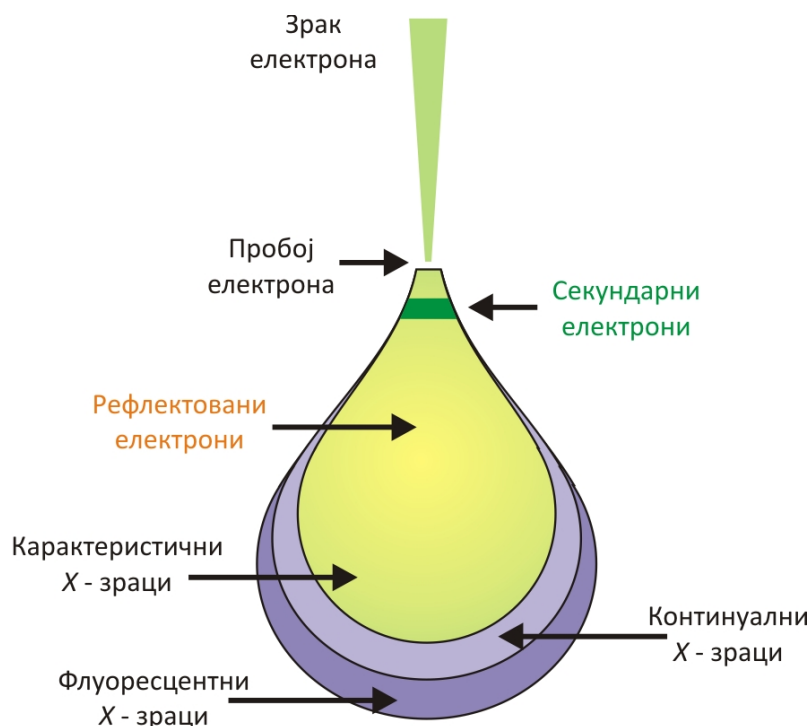
Површина узорка се скенира кретањем уског снопа примарних електрона. До детекције сигнала долази при интеракцији електрона примарног снопа и молекула или атома узорка. Сходно томе, примарни електронски снап је фокусиран (пречник испод 10 nm) у свакој тачци испитиваног узорка.

Расејавања или јонизација атома узорка се остварује приликом интеракције упадних електрона са атомима испитиваног узорка. Као продукт јонизације јављају се секундарни електрони праћени специфичним x зрацима насталих у рекомбинационом процесу у атому. Такође се као продукти јављају и *Auger* и *Backscattered* електрони.

Дислоцирани секундарни електрони, након бомбардовања од стране примарног снопа електрона, који су избачени са површине сниманог узорка, формирају микрофотографију. Секундарни електрони се крећу до детектора позитивног наелектрисања у коме се индукује електрични сигнал који се дигитализује и појачава. Као резултат на екрану се приказује слика површине испитиваног узорка.

С обзиром да је енергија секундарних електрона мала, око 50 eV, њихово детектовање је ограничено само за дубине до 10 nm. Детектовањем секундарних електрона добија се информација о облику површине узорка, јер њихов број зависи од угла који се формира између површине узорка и упадног снопа. Са друге стране, расејани електрони емитују већу количину енергије која омогућава анализирање узорка до дубине од 300 nm.

Контрастна микрофотографија, на којој се могу уочити сегменти морфологије анализираних узорка добијени од различитих атома, формира се на основу законитости да се другачије расејавају електрони атома различитих хемијских елемената. Информације о квантитативном саставу узорка добијају се детекцијом специфичних x зрака који се емитују и до дубине од 1000 nm. Принцип рада SEM-EDX уређаја приказан је на слици 3.9.



Слика 3.9 Принцип рада SEM-EDX инструмента

SEM анализа се најчешће користи за проводне материјале. Уколико се анализирају непроводни материјали неопходна је посебна припрема узорка. Техника припреме непроводних материјала се заснива на nanoшењу танког слоја проводног материјала (злато или платина) или њиховим распрскивањем по површини узорка. Међутим, овако третиран узорак може да се оштети, па се у зависности од његових карактеристика користи одговарајући начин припреме.

При раду са електронским микроскопима неопходно је обезбедити техничку подршку јер је потребан стабилан напон и струја, вакуумски систем (узорци су у вакууму како електронски снап не би ометали молекули који се налазе у ваздуху) и стално водено хлађење детектора. Електронски микроскопи се чувају у посебним просторијама због велике осетљивости на спољна магнетна поља и вибрације.

3.2.5 Рендгенска (X-ray) дифракција

Рендгенска дифракција (XRD) је погодна метода за проучавање механизма процеса синтеровања коришћењем дифракције рендгенских зрака у циљу испитивања ефеката различитих фаза на процес синтеровања, као и утицај брзине загревања и хлађења на фазну трансформацију (*Pei и др, 2019*). Поред тога, ова метода омогућава одређивање температуре синтеровања (*Terauds и др, 2015*), формирања и ширења кристалне решетке (*Lebrun и др, 2017*) и фазног састава испитиваног узорка (*Lebrun и др, 2015*).

XRD је недеструктивна аналитичка метода која пружа информације о кристалној структури, хемијском саставу и физичким особинама анализираних узорака. XRD обухвата дифракцију X зрака на прашкастом узорку, дифракцију x зрака на монокристалу и др. Дифракција се остварује када таласи, таласне дужине $1\text{\AA}$, интерагују са материјалом (еко-синтеровани производ) који се анализира. Услови снимања еко-синтерованог производа су: опсег углава $3-90^\circ$, корак $0,02^\circ$, брзина снимња $10^\circ/\text{min}$. Напон рендгенске цеви је 40 kV , а јачина струје 15 mA . Идентификација минерала извршена је помоћу софтвера PDXL 2 Version 2.4.2.0, а добијени дифрактограм је упоређиван са подацима из базе података ICDD PDF-2 2015. Граница детекције XRD анализе је око 1%.

Примарни корак у анализи је препознавање кристалне структуре супстанце на основу специфичне дифракционе слике. Ова анализа је погодна за квалитативно одређивање састава узорка, као и за идентификацију узорка. Квалитативно-квантитативне особине су значајне јер врста коришћеног материјала утиче на особине коначног производа и могућност његове употребе. XRD се заснива на два својства рендгенских зрака: способност дифракције структурних јединица кристала (јони, атоми или молекули) и моћ проласка кроз кристалну решетку.

Када x зраци падну на кристалну супстанцу, један део тих зрака се расипа, односно долази до дифузије у свим правцима. У анализираном узорку, сваки атом постаје потенцијални извор дифузног зрачења што доводи до појаве интерференције. Услед дифракције долази до анулирања или појачавања интензитета зрачења истих таласних дужина које потичу од различитих атома. Као резултат дифузије појединачних зрачења са атома у кристалној решетки јавља се дифракција X зрачења.

XRD превасходно служи за квалитативну анализу јер детектује присутне кристалне компоненате, присуство карактеристичних фаза у систему, врсту и деформацију кристалне решетке и величину кристала. Може се користити и за квантитативну анализу, односно за процену масеног удела различитих компоненати у анализираном узорку. Дифрактометријске методе раде помоћу снопа x зрака који пада на узорак. Сноп x зрака је монохроматизован посебним монокристалним монохроматорима или апсорпционим филтерима и дифрактује се на кристалну решетку према Bragg-овом закону:

$$\lambda = 2d \sin\theta \dots\dots\dots 3.1$$

Где је:

d - међураванско растојање,

λ - таласна дужина X зрака,

θ - упадни угао X зрака.

Детектор ефекта дифракције који се користи при XRD анализи је осетљиви бројач. Прецизно мерење интензитета остварује се преко јонизације коју изазивају фотони расејаних X зрака. Сноп се, преко система пукотина, усмерава ка узорку. Узорак је пресован у пастилу и поставља се на специјалан носач, који се окреће различитим брзинама око осе нормалне на правац упадног зрачења.

Бројач се креће двоструко већом угаоном брзином синхронизовано са кретањем узорка. На основу принципа рада *Bragg*-овог модела дифракције осе, може се закључити да се мерење врши када је угао између правца упадног зрака чија је вредност θ и кристалографске равни двоструко већи, односно када је вредност 2θ .

Дифрактограм, који зависи од интензитета дифракције и дифракционог угла 2θ , користи се за детекцију кристалне фазе у узорку.

С обзиром да ширина дифракционог максимума зависи од чврстог раствора на коме се врши дифракција могуће је одредити величину честице помоћу *Serer*-ове формуле:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots 3.2$$

Где је:

λ - таласна дужина X зрака,

β - ширина дифракционог максимума на половини његове висине,

θ - упадни угао X зрака,

K - константа која зависи од степена симетрије кристала.

Преко рендгенских зрака могуће је одредити растојања и положај различитих јона или атома у кристалу, односно кристалну структуру узорка. Коришћењем дифракције X зрака, као и снопова електрона, неутрона или протона чија је карактеристична таласна дужина реда величине периода кристалне решетке, могу се анализирати и резултати других недеструктивних експерименталних метода.

У зависности од врсте узорка који се испитује, методе се могу поделити у две групе: методе дифракције поликристалних узорака (кристални прах) и методе дифракције монокристалних узорака. Методама дифракције поликристалних узорака се јасно уочавају и разликују кристалне фазе чак и при истом хемијском саставу. Ово су карактеристични случајеви полиморфизма (на пример, арагонит и калцит CaCO_3).

Када је узорак вишефазни поликристални материјал најпре треба утврдити да ли су присутне фазе кристалне или аморфне. Након тога, врши се квантитативна анализа, односно идентификација карактеристичних фаза у анализираном узорку. С обзиром да се XRD анализом прецизно одређује садржај кристалних једињења, овом методом се може утврдити хемијски састав кристалних фаза. Са друге стране, методом дифракције на монокристалним узорцима се пре свега утврђује симетрија која дефинише просторну групу кристала и одређују параметри елементарне ћелије. На основу тога се добијају информације о самој структури узорка. Крајњи резултати зависе од тога да ли је детектовање ефеката дифракције вршено преко система осетљивих бројача или преко осетљивих емулзија на филму. На основу коришћене методе и припреме узорка добијају се различита техничка решења.

3.2.6 Рендгенска флуоресцентна анализа

Рендгенска флуоресцентна анализа (XRF) базира се на способностима атома да апсорбују рендгенско зрачење x зрачење услед чега долази до побуђивања електрона из унутрашњег дела електронског омотача. Сходно томе, прелазак у основно енергетско стање одређује емисија зрачења приближно исте енергије као код упадног примарног зрачења које је довело до побуде електрона (Vincze, 2005).

Ова аналитичка метода примењују се у многим областима науке као релативно јефтина, лака за коришћење и веома брза јер омогућава да се утврди присуство и концентрација хемијских елемената за неколико минута са великом тачношћу и прецизношћу (Panebianco и др, 2022).

XRF је метода више елементарне анализе у чврстим узорцима у којима се узорак излаже краткоталасним x или y зрацима. Након тога, узорак је енергетски побуђен и емитује зрачење енергије карактеристично за атоме присутне у њему. Резултат се детектује у флуоресценцији узорка. Принцип рендгенско флуоресцентне спектрометрије захтева да се узорак се нађе на путу снопа x зрака карактеристичне таласне дужине, при чему долази до побуђивања електрона и емисије x зрака одређених таласних дужина.

Извори зрачења су најчешће радиоактивни извори или рендгенске цеви. Квалитативно-квантитативна анализа садржаја узорка се добија на основу емитованог зрачења. Ова недеструктивна метода може анализирати све елементе са атомским масама од 11 (Na) до 92 (U).

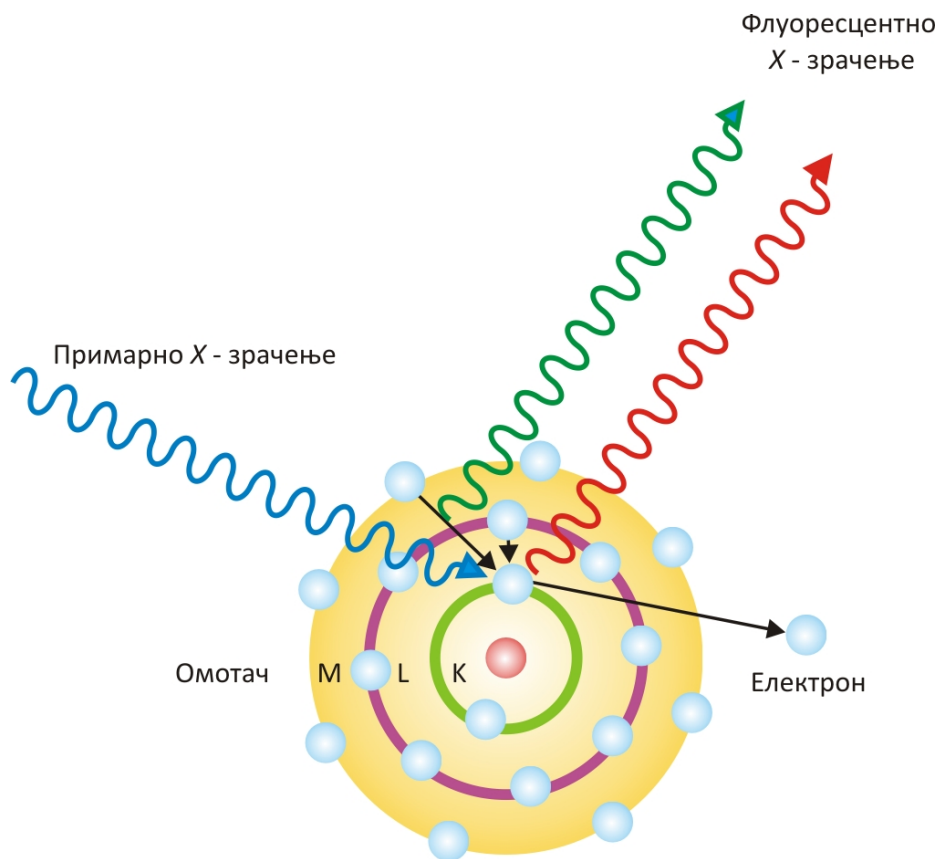
Флуоресценција x зрака чија је таласна дужина карактеристична за атом који их емитује је најбитнији аспект XRF методе. На основу детектованих спектра флуоресценције x зрака може се извршити идентификација елемената. Појаву флуоресценције x зрака изазива упадно зрачење, односно карактеристично рендгенско зрачење свих атома у узорку. Анализа емитованог зрачења подразумева разврставање по таласним дужинама, а затим одвођење у детектор који региструје x зраке и мери интензитет.

На основу емитованог зрачења утврђује се елементарна анализа испитиваног узорка. Добијени спектар се упоређује са стандардизованим спектрима за карактеристичне елементе и на тај начин се потврђује њихово присуство у анализираном узорку. Концентрација појединих елемената се одређује на основу интензитета флуоресцентног зрачења које потиче од самог елемента.

XRF анализа је брза, једноставна и недеструктивна метода велике осетљивости, из разлога што се флуоресценција детектује и при врло ниским концентрацијама елемената. Рендгенском флуоресцентном анализом се могу одређивати концентрације од 10 до 10^3 пута мање него спекрофотометријским методама (Kalnicky & Singhvi, 2001).

Основни принцип ове методе заснива се на интеракцији примарног зрачења, фотона високе енергије и анализираног узорка. Примарни x зраци реагују са атомима у испитиваном узорку тако што иницирају јонизацију електрона, стварајући шупљине у омотачима (K, L, M и др.) побуђеног атома. Електрони спољашњих омотача попуњавају ове шупљине емитујући флуоресцентно зрачење карактеристично за одговарајући елемент у периодном систему. Фотони настали попуњавањем унутрашњих атомских омотача за сваки елемент имају енергију прецизно дефинисану разликом енергије између енергетских нивоа.

Зрачење специфичне енергије представљано је спектралним линијама које имају одговарајућу ознаку у зависности од прелаза који се десио (носе ознаку нивоа на који прелази, на пример: K, L, M и др. и додатну ознаку α , β , γ и др. која даје информацију о томе са ког нивоа се прелаз десио - првог, другог, трећег и др), слика 3.10.



Слика 3.10 Принцип рада рендгенска флуоресцентна анализа XRF

Принцип рада XRF уређаја базиран је на мерењу енергије фотона или таласне дужине и интензитета специфичног зрачења који емитује узорак. Информације неопходне за анализу и тумачење резултата се налазе у снимљеном спектру. Спектар је линијског карактера са свим припадајућим линијама елемената детектованих у узорку који се анализира. На основу тога, могуће је извршити идентификацију елемената и одређивање њихових масених концентрација у узорку. Позадински сигнал или фон је последица еластичних и нееластичних расипања примарног зрачења на узорку и у уређају.

Извор примарног зрачења у лабораторијским уређајима је најчешће родијумска лампа. Подешавањем параметара напона и струје могуће је мењати енергију x зрачења и прилагођавати је врсти узорка. С обзиром на апсорпцију примарног и флуоресцентног зрачења у узорку, методом се анализира танак површински слој. Ово је једна од главних мана анализе, која се превазилази адекватном хемијском припремом узорка. Узорак мора бити хомоген и у облику пресованих пастила или раствора. XRF има могућност за анализу чврстих и течних узорака под посебним дефинисаним условима. Узорци галванских муњева и инградијената еко-синтерованог производа су анализирани у облику пресованих пастила.

3.2.7 Термогравиметријска анализа

Термална анализа је област науке којом се испитују физичке и хемијске промене у узорцима након излагања претходно дефинисаном термичком третману (Антонијевић, 2019). Термогравиметријска анализа (TGA), као једна од најчешће коришћених метода термалне анализе, прати промене масе супстанце с променом температуре или времена, када се узорак подвргне контролисаним температурним условима у контролисаној атмосфери (Perkin Elmer).

Температуре на којима се одигравају процеси су карактеристичне за поједине материје и служе за идентификацију и утврђивање њиховог присуства у узорку. Истовремено, TGA се користи и за квантитативна испитивања, с обзиром на чињеницу да је промена масе директно пропорционална количини присутне материје у испитиваној компоненти (Brown, 2004). Из TGA, на основу измерених промена масе у функцији времена, могу се одредити важне карактеристике материјала као што су: стабилност на температурне промене, температура разлагања, оксидациона стабилност, садржај воде и др.

Термогравиметријска анализа је погодна метода за анализу ефикасности процеса синтеровања јер се помоћу TGA и DTG крива прате промене масе еко-синтерованог производа са променом температуре и брзине загревања узорка (Wang и др, 2012). Процесом синтеровања под дефинисаним условима долази до квалитативне промене инградијената које мењају структуру и перформансе синтерованог производа (Deng и др, 2014). То се најбоље може одредити термогравиметријском анализом која симулира процес синтеровања (Saparuddin и др, 2020; Wu и др, 2016). Сходно томе, TGA анализом одређене су температуре при којима је дошло до промена маса, као и масени удео компоненте елиминисане из узорка галванских муљева (смеша алкалног и киселог галванског муља у односу 1:1), инградијената и еко-синтерованог производа.

Температурни програм TGA је одређен тако да се симулира процес синтеровања, односно у првом кораку се узорак масе ~ 10 mg загревао до 30 °C и потом држао на тој температури 1 минут. У следећем кораку узорак се загревао до 900 °C и држао на тој температури 10 минута. Након тога се узорак хладио до почетне температуре од 30 °C. Брзина загревања је 10 °C/min.

Термогравиметријски анализатор се састоји од веома прецизне ваге повезане с посудом за узорак (тигл) која се налази унутар пећнице, која омогућује прецизно загревање и хлађење узорка, уређаја за контролу и мерење температуре, система за контролу атмосфере (инертна или реактивна) око узорка, уређаја за аутоматско снимање промена масе и температуре. Температура узорка се мери помоћу термопара.

Промена масе узорка у зависности од температуре и времена описују се термогравиметријским дијаграмом (TGA дијаграм). Свака промена масе узорка манифестује се изbacивањем ваге из равнотежног положаја, што се директно региструје. Методом компарације добијених кривих са калибрационим кривама добија се информација о врсти и садржају одговарајућих материја у узорку који се испитује (Терзић и др, 2008).

Основни концепт термогравиметријске анализе је праћење повећања или смањења масе узорка који се загрева или хлади. Инструмент на коме се изводи термогравиметријска анализа, термогравиметријски анализатор, приказан је на слици 3.11.

Анализом добијене TGA криве у дијаграму одређују се температуре при којима је дошло до промена маса, као и масени удео компоненте која је елиминисана из узорка. Уколико је брзина снимања превелика или ако до распада долази при врло блиским температурама, вага не може јасно да разграничи кораке термичког распада. Поновним снимањем, уз мање брзине загревања, могуће је боље дефинисати кораке термичке деструкције (Brown, 2004).



Слика 3.11 Термогравиметријски анализатор (TGA 4000, Perkin- Elmer)

Фактори који утичу на TGA анализу зависе од: хемијског састава, топлотне проводљивости, гранулације и густине, масе, енталпије реакције и растворљивости гасовитих производа реакције у остатку узорка.

Особине уређаја које су од значаја за TGA анализу су: брзина загревања узорка, облик таса, хемијски састав таса, атмосфера у којој се налази узорак и осетљивост уређаја.

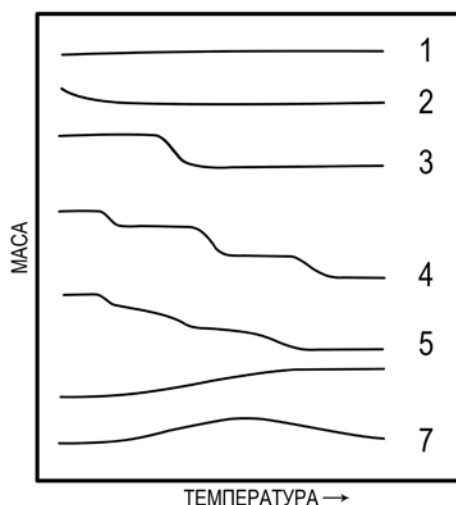
Експериментални параметри, који дефинишу ефикасност експеримента су: калибрација, чистоћа пећи, припрема узорка (маса анализираног узорка и карактеристике узорка), врста посуде за узорак (тигл), температурни опсег и температурни режим, брзина загревања узорка, атмосфера у пећи - врста носећег гаса (инертни: N_2 , He или реактивни: O_2 , ваздух), проток и притисак гаса (Perkin Elmer; Wagner, 2017).

Приликом термогравиметријске анализе маса узорка се мења услед:

- испаравања испарљивих састојака, сушења, губитка кристалне воде, десорпције гасова, влаге и других испарљивих материја,
- оксидације метала у ваздуху или кисеонику,
- оксидативне разградње органских материја у ваздуху или кисеонику,
- термичког распада у инертној атмосфери и стварања гасовитих продуката (код органских једињења овај процес се назива пиролиза),

- хетерогених хемијских реакција код којих се полазни материјал преузима из атмосфере (на пример: реакције редукције при чему носећи гас садржи водоник) или код којих долази до издвајања производа (реакције декарбоксилације или кондензације),
- феромагнетних материјала (магнетна својства неких материјала се мењају са температуром; када се такав материјал подвргне загревању, а изнад или испод пећи постави трајни магнет, у тренутку када долази до топљења материјала вага мери промену у маси услед губитка магнетних особина материјала) (Wagner, 2017).

Из експериментом добијене TGA криве, може се закључити до какве је промене у маси дошло са променом температуре, слика 3.12.



Слика 3.12 Приказ термогравиметријских крива различитих облика (Brown, 2004)

Из облика криве 1 може се закључити да током загревања нема распада који је праћен губитком масе. Крива 2 указује на чињеницу да долази до брзог губитка масе при ниским температурама. Оваква крива се често добија у случају снимања влажног узорка. Поновним експериментом, након завршетка овог корака по правилу се добија крива 1. Крива 3 приказује распад материја у једном кораку. Распад материја у три корака уз настајање термички стабилних међупродуката приказан је кривом 4. Распад у три корака, али уз настајање нестабилних међупродуката приказан је на криви 5. Термички нестабилни међупродукти се у овом случају одмах даље распадају па су кораци распада због тога слабо видљиви. Боље дефинисање корака термичког распада је понекад у оваквим случајевима могуће добити понављањем експеримента уз мању брзину загревања. На криви 6 се може видети повећање масе приликом загревања што је последица неке хемијске реакције попут оксидације метала. Крива 7 показује повећање масе због хемијске реакције након чега следи распадње на вишим температурама.

Изглед TGA крива највише зависи од природе узорка и од услова у којима се врши експеримент, али такође и од бројних других фактора. Фактори који зависе од инструмента директно се односе на врсту термоваге која се користи. Што је термовага осетљивија, прецизнија и бржа, то ће крива боље одговарати самом механизму термичког распадња испитиване материје.

Са друге стране, фактори попут масе узорка и величина честица, атмосфере, брзина протока гасова и слично, могу се контролисати у лабораторијским условима.

Масу узорка треба прилагодити осетљивости термоваге. У случају већих маса узорка загревање ће дуже трајати и крајња температура ће бити виша. Важно је масу узорка прилагодити циљу експеримента. На пример, ако се жели детектовати мали удео једне компоненте потребно је користити већу масу узорка како би се жељена компонента могла одредити. Међутим, потребно је да маса узорка буде довољно мала да би загревање било равномерно.

Како би се задовољили критеријуми термогравиметријског експеримента, приликом припреме узорка треба водити рачуна о следећем: узорак треба бити репрезентативан, маса узорка треба бити довољна за постизање потребне прецизности код испитивања и не сме доћи до контаминације узорка у поступку припреме. Пре анализе пожељна је калибрација уређаја како би добијени резултати били поуздани.

Физичка својства узорка утичу на брзину дифузије продуката реакције, ток реакције и пренос топлоте. Маса узорка која се користи у експерименту, такође, утиче на брзину губитка масе услед процеса дифузије и преноса топлоте. Маса узорка у затвореном систему остаје константна и не зависи од температуре и времена, па су термогравиметријска мерења могућа само ако постоји слободна размена материје између узорка и непосредне околине. Стога је важан захтев да се гасна атмосфера око узорка може прилагодити експерименталним захтевима. Да би се то постигло, уграђена су неколико улаза и излаза за гас (Wagner, 2017).

Приликом термогравиметријске анализе у систему постоји заштитни и *purge* и/или реактивни гас. Да би се вага заштитила од евентуалних корозивних гасова који се током анализе издвајају, неопходно је да се прочисти заштитним гасом. Обично се користе суви инертни гасови као што су азот или аргон, брзине протока од 30 mL/min. Из безбедносних разлога термогравиметријска мерења се не изводе на притисцима изнад атмосферског. Чак и ако се вентил за одвод гаса случајно затвори, на О-прстену пећи се периодично ослобађају гасови, односно систем се ослобађа натпритиска (Wagner, 2017). Са променом температуре, мења се густина гаса па је неопходно урадити корекцију *buoyancy* ефекта. Без ове корекције маса узорка ће бити већа од реалне. Ова корекција се врши извођењем следеће пробе под истим температурним програмом у истом тиглу, али без узорка. Крива која се том приликом добија - базна (основна) линија се на крају експеримента одузима од криве која је добијена TGA узорком.

Брзина загревања узорка утиче на почетну и крајњу температуру термичког разлагања, односно на температурни интервал у којем долази до термичког распада. Код малих брзина загревања температурни интервал је краћи, док је код великих брзина загревања он дужи. Ниже брзине загревања омогућавају успостављање термичке равнотеже и потпуну дифузију гасовитих продуката распада, па је смањењем брзине загревања могуће лакше одредити кораке у TGA кривама. За сваку промену масе дефинише се почетна и крајња температура термичког процеса до којег долази у узорку. Ако узорак за време анализе подлеже хемијским реакцијама, температурни опсег у коме се реакција одвија у великој мери зависи од брзине загревања. Адекватним брзинама загревања могуће је одвојити и идентификовати различите реакције.

3.3. Статистичка анализа *Mann Whitney U* тестом

Статистички значајне разлике и поређење случајних узорака концентрација C_1 и C_2 из два подузорка за непараметарске тестове нулте хипотезе анализирани су *Mann Whitney U* тестом. Вероватноћа да је C_1 веће од C_2 једнака је вероватноћи да је C_2 веће од C_1 .

Mann Whitney U тест има широку примену при статистичкој анализи концентрације загађујућих материја у свим медијумима животне средине (Yen и др, 2022; Wittsiepe и др, 2017; Kampouri и др, 2023; Moghtaderi и др, 2020).

Приликом формулације теста полази се од следећих претпоставки:

- оба подузорка су независна,
- резултати су ординални (може се установити који је већи подузорок),
- нулта хипотеза (H_0) је да су расподеле оба подузорака идентичне,
- алтернативна хипотеза H_1 је да расподеле нису идентичне.

Према општој формулацији, тест је конзистентан само када су задовољени следећи услови у H_1 : вероватноћа да ће вредности из подузорка C_1 премашити вредности из подузорка C_2 је различита (већа или мања) од вероватноће да ће вредности из подузорка C_2 премашити вредности из подузорка C_1 .

$$P(C_1 > C_2) \neq P(C_2 > C_1) \dots\dots\dots 3.3$$

$$P(C_1 > C_2) + 0,5 \cdot P(C_1 = C_2) \neq 0,5 \dots\dots\dots 3.4$$

При статистичкој обради података *Mann Whitney U* тестом, најпре се од свих променљивих подузорака формира варијациони низ. У варијационом низу свакој променљивој се додељује вредност ранга, почевши од најмање ка највећим вредностима. Ако две или више променљиве имају исте вредности, додељује им се средња вредност. Након тога, неопходно је израчунати суме рангова сваког подузорка. Ознаке R_1 и R_2 означавају суме рангова првог и другог подузорка, док се обими подузорака означавају са N_1 и N_2 . Уколико обими нису једнаки, по правилу, N_1 означава обим мањег узорака, тако да је $N_1 \leq N_2$. Значајна разлика између сума рангова подразумева значајну разлику између подузорака.

Тест разлике суме рангова се израчунава према следећој формули:

$$U = N_1 N_2 + \frac{N_1(N_1+1)}{2} - R_1 \dots\dots\dots 3.5$$

Расподела U је симетрична и има следећа очекивања и варијансу:

$$\mu_U = \frac{N_1 N_2}{2} \dots\dots\dots 3.6$$

$$\sigma_U^2 = \frac{N_1 N_2 (N_1 + N_2 + 1)}{12} \dots\dots\dots 3.7$$

Ако су вредности N_1 и N_2 једнаке, вредност U има нормалну расподелу са варијансом 1 и математичким очекивањем 0.

$$Z = \frac{U - \mu_U}{\sigma_U} \dots\dots\dots 3.8$$

Приближна величина утицаја се може израчунати као:

$$r = \frac{Z}{\sqrt{N}} \dots\dots\dots 3.9$$

Где је N укупан обим узорка.

$$N = N_1 + N_2 \dots\dots\dots 3.10$$

Критеријуми за статистичку значајну разлику су:

$r = 0,1$ мали утицај,

$r = 0,3$ средњи утицај,

$r = 0,5$ велики утицај.

На основу додељених вредности променљивих, *Mann Whitney U* тестом одређују се стистички значајне разлике између два подузорка. Сходно томе, претпоставља се да се овим тестом упоређују медијане између два подузорка, за разлику од параметарских тестова који упоређују средње вредности. Овакво тумачење је валидно у одређеним ситуацијама када су подаци сличне форме. Међутим, с обзиром да медијане нису укључене директно у израчунавање *Mann Whitney U* теста, два подузорка могу имати исте медијане и истовремено стистичке значајне разлике.

Када се користи *Mann Whitney U* тест претпоставља се да подаци у подузорцима немају нормалну расподелу. У складу са тим, *Mann Whitney U* тест представља аналогију *Studentovom t* тесту, који се користи када су подузорци нормалне расподеле што је и дефинисано средњом вредношћу и стандардном девијацијом.

Значајна одступања од нормалне расподеле се верификују другим статистичким методама као што је тест *Kolmogorov Smirnov*. Овај непараметарски тест се користи за узорке који имају непрекидне расподеле. Статистичка техника *Kolmogorov Smirnov* квантификује удаљеност између емпиријске расподеле узорка и кумулативне референтне расподеле. Нулта расподела се одређује под претпоставком да је узорак из референтне расподеле или да су узорци из исте расподеле.

Mann Whitney U тест је ефикасан када се оцењује статистички значајна разлика између два независне подузорка који немају нормалну расподелу и који имају мали број променљивих у сваком подузорку (мање од 30). Иако подаци у оба подузорка немају нормалну расподелу, претпоставља се да су они сличне форме. Променљиве представљају два насумично изабрана независна узорка, што значи да групе нису у међусобној корелацији. Међутим, потребан је довољан број променљивих за валидно тестирање, обично више од 5 поређења у свакој групи.

С обзиром да *Mann Whitney U* тест најчешће има две статистичке хипотезе врши се њихово тестирање у циљу извођења закључака ради разматрања расподела или предикције постојања везе између анализираних подузорака. Нулта хипотеза је по правилу она која се тестира, док је друга хипотеза алтернативна. Уколико се одбаци нулта хипотеза јавља се грешка првог реда. Са друге стране, уколико се прихвати нулта, када је тачна алтернативна хипотеза, у питању је грешка другог реда. Вероватноћа (α) одбацивања тачне нулте хипотезе је вероватноћа појаве грешке првог реда и назива се праг или ниво значајности. Стандардне вредности које се узимају за праг значајности су 0,01, 0,05 или 0,1.

4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Развој поступка стабилизације токсичних метала из технолошког процеса галванизације подразумева опсежну физичко-хемијску анализу материјала коришћених за добијање еко-синтерованог производа. На основу добијених резултата су дефинисани услови инактивације токсичних метала инкорпорацијом у стабилну структуру термалним процесима стабилизације. Примењено истраживање се односи на анализу и карактеризацију галванских муљева, ингредијената, еко-синтерованог производа, тестирање добијеног производа у модел системима и статистичку анализу ефикасности процеса стабилизације.

4.1 Анализа и карактеризација галванских муљева

За потребе истраживања коришћене су две врсте отпадних галванских муљева из два различита технолошка процеса. Кисели муљ из технолошког процеса хромирања рН вредности 3 и алкални муљ из процеса цинковања рН вредности 8,86. Анализи и карактеризацији галванских муљева ICP-OES методом претходила је хемијска припрема узорака TCLP анализом и растварањем у хлороводоничној киселини. Након филтрације, извршено је сушење нераствореног остатка испитиваних узорака галванских муљева. Нерастворени остатак је осушен на 80 до 100 °C (до константне масе) и подвргнут даљим анализама. Маса талога галванских муљева након екстракција приказане су у табели 4.1.

Табела 4.1 Маса талога галванских муљева након екстракције

Галвански муљ	Маса талога након TCLP анализе	Маса талога након растварања у HCl
Алкални галвански муљ	2,028 g	0,183 g
Кисели галвански муљ	1,723 g	0,045 g

Проценат растворљивости алкалног галванског муља при TCLP анализи је ~ 19%, а при растварању у HCl ~ 82%. Такође, проценат растворљивости киселог галванског муља при TCLP анализи је ~ 31%, а при растварању у HCl ~ 95%. На основу разлика процената растворљивости, закључује се да је боља растворљивост муљева хлороводоничном киселином него TCLP анализом.

У циљу карактеризације галванских муљева извршене су ICP-OES, FTIR, SEM-EDX, XRF и TGA анализе, као и FTIR и SEM-EDX анализе нерастворених остатака исталожених након хемијског третмана узорака.

4.1.1 ICP-OES анализа галванских муљева

ICP-OES метода је примењена због способности квалитативне и симултане мултиелементне анализе галванских муљева, високе осетљивости, ниског лимита детекције, мале хемијске интенференције, лаког убризгавања раствора и др. (Hill, 2008; Smichowski и др, 2018; Das и др, 2012).

С обзиром на квалитативну анализу коју даје ICP-OES метода извршена је њена валидација преко следећих параметра: таласна дужина аналитичке емисионе линије, лимит детекције, лимит квантификације и корелациони коефицијент. Сходно томе, дескриптивна статистика ICP-OES анализе је приказана у табели 4.2.

Табела 4.2 Дескриптивна статистика ICP-OES методе

Елемент	Таласна дужина [nm]	Лимит детекције LOD [mg/L]	Лимит квантификације LOQ [mg/L]	Корелациони коефицијент r
Алуминијум (Al)	396,152	0,001623	0,005411	0,99989
Арсен (As)*	189,042	0,003521	0,011735	0,999997
Баријум (Ba)	455,403	0,000072	0,000239	0,999999
Кадмијум (Cd)	226,502	0,000146	0,000487	0,999993
Кобалт (Co)	228,616	0,000285	0,000949	0,999996
Хром (Cr)	267,716	0,000774	0,002582	1
Бакар (Cu)	324,754	0,000863	0,002876	0,999991
Гвожђе (Fe)	259,940	0,000501	0,001670	0,99999
Жива (Hg)	184,950	0,00066	0,002199	0,99997
Манган (Mn)	257,610	0,000102	0,000341	0,999992
Никл (Ni)	221,647	0,00033	0,001098	0,999992
Олово (Pb)	220,353	0,001481	0,004936	1
Ванадијум (V)	309,311	0,000485	0,001617	0,999995
Цинк (Zn)	213,856	0,000119	0,000397	0,999925

* металоид

Лимитом детекције (енгл. *limit of detection*, LOD) одређена је минимална концентрација токсичних метала коју може да региструје инструмент, односно могућност да разликује сигнал анализираних галванских муљева од сигнала матрикса стандарда. Испод ове концентрације инструмент може да прикаже неки сигнал, али тај резултат није поуздан, јер сигнал у том случају може потицати само од матрикса стандарда.

Лимитом квантификације (енгл. *limit of quantification*, LOQ) одређена је минимална концентрација токсичних метала са задовољавајућом прецизношћу и тачношћу. Лимит детекције и лимит квантификације одређени су преко сигнала слепе пробе и стандардне девијације слепе пробе у 10 понављања (Senila и др, 2014).

Корелациони коефицијент (r) за анализиране узорке је близу један, односно један за Cr и Pb што указује на високу ефикасност испитивања узорака муљева ICP-OES методом.

Садржај метала у узорку алкалног галванског муља добијених након третмана по TCLP анализи и одређиван ICP-OES методом приказан је у табели 4.3.

Табела 4.3 Концентрација метала ($\pm 5\%$) у алкалном галванском муљу - TCLP

Елемент	Концентрација [mg/L]	ЕРА 1311 [mg/L]
Алуминијум (Al)	27,8	-
Арсен (As)*	1,45	5
Баријум (Ba)	2,9	100
Кадмијум (Cd)	0,1	1
Кобалт (Co)	31,5	-
Хром (Cr)	266,5	5
Бакар (Cu)	22,5	25
Гвожђе (Fe)	2595,0	-
Жива (Hg)	< 0,1	0,2
Манган (Mn)	27,7	-
Никл (Ni)	1518,2	20
Олово (Pb)	18,7	5
Ванадијум (V)	0,6	-
Цинк (Zn)	1670,2	250

* металоид

У табели 4.4 су приказани резултати анализе узорка киселог галванског муља, добијени ICP-OES методом након растварања TCLP анализом.

Табела 4.4 Концентрација метала ($\pm 5\%$) у киселом галванском муљу - TCLP

Елемент	Концентрација [mg/L]	ЕРА 1311 [mg/L]
Алуминијум (Al)	249,1	-
Арсен (As)*	4,6	5
Баријум (Ba)	4,2	100
Кадмијум (Cd)	2,2	1
Кобалт (Co)	12,2	-
Хром (Cr)	4727,5	5
Бакар (Cu)	85,0	25
Гвожђе (Fe)	571,2	-
Жива (Hg)	< 0,1	0,2
Манган (Mn)	1,0	-
Никл (Ni)	98,5	20
Олово (Pb)	86,3	5
Ванадијум (V)	< 0,1	-
Цинк (Zn)	349,5	250

* металоид

На основу резултата из табела 4.3 и 4.4 може се видети да су концентрације Cr^{3+} (266,5 mg/L и 4727,5 mg/L), Ni^{2+} (1518,2 mg/L и 98,5 mg/L), Pb^{2+} (18,7 mg/L и 86,3 mg/L) и Zn^{2+} (1670,2 mg/L и 349,5 mg/L) изнад дозвољених концентрација које дефинише ЕРА стандард 1311, што алкални и кисели галвански муљ декларише као токсичан отпад. Са друге стране, у киселом галванском муљу осим ових метала јавља се још и Cu^{2+} (85,0 mg/L) у повећаној концентрацији. Карактеристично за ову врсту узорка су високе концентрације хрома због самог технолошког процеса хромирања, а што је у складу и са истраживањима *Andreola и др. (2006)*, који су такође утврдили повећано присуство хрома у галванском муљу у уделу од 15,91%.

Карактеристично је да је у узорку алкалног галванског муља детектована и велика концентрација гвожђа, присутног због природе предмета обраде процеса галванизације. Његова токсичност се испољава кроз редокс-реакције у којима учествује, како у ћелијској, тако и у ванћелијској средини богатој кисеоником (Lawen *и др*, 2013).

Са друге стране, у узорку киселог галванског муља је идентификован и веома токсичан металоид арсен. Према досадашњим истраживањима отпадни електролити из технолошког процеса галванизације садрже знатне концентрације арсена нарочито приликом наношења бакра, олова и цинка (Peng *и др*, 2012; Zheng *и др*, 2013). Wanga *и сарадници* (2011) истичу да се арсен у технолошком процесу галванизације раствара електрохемијски из бакарних анода као тровалентни јон, а затим оксидује у петовалентни јон помоћу кисеоника и служи за самопречишћавање бакарног електролита. Међутим, с обзиром на токсичност и комплексну токсикокинетику и токсикодинамику арсена, неопходно је извршити његову инактивацију (Rahman *и др*, 2019).

Истраживања су показала да састав галванског муља зависи од технолошког процеса, али у основи су то тешки метали (хром, никл, цинк, кадмијум, калај, олово, бакар, итд.), цијаниди, тензиди, уља и масти, хидроксиди и хидрати оксида (Rossini *и др*, 2006; Karlovic *и др*, 2008), што је и потврђено добијеним резултатима.

У табели 4.5 дате су концентрације метала детектованих у узорку алкалног галванског муља, добијене ICP-OES анализом уз претходно растварање у HCl.

Табела 4.5 Концентрација метала ($\pm 5\%$) у алкалном галванском муљу - HCl

Елемент	Концентрација [mg/L]	МДК [mg/L]
Алуминијум (Al)	2,1	-
Арсен (As)*	< 0,1	5
Баријум (Ba)	1,0	50
Кадмијум (Cd)	< 0,1	0,5
Кобалт (Co)	1,2	10
Хром (Cr)	0,2	30
Бакар (Cu)	0,8	10
Гвожђе (Fe)	0,8	-
Жива (Hg)	< 0,1	0,05
Манган (Mn)	5,0	-
Никл (Ni)	43,7	50
Олово (Pb)	< 0,1	10
Ванадијум (V)	0,5	20
Цинк (Zn)	27,4	100

* металоид

Резултати ICP-OES анализе показују да се у алкалном галванском муљу арсен, кадмијум, жива и олово налазе у концентрацијама нижим од 0,1 mg/L, док су најзаступљенији цинк (27,4 mg/L) и никл (43,7 mg/L). Максимално дозвољене концентрације су одређене сходно Правилнику о категоријама, испитивању и класификацији отпада којима су дефинисане граничне вредности концентрација опасних материја помоћу којих се врши карактеризација отпада.

У табели 4.6. приказане су концентрације метала у киселом галванском муљу који је пре анализе ICP-OES методом растваран у хлороводоничној киселини.

Табела 4.6 Концентрација метала ($\pm 5\%$) у киселом галванском муљу - HCl

Елемент	Концентрација [mg/L]	МДК [mg/L]
Алуминијум (Al)	1,0	-
Арсен (As)*	< 0,1	5
Баријум (Ba)	< 0,1	50
Кадмијум (Cd)	1,0	0,5
Кобалт (Co)	0,3	10
Хром (Cr)	15,0	30
Бакар (Cu)	13,2	10
Гвожђе (Fe)	1,8	-
Жива (Hg)	< 0,1	0,05
Манган (Mn)	1,5	-
Никл (Ni)	165,8	50
Олово (Pb)	0,2	10
Ванадијум (V)	< 0,1	20
Цинк (Zn)	81,5	100

* металоид

У киселом галванском муљу, арсен, баријум, жива и ванадијум детектовани су у концентрацијама испод 0,1 mg/L, олово испод 0,2 mg/L, док је никл најзаступљенији у концентрацији 165,8 mg/L. На основу МДК може се закључити да су концентрације кадмијума, бакра и никла веће од дозвољених, што овај узорак галванског муља декларише као опасан отпад.

Извршена физичко-хемијска карактеризација галванских муљева указује на њихову токсичност због повећане концентрације појединих метала. С обзиром на висок садржај токсичних метала, потврђена је хипотеза да галвански муљ представља опасан отпад.

У досадашњим анализама галванских муљева детектовани су токсични метали у високим концентрацијама без обзира на начин екстракције и максимално дозвољене вредности прописане стандардима и законском регулативом (*Abdulkarim и др, 2017; Ozdemir и др, 2012; Sloata и др, 2018*). Међутим, у студији *Gunarathne и сарадника (2019)* ICP-OES метода, којој је претходила TCLP анализа, показује да је познавање механизма ослобађања тешких метала из отпадних галванских муљева значајно за ефикасно издвајање метала. У истраживању се истиче да је употреба сирћетне киселине, која се користи у TCLP анализи, погодна због своје нетоксичности и могуће био-разградње, али и због ефикасног издвајања метала што је и потврдила ICP-OES анализа.

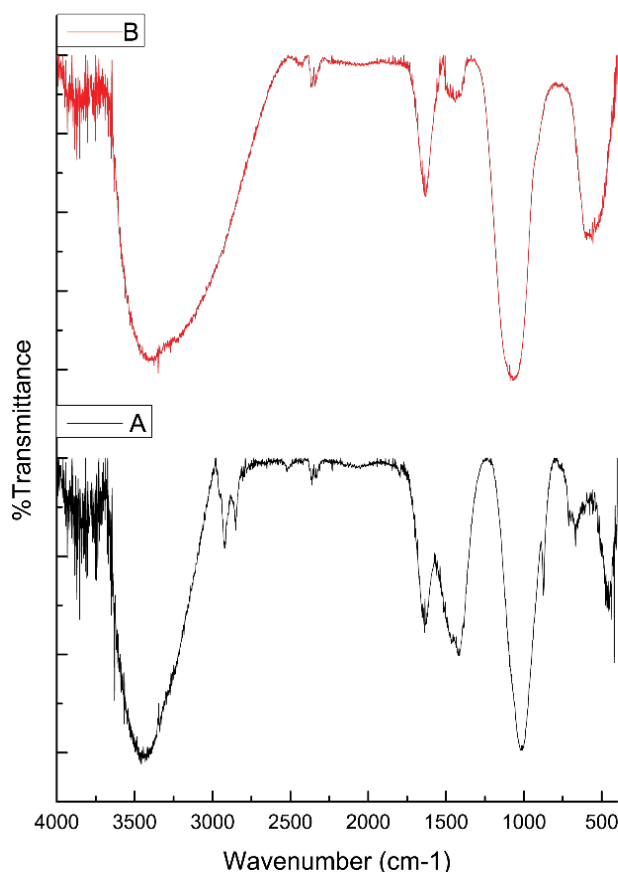
У истраживању *Dimpe и сарадника (2014)* развијен је поступак екстракције јона метала (Al^{3+} , As^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} и Zn^{2+}) из отпадних галванских муљева ICP-OES методом. Резултати истраживања су показали да је ICP-OES погодна за праћење и анализу токсичних метала из галванских муљева због своје ефикасности од преко 90%.

С обзиром да ICP-OES има добре перформансе у погледу линеарности, прецизности и лимита детекције и квантификације за анализу токсичних метала, верификовани су и потврђени резултати добијени и осталим аналитичким методама.

4.1.2 FTIR анализа галванских муљева

FTIR анализом добијени су спектри који указују на присуство функционалних група у галванским муљевима, на основу којих се може извршити оквирна квалитативна анализа хемијског састава тестираних узорак (*Sahira и др, 2012; Csernatonu и др, 2013*). Истраживања су показала да је FTIR спектроскопија веома ефикасна за анализу медијума животне средине загађених различитим отпадним материјама (*Naumann и др, 2000; Mozgawa и др, 2009; Yoon и др, 2004*). FTIR је нарочито ефикасан при анализи отпадних материја у чији састав улазе тешки метали (*Njoki и др, 2016; Rani и др, 2010; Sliwinska и др, 2019*), као и због своје флексибилности и тачности (*Alloway и др, 2010; Sliwinska и др, 2019; Sahira и др, 2012; Csernatonu и др, 2013*).

Примењена FTIR метода такође је корисна за карактеризацију тешких метала у јонском облику у колоидном-дисперзном систему и диспергованих у раствору (*Yang и др, 2019*) и може пружити значајне податке везане за оксидациона стања, тип везе и морфологију диспергованих јона тешких метала (*Lieberman и др, 2017; Mourdikoudis и др, 2018*).



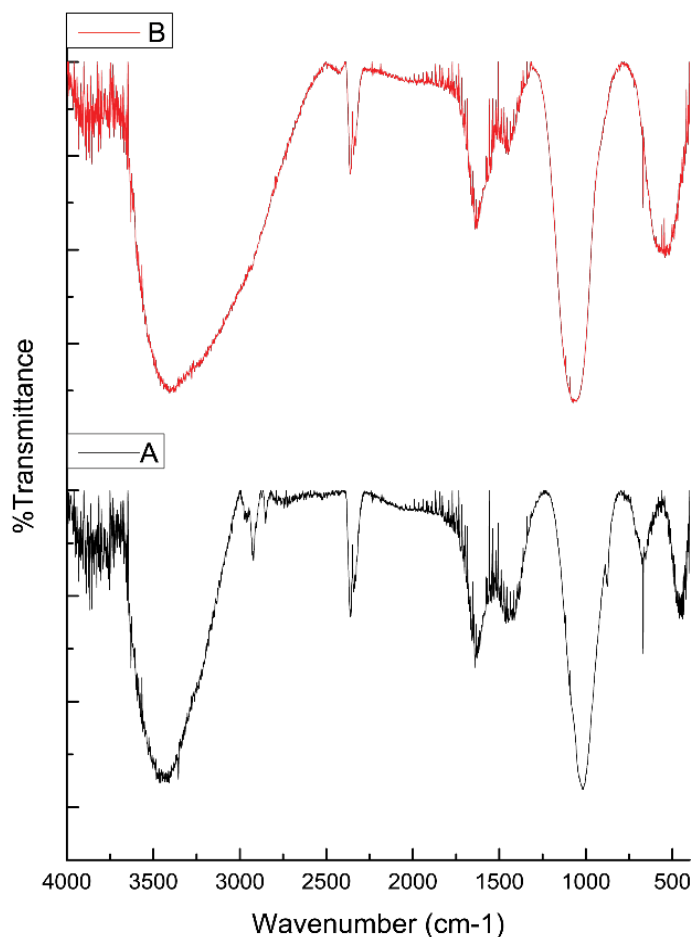
Слика 4.1 FTIR спектар алкалног (а) и киселог (б) галванског муља

У FTIR спектрима алкалног и киселог галванског муља (слика 4.1) уочава се широка трака у области од 3200 до 3600 cm^{-1} која потиче од валентне вибрације -(OH) на $\sim 3450 \text{ cm}^{-1}$ из молекула воде. Обе траке су јаког интензитета и широке, што указује на присуство интермолекулских водоничних веза, а што је и уобичајено за молекуле воде (*Lei и др, 2016; Foo и др, 2017; El-Sheikh и др, 2009*).

Такође, у оба спектра у делу између 400 и 700 cm^{-1} јављају се вибрације које потврђују присуство оксида метала, односно Me=O групе (Nogueira и др, 2016, Frost и др, 2016). На спектру киселог галванског муља јављају се вибрације $\nu_{\text{as}}(\text{Cr-O})$ на $\sim 690 \text{ cm}^{-1}$ (El-Sheikh и др, 2009, Guo и др, 2016, Nurtai и др, 2017). Са друге стране, на спектру алкалног галванског муља уочавају се вибрације оксида цинка $\nu_{\text{s}}(\text{Zn-O})$ на $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$ и $\nu_{\text{as}}(\text{Zn-O})$ на $\sim 545 \text{ cm}^{-1}$ (Handore и др, 2014).

У FTIR спектру алкалног галванског муља (слика 4.3а) уочава се трака слабог интензитета на $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ која потиче од валентних вибрација $\nu(\text{CH})$ алифатичних група, као последица присутних органских растварача и тензида, због природе процеса галванизације. Трака на 1650 cm^{-1} потиче од валентне вибрације $\nu(\text{C=O})$ карбонилне групе, заступљене у присутним органским материјама (Nandiyanto и др, 2019). Вибрације на 1400 cm^{-1} указују на присуство CO у карбоксилатима асиметричног истезања (Viguerie и др, 2016).

На слици 4.2 приказани су FTIR спектри нераствореног остатка алкалног и киселог галванског муља након растварања применом TCLP анализе.



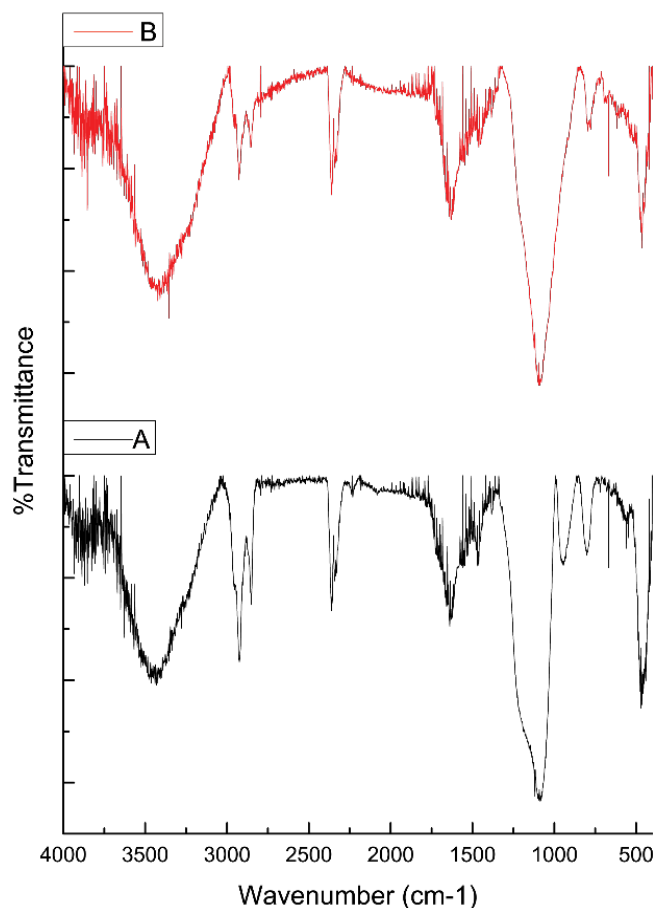
Слика 4.2 FTIR спектри нерастворених остатака алкалног (а) и киселог (б) галванског муља након TCLP анализе

У FTIR спектру нераствореног остатка алкалног галванског муља, приказаног на слици 4.2а на $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ запажа се широка и интензивна трака, која потиче од валентне вибрације $\nu(\text{OH})$ групе воде (Lei и др, 2016, Foo и др, 2017, El-Sheikh и др, 2009).

Мање интензивна трака уочава се у области $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ која потиче од валентних вибрација $\nu(\text{CH})$ алифатичних група, као последица присутних органских материја, због природе процеса галванизације (Nandiyanto *и др.*, 2019). Трака која се јавља на таласној дужини 2400 cm^{-1} указује на присуство CO_2 (Rolle *и др.*, 2019). На 1620 cm^{-1} може се уочити трака која потиче од валентне вибрације $\nu(\text{C}=\text{O})$ карбонилне групе (Nandiyanto *и др.*, 2019).

У спектру киселог галванског муља, приказаног на слици 4.2б, као и код алкалног галванског муља, уочава се асиметрична трака у области од 500 до 600 cm^{-1} , која је израженија него код алкалног галванског муља, а чије вибрације су специфичне за једињења метала кристалне структуре, што је у складу са SEM анализом галванских муљева третираних TCLP. На спектру киселог галванског муља уочавају се јасне валентне вибрације на $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ које потичу од органске материје које су код алкалног галванског муља прекривене широком траком $\nu(\text{OH})$ на $\sim 3450 \text{ cm}^{-1}$, вероватно због присуства воде и хидроскида токсичних метала у узорку.

На слици 4.3 приказани су FTIR спектри нерастворених остатака алкалног и киселог галванског муља након растварања у HCl .



Слика 4.3 FTIR спектри нерастворених остатака алкалног (а) и киселог (б) галванског муља након растварања у HCl

FTIR спектар нераствореног остатка алкалног галванског муља након растварања у HCl садржи оштру траку на 2900 cm^{-1} која је карактеристична за валентне вибрације $\nu(\text{CH})$ алифатичних група, присутних у органским једињењима узорка. Може се претпоставити да је HCl

неутралисала неорганске материје из узорка и због тога је израженије присуство органских материја што је и у складу са степеном растварања овог узорка. На 1700 cm^{-1} јавља се карактеристична валентна вибрација $\nu(\text{C}=\text{O})$ карбонилне групе, такође присутне у супстанцама органског порекла анализираних узорка муља (*Nandiyanto и др, 2019*).

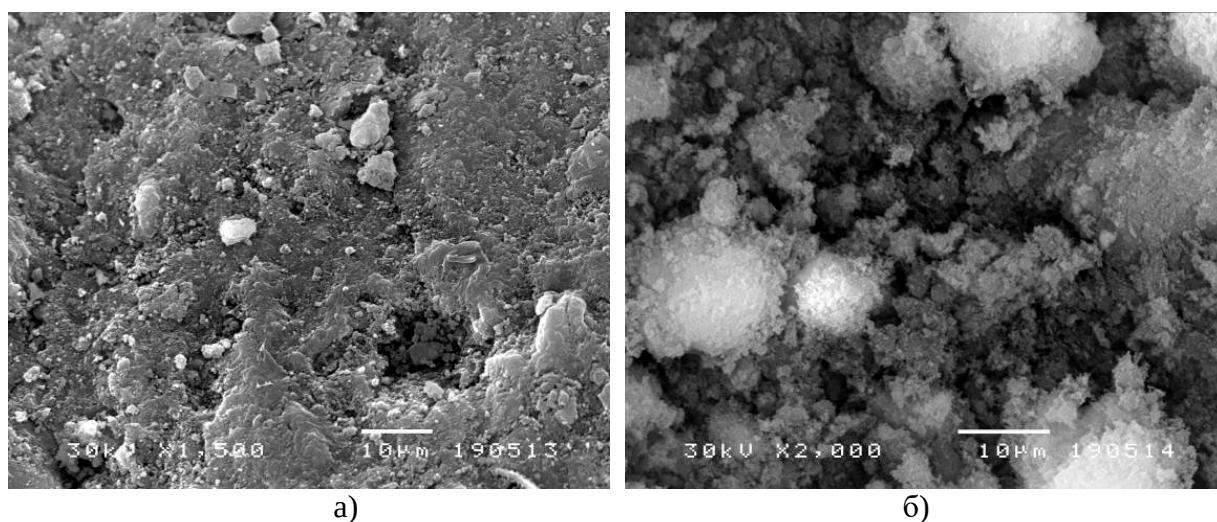
У спектру нераствореног остатка киселог галванског муља након растварања у HCl може се уочити трака на 3400 cm^{-1} која потиче од валентне вибрације $\nu(\text{OH})$ групе. Нешто је слабијег интензитета од нетретираног узорка киселог галванског муља, али облик и даље указује на постојање интермолекулске водоничне везе чији облик и интензитет указују на то да је иста водонично везана. Такође, на 1650 cm^{-1} се поново уочава трака која потиче од валентне вибрације $\nu(\text{C}=\text{O})$ карбонилне групе, присутне у органским материјама у узорку (*Nandiyanto и др, 2019*).

Такође, у свим анализираним узорцима присутна је карактеристична вибрација истезања на $\sim 1030\text{ cm}^{-1}$ која указује на присуство Si-O-Si (*Barrera и др, 2017*).

4.1.3 SEM-EDX анализа галванских муљева

SEM-EDX се користи за испитивање материјала са високим концентрацијама метала због ефикасне квалитативне и квантитативне анализе површине узорака, распореда елемената и једињења метала у кристалним структурама, приказа морфологије и текстуре узорака (*Yu и др, 2021; Ma, 2019; Kou и др, 2016; Feng и др, 2020*).

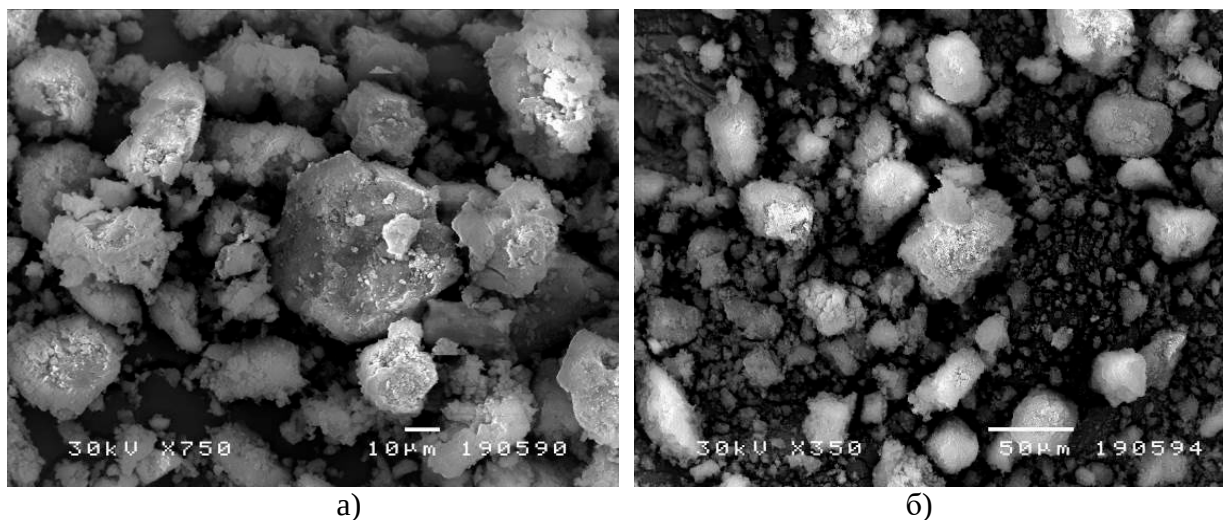
SEM микрофотографије референтних галванских муљева, увећања од 350 до 2000 пута, приказују структуру узорака и промена настале њиховим растварањем.



Слика 4.4 Микрофотографија алкалног (а) и киселог (б) галванског муља

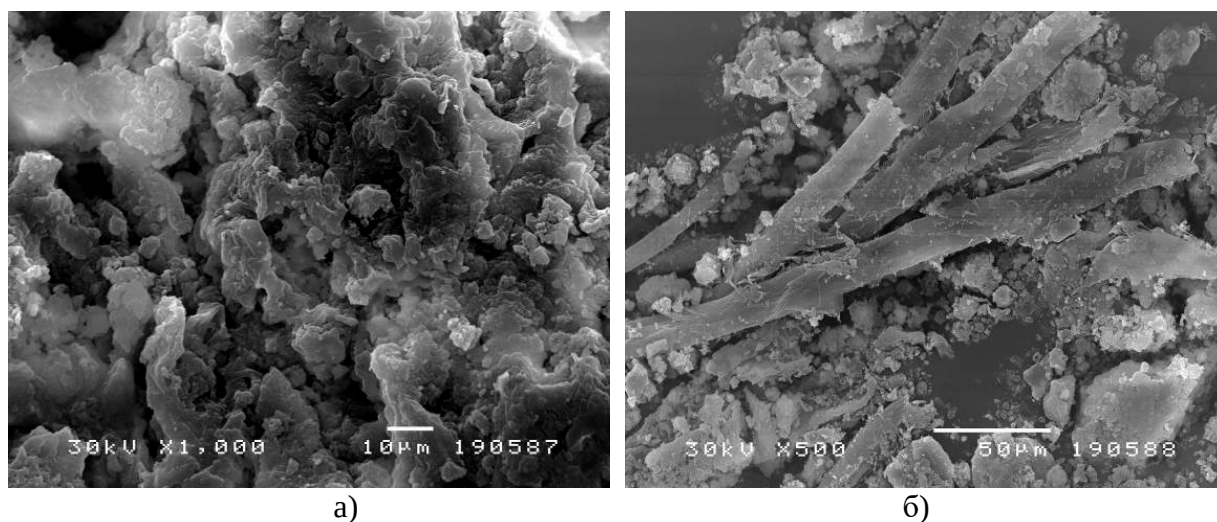
На микрофотографији алкалног галванског муља (слика 4.4а) уочава се карактеристична компактна структура узорка са кристалним честицама и веома мало пора и пукотина. SEM киселог галванског муља (слика 4.4б) показује да је површина галванског муља неуједначена, сложена и неправилног облика, што је у складу са литературним подацима (*Abdulkarim и др, 2017*). Већи број честица је неправилног облика, док оне најфиније имају тенденцију ка агрегацији.

SEM анализа је извршена и за растворене узорке галванских муљева како би се уочиле промене настале након хемијског третмана киселинама и базама (слика 4.5).



Слика 4.5 Микрофотографија нераствореног остатка алкалног (а) и киселог (б) галванског муља након TCLP

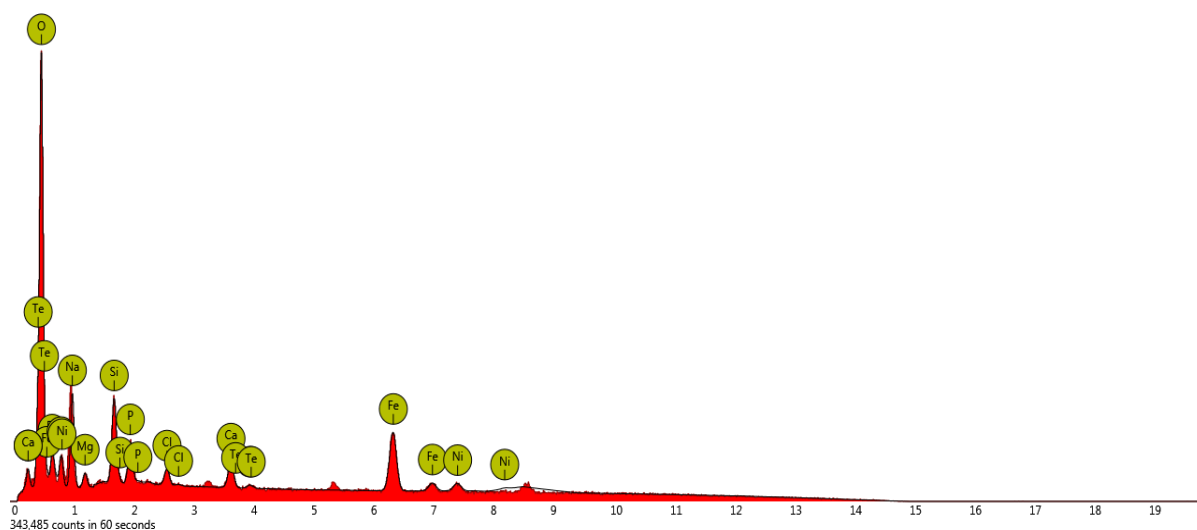
Микрофотографија нераствореног остатка алкалног и киселог галванског муља након TCLP анализе (слика 4.5) приказује порозне и јасно дефинисане кристалне структуре узорка. На снимку се може видети да је код киселог муља (слика 4.5б) кристална структура израженија, управо након третмана и да су након растварања остале честице крупнозрнасте структуре.



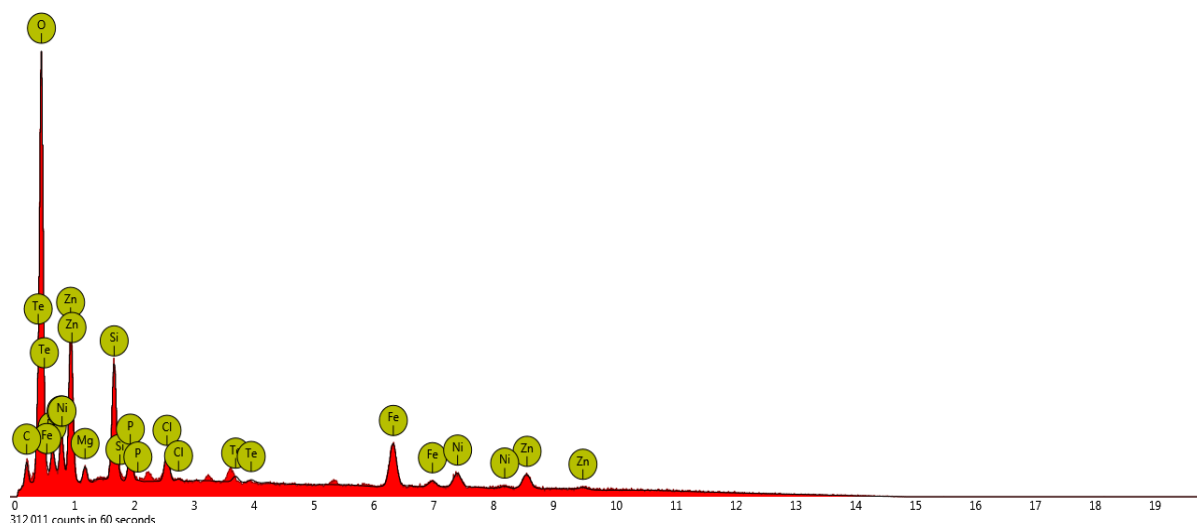
Слика 4.6 Микрофотографија нераствореног остатка алкалног (а) и киселог (б) галванског муља након растварања у HCl

На микрофотографији нераствореног остатка киселог галванског муља (слика 4.6б) се не могу уочити кристалне структуре, вероватно због растварања неорганских материја услед третмана хлороводоничном киселином. Остале компоненте које се уочавају су полимери органског порекла, чији хемијски састав зависи од електролита који се користе за добијање различитих врста галванских спрегова.

EDX методом одређен је квалитативни састав површине узорка галванских муљева. На сликама 4.7 и 4.8 приказани су EDX спектри анализираних муљева.



Слика 4.7 EDX спектар алкалног галванског муља



Слика 4.8 EDX спектар киселог галванског муља

На EDX спектрима приказани су слични елементарни састави галванских муљева. Карактеристично за оба EDX спектра је доминантан пик кисеоника који потиче од оксида метала и других елемената који су детектовани осталим аналитичким методама. На EDX спектру алкалног муља (слика 4.7) уочавају се доминантни пикови гвожђа, никла, кисеоника и силицијума, док спектар киселог галванског муља (слика 4.8) указује на присуство цинка и силицијума.

Применом SEM-EDX анализе приказан је распоред и структура елемената који се налазе у узорцима галванских муљева. SEM-EDX има знатне предности над осталим аналитичким методама јер истовремено даје информације о облику, изгледу и хемијском саставу анализираних узорка (Tomašević Pilipović и др, 2018, Scimeca и др, 2014).

Због специфичне површине, анализирани галвански муљеви могу олакшати сорпцију воде и других јона, због чега се и користи за инкорпорацију у различите структуре уз додавање инградијената, као што су адитиви и пластификатори (Zhang и др, 2011; Stepanov и др, 2016).

4.1.4 XRF анализа галванских муљева

XRF као аналитичка метода за одређивање концентрација елемената и једињења у широком спектру материјала који садрже токсичне метале има значајну примену у еколошким истраживањима (*Schneider и др, 2016; Messenger и др, 2021*). XRF се показала ефикасном за процену контаминације различитих материјала тешким металима (*Radu и др, 2009; Brent и др, 2016; Rouillon и др, 2017; Liang и др, 2018*). Ова метода је погодна и због високе аналитичке прецизности у одређивању концентрација токсичних метала (*Madden и др, 2022*).

Студије су показале да за сваки 1% повећања садржаја воде у анализираном материјалу постоји смањење 1,15-1,75% измерене концентрације токсичних метала (*Parsons и др, 2013; Imanishi и др, 2010*). У складу са тим, припрема узорка галванских муљева је подразумевала њихово сушење до константне масе, с обзиром да се на овакав начин спречава смањење флуоресценције и повећава ефикасност анализе (*Goffa и др 2019*).

У табели 4.7 приказани су процентуални састави елемената, односно једињења у анализираним узорцима алкалног и киселог галванског муља.

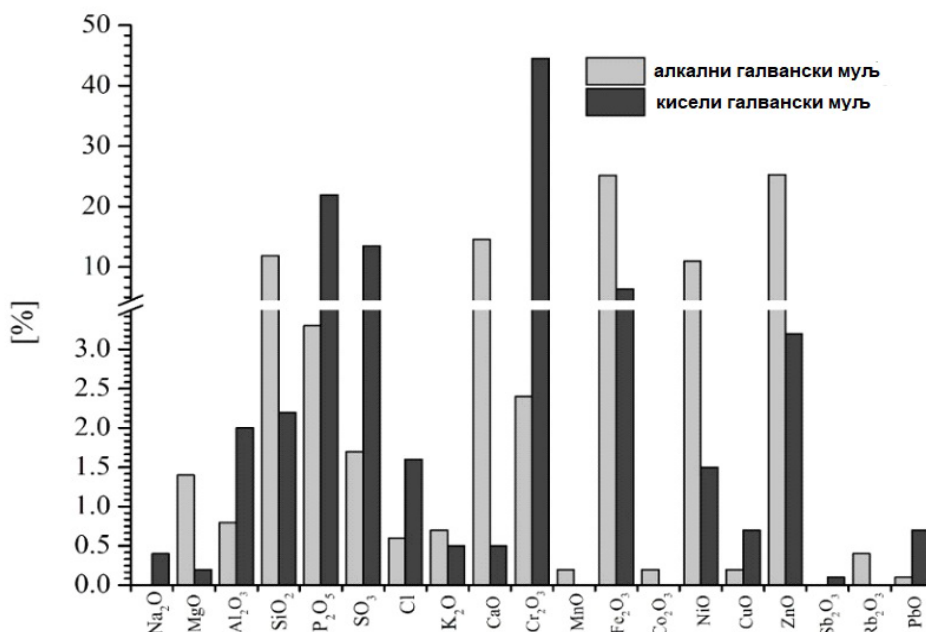
Табела 4.7 XRF анализа галванских муљева ($\pm 5\%$)

Елемент/Једињење	Алакални галвански муљ [%]	Кисели галвански муљ [%]
MgO	1,4	0,2
Na ₂ O	-	0,4
Al ₂ O ₃	0,8	2,0
SiO ₂	11,9	2,2
P ₂ O ₅	3,3	22,0
SO ₃	1,7	13,5
Cl	0,6	1,6
K ₂ O	0,7	0,5
CaO	14,6	0,5
Cr ₂ O ₃	2,4	44,5
MnO	0,2	-
Fe ₂ O ₃	25,2	6,4
Co ₂ O ₃	0,2	0,0
NiO	11,0	1,5
CuO	0,2	0,7
ZnO	25,3	3,2
Sb ₂ O ₃	-	0,1
Rh ₂ O ₃	0,4	-
PbO	0,1	0,7

У узорку алкалног галванског муља најзаступљенији су Fe₂O₃ (25,2%) и ZnO (25,3%), који уједно чине више од половине укупне концентрације елемената и једињења, док су NiO и Cr₂O₃ присутни у концентрацијама 11% и 2,4%, респективно. Карактеристично је и присуство SiO₂ (11,9%) који се у галванизацији користи као катализатор у електрохемијској реакцији цинка и гвожђа. Остали оксиди токсичних метала заступљени су у алкалном муљу у концентрацијама нижим од 1,7%.

Рендгенска флуоресцентна анализа киселог галванског муља показује висок проценат Cr_2O_3 (44,5%), док се Fe_2O_3 (6,4%) налази у мањој количини у односу на концентрацију истог у алкалном галванском муљу. Значајне су и концентрације ZnO (3,2%) и NiO (1,5%), док се остали оксиди токсичних метала (CuO и PbO) могу наћи у масеном уделу мањем од 0,7%.

На слици 4.9 приказан је дијаграм упоредне анализе галванских муљева.



Слика 4.9 Упоредна XRF анализа алкалног и киселог галванског муља

Sloata & Ene (2018) су показали да је XRF анализа, која је извршена на узорцима галванског муља, потврдила да се ради о опасном отпаду с обзиром на високе концентарције токсичних метала. У овом истраживању концентрације Zn су у опсегу од 974,3 до 1520,4 ppm, што је много више од граничне вредности (60 ppm).

У литературним подацима *Vocanegra и сарадника (2017)* галвански муљ из процеса хромирања је сличног хемијског састава као испитивани кисели галвански муљ. Галвански муљ из процеса хромирања је богат следећим металима: Cr (13,2%), Ni (4,48%), Cu (5,44%) и Ca (15,5%). Јони Cr^{3+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} потичу из процеса хромирања, док је присуство Ca^{2+} јона условљено хемијским третманом отпадних вода галванизације, у коме се CaCO_3 користи као коагулант.

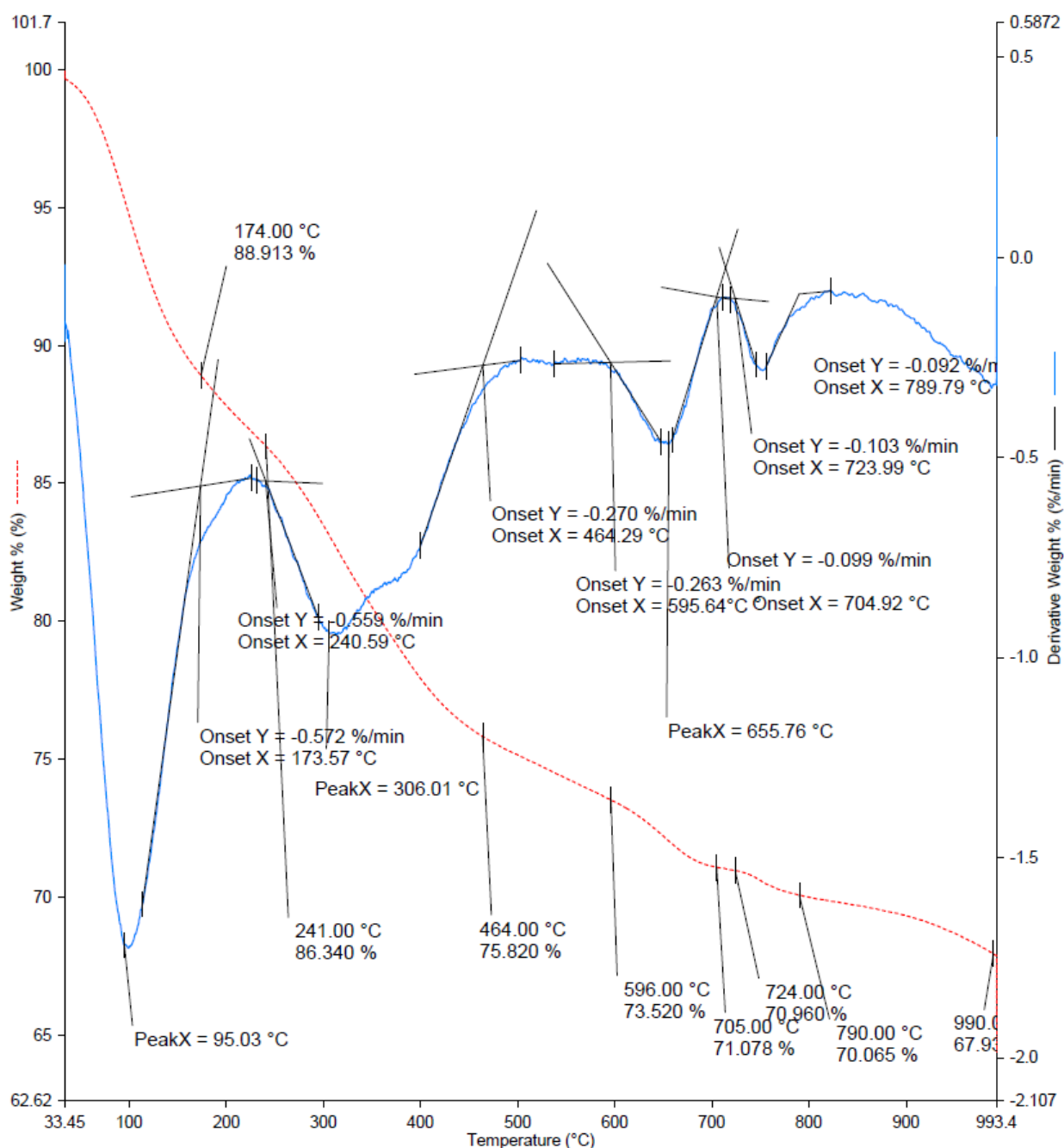
У истраживању *Cubasa и сарадника (2014)* испитивани галвански муљ је подвргнут XRF анализи којом су одређени доминантни јони Zn^{2+} , Cr^{3+} и Fe^{2+} у узорку. Након тога, извршена је инертизација токсичних метала са ефикасношћу 100% за Cr , 99% за Zn и 100% за Fe .

Drápala и сарадници (2022) у свом истраживању су XRF методом спровели експерименталну верификацију прераде галаванског муља из постројења за цинковање. Најбољи резултати су постигнути испирањем у растворима 20 до 25% NaOH или KOH , са оптималним односом $\text{L:S} = 4:1$, температуром од 60 до 70 °C и временским периодом од најмање 8 h. Екстрахована је значајна концентрација цинка (38,8 mg/L) у базној средини, што је у складу са издвајањем карактеристичних метала из референтног алкалног галванског муља.

4.1.5 TGA анализа галванских муљева

Термогравиметријска анализа (TGA) је погодна метода за анализу отпадних галванских муљева, јер је промена масе при загревању и хлађењу узорка директно пропорционална количини присутног једињења метала у анализираном узорку (Corelli и др, 2017; Мароуа и др, 2022; Javed и др, 2018).

Термогравиметријском анализом је праћена промена масе галванских муљева са променом температуре и времена у контролисаним температурним условима у атмосфери кисеоника.



Слика 4.10 TGA и DTG галванских муљева у атмосфери кисеоника

Са графика на слици 4.10 уочава се да се деградација узорка одвијала у 4 фазе. У првој фази, на температурама између 30 °C и 174 °C дошло је губитка масе услед испаравања влаге из третираног узорка 88,913%. У следећој фази, у температурном интервалу од 241 °C до 465 °C, удео масе се смањило за 2,5%, док је у трећој фази дошло до губитка масе ~ 13% у температурном опсегу од 596 °C до 705 °C. У четвртој фази деградације, у температурном интервалу од 724 °C до 790 °C, удео масе је смањен до 70%, док је остатак масе од 67,94% регистрован на 990 °C. На графику су означене три тачке инфлексције на 95,03 °C, 306,01 °C и 655,76 °C. Тачке инфлексције на DTG кривој одговарају температурама пикова највећих брзина промена маса референтних галванских муљева. Према истраживању у раду *Andreaole и сарадника (2006)* пик на температури ~ 300 °C је последица испуштања влаге при кристализацији, а пик на температури ~ 650 °C је услед испаравања органских супстанци.

Приликом TGA анализе маса узорка галванских муљева се мењала услед сушења, испаравања, губитка кристалне воде, десорпције гасова, оксидације метала у атмосфери кисеоника, разградње органских материја у атмосфери кисеоника и хетерогених хемијских реакција (*Wagner и др, 2017*).

Резултате TGA анализе потврђује и истраживање *Abdulkarima и сарадника (2017)* у коме је уочен губитак масе од око 20% анализираних галванских муља. Највећи губици су очитани у опсегу температура од 25 °C до 100 °C што је резултат испаравања високо испарљивих супстанци и заостале влаге. Разлагање муља и потпуно уклањање испарљивих материја уочено је у температурном опсегу од 150 °C до 900 °C. Из TGA се може закључити да након 900 °C није било даљег губитка, што је потврђено садржајем пепела у анализираним галванским муљевима.

У истраживању *Jerroumi и сарадника (2020)* извршена је TGA анализа галванског муља из процеса никловања, односно уклањање никла преципитацијом у облику сулфида. TGA крива приказује три трансформације. Први и други губитак масе је између 43 °C и 426 °C због испаравања воде, док је трећи губитак масе очитан због уклањања SO₂. Ова трансформација се одвијала на температурама између 522 °C и 555 °C. Прва тачка инфлексције је на око 170 °C што одговара алотропској трансформацији никла. Друга тачка инфлексције је на 411 °C и последица је кристализације никл сулфида. Трећи пик инфлексције са великом амплитудом је на 557 °C и одговара реакцији у којој се никл сулфид трансформише у никл оксид. С обзиром на високе концентрације никла и осталих метала у референтним галванским муљевима који су анализирани, промене у температурном опсегу од 596 °C до 705 °C су последица деградације органских једињења и трансформације метала у стабилне структуре оксида.

TGA анализа у истраживању *Magalhães и сарадника (2004)* указује на присуство веће концентрације хидроксида и сулфата хрома, бакра, никла и цинка у галванским муљевима из четири различита технолошка процеса галванизације. Анализа је показала деградационе промене на температурама ~ 430 °C и ~ 705 °C што потврђује трансформационе процесе у референтним галванским муљевима.

На основу TGA анализе утврђене су фазне промене у референтним галванским муљевима у зависности од температуре и брзине загревања које су заправо симулирале процес синтеровања и инактивације токсичних метала.

4.2 Анализа инградијената

На основу компаративне физичко-хемијске анализе референтних галванских муљева потврђена је хипотеза да је у питању опасан отпад. У циљу инактивације јона токсичних метала галванских муљева извршена је њихова стабилизација синтеровањем у чврст раствор еко-синтерованог производа.

Синтеровање као термички третман којим се честице повезују у кохерентну чврсту структуру зависи од карактеристика материјала и услова одвијања процеса (Kang, 2005). Карактеристике материјала које утичу на процес синтеровања су хемијски састав, фазни састав, величина и морфологија честица, степен агломерације и др. Услови одвијања процеса синтеровања су термодинамичке природе и односе се на температуре синтеровања, брзине загревања, времена синтеровања, атмосфере и др. (German, 1996). Синтеровањем је могуће извршити стабилизацију сличних врста отпадних материја када су инградијенти компатибилни, чиме се постижу вишеструки корисни ефекти инактивације токсичних метала у оптималним условима (Felisberto и др, 2018).

У досадашњим истраживањима, стабилизација токсичних метала из галванског муља извршена је различитим хемијско-технолошким процесима, као што су: инертизација токсичних метала галванског муља у керамици на бази глине (Magalhães и др, 2005; Wiemes и др, 2016), производња црвене керамике коришћењем галванског муља и дијатомита као сировина (Mymrinea и др, 2013), инертизација галванског муља инкорпорирањем у грађевинске цигле (Pérez-Villarejo и др, 2015; Mymrine и др, 2013), употреба пепела и сулфоалуминатног цемента за стабилизацију токсичних метала из галванског муља (Luza и др, 2006), употреба галванског муља као сировине за синтезу неорганских пигмената (Costa и др, 2013; Li и др, 2015; Andreola и др, 2008; Esteves и др, 2010; Milanez и др, 2005), инкапсулација галванског муља у керамичке матрице као што су цемент (Luza и др, 2006; Li и др, 2014) и асфалт (Karlovic и др, 2008), витрификациони процеси (Garcia-Valles и др, 2007; Silva и др, 2007; Li и др, 2007; Huang и др, 2013), имобилизација јона токсичних метала уградњом галванског муља у синтероване керамичке производе (Stanisavljević и др, 2010; Krstić и др, 2018; Stoch и др, 2018; Wang и др, 2018) и др.

Инградијенти у процесима инактивације галванских муљева у досадашњим истраживањима су: кречњак и стаклени прах (Huang и др, 2013), отпадни стаклени крш (Qian и др, 2009; Tang и др, 2014), натријум силикат и натријум тетраборат (Aydin и др, 2014), алуминосиликатни неоргански полимер (Khatib и др, 2020), глина и песак (Wiemes и др, 2016; Anyakora, 2013), пепео и сулфоалуминатни цемент (Luza и др, 2006; Berger и др, 2011), емулговано минерално уље и алкил фенол етоксилати (Miyagi и др, 2002), асфалтна емулзија (Bednarik и др, 2005), портланд цемент (Marcinkowski и др, 2008; Sophia и др, 2005), летећи пепео (Qian и др, 2006; Sophia и др, 2005; Jang и др, 2000), модификовани цемент (Wagh, 2004; Chen и др, 2011; Park и др, 2000; Malviya и др, 2006; Chen и др, 2009; Torras и др, 2011), зеолит (Mamindy-Pajany и др, 2010; Szrek и др, 2011), минерали на бази гвожђа (Mamindy-Pajany и др, 2010; Szrek и др, 2011), апатит (Ioannidis и др, 2003), растворљиви фосфати (Szrek и др, 2011; Crannell и др, 2000), калцијум силикат и сулфоалуминат (Cioffi и др, 2002), радионуклиди (Marra и др, 2010), борсиликатно стакло (Islam и др, 2010) и др.

У циљу развоја поступка стабилизације токсичних метала референтних галванских муљева инкорпорацијом у еко-синтеровани производ као инградијенти коришћене су отпадне материје (катодно стакло, шљака из технолошког процеса производње гвожђа, летећи пепео из термоелектране), као и природни материјал зеолит.

У процесу добијања еко-синтерованог производа коришћени су и помоћни материјали, боракс и стаклени крш (отпадно стакло). Боракс је минерал, со борне киселине, обично у облику белог праха, који се лако растварају у води. Стаклени крш је добијен из отпадног стакла предмета опште употребе, а због потребе хомогенизације ингредијената и помоћних материјала уситњен је до облика праха.

Досадашња истраживања показују да су боракс и отпадно стакло ефикасни помоћни материјали јер оптимизују температуре синтеровања. Са повећањем њиховог удела у смеси, смањује се температура топљења ингредијената (*Saparuddin и др, 2020; Yao и др, 2021*). Са друге стране, боракс је и ефикасан топитељ, јер уклања постојеће оксиде и спречава нову оксидацију. Стакласта маса истопљеног боракса прекрива површину метала и спречава кисеоник да гради нове оксиде. Истраживање *Zhou и сарадника (2022)* истиче позитивне утицаје боракса на кристализацију, микроструктуру и својства синтерованих материјала.

4.2.1 Анализа катодног стакла

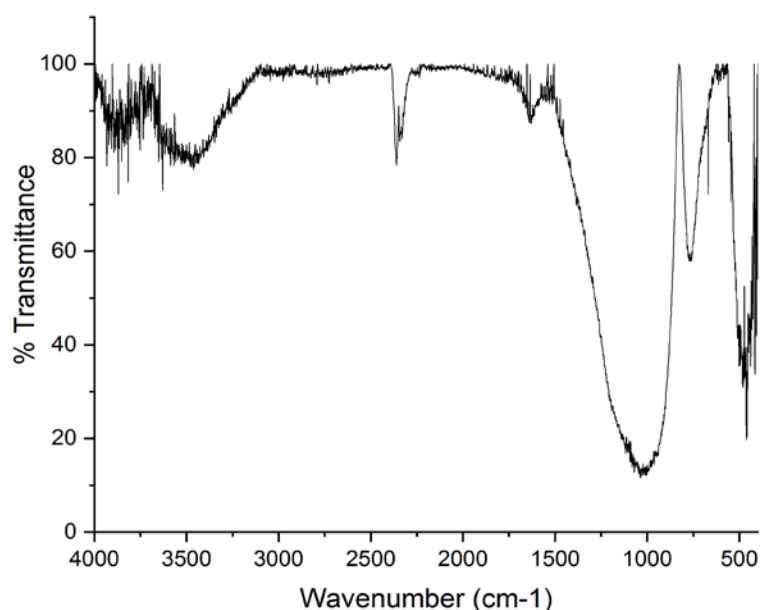
Хемијски састав катодног стакла, које је коришћено као инградијент еко-синтерованог производа, одређен је XRF анализом, чије су нумеричке вредности приказане у табели 4.8.

Табела 4.8 XRF анализа катодног стакла ($\pm 5\%$)

Једињење	Концентрација [%]
SiO ₂	60,6
Al ₂ O ₃	2,9
Fe ₂ O ₃	0,6
CaO	1,3
MgO	0,5
K ₂ O	6,5
Na ₂ O	7,6
TiO ₂	0,3

У сличним истраживањима катодног стакла уочава се присуство оксида метала међу којима је силицијум диоксид најзаступљенији (*Long и др, 2022; Pauzi и др, 2020*). Карактеристике овог инградијента као што су стабилност на високим температурама, нискотемпературни коефицијент линеарне експанзије, оптичка транспарентност у спектралном опсегу од инфрацрвеног до ултраљубичастог зрачења, хемијска инертност, тврдоћа, механичка чврстоћа и друге, чине га погодним за инкорпорацију у синтероване материјале (*Lesnikov и др., 2022*).

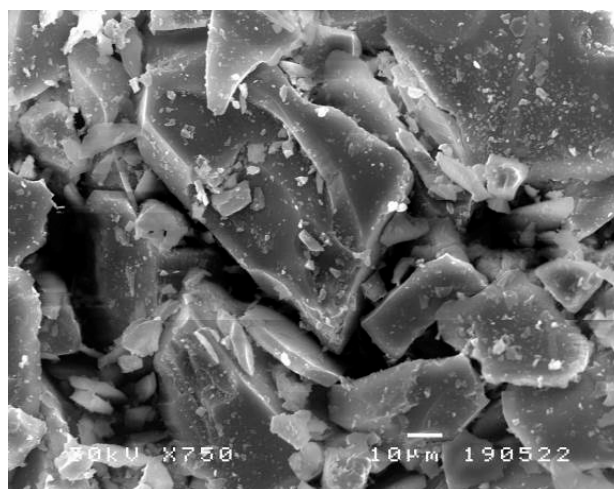
Карактеризација катодног стакла извршена је и FTIR, SEM-EDX и TGA анализа. На слици 4.14 приказан је FTIR спектар катодног стакла.



Слика 4.11 FTIR спектар катодног стакла

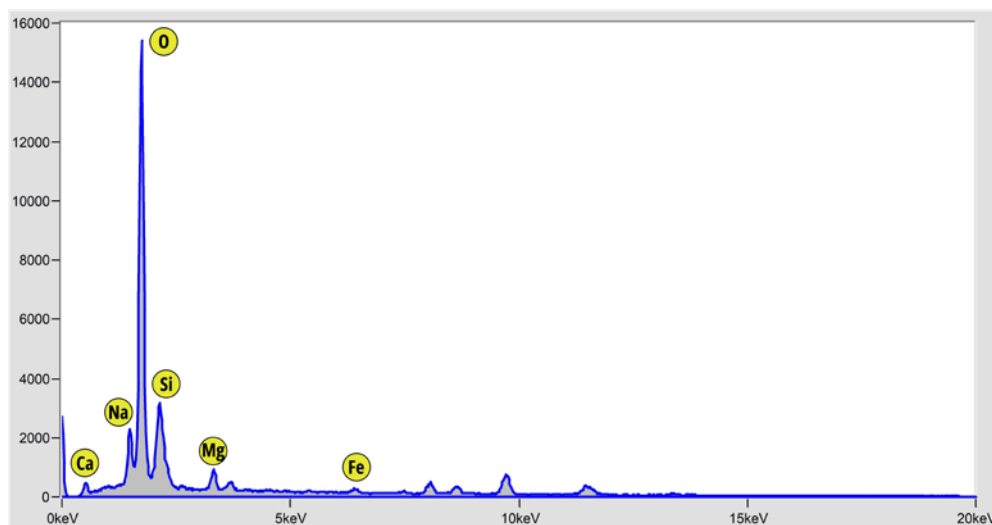
На FTIR спектру катодног стакла уочава се трака на око 3400 cm^{-1} која потиче од валентних вибрација $\nu(\text{OH})$ хидроксилних група молекула воде присутних на површини узорка катодног стакла. Карактеристичан пик на 1000 cm^{-1} последица је валентне вибрације $\nu(\text{Si-OH})$ група у катодном стаклу. Везе између силицијума и хидроксилне групе су најјаче ковалентне везе у силикатној структури и могу се лако препознати у инфрацрвеним спектрима катодног стакла (Long и др, 2022). Са друге стране, пикови на 450 cm^{-1} и 700 cm^{-1} указују на присуство оксида метала (Hassaan и др, 2018; Matsuda и др, 2015; Farag и др, 2022), што потврђује XRF анализу катодног стакла.

SEM микрофотографија (слика 4.12) катодног стакла приказује раван облик и оштру морфологију честица, што је последица сувог млевења отпадног катодног стакла и поклапа се са литературним подацима Malchiodi и сарадника (2022). Микроморфологија отпадног катодног стакла указује и на глатку површину честица које у процесу синтеровања лако ступају у везе са осталим инградијентима синтерованог материјала (Long и др, 2022).

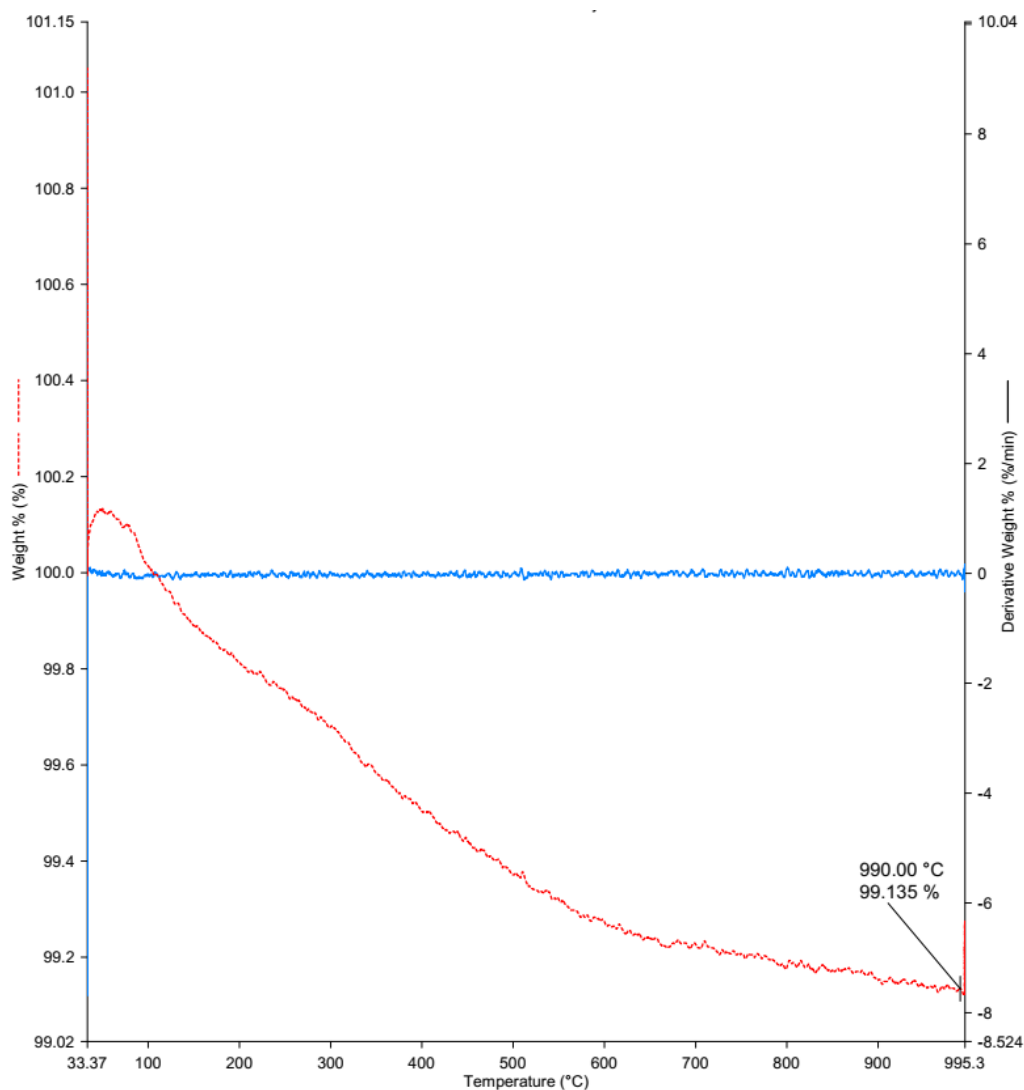


Слика 4.12 Микрофотографија катодног стакла

На слици 4.13 приказан је EDX спектар на коме се уочавају доминантни пикови силицијума и кисеоника што је у складу са квалитативном анализом тестираног катодног стакла.



Слика 4.13 EDX катодног стакла



Слика 4.14 TGA и DTG катодног стакла у атмосфери кисеоника

TGA анализа катодног стакла (слика 4.14) одвија се у три фазе, у којима је узорак загреван од 30 °C до 900 °C (време деградирања на тим температурама је било 1 min и 10 min, респективно) и хлађен поново до 30 °C.

Са графика се може уочити да није било значајних промена у маси катодног стакла са променама температуре и брзине загревања што показује и податак да је остатак масног удела на 990 °C износио 99,14%. Истраживање *Isopenci и сарадника (2022)* потврђује резултате TGA и DTG анализе катодног стакла. Аутори су истакли да термичка анализа катодног стакла показује идеалну температуру синтеровања, која се јавља у најнижој тачки на TGA кривој, односно на температури између 800 и 900 °C, што је у складу са добијањем еко-синтерованог производа чији је инградијент анализирано катодно стакло.

4.2.2 Анализа шљаке

Карактеризација шљаке из технолошког процеса производње гвожђа извршена је XRF, FTIR, SEM-EDX и TGA анализама.

XRF анализом одређен је хемијски састав анализираног узорка шљаке, табела 4.9.

Табела 4.9 XRF анализа шљаке ($\pm 5\%$)

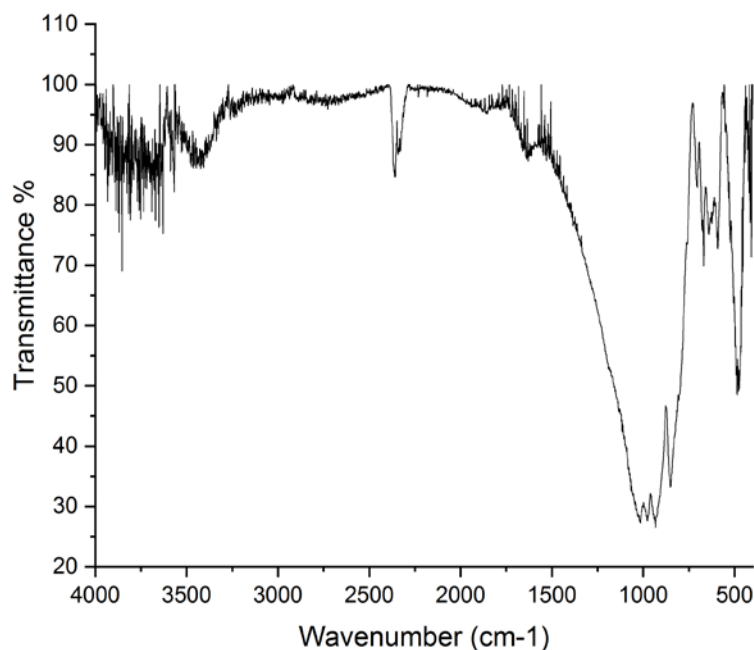
Елемент/Једињење	Концентрација [%]
Na ₂ O	0,35
MgO	7,32
Al ₂ O ₃	8,30
SiO ₂	32,20
P ₂ O ₅	0,16
SO ₃	2,59
Cl	0,02
K ₂ O	0,56
CaO	46,54
TiO ₂	0,43
MnO	0,39
Fe ₂ O ₃	0,79
NiO	0,03
ZnO	0,06
SrO	0,11
ZrO ₂	0,03
Ag ₂ O	0,12

На основу XRF анализе може се закључити да се у референтном узорку шљаке у највећој концентрацији налазе CaO (46,54) и SiO₂ (32,20). Резултати одговарају литературним подацима, према којима је најчешћи састав шљаке следећи: 6,98-35,67% за SiO₂, 0,73-18,73% за Al₂O₃, 0,8-41,16% за CaO, 0,88-10,1% за MgO, 0,24-1,83% за SO₃, 0,46-2,11 за P₂O₅, 0,5-0,98% за TiO₂, 1,83-3,05% за MnO и 0,21-41,39% за Fe₂O₃ (*Ibrahim и др, 2021; Alqazweenia и др, 2020; Mo и др, 2017; Saleh и др, 2019; Gotur и др, 2018; Ouda и др, 2017; Biskri и др, 2017*), што је и потврђено квалитативном хемијском анализом референтног узорка.

XRF анализом утврђен је комплексни хемијски састав референтне шљаке на основу кога се одређују особине од значаја за уградњу шљаке у еко-синтеровани производ. Високе концентрације CaO и SiO_2 указују на повољна хидраулична и пуцоланска својства. Са друге стране, садржај Fe_2O_3 доприноси тврдоћи шљаке (Chiang & Pan, 2017). Такође, шљака садржи бројне неорганске компоненте (MgO , Al_2O_3) аморфне структуре (Teir *u др*, 2007). С обзиром на доминантан садржај силицијума шљака је погодна сировина за добијање геополимера (Chiang & Pan, 2017).

У истраживању Akhil (2023) истакнуто је да физичко-хемијска својства шљаке зависе од врсте руде и начина одвијања производног процеса. Боја шљаке је углавном црна. Међутим, шљака са високим уделом калцијум оксида и магнезијум оксида често мења боју у сиву (Singh *u др*, 2015; Singh *u др*, 2022; Vijayaraghavan *u др*, 2017). Након хлађења, шљака се претвара у камену, кохезивну, тврду и благо порозну супстанцу (Arribas *u др*, 2015; Li *u др*, 2017).

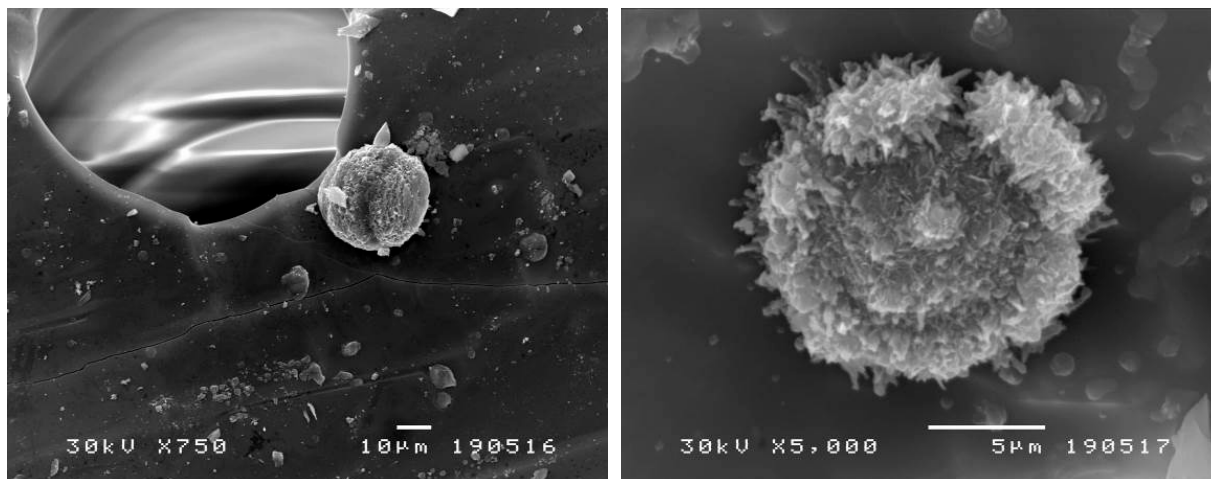
У истраживању Arkate *u сарадника* (2023) истиче се да је шљака богата калцијумом, силицијумом и магнезијумом са високом механичком чврстоћом и ниском топлотном проводљивости, погодна за инкорпорацију у синтероване структуре што је у складу са хемијским саставом референтне шљаке. Аналогно томе, експериментални резултати су показали да је шљака добар инградијент за побољшање квалитета механичких својстава синтерованог производа уз оптималну температуру синтеровања до $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (Rahou *u др*, 2022).



Слика 4.15 FTIR спектар шљаке

На FTIR спектру шљаке (слика 4.15) уочава се трака слабијег интензитета на $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ која потиче од валентних вибрација $\nu(\text{OH})$ групе (Aziz *u др*, 2021). 1000 cm^{-1} су видљиве и валентне вибрације $\nu(\text{Si-O})$, док се присуство оксида метала објашњава тракама у области 450 cm^{-1} и 700 cm^{-1} (Felaous *u др*, 2022). На основу FTIR анализе потврђени су резултати квалитативне хемијске анализе шљаке.

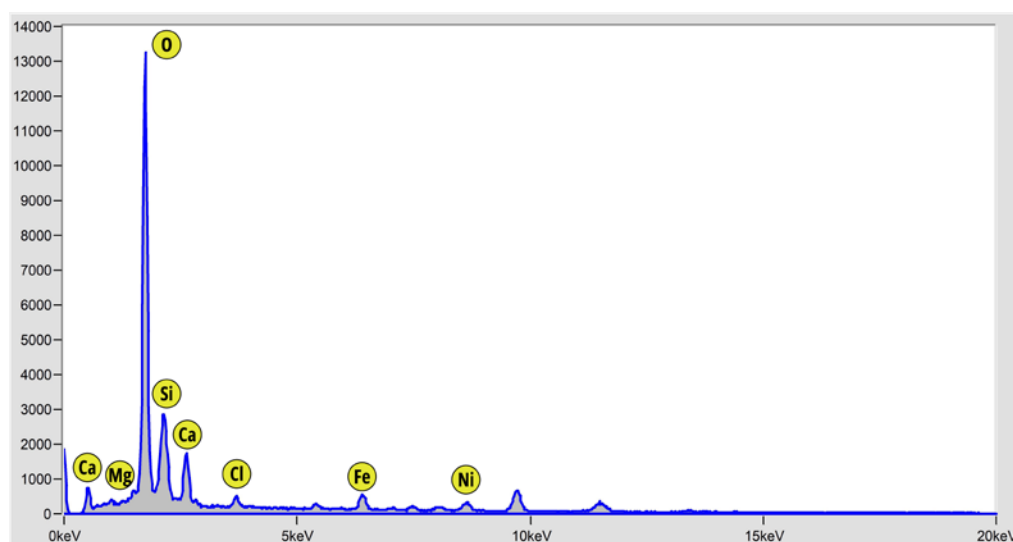
Избор шљаке као материјала за специфичну примену у еколошком инжењерингу захтева идентификацију потенцијално активних компоненти које могу градити стабилне структуре. На основу информација о микроструктури и фазним расподелама могуће је дефинисати услове за инкорпорацију шљаке у структуру еко-синтерованог производа.



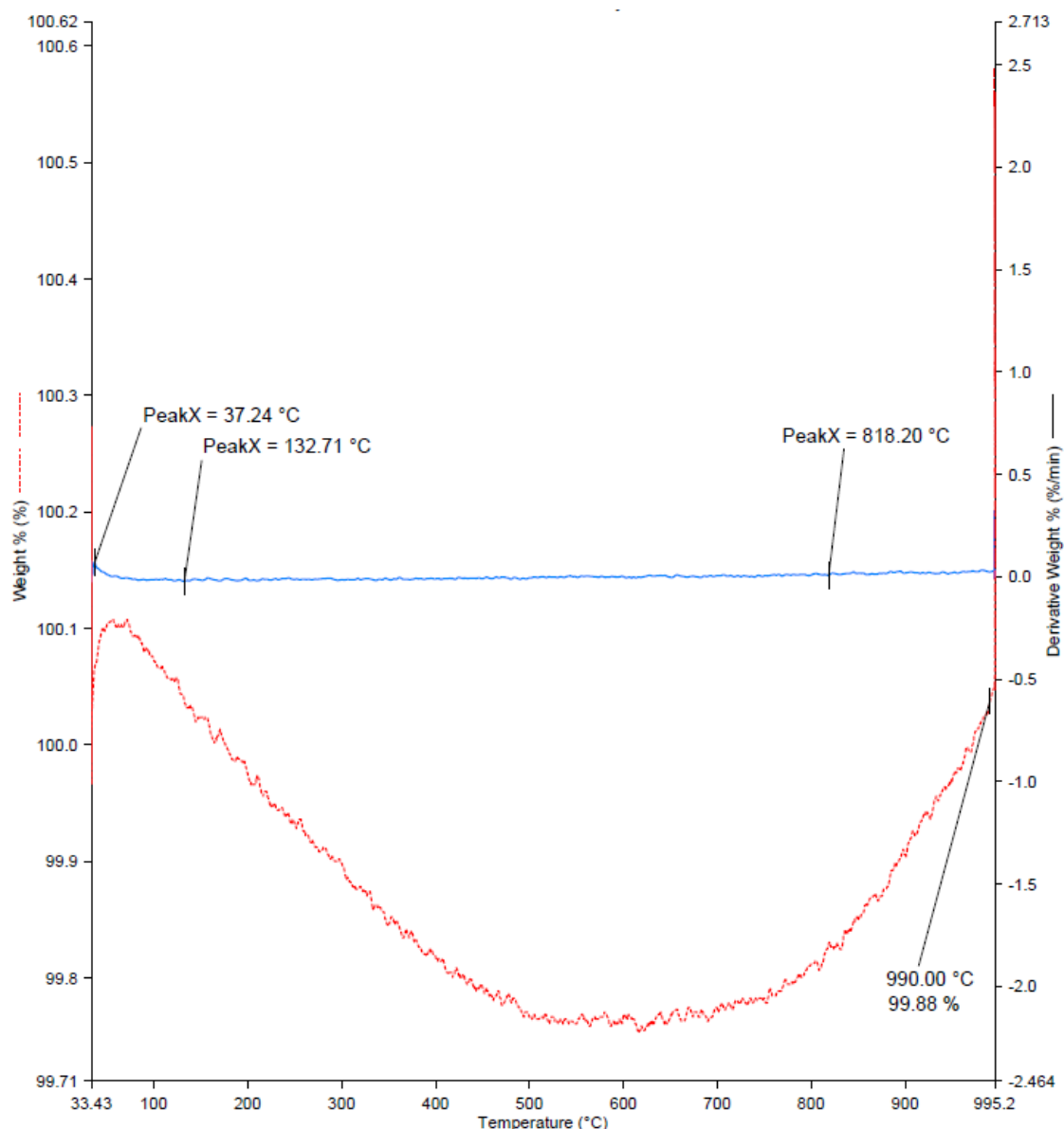
Слика 4.16 Микрофотографија шљаке

На микрофотографијама шљаке (слика 4.16) уочавају се честице сферичног облика, што је у складу и са литературним подацима *Gotur и сарадника (2018)*. Такође, може се уочити груба морфологија кристалних честица са пуно активног празног простора (*Liu и др, 2011*). Микроструктурне карактеристике шљаке указују на присуство пора и пукотина, међуфазне прелазне зоне и облик честица, што је од великог значаја при њеној употреби у добијању синтерованог производа (*Akhil и др, 2023*).

На слици 4.17 приказан је EDX спектар шљаке, којим је потврђено присуство калцијума, силицијума, магнезијума и других метала у анализираној шљаци, што је у складу са истраживањем *Alquzweeni и сарадника (2020)*.



Слика 4.17 EDX шљаке



Слика 4.18 TGA и DTG шљаке у атмосфери кисеоника

Термогравиметријска анализа шљаке одвијала се у три корака. У првом кораку узорак је загреван до 30 °C у трајању од 1 минут. У следећем кораку узорак је загреван до 900 °C и држан на тој температури 10 минута. Након тога се узорак хладио до почетне температуре, односно 30 °C. Са графика на слици 4.21 може се уочити да није било промена у губитку масе, с обзиром да је на температури од 990 °C очитан масени удео од скоро 100%.

На слици 4.18 могу се видети три тачке инфлексије на 37,24 °C, 132,71 °C и 818,20 °C. Тачке инфлексије се поклапају са литературним подацима, при чему прва два пика одговарају испаравању слободне и апсорбоване воде (Lahcen и др, 2014), док је трећи пик последица разлагања шљаке на CaO и MgO уз ослобађање CO₂ (Bessa и др, 2017; Samtani и др, 2022).

Термичка анализа шљаке, којом је симулиран процес синтеровања, показује да је идеална температура синтеровања између 800 и 900 °C, што је у складу са добијањем еко-синтерованог производа, чији је инградијент анализирана шљака из технолошког процеса производње гвожђа.

4.2.3 Анализа летећег пепела

Квалитативна хемијска анализа летећег пепела који је коришћен као инградијент еко-синтерованог производа приказана је у табели 4.10.

Табела 4.10 XRF анализа летећег пепала ($\pm 5\%$)

Једињење	Концентрација [%]
SiO ₂	51,7
Fe ₂ O ₃	11,6
Al ₂ O ₃	20,2
CaO	7,4
MgO	2,4
SO ₃	1,0
P ₂ O ₅	0,1
TiO ₂	1,0
Na ₂ O	0,9
K ₂ O	1,0

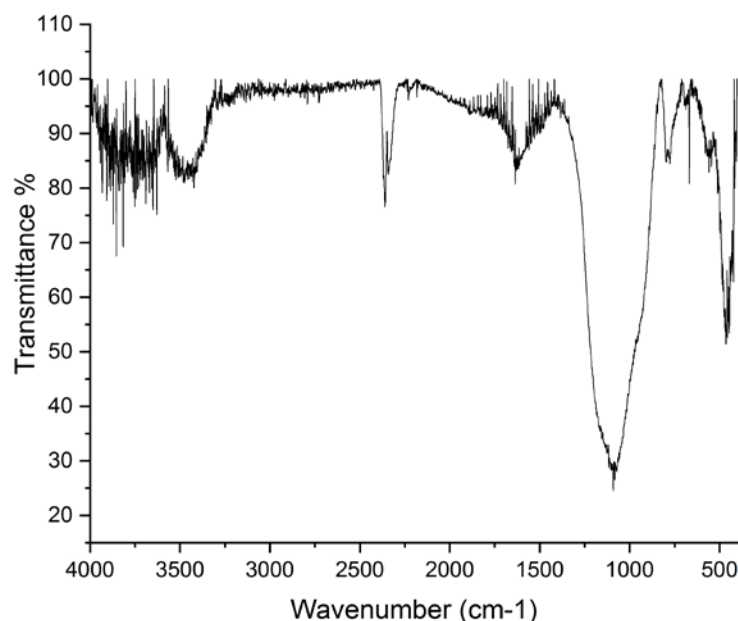
XRF анализа се често користи за процену садржаја оксида у пепелу. Осим тога, ова анализа омогућава идентификацију и кристалне и аморфне фазе у испитиваним узорцима (Alterary & Marei, 2021).

На основу хемијске анализе пепела може се закључити да је доминантно једињење силицијум диоксид са масеним уделом већим од 50%. Хемијски састав летећег пепела из термоелектрана зависи од врсте угља и услова сагоревања (Blissett *u др*, 2012). Поред силицијум диоксида, у хемијски састав пепела улазе оксиди алуминијума, калцијума, гвожђа, калијума, магнезијума, натријума, титанијума и фосфора, док се остали елементи налазе у траговима у облику органске и неорганске материје (Vassilev *u др*, 2007), а што одговара и анализи летећег пепела који је коришћен као инградијент еко-синтерованог производа.

Истраживање *Ahmaruzzaman и сарадника (2010)* је такође у складу са добијеним резултатима, јер потврђује да су најзаступљенија једињења пепела оксиди силицијума, алуминијума, калцијума и гвожђа са уделом од 75-85%, док преостали део чине кристални облици и несагорели угљеник. Најзначајнија угљенична форма у пепелу је коксни остатак, формиран деволатизацијом честица угља, чије накнадно сагоревање и унутрашња трансформација минерала формира пепео из термоелектрана (Tomczek *u др*, 2002).

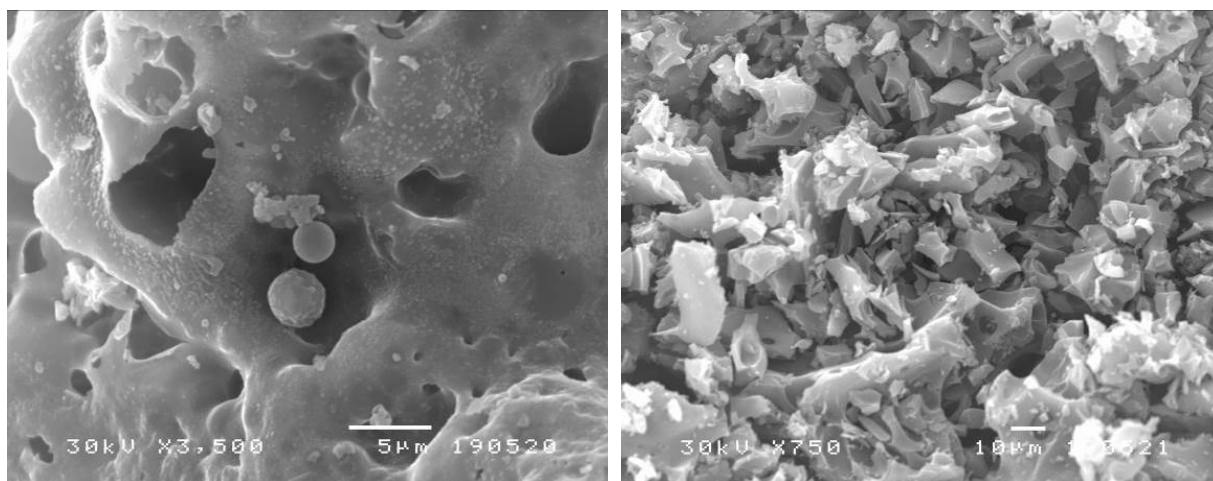
Летећи пепео се састоји од финих, прашкастих честица аморфне природе. Специфична тежина летећег пепела је ~ 2, али варира од 1,6 до 3,1 због облика честица и хемијског састава (Bhatt *u др*, 2019). Међутим, у летећем пепелу се налази и кристална фаза која може бити у концентрацији од 5 до 50% а последица је присуства O₂, SO₂ и CaO у пећима, а повећава се порастом концентрације SO₃. Кварц као кристална компонента је присутан у свим врстама летећег пепела. Такође, због употребе креча јавља се и периклаз (магнезијум оксид) у кристалној форми (Alterary & Marei, 2021).

Карактеризација пепела извршена је и FTIR, SEM-EDX и TGA анализама чиме је потврђен хемијски састав пепела одређен XRF методом.



Слика 4.19 FTIR спектар пепела из термоелемтране

У FTIR спектру пепела (слика 4.19) уочавају се валентне вибрације $\nu(\text{C}=\text{O})$, карбонилне групе за коју се претпоставља да потиче из карбонатних минерала, и чија је трака видљива на 1650 cm^{-1} . Такође, присутне су и траке испод 800 cm^{-1} које указују на присуство оксида метала у пепелу (Puligilla и др, 2015; García Lodeiro и др, 2009), као и трака, јаког интензитета на 1090 cm^{-1} , која потиче од валентне вибрације $\nu(\text{Si}-\text{O})$, чиме је потврђено присуство силицијума у анализираном узорку (Katara и др, 2013). На основу FTIR спектра пепела уочава се присуство кристалних форми алуминосиликатног стакла и кварца у делу спектра $500\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ кроз деформационе вибрације $\delta(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ и $\delta(\text{Al}-\text{O}-\text{Si})$ група (Đorđević и др, 2018; He и др, 2020; Khan и др, 2014; Fauzi и др, 2016).

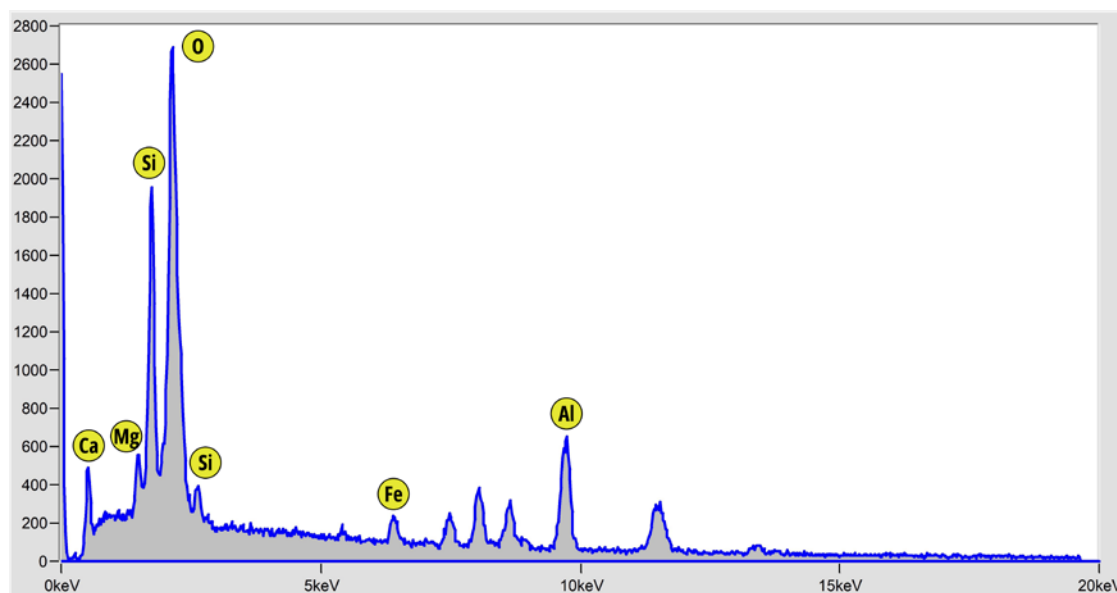


Слика 4.20 SEM микрофотографије пепела

SEM анализом, као једном од најефикаснијих метода, извршена је идентификација и карактеризација минералних фаза и морфологије пепела (Jeyageetha и др, 2015; Vassilev и др, 2007; Zhao и др, 2006).

Микрофотографије (слика 4.20) показују аморфну и кристалну структуру пепела са јасно дефинисаним сферним честицама. Аморфна фазе у пепелу је пожељна, јер садржи реактивне алуминосиликате које чине пепео добрим пуцоланским материјалом. Са друге стране, кристална фаза је слабо реактивна при нормалним температурама (Yudhbir и др, 2003).

Облик честица варира од веома правилних сферних облика до потпуно неправилних оштрих облика честица. Честице са оштрим ивицама су кристали чврсте материје као што су кварц, магнетит и хематит (Jeyageetha и др, 2015). Према истраживању Хие и сарадника (2008) величина честица летећег пепела креће се од од 1 μm до 100 μm , док је већина честица величине од 10 μm до 50 μm . Летећи пепео има хидрофилну површину и изузетно је порозан, а реактивност у највећој мери одређује величина честица. Углавном су ситне честице реактивније јер мање честице имају већу специфичну контактну површину. Такође, мање честице се након изласка из димњака, брже хладе, што утиче на неуређену, а самим тим реактивнију структуру. Референтни летећи пепео има честице претежне величине 5 μm и 10 μm које се лако интегришу у остале структуре еко-синтерованог производа.

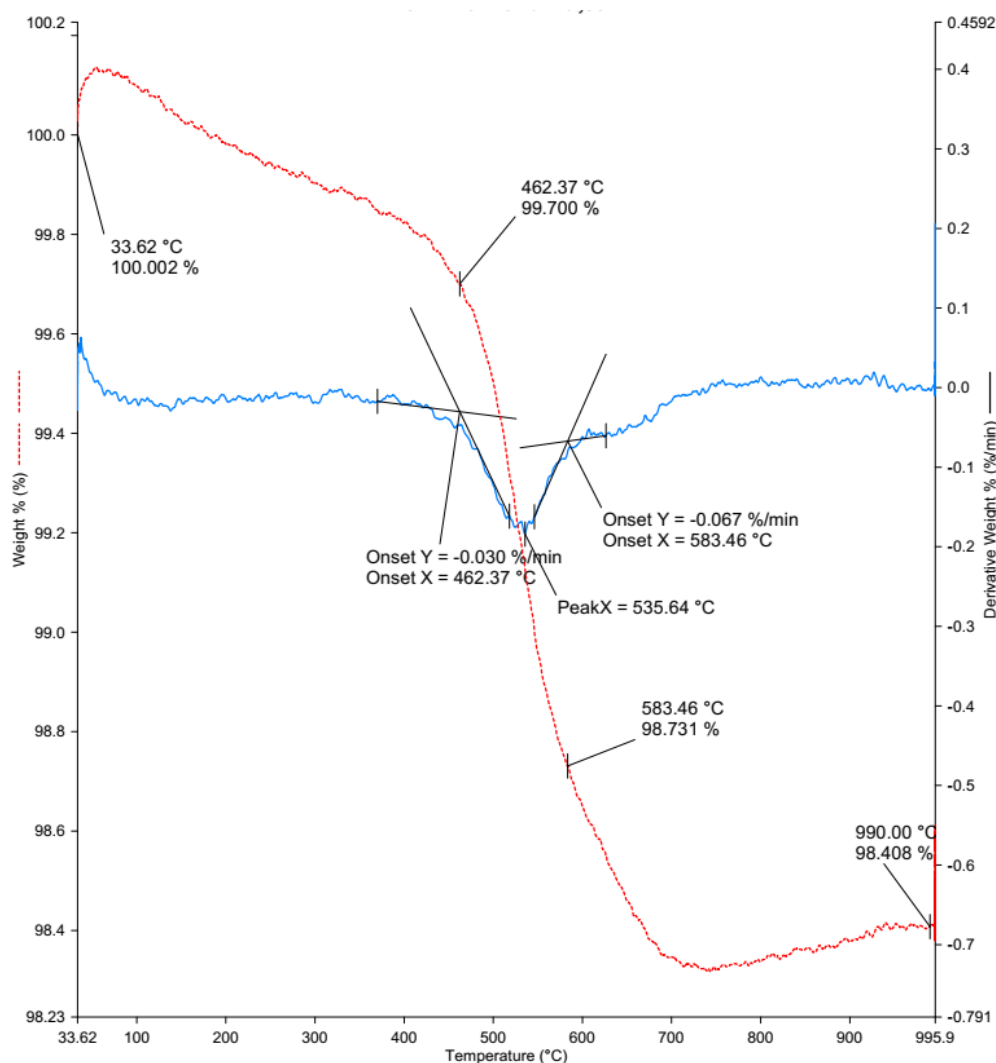


Слика 4.21 EDX спектар пепела

На EDX спектру пепела (слика 4.21) уочавају се карактеристични пикови кисеоника, силицијума, калцијума, гвожђа и алуминијума што потврђује квалитативну анализу пепела, у складу са литературним подацима Jeyageetha и сарадника (2015).

Према истраживању Рооп и сарадника (2003) на реактивност пепела утиче присуство несагорелог угљеника, чији масени удео може износити до 10%. У циљу одређивања угљеника у испитиваном узорку, термогравиметријском анализом је праћена промена масе при промени температуре. Са друге стране, TGA анализом и симулацијом процеса синтеровања приказане су и особине пепеле као инградијента еко-синтерованог производа.

Термогравиметријска анализа пепела одвијала се у три корака. У првом кораку узорак је загреван до 30 $^{\circ}\text{C}$ у времену 1 min. У следећем кораку узорак је загреван до 900 $^{\circ}\text{C}$ и држан на тој температури 10 min. Након тога се узорак хладио до почетне температуре, односно 30 $^{\circ}\text{C}$.



Слика 4.22 TGA и DTG пепела у атмосфери кисеоника

На основу TGA анализе (слика 4.22) може се закључити да је било малих промена у губитку масе с обзиром да је на температури од 990 °C очитан остатак масеног удела од 98,4%. Са графика се може уочити један корак у термалној анализи пепела у температурном опсегу од 475 до 690 °C, при чему је дошло до губитка удела масе ~ 1,6%.

Тачка инфлексије на температури 535,64 °C, указује на могуће присуство угљеника, с обзиром да органски угљеник сагорева на температури око 550 °C (*Bartoňová и др, 2015*). Са друге стране, према истраживању *Földvári (2011)*, истиче се да се карбонати калцијума и магнезијума разлажу на температури ~ 650 °C. Сходно томе, чак и пепео са ниским садржајем карбоната, при реакцији термичког разлагања, доводи до губитка масе на сличном температурном опсегу као оном који се користи за одређивање садржаја угљеника у пепелу, што потврђује и мали губитак масе при TGA анализи.

На основу квалитативно-квантитативне анализе потврђено је да је летећи пепео ефикасан инградијент еко-синтерованог производа због својих пуцоланских особина. SiO₂, Al₂O₃ и Fe₂O₃ присутни у пепелу у виду аморфне фазе наглашавају пуцоланску активност током реакције између Al и Si (*Šešlija и др, 2016*).

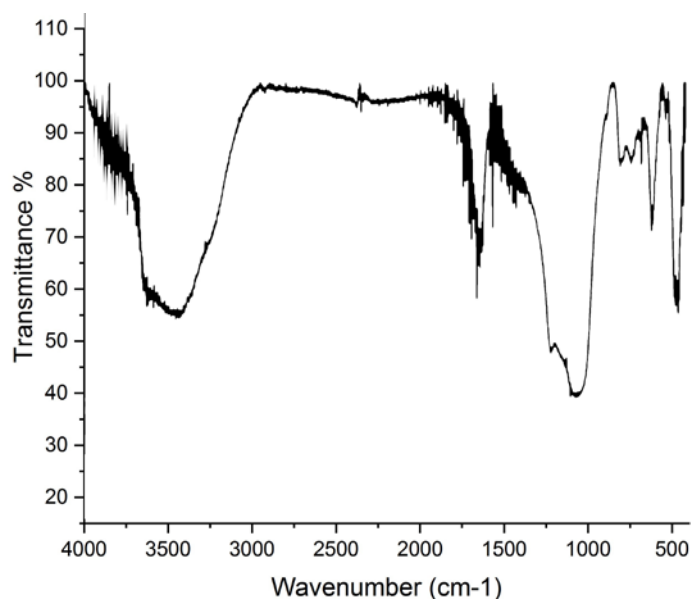
4.2.4 Анализа зеолита

Зеолит као инградијент еко-синтерованог производа анализиран је XRF, FTIR, SEM-EDX и TGA методама. Квалитативна хемијска анализа зеолита приказана је у табели 4.11.

Табела 4.11 XRF анализа зеолита ($\pm 5\%$)

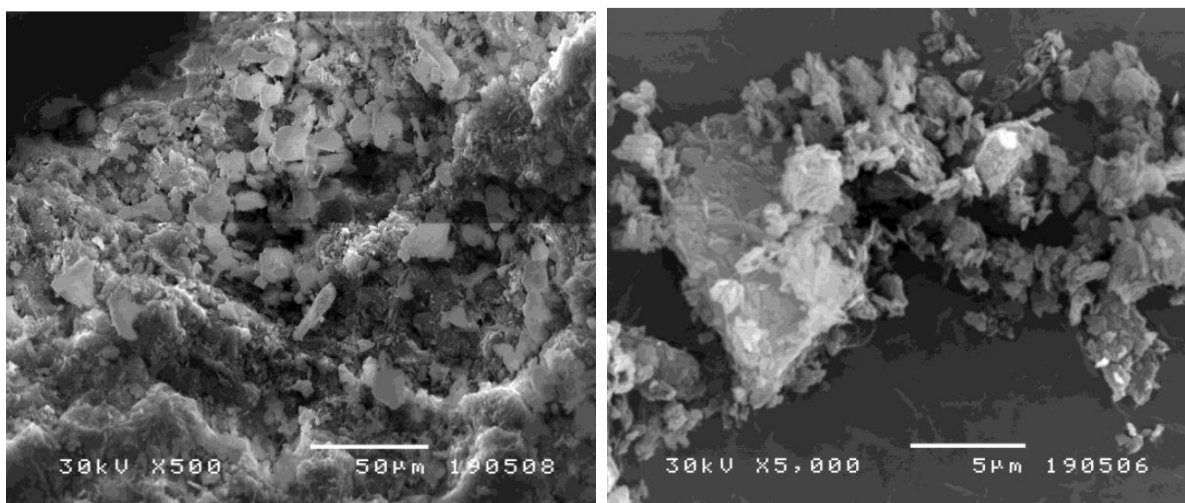
Једињење	Концентрација [%]
Na ₂ O	0,8
MgO	1,2
Al ₂ O ₃	13,8
SiO ₂	71,0
P ₂ O ₅	0,1
K ₂ O	2,0
CaO	8,1
TiO ₂	0,2
Fe ₂ O ₃	1,0

На основу квалитативне хемијске анализе може се закључити да је најзаступљенији SiO₂ (71%) у тестираном узорку зеолита, те да су у значајним концентрацијама присутни Al₂O₃ и CaO. Према истраживањима *Derbe и сарадника (2022)* у састав зеолита улазе Al и Si, који се понашају као централни атоми око којих се налазе атоми кисеоника, распоређени у облику тетраедра. Елементарна алуминосиликатна структура и подразумева тетраедарски распоред четири анјона кисеоника (O²⁻) око силицијум јона (Si⁴⁺) и јона алуминијума (Al³⁺) (*Omisanya и др, 2012; Moshoeshe и др, 2017; Ramezan и др, 2019*). Сваки јон кисеоника унутар Si-O и Al-O веза повезан је са два катјона између два тетраедра (*Mgbetere и др, 2017; Basakova и др, 2018*). Поре зеолита су попуњене јонима метала групе IA или IIA и молекулима воде (*Derbe и др, 2022*). С обзиром на велику порозност, висок капацитет јонске размене, велику специфичну површину и др. (*Basakova и др, 2018; Chojnaki и др, 2004*), природни зеолити су погодни инградијенти за еко-синтеровани производ.



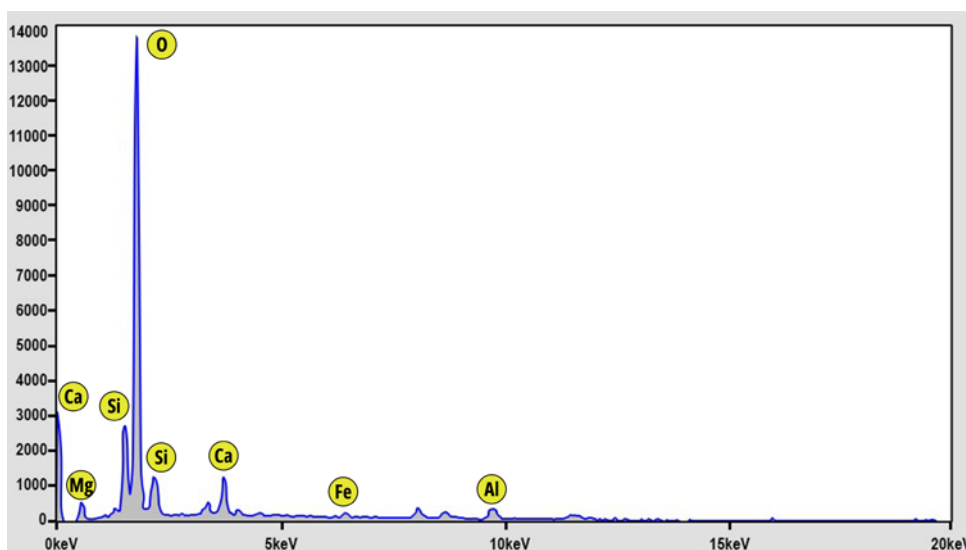
Слика 4.23 FTIR спектар зеолита

На FTIR спектру зеолита (слика 4.23) идентификоване су карактеристичне траке за природне зеолите (Wang *и др*, 2010; Ghadamnani *и др*, 2019). У спектру на $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ запажа се широка и интензивна трака, која потиче од валентне вибрације $\nu(\text{OH})$ групе молекула воде. Са друге стране, деформационе вибрације молекуларно везане воде у структури зеолита карактеришу траке у подручју од $1550\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$. Траке у опсегу од $950\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ одговарају вибрацијама структурних јединица тетраедра алумосиликатне решетке $\text{Si}(\text{Al})\text{--O}$ зеолита. Од 720 до 650 cm^{-1} уочавају се вибрације унутрашње тетраедарске структуре зеолита (Melaningtyas *и др*, 2019; Wang *и др*, 2010). Ова анализа је потврдила да се ради о узорцима код којих преовладавају алуминосиликатни минерали са дефинисаном кристалном структуром.



Слика 4.24 Микрофотографије зеолита

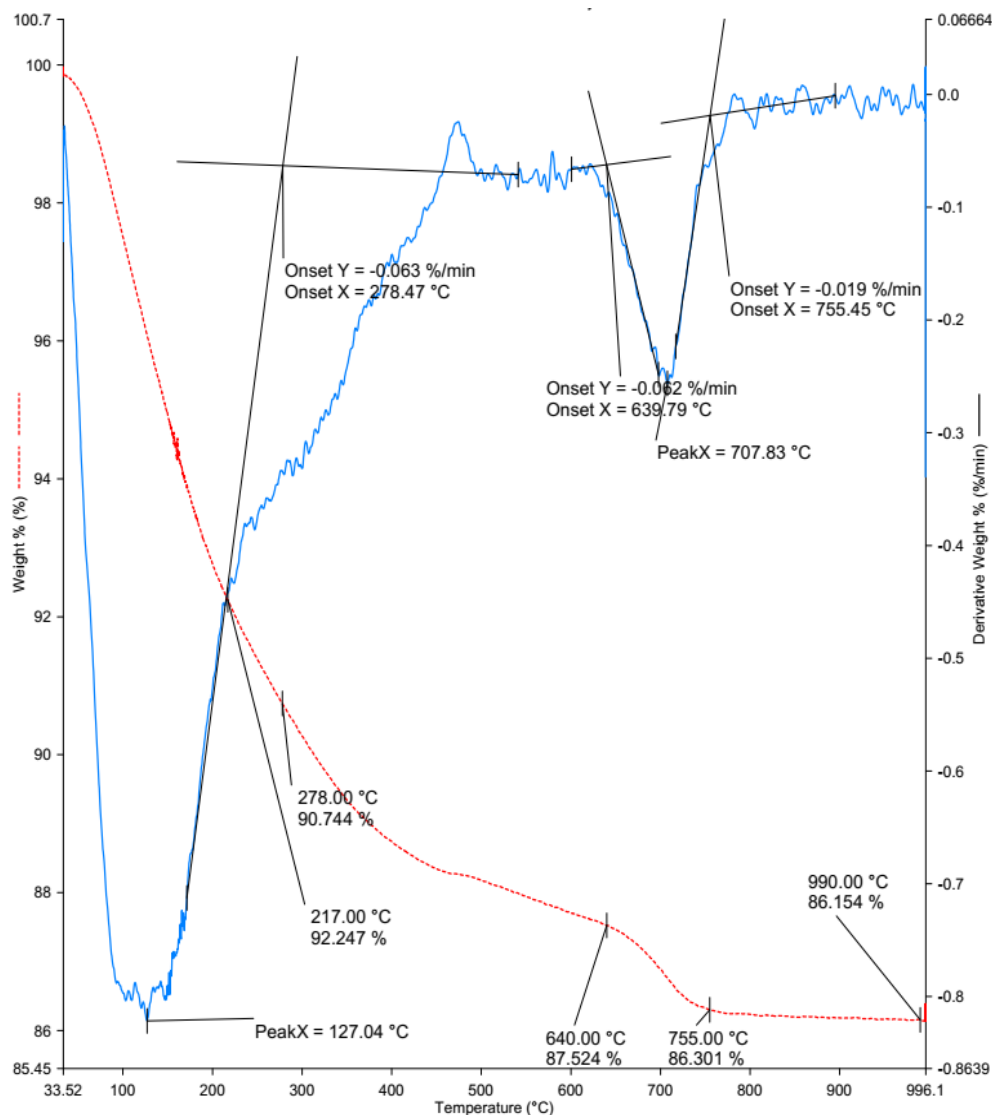
SEM микрофотографије (слика 4.24) приказују порозне и добро дефинисане кристалне структуре природних зеолита. Примећује се да су кристали различитог облика и веома сличних димензија склоних агрегацији (Derbe *и др*, 2022).



Слика 4.25 EDX спектар зеолита

Подаци из EDX спектра на слици 4.25 указују на алуминосиликатну структуру зеолита са доминантним пиковима који потичу од силицијума, алуминијума и калцијума.

Термогравиметријска анализа зеолита одвијала се у три корака, слика 4.26. У првом кораку узорак је загреван до 30 °C (на тој температури је био изложен 1 min). У следећем кораку узорак је загреван до 900 °C (температура излагања 10 min). Након тога се узорак хладио до почетне температуре, односно 30 °C.



Слика 4.26 TGA и DTG зеолита у атмосфери кисеоника

Криве загревања на графику (4.26) указују на две фазе деградације тестираног узорка. У првој фази, која се дешава у температурном опсегу од 30 °C до 278 °C, долази до губитка масе узорка од 9,3%, као последице испаравања воде (Król и др, 2021). У другој фази деградације узорка, губитак масе од 4,4% дешава се у температурном опсегу од 636 °C до 755 °C. Остатак масеног удела на 990 °C је 86,15%, што значи да је укупан губитак 13,85%. Зеолит има карактеристични егзотермни пик на око 900 °C, који је последица формирања аморфног алуминосиликата на рачун деградације зеолитне структуре, при чему долази до његове рекристализације у нову фазу (Afzal и др, 2000), што иде у прилог инкорпорацији зеолита у еко-синтеровани производ.

4.2.5 Анализа помоћних материјала

Физичко-хемијска карактеризација боракса није рађена за потребе добијања еко-синтерованог производа јер је у питању познато једињење са већ дефинисаним хемијским саставом и особинама. Боракс је бео кристал са тачком топљења на $t = 743\text{ }^{\circ}\text{C}$ (David и др, 2006). Налази се у више хемијских облика, као што су: декахидратни боракс ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), пентахидратни боракс ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и дехидрирани боракс ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) (Biyikoglu и др, 2008).

У досадашњим истраживањима истиче се ефикасност боракса као топитеља за добијање синтерованих производа (Yersel и др, 2010; Bayca и др, 2008; Somany и др, 2014). У комбинацији са силицијумом, боракс формира стакласту структуру и снижава температуру топљења синтерованих материјала (Sola и др, 2016). Додавање боракса у силикатне системе може покренути формирање синтерованог материјала на ниским температурама (Uwe и др, 2007). Према истраживању Khan (2021) боракс у керамичкој смеши смањује тачку топљења синтерованог материјала са $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ на $1072\text{ }^{\circ}\text{C}$, формирајући слабу Si-O-B везу уместо јаке Si-O-Si везе. Такође, према истраживању Yao и сарадника (2020) одговарајућа количина боракса смањује температуру синтеровања са $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ на $675\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zhang и сарадници (2016) истичу ефикасност синтеровања, уз присуство боракса, на температури од $t = 880\text{ }^{\circ}\text{C}$ у трајању од 30 min.

У истраживањима Ge и сарадника (2019) и Chen и сарадника (2011) доказано је да садржај боракса као топитеља има позитиван утицај на механичка својства, апсорпцију воде, порозност, кристалну фазу и структуру пора синтерованих производа. Боракс се на високим температурама разлаже на Na_2O и B_2O_3 , формирајући једињења ниске тачке топљења са оксидима метала. Zhou и сарадници (2022) истичу да се густина и топлотна проводљивост смањују док се порозност и апсорпција воде повећавају са повећањем садржаја боракса у синтерованим производима, односно новодобијени материјал има боља физичко-хемијска својстава и већу могућност практичне примене.

Боракс, поред тога што побољшава особине синтерованог материјала, доприноси и испољавању пиезоелектричних својства материјала (Chen и др, 2015). Такође, као помоћно средство за синтеровање, има позитиван ефекат на микроталасна диелектрична својства добијених материјала (Yao и др, 2021).

Истраживање Uwe и сарадника (2007) указује на боља својства синтерованог материјала (густина, апсорпција воде, чврстоћа и тврдоћа узорака) са бораксом као топитељем у уделу од 8% на температури синтеровања $t = 1130\text{ }^{\circ}\text{C}$ у трајању од 1 h. Са друге стране, синтеровани материјал са масеним уделом боракса ~ 6% показује најбоља својства синтерованог производа у смислу густине $0,857\text{ g/cm}^3$, порозности 69,87%, апсорпције воде 9,91%, термичке проводљивости $0,49\text{ W/mK}$ и чврстоће на притисак 12,46 MPa (Zhou и др, 2022), што је у складу са добијањем референтног еко-синтерованог производа.

Поред боракса, као помоћни материјал, коришћен је и стаклени крш (отпадно стакло). С обзиром да стаклени крш има масени удео 50% у еко-синтерованом производу извршене су FTIR и SEM-EDX анализе, иако је коришћено стакло познатог састава и особина (ради се о отпадном стаклу предмета опште употребе).

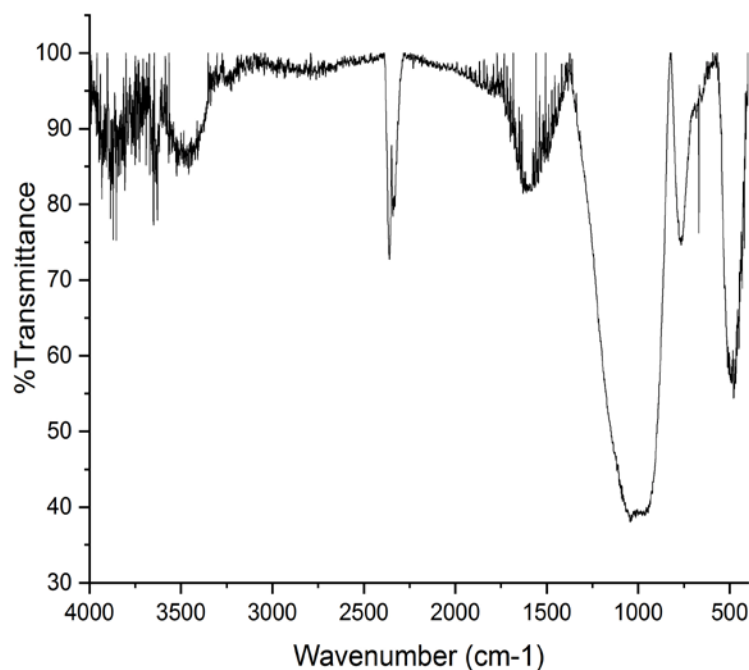
У табели 4.12 приказан је хемијски састав отпадног стакла предмета опште употребе (Althoeu и др, 2023; Keawthun и др, 2014; Guryeva и др, 2018; Torres-Carrasco и др, 2014; CBOT Recyclables Exchange Literature, 1996).

Табела 4.12 Оптимални хемијски састав отпадног стакла предмета опште употребе

Једињење	Концентрација [%]
SiO ₂	66-88
Al ₂ O ₃	0-7
Fe ₂ O ₃	0-4
CaO	0-15
MgO	0-5
Na ₂ O	3-18
K ₂ O	0-6
P ₂ O ₅	0-3
TiO ₂	0-1

Подаци у табели 4.12 показују да је у стаклу најзаступљенији силицијум диоксид са масеним уделом > 60%. Доминантно присуство силицијум диоксида (> 50%) у аморфном облику у отпадном стаклу предмета опште употребе је потврђено и од стране Keawthun и сарадника (2014) и De Sousa и сарадника (2009).

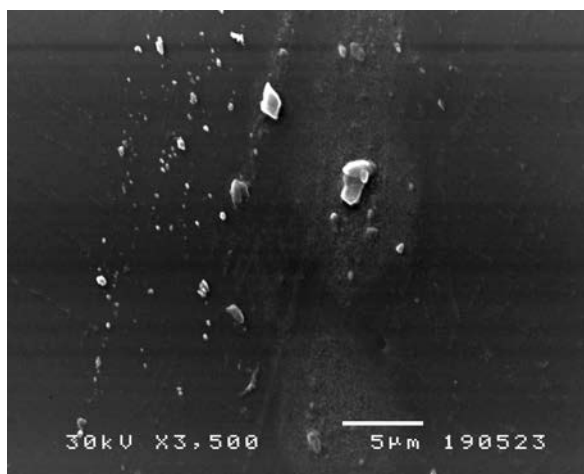
На слици 4.27 приказан је FTIR спектар референтног отпадног стакла којим је потврђен хемијски састав отпадног стакла.



Слика 4.27 FTIR спектар отпадног стакла

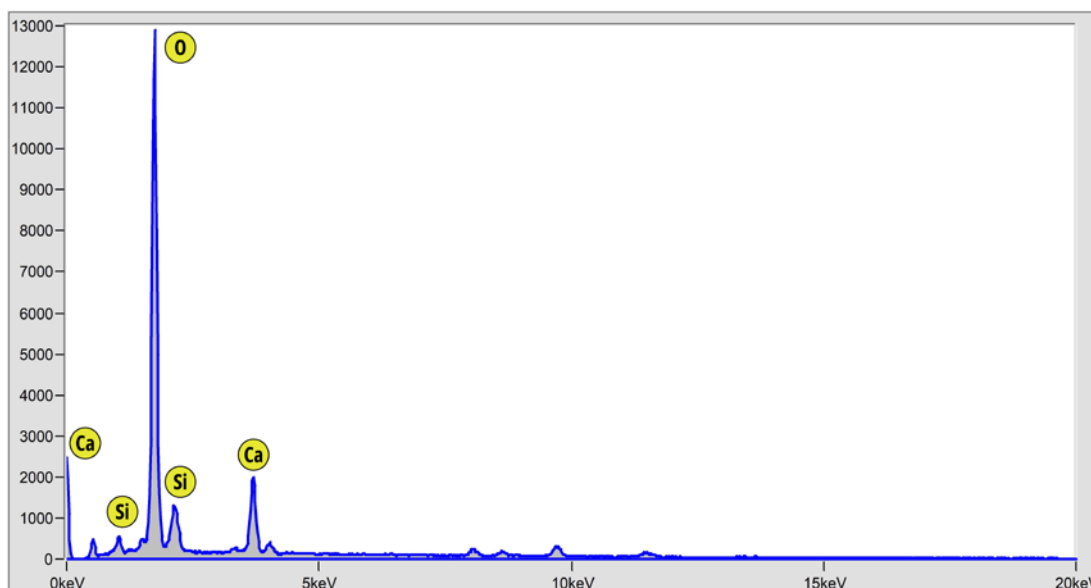
У FTIR спектру отпадног стакла присутна је интензивна и широка трака на $\sim 1045 \text{ cm}^{-1}$ која потиче од асиметричних вибрација истезања $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O})$ силицијума и кисеоника, што је у складу са истраживањима Torres-Carrasco и сарадника (2014) и Kouassi и сарадника (2009).

Истраживање *Rada и сарадника (2023)* потврђује FTIR анализу референтног стакленог крша која указује на специфичне вибрације $\nu(\text{Si-O})$ на $\sim 771 \text{ cm}^{-1}$, док су вибрације на $\sim 460 \text{ cm}^{-1}$ последица $\nu(\text{O-Si-O})$ у SiO_4 (*Pop и др, 2020; Rada и др, 2018*).



Слика 4.28 Микрофотографија отпадног стакла

Микрофотографија отпадног стакла (слика 4.28) указује на релативно мало пора неравномерно распоређених по површини узорка, што је у складу са истраживањима *Vancea и сарадника (2023)*.



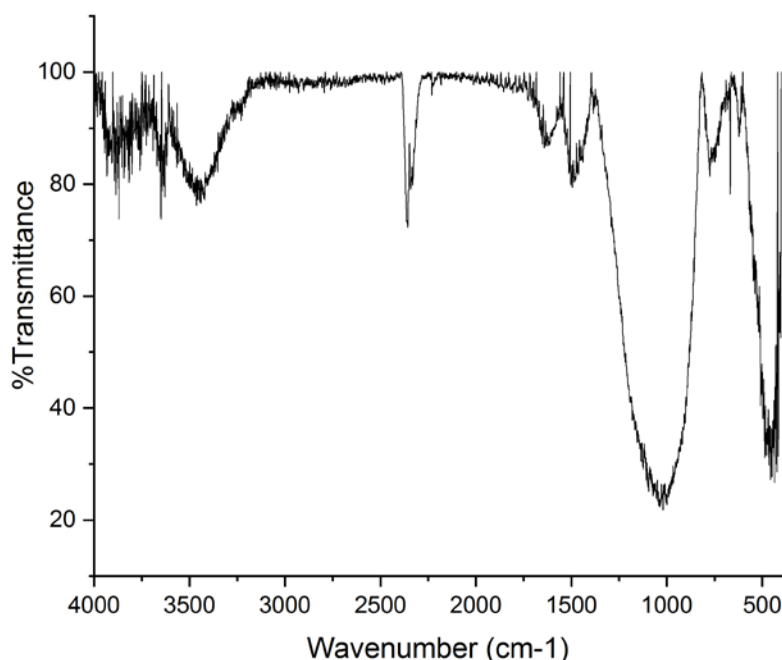
Слика 4.29 EDX отпадног стакла

На EDX спектру (слика 4.29) стакла уочавају се карактеристични пикови кисеоника, силицијума и калцијума (*Sabău и др, 2012; Evaldas и др, 2021*), што указује на хемијски састав стакла.

TGA анализа отпадног стакла није извршена јер се термогравиметријском анализом не третирају материјали код којих нема промена у маси приликом термичког третмана (*Escalante и др, 2022*), па се самим тим не добијају подаци од значаја за синтеровање референтног еко-синтерованог производа.

4.3 Анализа еко-синтерованог производа

Карактеризација еко-синтерованог производа извршена је FTIR, SEM-EDX, XRD и TGA анализама. На слици 4.30 приказан је FTIR спектар еко-синтерованог производа.



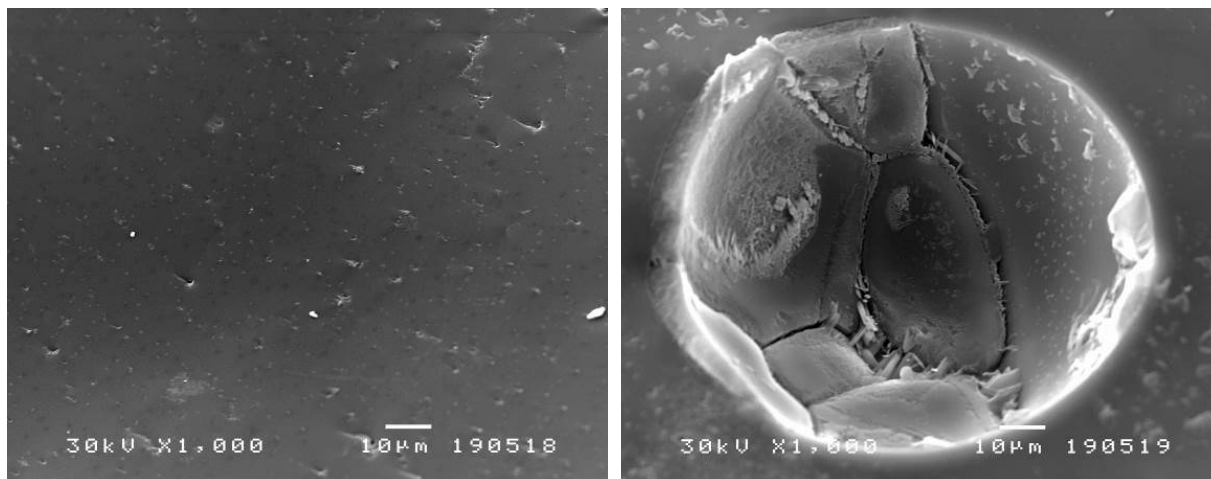
Слика 4.30 FTIR спектар еко-синтерованог производа

На FTIR спектру еко-синтерованог производа широке асиметричне траке на $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ представљају регион хидроксилног истезања, који је повезан са хемисорбованом водом за оксиде метала и силикате (Vosanegra и др, 2019, Lei и др, 2016, Foo и др, 2017). У спектру се уочава и трака на $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ која се може приписати деформационим вибрацијама $\delta(\text{OH})$ хидроксилне групе из молекула воде, везане у облику $\text{MeO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, а што је у складу са истраживањима Vosanegra и сарадника (2019). Вибрације на $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ и $\sim 790\text{ cm}^{-1}$ приписују се асиметричним $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ и симетричним $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$ вибрацијама веза које потврђују аморфну структуру еко-синтерованог производа (Ernakova и др 2003; Lei и др, 2016; Guo и др, 2016).

Према истраживању Nurtai и сарадника (2017) траке између 420 и 690 cm^{-1} последица су валентних вибрација $\nu(\text{Si-O})$ и $\nu(\text{Si-O-Al})$. Вибрације између 400 cm^{-1} и 700 cm^{-1} су карактеристичне асиметричне и симетричне валентне вибрације Me-O везе присутних оксида метала (Nogueira и др, 2016, Frost и др, 2016) и то: $\nu_{\text{as}}(\text{Cu-O})$ и $\nu_{\text{a}}(\text{Cu-O})$ на 606 и 432 cm^{-1} (Lei и др, 2016, Guo и др, 2016, Siddikui и др, 2016), $\nu_{\text{as}}(\text{Ni-O})$ и $\nu_{\text{a}}(\text{Ni-O})$ на 671 и 460 cm^{-1} (Lei и др, 2016, Guo и др, 2016) и $\nu_{\text{as}}(\text{Cr-O})$ и $\nu_{\text{a}}(\text{Cr-O})$ на 690 и 469 cm^{-1} (El-Sheikh и др, 2009, Guo и др, 2016, Nurtai и др, 2017).

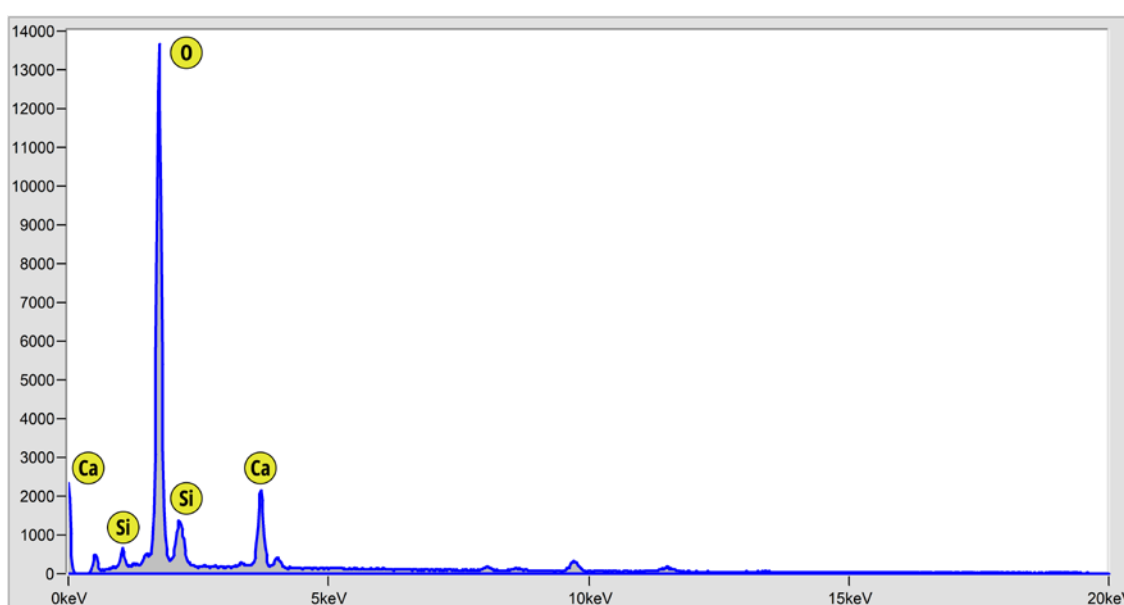
FTIR анализом потврђен је губитак хидроксилних група услед дехидратације инградијената и њихове структурне реорганизације у алуминосиликате и стабилне структуре оксида тешких метала, након термичког третмана процесом синтеровања, а што је у складу са истраживањем Vosanegra и сарадника (2019).

У синтерованим материјалима избор оптималног састава и начин термичке обраде утичу на формирање микроструктура, а самим тим добијени материјали имају добре специфичне особине (*Salman и др, 2016*). Распоред и морфологија честица у микроструктури синтерованог материјала потврђује својства еко-синтерованог производа.



Слика 4.31 Микрофотографија еко-синтерованог производа

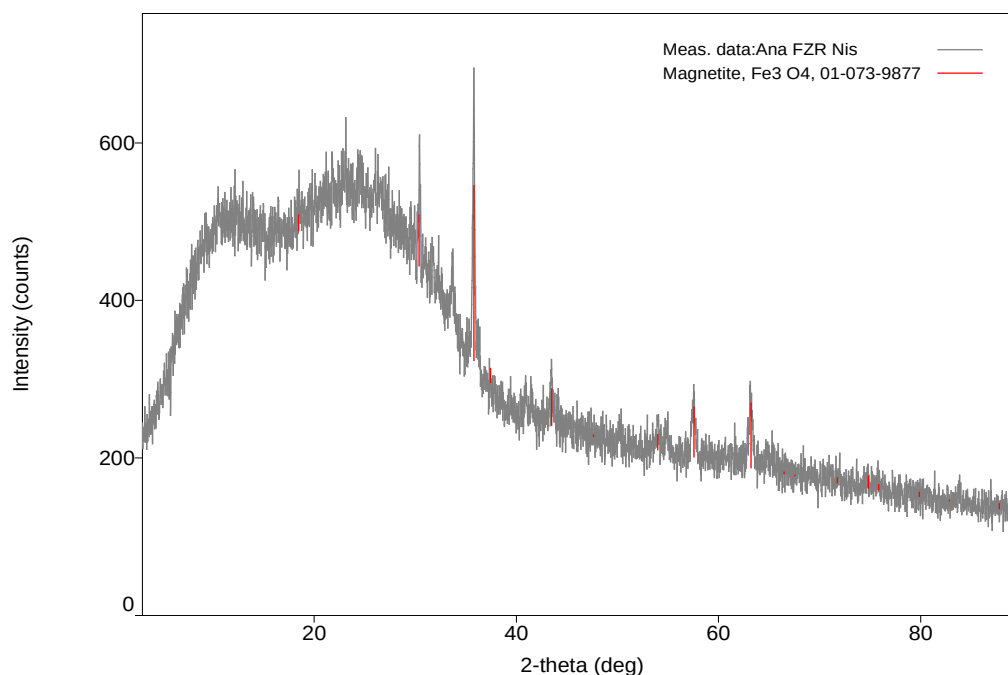
SEM анализом еко-синтерованог производа (слика 4.31) уочава се стабилна структура материјала мале порозности. Према истраживању *Yan и сарадника (2019)* са повећањем температуре, инградијенти синтерованог материјала у облику праха, почињу да се топе и да се везују једни за друге формирајући еластично тело са пуно пора. Са даљим повећањем температуре, од 770 °C, запремина и број пора се значајно смањују, док као резултат синтеровања на високим температурама од 1100 °C унутрашња структура синтерованог материјала постаје гушћа, а унутрашња чврстоћа већа. То доводи до формирања еко-синтерованог производа стабилне структуре са врло мало пора.



Слика 4.32 EDX еко-синтерованог производа

На EDX спектру еко-синтерованог производа (слика 4.32) уочавају се доминантни пикови кисеоника, калцијума и силицијума, карактеристични за синтероване материјале (Sabau и др, 2012). Температура синтеровања утиче на механичка својства површине материјала у смислу његове густине, тврдоће и чврстоће на савијање (Emeka и др, 2017). У складу са температурним режимом синтеровања формира се морфологија површине термички третираног узорка, као и површински састав синтерованог производа (Ramli и др, 2018).

Рендгенском дифракцијом снимљене су фазе и структуре кристалних материјала у еко-синтерованом производу. Дифрактограм еко-синтерованог производа је приказан на слици 4.33.



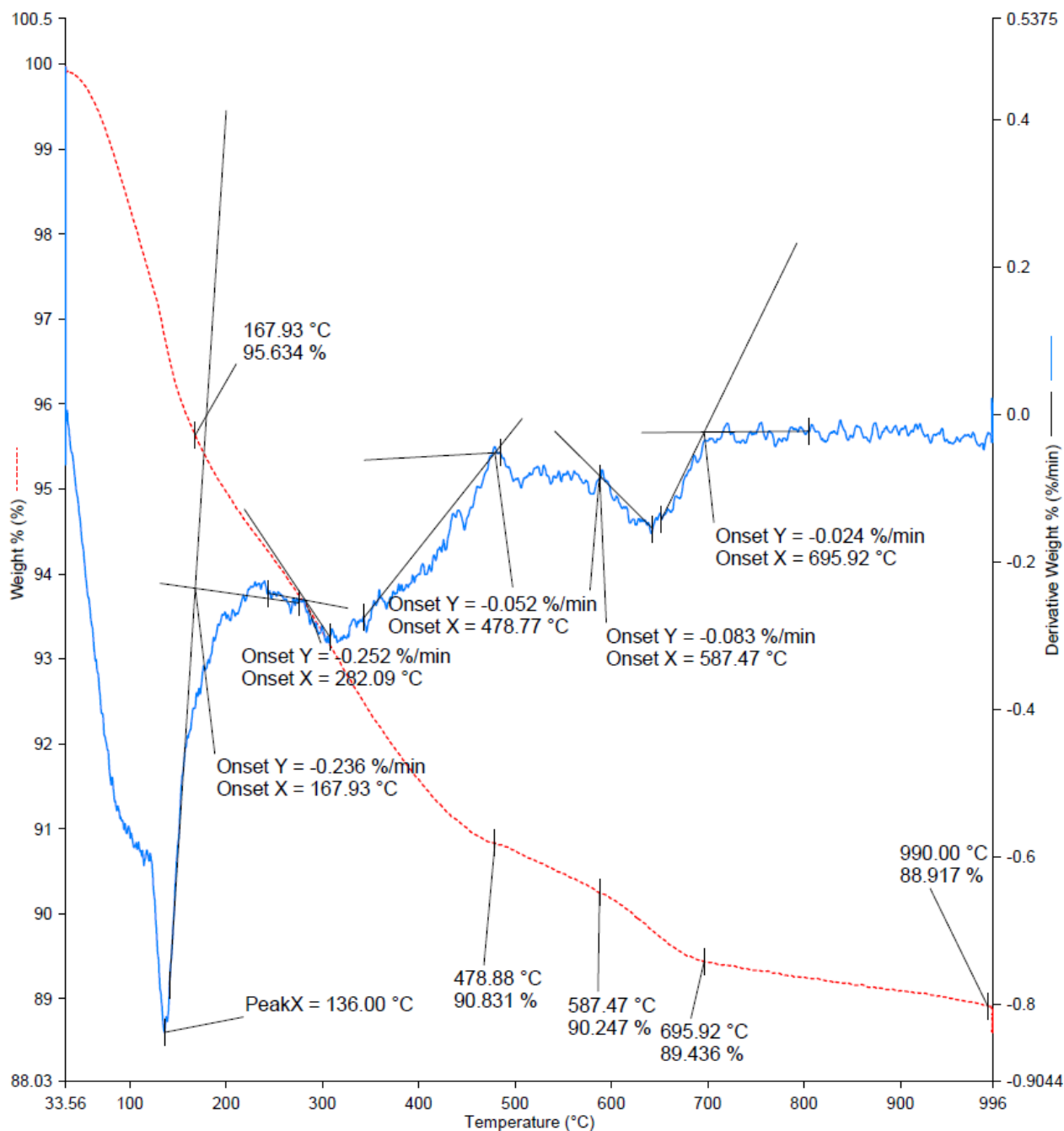
Слика 4.33 XRD еко-синтерованог производа

На дифрактограму еко-синтерованог производа идентификован је минерал магнетит (Fe_3O_4) из групе спинела као једина кристална фаза. Постоји могућност присуства других минерала из групе спинела, с обзиром да им се пикови јављају на истим угловима на дифрактограму. У узорку је такође присутна аморфна материја стакла као последица процеса синтеровања, што је у складу са истраживањем Мутрин и сарадника (2020). Деубенер и сарадници (2018) су потврдили резултате истичући да је синтеровани производ неоргански и неметални материјал добијен контролисаном кристализацијом стакла и инградијената. У складу са поменутих истраживањем, еко-синтеровани производ садржи најмање једну врсту функционалне кристалне фазе, у овом случају Fe_3O_4 , и заостало стакло у виду аморфне фазе.

У истраживању Гарсија-Валес и сарадника (2007) добијени су слични дифрактограми синтерованих производа. Наиме, у узорку који је третиран на $860\text{ }^\circ\text{C}$ јављају се две новоформиране спинелне фазе: $(\text{Mg, Fe, Ni, Zn})(\text{Al, Cr})_2\text{O}_4$ и магнетит Fe_3O_4 . Фаза магнетита је стабилна на ниским температурама, али се у узорку третираном на $1100\text{ }^\circ\text{C}$ магнетит оксидује и прелази у магхемит (хематит) Fe_2O_3 . Што је температура синтеровања већа, то је већи и ниво кристализације, односно пикови на дифрактограму постају оштрији са порастом температуре.

Један од механизма одвијања процеса стабилизације је хемијска трансформација метала, садржаних у галванским муљевима у аморфном облику, у стабилније нетоксичне хемијске облике као што су силикати и оксиди, што потврђује истраживање *Vosanegra и сарадника (2019)*.

На слици 4.34 приказана је термогравиметријска анализа којом је симулирано добијање еко-синтерованог производа.



Слика 4.34 TGA и DTG синтерованог материјала у атмосфери кисеоника

Процесом синтеровања под дефинисаним условима долази до квалитативне промене инградијената чиме настају синтеровани производи (*Deng и др, 2014*). Физичко-хемијске промене настале овим процесом доводе до фазних промена мењајући структуру и перформансе синтерованог производа (*Wang и др, 2013; Sivakumar и др, 2014*).

Процес синтеровања, између осталог, утиче на микроструктуру, расподелу и величину пора (Park *и др*, 2013), што за последицу има промену особина материјала. Сходно томе, током процеса синтеровања неопходно је анализирати физичко-хемијске промене како би се успоставили најоптималнији параметри за добијање синтерованог производа жељених карактеристика. Термогравиметријском анализом праћене су промене које настају добијањем еко-синтерованог производа (Wang *и др*, 2012).

Термогравиметријска анализа референтног узорка одвијала се у три корака, као и код анализе галванског муља и инградијената, а у циљу анализирања промена полазних материјала и њихове смеше при формирању еко-синтерованог производа. У првом кораку узорак је загреван до 30 °C у трајању од 1 min. У следећем кораку узорак је загреван до 900 °C и држан на тој температури 10 min. Након тога се узорак хладио до почетне температуре, односно 30 °C. Узорак се загревао брзином од 10 °C/min, што је у складу са литературним подацима Yu *и сарадника* (2023) и Wu *и сарадника* (2016).

Са графика на слици 4.35 се уочава да се деградација узорка одвијала у 3 корака: на температурама између 30 °C и 168 °C када се удео масе смањио на 95,634%, на температури од 282 °C до 478 °C када се удео масе смањио на 90,8% и у температурном интервалу од 587 °C до 696 °C, где је удео масе смањен до 89,436%. Остатак масе је очитан на 990 °C и износи 88,917%.

На основу истраживања Winnubst *и сарадника* (2019) може се закључити да су прва два корака на температурама између 100 и 400 °C праћена губитком удела масе од око 10% последица испаравања воде, што потврђује и тачка инфлексције на DTG кривој на 136 °C која одговара температури пика највеће брзине промене масе референтног узорка. Са друге стране, у истраживању Wu *и сарадника* (2016) истакнуто је да пик у температурном опсегу од 300 °C до 500 °C одговара губитку кристалне воде и карбоната из анализираног узорка, чиме је потврђено присуство карбоната у алкалном галванском муљу, који су се при третману киселином детектовали као мехурићи и пенушања.

Даљим загревањем референтног узорка долази до губитка масе од ~ 2% који је последица губитка хидроксилних група (Lukić *и др*, 2014). Изнад 500 °C маса референтног узорка је углавном константна са минималним губицима, што значи да су органске материје у потпуности нестале и да је процес разлагања завршен (Yu *и др*, 2023). Даљи пораст температуре не доводи до неких значајнијих промена што указује на фазну и топлотну стабилност система који одговарају фазној трансформацији.

На основу карактеризације еко-синтерованог производа FTIR, SEM-EDX и TGA анализама може се закључити да је поступак инктивације токсичних метала инкорпорацијом у стабилну структуру еко-синтерованог производа деградацијом структуре инградијената и галванских муљева и њиховом рекристализацијом у еко-синтеровани производ довео до фазних промена неопходних за формирање стабилне структуре синтерованих материјала.

Еколошка оправданост овог поступка стабилизације је тестирана у различитим модел системима који симулирају природне услове на депонијама (киселе падавине, акцидентне ситуације са киселинама и базама и високе температуре).

4.4 Анализа еко-синтерованог производа у модел системима

Стабилност еко-синтерованог производа и степен инактивације јона токсичних метала тестирани су у модел системима H_2SO_4 , HNO_3 , NaOH , NH_4OH и H_2O . Након тестирања, одређивање садржаја токсичних метала снимљено је ICP-OES методом. Валидација ICP-OES методе извршена је преко таласне дужине аналитичке емисионе линије, лимита детекције, лимита квантификације и корелациониог коефицијента, табела 4.13.

Табела 4.13 Дескриптивна статистика ICP-OES методе за тестирање модел система

Елемент	Таласна дужина [nm]	Лимит детекције LOD [mg/L]	Лимит квантификације LOQ [mg/L]	Корелациони коефицијент r
Алуминијум (Al)	396,152	0,001881	0,006269	0,999717
Арсен (As)*	189,042	0,002339	0,007796	0,999952
Баријум (Ba)	455,403	0,000036	0,000121	0,999983
Хром (Cr)	283,563	0,000501	0,001670	0,999960
Бакар (Cu)	324,754	0,000528	0,001759	0,999985
Гвожђе (Fe)	238,204	0,000411	0,001370	0,999944
Манган (Mn)	259,373	0,000100	0,000365	0,999958
Никл (Ni)	231,604	0,000387	0,001291	0,999946
Олово (Pb)	220,353	0,001577	0,005256	0,999977
Ванадијум (V)	309,311	0,000365	0,001217	1
Цинк (Zn)	213,856	0,000110	0,000368	0,999757

* металоид

Модел систем са сумпорном киселином направљен је тако што је 1,05 g синтерованог материјала третиран са 0,55 mL H_2SO_4 у 100 mL деминерализоване H_2O чиме је добијен раствор рН вредности 2. Модел систем H_2SO_4 је 10 дана стајао у нормалним условима, а потом је подвргнут температури од 90 °C у трајању од 2 h. Након 24 h извршена је филтрација модел система, упаравање и стандардизација на 25 mL. Одређивање концентрација токсичних метала у извршено је ICP-OES методом, табела 4.14.

Табела 4.14 Концентрација метала ($\pm 5\%$) у синтерованом материјалу тестираном у модел систему H_2SO_4

Елемент	Концентрација [mg/L]	EPA 1311 [mg/L]	МДК [mg/L]
Алуминијум (Al)	2,5	-	-
Арсен (As)*	0,3	5	5
Баријум (Ba)	0,1	100	50
Хром (Cr)	1,5	5	30
Бакар (Cu)	<0,1	25	10
Гвожђе (Fe)	1,4	-	-
Манган (Mn)	<0,1	-	-
Никл (Ni)	0,2	20	50
Олово (Pb)	<0,1	5	10
Ванадијум (V)	<0,1	-	20
Цинк (Zn)	0,4	250	100

* металоид

Из табеле 4.14 може се уочити да су сви параметри у границама дозвољених вредности и према домаћој и према међународној законској регулативи. Кадмијум, кобалт и жива нису нађени ни у траговима у односу на концентрације у референтним галванским муљевима. Бакар, манган, олово и ванадијум се у модел систему H_2SO_4 налазе у концентрацијама мањим од $<0,1$. Арсен и хром су детектовани у границама дозвољених вредности, и то арсен у 17 пута мањој концентрацији од дозвољене, а хром у 3 пута мањој концентрацији од дозвољене према међународној законској регулативи и 20 пута мањој концентрацији од дозвољене према националној законској регулативи. Никл је детектован у концентрацији од $0,2 \text{ mg/L}$, а цинк $0,4 \text{ mg/L}$, што је у поређењу за дозвољеним вредностима занемарљиво.

У табели 4.15 приказана је концентрација токсичних метала снимљених ICP-OES методом у модел систему HNO_3 . Модел систем са азотном киселином направљен је под истим условима као модел систем са сумпорном киселином, односно $1,03 \text{ g}$ синтерованог материјала третиран је са $0,55 \text{ mL HNO}_3$ у 100 mL деминерализоване H_2O чиме је добијен раствор рН вредности 2. Модел систем HNO_3 је 10 дана стајао у нормалним условима, а потом је подвргнут температури од 90°C у трајању од 2 h. Након 24 h извршена је филтрација модел система, упаравање и стандардизација на 25 mL .

Табела 4.15 Концентрација метала ($\pm 5\%$) у синтерованом материјалу тестираном у модел систему HNO_3

Елемент	Концентрација [mg/L]	EPA 1311 [mg/L]	МДК [mg/L]
Алуминијум (Al)	2,9	-	-
Арсен (As)*	0,2	5	5
Баријум (Ba)	1,1	100	50
Хром (Cr)	0,9	5	30
Бакар (Cu)	$<0,1$	25	10
Гвожђе (Fe)	2,9	-	-
Манган (Mn)	$<0,1$	-	-
Никл (Ni)	0,3	20	50
Олово (Pb)	$<0,1$	5	10
Ванадијум (V)	$<0,1$	-	20
Цинк (Zn)	0,5	250	100

* металоид

Након тестирања у модел систему HNO_3 из табеле 4.15 се може закључити да ниједан параметар није прекорачио максимално дозвољене вредности прописане националном и међународном законском регулативом. Као и у модел систему H_2SO_4 кадмијум, кобалт и жива нису нађени ни у траговима у односу на концентрације у референтним галванским муљевима. Бакар, манган, олово и ванадијум су и у модел систему HNO_3 нађени само у траговима, односно у концентрацијама мањим од $<0,1 \text{ mg/L}$. Арсен је детектован у 25 пута мањој концентрацији од максимално дозвољене. Хром ($0,9 \text{ mg/L}$) се у овом модел систему налази у 5,5 пута мањој концентрацији према EPA прописима, односно 33 пута мањој концентрацији према домаћим прописима. Такође, концентрација никла у модел систему HNO_3 је $0,3 \text{ mg/L}$, што је 67 пута мање од максимално дозвољене концентрације према међународним прописима, односно 167 пута мањој концентрацији у односу на националну законску регулативу.

У табели 4.16 приказна је концентрација токсичних метала снимљених ICP-OES методом у модел систему NaOH. У модел систему са натријум хидроксидом 1,05 g синтерованог материјала третиран је са 0,4 g NaOH у 100 mL деминерализоване H₂O чиме је добијен раствор pH вредности 12. Модел систем NaOH је 10 дана стајао у нормалним условима, а потом је подвргнут температури од 90 °C у трајању од 2 h. Након 24 h извршена је филтрација модел система, упаравање и стандардизација на 25 mL.

Табела 4.16 Концентрација метала ($\pm 5\%$) у синтерованом материјалу тестираном у модел систему NaOH

Елемент	Концентрација [mg/L]	EPA 1311 [mg/L]	МДК [mg/L]
Алуминијум (Al)	16,1	-	-
Арсен (As)*	<0,1	5	5
Баријум (Ba)	<0,1	100	50
Хром (Cr)	0,7	5	30
Бакар (Cu)	<0,1	25	10
Гвожђе (Fe)	<0,1	-	-
Манган (Mn)	<0,1	-	-
Никл (Ni)	<0,1	20	50
Олово (Pb)	<0,1	5	10
Ванадијум (V)	<0,1	-	20
Цинк (Zn)	0,2	250	100

* металоид

ICP-OES анализом су након тестирања у модел систему NaOH елементи арсен, баријум, бакар, гвожђе, манган, никл, олово детектовани у траговима. Хром је детектован у концентрацији 0,7 mg/L која је 7 пута мања у односу на максималну дозвољену вредност према међународној законској регулативи, односно 43 пута мања у поређењу са МДК у националним прописима. Цинк се јавља у концентрацији од 0,2 mg/L, што је занемарљиво у односу на граничне вредности.

Карактеристично за овај модел систем је концентрација алуминијума од 16,1 mg/L која је последица лаког растварања алуминијума у јаким базама (McFarlane и др, 2014). У студији *Hu и сарадника* (2023) доказано је да NaOH има највећи степен ефикасности растварања оксида, као што је Al₂O₃, што објашњава високу концентрацију алуминијума у модел систему третираном натријум хидроксидом у односу на остале елементе који се јављају готово у траговима.

У табели 4.17 приказана је концентрација токсичних метала након третирања еко-синтерованог производа у модел систему NH₄OH. У модел систему са амонијум хидроксидом 1,02 g синтерованог материјала третиран је са 0,35 mL NH₄OH у 100 mL деминерализоване H₂O чиме је добијен раствор pH вредности 12. Модел систем NH₄OH је 10 дана стајао у нормалним условима, а потом је подвргнут температури од 90 °C у трајању од 2 h. Након 24 h извршена је филтрација модел система, упаравање и стандардизација на 25 mL.

Као и у модел системима са киселинама, кадмијум, кобалт и жива нису нађени ни у траговима у модел системима са натријум хидроксидом и амонијум хидроксидом у односу на детектоване концентрације у референтним галванским муљевима.

Табела 4.17 Концентрација метала ($\pm 5\%$) у синтерованом материјалу тестираном у модел систему NH_4OH

Елемент	Концентрација [mg/L]	EPA 1311 [mg/L]	МДК [mg/L]
Алуминијум (Al)	<0,1	-	-
Арсен (As)*	<0,1	5	5
Баријум (Ba)	0,1	100	50
Хром (Cr)	0,8	5	30
Бакар (Cu)	<0,1	25	10
Гвожђе (Fe)	<0,1	-	-
Манган (Mn)	<0,1	-	-
Никл (Ni)	<0,1	20	50
Олово (Pb)	<0,1	5	10
Ванадијум (V)	<0,1	-	20
Цинк (Zn)	<0,1	250	100

* металоид

У модел систему са амонијум хидроксидом сви елементи осим хрома се детектују у траговима у концентрацијама мањим од <0,1 mg/L. Концентрација хрома је 6 пута мања од максимално дозвољене према EPA стандарду, а 37 пута мања према домаћој законској регулативи.

У табели 4.18 приказана је концентрација токсичних метала након третирања еко-синтерованог производа у модел систему H_2O , у циљу валидације и потврде резултата добијених у осталим моделима. У модел систему са водом 1,0 g синтерованог материјала потопљен је у 100 mL деминерализоване H_2O . Модел систем је 10 дана стајао у нормалним условима, а потом је подвргнут температури од 90 °C у трајању од 2 h. Након 24 h извршена је филтрација модел система, упаравање и стандардизација на 25 mL.

Табела 4.18 Концентрација метала ($\pm 5\%$) у синтерованом материјалу тестираном у модел систему H_2O

Елемент	Концентрација [mg/L]	EPA 1311 [mg/L]	МДК [mg/L]
Алуминијум (Al)	<0,1	-	-
Арсен (As)*	<0,1	5	5
Баријум (Ba)	<0,1	100	50
Хром (Cr)	0,7	5	30
Бакар (Cu)	<0,1	25	10
Гвожђе (Fe)	<0,1	-	-
Манган (Mn)	<0,1	-	-
Никл (Ni)	<0,1	20	50
Олово (Pb)	<0,1	5	10
Ванадијум (V)	<0,1	-	20
Цинк (Zn)	<0,1	250	100

* металоид

На основу ICP-OES добијени су слични резултати као у модел систему NH_4OH , с тим што је у овом модел систему хром у нешто мањој концентрацији од 0,7 mg/L, односно у 7 пута мањој концентрацији од максимално дозвољене према међународним прописима и 43 пута према националној законској регулативи.

У истраживању *Castañeda и сарадника (2023)* извршена је инкапсулација токсичних метала Ni^{2+} , Cr^{3+} и Cu^{2+} инкорпорацијом у керамички материјал на бази глине. Новодобијени производ је тестиран TCLP анализом у модел системима са сирћетном киселином и натријум хидроксидом. Након анализе утврђено је да се са повећањем концентрације галванског муља пропорционално повећава и концентрација токсичних метала у испирним растворима иако је галвански муљ коришћен у уделу од само 2%, 5% и 8%. На основу тога, може се закључити да је процес синтеровања ефикаснији јер хемијске реакције при термичком третману олакшавају губитак воде која се налази у муљу чиме оксиди постају мање растворљиви што је и потврђено у истраживању *Karlovic и сарадника (2008)*. *Sing и сарадници (2007)* су истакли да је температура термичког третмана кључни фактор у имобилизацији метала садржаних у чврстом отпаду и да на температурама изнад 950 °C њихове концентрације у испирним растворима модел система постају занемарљиве, односно најчешће се детектују само у траговима што је и потврђено тестирањем еко-синтерованог производа.

Felisberto и сарадници (2018) су спровели студију ефикасности израде синтерованих материјала од отпадног сода-кречног стакла и галванског муља. Проучавана је еколошка компатибилност синтерованих материјала како би се разумели феномени имобилизације токсичних метала који се јављају у истраживаном модел систему. Након лужења и тестова ефикасности стабилизације дошло се до закључка да је процес ефикасан само при употреби галванског муља у масеним уделима од 1 и 5%, за разлику од добијања еко-синтерованог производа где је галвански муљ коришћен у масеном уделу од 25%.

У истраживању *Magalhães и сарадника (2004)* истакнуто је да трансформација хидроксида токсичних метала у одговарајуће оксиде, која се дешава при термичком третману, представља ефикасан начин имобилизације токсичних метала, јер су оксиди мање растворљиви од хидроксида. Аутори истичу да Cr_2O_3 настаје распадањем $\text{Cr}(\text{OH})_3$ већ на температури од 420 °C. Као последица тога, елуати лужења водом показују присуство Cr^{3+} у траговима.

У истраживању *Vocanegra и сарадника (2019)* стабилизација токсичних метала из галванског муља је извршена инкорпорацијом у црвене глинене керамичке плочице. Ефикасност имобилизационог процеса за јоне Ni^{2+} , Cr^{3+} и Cu^{2+} одређена је према EPA 1311. С обзиром да су термички третмани били на високим температурама од 1350 °C, у модел системима теста токсичности, јони токсичних метала су детектовани испод максимално дозвољених концентрација.

Према досадашњим истраживањима *Villarejo и сарадника (2015)* употребом галванског муља у масеном уделу од 5% за добијање глинених керамичких опека добијају се одличне механичке особине готових производа. Осим тога, еколошки ризик добијене опеке, инкорпорацијом галванског муља богатог тешким металима (Cr^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}), процењен тестовима лужења указује на успешну инертизацију токсичних метала.

Lin и сарадници (2021) су у свом истраживању истакли да се индустријски муљ настао током процеса галванизације може поново користити као сировина за добијање синтерованих производа. На основу укупне концентрација токсичних метала у испирним течностима модел система, ефикасност имобилизације Cu^{2+} , Cr^{3+} и Pb^{2+} је око 90%, како истичу аутори.

На основу тестирања еко-синтерованог производа у модел системима може се закључити да су јони токсичних метала трајно инактивирани и да се не могу покренути ни под критичним условима, као што су дејство јаких киселина и база и изложеност високим температурама. Истраживање је потврдило хипотезу да примена инактивационог еко-технолошког поступка за третман секундарних отпадних материја из процеса галванизације смањује ризик угрожавања радне и животне средине.

4.5 Статистичка анализа ефикасности процеса стабилизације

Ефикасност поступка стабилизације токсичних метала инкорпорацијом у еко-синтеровани производ потврђена је и статистичком анализом. У циљу верификације значајности разлика просечних вредности подузорка референтних галванских муљева и модел система коришћена је непараметарска процедура *Mann Whitney U* тест. За праг значајности узета је стандардна вредност $\alpha=0,05$. С обзиром да је код већине мерења потврђено значајно одступање од нормалне расподеле, што је и верификовано тестом *Kolmogorov Smirnova*, статистичка анализа је базирана на непараметарским статистичким процедурама.

Према литературним подацима *Mann Whitney U* тест има велику примену при анализи концентрације токсичних метала у карактеристичним медијумима. У досадашњим истраживањима *Mann Whitney U* тест је коришћен за одређивање разлике концентрације метала различитих подузорака у медицинске сврхе, односно за утврђивање изложености експониране популације токсичним металима и здравственим ефектима (Yen и др, 2022; Wittsiepe и др, 2017; Kamouri и др, 2023). Такође, употребом овог статистичког теста анализиран је утицај концентрације тешких метала у узорцима прашина из учионица, као предикација за појаву астме код изложене деце (Moghtaderi и др, 2020).

У истраживању Makuch-Pietras и сарадника (2023) *Mann Whitney U* тестом анализиран је трансфер карактеристичних метала у референтном земљишту. Са друге стране, овај статистички тест је коришћен и за анализу концентрација тешких метала у изворима воде (Oginawati и др, 2023). *Mann Whitney U* тестом је анализирана значајност разлике између изложених и контролних биљака, како би се утврдио токсични ефекат тешких метала на раст биљака (Brennecke и др, 2023).

Статистички алати су у истраживању Magalhães и сарадника (2004) коришћени да се докаже релевантност сваке експерименталне варијабле коришћене у процесу инертизације галванског муља. На основу статистичке анализе, утврђено је да су најважнији параметри за ефикасност процеса инертизације релативни масени удео муља у смеши, температура термичког третмана и агрегационе способности узорка.

У истраживању Tognacchin и сарадника (2020) непараметарским статистичким процедурама утврђена је ефикасност процеса издвајања никла из галванског муља употребом биохиперакумulatora *Odontarrhena chalcidica*.

Статистичком анализом утврђена је ефикасност процеса оптимизације, карактеризације и економска процене употребе наночестица добијених из галванског муља за фотодеградацију 4-нитрофенола под природном сунчевом светлошћу (Muthukumar и др, 2022).

На основу поређења подузорка резултата концентрације токсичних метала добијених експерименталном методом ICP-OES за две врсте галванских муљева и пет тест модел система извршена је статистичка анализа. Дескриптивне мере посматраних мерења за оба подузорка, као и резултати *Mann Whitney U* теста су приказани у табели 4.19.

Табела 4.19 Дескриптивне мере посматраних мерења на оба подузорка и резултати *Mann Whitney U* теста

Група		N	Аритметичка средина	Стандардна девијација	Z	sig
Алуминијум (Al)	галвански муљеви	4	70,00	120,04	-0,984	0,325
	модел системи	5	4,32	6,72		
Арсен (As)*	галвански муљеви	4	1,54	2,15	-0,805	0,421
	модел системи	5	0,13	0,12		
Баријум (Ba)	галвански муљеви	4	2,04	1,87	-1,251	0,211
	модел системи	5	0,28	0,46		
Кадмијум (Cd)	галвански муљеви	4	0,84	1,01	-2,683	0,007
	модел системи	5	0,00	0,00		
Кобалт (Co)	галвански муљеви	4	11,30	14,51	-2,683	0,007
	модел системи	5	0,00	0,00		
Хром (Cr)	галвански муљеви	4	1252,30	2320,02	-1,230	0,219
	модел системи	5	0,92	0,33		
Бакар (Cu)	галвански муљеви	4	30,38	37,49	-2,683	0,007
	модел системи	5	0,05	0,00		
Гвожђе (Fe)	галвански муљеви	4	792,20	1231,53	-1,744	0,081
	модел системи	5	0,89	1,27		
Жива (Hg)	галвански муљеви	4	0,05	0,00	-2,828	0,005
	модел системи	5	0,00	0,00		
Манган (Mn)	галвански муљеви	4	8,80	12,73	-2,683	0,007
	модел системи	5	0,05	0,00		
Никл (Ni)	галвански муљеви	4	456,55	709,53	-2,491	0,013
	модел системи	5	0,13	0,12		
Олово (Pb)	галвански муљеви	4	26,31	40,94	-2,183	0,029
	модел системи	5	0,05	0,00		
Ванадијум (V)	галвански муљеви	4	0,30	0,29	-1,677	0,094
	модел системи	5	0,05	0,00		
Цинк (Zn)	галвански муљеви	4	532,15	771,66	-2,460	0,014
	модел системи	5	0,24	0,20		

* металоид

Статистички значајне разлике су регистроване у концентрацијама кадмијума (sig=0,007), кобалта (sig=0,007), бакра (sig=0,007), живе (sig=0,005), никла (sig=0,013), олова (sig=0,029) и цинка (sig=0,014). У сваком од набројаних случајева значајно више концентрације су забележене у муљевима, него приликом тестирања у модел системима што потврђује ефикасност поступка стабилизације токсичних метала, односно њихову инактивацију уградњом у еко-синтеровани производ.

5. ЗАКЉУЧАК

На основу спроведеног експерименталног истраживања у циљу развоја поступка стабилизације токсичних метала из технолошког процеса галванизације и статистичке анализе добијених резултата изведен је низ закључака који се односе на: анализу и карактеризацију галванских муљева, анализу инградијената и помоћних материјала еко-синтерованог производа, анализу еко-синтерованог производа, ефикасност поступка стабилизације токсичних метала и статистичку анализу ефикасности поступка стабилизације токсичних метала инкорпорацијом у еко-синтеровани производ.

Закључна разматрања на основу анализе и карактеризације галванских муљева:

- Извршена физичко-хемијска карактеризација галванских муљева указује на њихову токсичност због повећане концентрације карактеристичних метала чиме је потврђена хипотеза да се ради о опасном отпаду.

- У алкалном галванском муљу, који је хемијски припреман TCLP анализом, хром, никл, олово и цинк су присутни у концентрацијама које су веће од дозвољених према ЕРА стандарду 1311, што алкални галвански муљ декларише као токсичан отпад.

- У киселом галванском муљу, који је хемијски припреман TCLP анализом, хром, никл, олово, цинк и бакар су детектовани у повећаним концентрацијама, тако да је у складу са прописима ЕРА стандарда 1311, и овај галвански муљ окарактерисан као токсичан отпад.

- На основу МДК, које прописује национална законска регулатива сходно Правилнику о категоријама, испитивању и класификацији отпада, може се закључити да су концентрације кадмијума, бакра и никла у киселом галванском муљу, који је екстрахован у HCl, веће од дозвољених, што овај узорак галванског муља декларише као опасан отпад.

- На основу разлике процената растворљивости може се закључити да се оба анализирана муља боље растварају у HCl него приликом TCLP теста.

- На основу FTIR спектра алкалног и киселог галванског муља може се закључити да је у анализираним узорцима присутна вода због валентних вибрације $\nu(\text{OH})$ на $\sim 3450 \text{ cm}^{-1}$. На FTIR спектру киселог галванског муља јављају се асиметричне вибрације $\nu_{\text{as}}(\text{Cr-O})$ на $\sim 690 \text{ cm}^{-1}$, док се на спектру алкалног галванског муља уочавају вибрације оксида цинка $\nu_{\text{s}}(\text{Zn-O})$ на $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$ и $\nu_{\text{as}}(\text{Zn-O})$ на $\sim 545 \text{ cm}^{-1}$ што потврђује резултате добијене ICP-OES анализом. У узорцима су FTIR анализом детектоване органске материје које се јављају као траке на $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ и потичу од валентних вибрација $\nu(\text{CH})$ алифатичних група као последица присутних органских материја. FTIR спектар нераствореног остатка алкалног и киселог галванског муља третираних са HCl, указују на то да је киселина неутралисала неорганске материје из узорка и због тога је израженије присуство органских материја што је и у складу са степеном растварања овог узорка.

- SEM анализа алкалног галванског муља указује на карактеристичну компактну структуру са врло мало пора и пукотина и уз присуство кристалних честица. Са друге стране, након третмана TCLP анализом наглашена је кристална структура киселог галванског муља. SEM киселог галванског муља показује и да је површина галванског муља неуједначена, сложена и неправилног облика. На основу SEM анализе нераствореног остатка киселог галванског муља може се закључити да су се кристалне структуре изгубиле као последица растварања неорганских материја услед третмана са HCl и из тог разлога се јасније истичу полимери органског порекла.

- EDX спектари указују на то да су елементарни састави површине галванских муљева слични. Карактеристично за EDX спектре и алкалног и киселог галванског муља је доминантан пик кисеоника који потиче од оксида метала и других елемената који су детектовани осталим аналитичким методама. На EDX спектру алкалног муља истичу се доминантни пикови гвожђа, никла и силицијума, док спектар киселог галванског муља показује присуство цинка и силицијума.

- На основу XRF анализе може се закључити да је у узорку алкалног галванског муља доминантан садржај оксида гвожђа и цинка, који чине више од половине укупног садржаја елемената и једињења. Такође, присутни су и оксиди никла и хрома у значајним количинама. XRF анализа киселог галванског муља показује висок проценат оксида хрома. Присутни су и оксиди цинка и никла, док се оксиди осталих токсичних метала (бабра и олова) могу наћи у траговима.

- TGA анализа галванских муљева приказује три значајне промене које су последице испаравања воде, испуштања влаге при кристализацији и испаравања органских супстанци.

Закључна разматрања на основу анализе катодног стакла:

- На основу XRF анализе може се закључити да хемијски састав катодног стакла чине оксиди метала међу којима је силицијум диоксид најзаступљенији.

- FTIR анализа катодног стакла указује на карактеристичан пик на 1000 cm^{-1} као последицу валентне вибрације $\nu(\text{Si-OH})$ група што потврђује резултате XRF анализе.

- На основу SEM анализе отпадног катодног стакла може се закључити да референтни узорак има глатку површину честица које у процесу синтеровања лако ступају у везе са осталим инградијентима.

- EDX спектар катодног стакла карактеришу доминантни пикови силицијума и кисеоника што је у складу са квалитативном анализом испитиваног катодног стакла.

- TGA анализа показује да није било значајних промена у маси катодног стакла са променама температуре и брзине загревања и да је оптимална температура синтеровања у најнижој тачки на TGA кривој, односно на температури између 800 и $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Закључна разматрања на основу анализе шљаке:

- На основу XRF анализе може се закључити да се у референтном узорку шљаке у највећој концентрацији налазе CaO и SiO_2 .

- FTIR спектром шљаке потврђени су резултати добијени XRF анализом с обзиром на валентне вибрације $\nu(\text{Si-O})$ на 1000 cm^{-1} .

- На основу SEM анализе може се закључити да су честице шљаке сферичног облика, грубе морфологије кристалних честица са пуно активног празног простора што иде у прилог њеној употреби у добијању синетрованог производа.

- EDX анализом је потврђено присуство калцијума, силицијума и магнезијума у шљаци.
- TGA анализом је утврђено да се деградација одвијала у три фазе. Прва два пика су последица испаравања слободне и апсорбоване воде, док је трећи пик последица разлагања шљаке на CaO и MgO уз ослобађање CO₂.

Закључна разматрања на основу анализе пепела:

- На основу XRF анализе пепела може се закључити да је доминантно једињење силицијум диоксид кога има више од 50%.
- FTIR анализа пепела потврђује присуство карбонатних минерала валентним вибрацијама $\nu(\text{C}=\text{O})$ на 1650 cm⁻¹ и силицијума вибрацијама јаког интензитета $\nu(\text{Si}-\text{O})$ на 1090 cm⁻¹. Такође, може се закључити да у анализираном узорку има кристалних форми алуминосиликатног стакла и кварца што се види у делу спектра 500-800 cm⁻¹ кроз деформационе вибрације $\delta(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ и $\delta(\text{Al}-\text{O}-\text{Si})$ група.
- SEM анализа указује на аморфну и кристалну структуру пепела са јасно дефинисаним сферним честицама. Аморфна фаза је добар показатељ јер садржи реактивне алуминосиликате, што пепео чини ефикасним пуцоланским материјалом.
- На EDX спектру пепела истакнути су карактеристични пикови кисеоника, силицијума, калцијума, гвожђа и алуминијума.
- TGA анализом закључује се да је тачка инфлексije на температури 535,64 °C последица разлагања карбоната калцијума и магнезијума.

Закључна разматрања на основу анализе зеолита:

- На основу хемијске анализе може се закључити да силицијум диоксид представља доминантно једињење у испитиваном узорку зеолита. У значајним концентрацијама се налазе и оксиди алуминијума и калцијума.
- FTIR спектар зеолита указује на карактеристичне траке за природне зеолите. Деформационе вибрације молекуларно везане воде у структури зеолита карактеришу траке у подручју од 1550-1650 cm⁻¹. Траке у опсегу од 950-1200 cm⁻¹ одговарају вибрацијама структурних јединица тетраедра алуминосиликатне решетке Si(Al)-O зеолита. Ова анализа је потврдила да се ради о узорцима код којих преовладавају алуминосиликатни минерали са дефинисаном кристалном структуром.
- SEM микрофотографије приказују порозне и добро дефинисане кристалне структуре природних зеолита. Примећује се да су кристали различитог облика и веома сличних димензија склоних агрегацији.
- Подаци из EDX спектра указују на алуминосиликатну структуру зеолита са доминантним пиковима који потичу од силицијума, алуминијума и калцијума.
- На основу TGA анализе може се закључити да зеолит има карактеристични пик на око 900 °C услед формирања аморфног алуминосиликата, деградацијом структуре зеолита и његовом рекристализацијом у нову фазу, што зеолите чини ефикасним ингардијентом еко-синтерованог производа.

Закључна разматрања на основу анализе помоћних материјала:

- Сходно литературним подацима може се закључити да боракс, поред тога што побољшава особине синтерованог материјала, доприноси и испољавању пиезоелектричних својстава материјала, смањује температуру синтеровања, односно новодобијени материјал има боља физичко-хемијска својства и већу могућност практичне примене.
- На основу упоредне анализе физичко-хемијских карактеристика отпадног стакла предмета опште употребе може се закључити да је доминантно једињење силицијум диоксид са масеним уделом од преко 60%.
- FTIR анализом отпадног стакла потврђено је присуство једињења силицијума кроз широку траку асиметричних вибрација истезања $\nu_{as}(\text{Si-O})$ на $\sim 1045 \text{ cm}^{-1}$.
- SEM анализа отпадног стакла указује на релативно мало пора неравномерно распоређених по површини узорка.
- На EDX спектру стакла уочавају се карактеристични пикови кисеоника, силицијума и калцијума.

Закључна разматрања на основу анализе еко-синтерованог производа:

- На основу физичко-хемијске анализе еко-синтерованог производа FTIR, SEM-EDX, XRD и TGA методама може се закључити да су поступком инктивације токсичних метала инкорпорацијом у стабилну структуру еко-синтерованог производа деградацијом структуре инградијената и галванских муљева и њиховом рекристализацијом постигнуте фазне промене неопходне за формирање стабилне структуре синтерованог материјала.
- FTIR анализа је показала присуство трака на $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ као последицу деформационих вибрација $\delta(\text{OH})$ хидроксилне групе из молекула воде, везане у облику $\text{MeO-H}_2\text{O}$ и $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Вибрације на $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ и $\sim 790 \text{ cm}^{-1}$ приписују се асиметричним $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$ и симетричним $\nu_s(\text{Si-O-Si})$ вибрацијама веза које потврђују аморфну структуру еко-синтерованог производа. Такође је потврђен губитак хидроксилних група услед дехидратације инградијената и њихове структурне реорганизације у алуминосиликате и стабилне структуре оксида тешких метала, након термичког третмана процесом синтеровања и то: $\nu_{as}(\text{Cu-O})$ и $\nu_a(\text{Cu-O})$ на 606 и 432 cm^{-1} , $\nu_{as}(\text{Ni-O})$ и $\nu_a(\text{Ni-O})$ на 671 и 460 cm^{-1} и $\nu_{as}(\text{Cr-O})$ и $\nu_a(\text{Cr-O})$ на 690 и 469 cm^{-1} .
- На основу SEM анализе може се закључити да еко-синтеровани производ има стабилну структуру керамичког материјала мале порозности.
- На EDX спектру еко-синтерованог производа уочавају се доминантни пикови кисеоника, калцијума и силицијума, карактеристични за синтероване материјале.
- На основу дифрактограма еко-синтерованог производа може се закључити да је једина кристална фаза минерал магнетит из групе спинела. У узорку је такође присутна аморфна материја стакла као последица процеса синтеровања.
- На основу TGA анализе закључује се да је термални пик у распону од око 300 °C до 500 °C последица губитка кристалне воде, карбоната и хидроксилних група. Изнад 500 °C маса је константна, што значи да је органска материја у потпуности нестала и да је процес разлагања завршен. Са порастом температуре не долази до значајнијих промена чиме се може закључити да је постигнута фазна и термичка стабилност система који одговарају фазној трансформацији.

Закључна разматрања на основу анализе ефикасности поступка стабилизације токсичних метала инкорпорацијом у еко-синтеровани производ:

- На основу тестирања еко-синтерованог производа у модел системима може се закључити да су јони токсичних метала трајно инаktivирани и да се не могу покренути ни под критичним условима као што су деловање јаких киселина и база и изложеност високим температурама.

- У модел систему са сумпорном киселином су сви параметри у границама дозвољених вредности и према домаћој и према међународној законској регулативи. Кадмијум, кобалт и жива нису нађени ни у траговима у односу на концентрације у референтним галванским муљевима. Бакар, манган, олово и ванадијум се налазе у концентрацијама мањим од 0,1 mg/L. Арсен и хром су детектовани у границама дозвољених вредности, и то арсен у 17 пута мањој концентрацији од дозвољене, а хром у 3 пута мањој концентрацији од дозвољене према међународној законској регулативи и 20 пута мањој концентрацији од дозвољене према националној законској регулативи. Никл је детектован у концентрацији која је у поређењу са дозвољеним вредностима занемарљива.

- Након тестирања у модел систему са азотном киселином може се закључити да ниједан параметар није прекорачио максимално дозвољене вредности прописане националном и међународном законском регулативом. Као и у модел систему H_2SO_4 кадмијум, кобалт и жива нису нађени ни у траговима у односу на концентрације у референтним галванским муљевима. Бакар, манган, олово и ванадијум су и у модел систему HNO_3 нађени само у траговима. Арсен је детектован у 25 пута мањој концентрацији од максимално дозвољене. Хром се у овом модел систему налази у 5,5 пута мањој концентрацији према ЕРА прописима, односно 33 пута мањој концентрацији према домаћим прописима. Такође, концентрација никла у модел систему HNO_3 је 67 пута мања од максимално дозвољене концентрације према међународним прописима, односно 167 пута мањој концентрацији у односу на националну законску регулативу.

- Након тестирања у модел систему са натријум хидроксидом су елементи арсен, баријум, бакар, гвожђе, манган, никл, олово детектовани у траговима. Хром има концентрацију која је 7 пута мања у односу на максимално дозвољену вредност према међународној законској регулативи, односно 43 пута мања у поређењу са максимално дозвољеним концентрацијама у националним прописима. Цинк се јавља у занемарљивој концентрацији у односу на граничне вредности.

- У модел систему са амонијум хидроксидом кадмијум, кобалт и жива нису нађени ни у траговима у односу на детектоване концентрације у референтним галванским муљевима. Може се закључити да се у модел систему са амонијум хидроксидом сви елементи, осим хрома, детектују у траговима. Концентрација хрома је 6 пута мања од максимално дозвољене према ЕРА стандарду, а 37 пута мања према домаћој законској регулативи.

- Након тестирања у модел систему са водом може се закључити да су добијени слични резултати као у модел систему NH_4OH , с тим што је у овом модел систему хром у 7 пута мањој концентрацији од максимално дозвољене према међународним прописима и 43 пута према националној законској регулативи.

Закључна разматрања на основу статистичке анализе ефикасности поступка стабилизације токсичних метала инкорпорацијом у еко-синтеровани производ:

- На основу обраде података добијених анализом ефикасности процеса стабилизације токсичних метала из технолошког процеса галванизације инкорпорацијом у еко-синтеровани производ након тестирања у модел системима H_2SO_4 , HNO_3 , NaOH , NH_4OH и H_2O може се закључити да је погодна статистичка техника за верификацију значајности разлика просечних вредности два подузорка (референтни галвански муљеве и модел системи) непараметерска процедура *Mann Whitney U* тест са прагом значајности од 0,05.

- Непараметерском процедуром *Mann Whitney U* тестом добијене су статистички значајне разлике регистроване у концентрацијама кадмијума, кобалта, бакра, живе, никла, олова и цинка. У сваком од набројаних случајева значајно више концентрације су забележене у галванским муљевима, него приликом тестирања у модел системима што потврђује ефикасност поступка стабилизације токсичних метала, односно њихову инактивацију уградњом у еко-синтеровани производ.

На основу приказаних резултата истраживања и изведених закључака потврђена је хипотеза да примена инактивационог еко-технолошког поступка за третман секундарних отпадних материја из процеса галванизације смањује ризик угрожавања радне и животне средине. Будућа истраживања ће се базирати на унапређењу овог поступка и развијању нових метода за стабилизацију индустријских отпадних материја у циљу инактивације токсичних метала уградњом у стабилне структуре производа комерцијалне употребе.

- [1] AASHTO (2007). Standard specification for mineral filler for bituminous paving mixtures. American Association of State Highway and Transportation Officials. DOI: 10.1520/D0242_D0242M-19
- [2] Abdulkarim B, Abu-Hassan M, Ibrahim R, Zaini M, Ali A, Hussein A, Su S, Mohd Halim M (2017). Characterisation of galvanic sludge from hot dip galvanising process for metal surface treatment. Int. J. Eng. Sci. 6 (10): 37-40. DOI: 10.9790/1813-0610023740
- [3] ACAA. American Coal Ash Association (2007). Coal combustion product (CCP) production and use. Aurora, CO: American Coal Ash Association.
- [4] Acton D.F, Gregorich, L.J (eds.) (1995). The health of our soils: Toward sustainable agriculture in Canada. Centre for Land and Biological Resources Research, Research Branch, Agriculture and Agri-Food Canada, Ottawa, 138.
- [5] Adele B.O, Ojo G.T, Ige A.O, Odetola A.O, Emediong I.E, Adewoye E.O (2023). Toxic copper level increases erythrocyte glycolytic rate, glutathione production and alters electrolyte balance in male Wistar rats. J. Trace. Elem. Med. Biol. 79. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2023.127231>.
- [6] Agnew U.M, Slesinger T.L (2023). Zinc Toxicity. Treasure Island (FL): StatPearls Publishing. Доступно на: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK554548/>.
- [7] Ahmed S.F, Biswas A, Ullah H, Himanshu S.K, Tisarum R, Chaum S, Datta A (2023). Interactive effects of silicon and potassium on photosynthesis and physio-biochemical traits of rice (*Oryza sativa* L.) leaf mesophyll under ferrous iron toxicity. Plant. Stress. 10. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.stress.2023.100203>.
- [8] Akhil N.S (2023). Microstructural characteristics of iron-steel slag concrete: A brief review. Mater. Today: Proc, In Press. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.asej.2023.102247>
- [9] Afzal M, Yasmeen M, Saleem P.K, Butt A.K, Afzal J (2000). TG and DTA study of the thermal dehydration of metal-exchanged zeolite-4A samples. J. Therm. Anal. Calorim. 62: 721-727. DOI:10.1023/A:1026725509732
- [10] Ahmaruzzaman M (2010). A review on the utilization of fly ash. Prog. Energy Combust. Sci. 36(3): 327-363. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.003>
- [11] Ali Khan S, Uddin I, Moez S, Ahmad A (2014). Fungus-mediated preferential bioleaching of waste material such as fly - ash as a means of producing extracellular, protein capped, fluorescent and water soluble silica nanoparticles. PLoS One. 9(9). DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0107597>
- [12] Althoei F, Zaid O, Majdi A, Alsharari F, Alsulamy S, Arbili M (2023). Effect of fly ash and waste glass powder as a fractional substitute on the performance of natural fibers reinforced concrete. Ain. Shams. Eng. J, In Press. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.asej.2023.102247>

- [13] Alterary S, Marei N (2021). Fly ash properties, characterization, and applications: A review. J. King Saud Univ. Sci. 33(6). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2021.101536>.
- [14] Alquzweenia S.S, Faisalb A.A.H (2020). Possibility of using granular iron slag byproduct as permeable reactive barrier for remediation of simulated water contaminated with lead ions. Desalin. Water. Treat. 178: 211-219. DOI: <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.24974>
- [15] Amaral F.A.D, dos Santos V.S, Bernardes A.M (2014). Metals recovery from galvanic sludge by sulfate roasting and thiosulfate leaching. Miner. Eng. 60: 1-7.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.01.017>.
- [16] Amuchi M, Abtahi S.M, Koosha B, Hejazi S.M, Sheikhzeinoddin H (2015). Reinforcement of steel-slag asphalt concrete using polypropylene fibers. J. Ind. Text. 44: 526-541.
DOI: 10.1177/1528083713502998
- [17] Angjusheva B, Fidancevska E, Jovanov V (2012). Production of ceramics from coal fly ash. Chem. Ind. Chem. Eng. Q. 18: 245-254. DOI: 10.2298/CICEQ110607001A
- [18] Andreola F, Barbieri L, Corradi A, Lancellotti I, Falcone R, Hreglich S (2005). Glass-ceramics obtained by the recycling of end of life cathode ray tubes glasses. Waste Manage. 25(2): 183-189. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2004.12.007>
- [19] Andreola F, Barbieri L, Cannio M, Lancellotti I, Siligardi C, Soragni E (2006). Physical-chemical characterisation of a galvanic sludge and its inertization by vitrification using container glass. Waste Manage. 3: 23-30. DOI: 10.2495/WM060031
- [20] Andreola F, Barbieri L, Corradi A, Lancellotti I (2007). CRT glass state of the art, a case study: Recycling in ceramic glazes. J. Eur. Ceram. 27(2-3): 1623-1629.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.009>
- [21] Andreola F, Barbieri L, Bondioli F, Cannio M, Ferrari A.M, Lancellotti I (2008). Synthesis of chromium containing pigments from chromium galvanic sludges, J. Hazard. Mater. 156(1-3): 466-471.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.075>
- [22] Анђелковић Б, Крстић И (2002). Технолошки процеси и животна средина. Југословенски савез друштва инжењера и техничара заштите. Ниш.
- [23] Антић-Јовановић А (1999). Атомска спектроскопија - спектрохемијски аспекти. Факултет за физичку хемију. Београд
- [24] Антић-Јовановић А (2006). Атомска спектроскопија - спектрохемијски аспекти. Факултет за физичку хемију. Београд.
- [25] Anyakora N.V (2013). Characterization and performance evaluation of water works sludge as bricks material. J. Eng. App. Sci., 3(3): 69-76.
- [26] Аранђеловић М, Јовановић Ј (2009). Медицина рада. Медицински факултет у Нишу. Ниш.
- [27] Arribas I, Santamaría A, Ruiz E, Ortega-López V, Manso J.M (2015). Electric arc furnace slag and its use in hydraulic concrete. Constr. Build. Mater. 90: 68-79.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.003>.
- [28] Arkame Y, Harrati A, Jannaoui M, Et-Tayea Y, Yamari I, Sdiri A, Sadik C (2023). Effects of slag addition and sintering temperature on the technological properties of dolomite based porous ceramics. Open. Ceram. 13. In Press. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2023.100333>

- [29] Arora S, Aydilek A.H (2005). Class F fly-ash-amended soils as highway base materials. *J. Mater. Civ. Eng.* 17(6): 640-649. DOI: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2005\)17:6\(640\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2005)17:6(640))
- [30] Arun A, Madhan M.B, Sagar G, Sethupathy G, Divya (2018). Comparison of river sand and iron ore slag sand. *Int. Res. J. Eng. Technol.* 5(5): 1176-1181.
- [31] ASTM C618-17 (2017). Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. ASTM International.
- [32] Aydın A.A, Aydın A (2014). Development of an immobilization process for heavy metal containing galvanic solid wastes by use of sodium silicate and sodium tetraborate. *J. Hazard. Mater.* 270: 35-44. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.017>
- [33] Aziz A, Stocker O, El Hassani I.E.El.A, Laborier A.P, Jacotot E, El Khadiri A, El Bouari A (2021). Effect of blast-furnace slag on physicochemical properties of pozzolan-based geopolymers, *Mater. Chem. Phys.* 258. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2020.123880>.
- [34] Azza A.E (2012). Copper toxicity in bone marrow progenitors and peripheral blood cells of rats. *J. Res. Environ. Sci. Toxic.* 1(8): 207-212.
- [35] Babu T.S, Akhtar T.A, Lampi M.A, Tripuranthakam S, Dixon D.G, Greenberg B.M (2003). Similar stress responses are elicited by copper and ultraviolet radiation in the aquatic plant *Lemna gibba*: Implication of reactive oxygen species as common signals. *Plant. Cell. Physiol.* 44: 1320-1329. DOI: <https://doi.org/10.1093/pcp/pcg160>
- [36] Bacakova L, Vandrovцова M, Kopova I, Jirka I (2018). Applications of zeolites in biotechnology and medicine - a review. *Biomater. Sci.* 6(5): 974-989. DOI:10.1039/C8BM00028J
- [37] Bahgaat A.K, Hassan H.E, Melegy A.A, Abd-Elkareem A.M, Mohamed M.H (2020). Synthesis and characterization of zeolite-Y from natural clay of Wadi Hagul, Egypt. *Egypt. J. Chem.* 63(10): 3791-3800. DOI: <https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2020.23195.2378>
- [38] Bankole M.T, Saka A.A, Alhassan M.I, Shaibu O.S, Oladejo T.J, Kamaldeen A.O (2019). Selected heavy metals removal from electroplating wastewater by purified and polyhydroxybutyrate functionalized carbon nanotubes adsorbents. *Sci. Rep.* 9 (1): 1-19. DOI: 10.1038/s41598-018-37899-4
- [39] Barkan M, Kornev A (2018). Development of new technological solutions for recovery of heavy nonferrous metals from technogenic waste of electroplating plants and sludge of water treatment systems. *E. Eur. J. Enterprise Technol.* 2: 17-24. DOI: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.128532>
- [40] Barrera K, Briso A, Ide V, Martorana L, Montes G, Basualto C, Borrmann T, Valenzuela F (2017). Treatment of acidic mine drainage in an adsorption process using calcium silicate modified with Fe (III). *Hydrometallurgy.* 172:19-29. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.06.016>
- [41] Barreto L.S.S, Ghisi E, Godoi C, Oliveira F.J.S (2020). Reuse of ornamental rock solid waste for stabilization and solidification of galvanic solid waste: Optimization for sustainable waste management strategy. *J. Clean. Prod.* 275. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122996>.
- [42] Bartoňová L (2015). Unburned Carbon from Coal Combustion Ash: an Overview. *Fuel Process. Technol.* 134: 136-158. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.01.028>

- [43] Basit F, Chen M, Ahmed T, Shahid M, Noman M, Liu J, An J, Hashem A, Fahad Al-Arjani A.B, Alqarawi A.A (2021). Seed priming with brassinosteroids alleviates chromium stress in rice cultivars via improving ROS metabolism and antioxidant defense response at biochemical and molecular levels. *Antioxidants* 10(7). DOI: <https://doi.org/10.3390/antiox10071089>
- [44] Bayca S.U, Batar T, Sayin E, Solak O, Kahraman B (2008). The influence of coal bottom ash and tincal (boron mineral) additions on the physical and microstructures of ceramic bodies. *J. Ceram. Process. Res.* 9(2): 118-122
- [45] Bechtel D, Reischenbacher R.F, Sachsenhofer R, Gratzner R, Lücke A (2005). Paleogeography and paleoecology of the upper Miocene Zillingdorf lignite deposit (Austria). *Int. J. Coal Geol.* 69(3): 119-143. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2006.03.001>
- [46] Bednarik V, Vondruska M, Koutny M (2005). Stabilization/solidification of galvanic sludges by asphalt emulsions. *J. Hazard. Mater.* 139-145. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.03.021>
- [47] Bender R, Neimke D, Niewöhner L, Barth M, Ebert M (2021). Discrimination of SINTOX® GSR against environmental particles and its automated investigation by SEM/EDS. *Forensic Chem.* 24. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.forc.2021.100338>
- [48] Bernardo E, Scarinci E, Hreglich S (2005). Foam glass as a way of recycling glasses from cathode ray tubes. *Glass Technol. Part A.* 78(1): 7-11.
- [49] Berger S, Coumes C.C.D, Champenois J.-B, Douillard T, Le Bescop P, Aouad G, Damidot D (2011). Stabilization of ZnCl₂-containing wastes using calcium sulfoaluminate cement: leaching behaviour of the solidified waste form, mechanisms of zinc retention. *J. Hazard. Mater.* 194: 268-276. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2011.07.102](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.102)
- [50] Bessa L.P, Terra N.M, Cardoso V.L, Reis M.H.M (2017). Macro-porous dolomite hollow fibers sintered at different temperatures toward widened applications. *Ceram. Int.* 43: 16283-16291. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2017.08.214>
- [51] Bhatt A, Priyadarshini S, Mohanakrishnan A.A., Abri A, Sattler M, Techapaphawit S (2019). Physical, chemical, and geotechnical properties of coal fly ash: A global review. *Case Stud. Constr. Mater.* 11. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2019.e00263>.
- [52] Bian R, Su T, Gao Y, Chen Y, Zhu S, Liu C, Wang X, Qu Z, Zhang Y, Zhang H (2022). Enrichment and recycling of Zn from electroplating wastewater as zinc phosphate via coupled coagulation and hydrothermal route. *Arab. J. Chem.* 15. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103664>
- [53] Bin-Shafique M.S, Edil T.B, Benson C.H, Senol A (2004). Incorporating a fly-ash stabilized layer into pavement design. *Proc. Inst. Civil Eng. Geotech.* 157: 239-249. DOI: <https://doi.org/10.1680/geng.2004.157.4.239>
- [54] Biskri Y, Achoura D, Chelghoum N, Mouret M (2017). Mechanical and durability characteristics of High Performance Concrete containing steel slag and crystalized slag as aggregates. *Constr. Build. Mater.* 150: 167-178. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.083>
- [55] Bocanegra J.J.C, Mora E.E, González G.I.C (2017). Encapsulation in ceramic material of the metals Cr, Ni, and Cu contained in galvanic sludge via the solidification/stabilization method. *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (4): 3834-3843. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.044>

- [56] Bocanegra J.J.C, Mora E.E, González G.I.C (2019). Galvanic sludges: Effectiveness of red clay ceramics in the retention of heavy metals and effects on their technical properties. *Environ. Technol. Innov.* 16. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100459>.
- [57] Boricha A.G, Murthy Z.V.P (2009). Preparation, characterization and performance of nanofiltration membranes for the treatment of electroplating industry effluent. *Separ. Purif. Technol.* 65: 282-289. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.10.047>
- [58] Bossert J, Fidancevska E, Mangutova B, Panova B, Milosevski D, Milosevski M (2004). Liquid Phase Sintering of Dense and Porous Glass-Ceramics from Coal Fly Ash and Waste Glass. *Sci. Sinter.* 36: 87-92. DOI: <https://doi.org/10.2298/SOS0402087B>
- [59] Blissett R. S, Rowson N. A (2012). A review of the multi-component utilisation of coal fly ash. *Fuel.* 97: 1-23. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.03.024>
- [60] Brennecke T, Čechová L, Horáková K, Šimoníková L, Buday J, Prochazka D, Modlitbová P, Novotný K, Miziolek A, Pořízka P, Kaiser J (2023). Imaging the distribution of nutrient elements and the uptake of toxic metals in industrial hemp and white mustard with laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 205. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2023.106684>
- [61] Brent R.N, Wines H, Luther J, Irving N, Collins J, Drake BL (2017). Validation of handheld X-ray fluorescence for in situ measurement of mercury in soils. *J. Environ. Chem. Eng.* 5(1): 768-776. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.056>
- [62] Brown M. E (2004). *Introduction to Thermal Analysis*. Kluwer Academic. New York.
- [63] Buchwalter D.B (2008). Metals. In: Smart R.C., Hodgson E. (Eds.). *Molecular and Biochemical Toxicology*. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken. New Jersey. 413-439
- [64] Buzaeva M.V, Zaval'tseva O, Davydova O, Dubrovina V.V, Klimov E.S (2011). Extraction of heavy metals from galvanic sludges. *Russ. J. Appl. Chem.* 84: 727-729. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070427211040306>.
- [65] Candelaria M, Garcia-Arias A, Cetina L, Dueñas-Gonzalez A (2006). Radio sensitizers in cervical cancer: Cisplatin and beyond. *Radiat. Oncol.* 1-15. DOI: 10.1186/1748-717X-1-15
- [66] Canet L, Ilpide M, Seta P (2002). Efficient facilitated transport of lead, cadmium, zinc and silver across a flat sheet-supported liquid membrane mediated by lasalocid A. *Sep. Sci. Technol.* 37(8): 1851-1860. DOI: <https://doi.org/10.1081/SS-120003047>
- [67] Cardoso A.M, Horn M.B, Ferret L.S, Azevedo C.M.N, Pires M (2015). Integrated synthesis of zeolites 4A and Na-P1 using coal fly ash for application in the formulation of detergents and swine wastewater treatment. *J. Hazard. Mater.* 287: 69-77. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.01.042
- [68] Carolin C.F, Kumar P.S, Saravanan A, Joshiba G.J, Naushad M (2017). Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: a review. *J. Environ. Chem. Eng.* 5: 2782-2799. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.029>.
- [69] Casadellà A, Kuntke P, Schaetzle O, Loos K (2016). Clinoptilolite-based mixed matrix membranes for the selective recovery of potassium and ammonium. *Water. Res.* 90: 62-70. DOI: 10.1016/j.watres.2015.12.017

- [70] Castañeda J.J, Espejo E, Cubillos G.I (2023). Evaluation of industrial shaping processes and firing cycles for the encapsulation of galvanic sludge in ceramics. *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 62(1): 77-87. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2022.01.001>.
- [71] Castañeda J.J, Espejo E, Cubillos G.I (2017). Encapsulation in ceramic material of the metals Cr, Ni and Cu contained in galvanic sludge via the solidification/stabilization method, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (4): 3834-3843. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.044>.
- [72] CBOT (1996). *Recyclables Exchange Literature. Post-Consumer Glass*
- [73] Cerpa A.N, Alguacil F.J (2004). Separation of cobalt and nickel from acidic sulfate solutions using mixtures of di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (DP-8R) and hydroxyoxime (ACORGA M5640). *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79: 455-460. DOI:10.1002/jctb.960
- [74] Chang E.E, Chiang P.C, Lu P.H, Ko Y.W (2001). Comparisons of metal leachability for various wastes by extraction and leaching methods. *Chemosphere.* 45(1): 91-99. DOI: 10.1016/S0045-6535(01)00002-9.
- [75] Chaurand P, Rose J, Briois V, Olivi L, Hazemann J.L, Proux O (2007). Environmental impacts of steel slag reused in road construction: a crystallographic and molecular (XANES) approach. *J. Hazard. Mater.* 139: 537-542. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.060>
- [76] Chandrasekhar S, Pramada P.N (2002). Thermal studies of low silica zeolites and their magnesium exchanged forms. *Ceram. Int.* 28(2): 177-186. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(01\)00075-X](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(01)00075-X).
- [77] Chen Y.L, Ko M.S, Lai Y.C, Chang J.E (2011). Hydration and leaching characteristics of cement pastes made from electroplating sludge. *Waste Manage.* 31: 1357-1363. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.12.018>
- [78] Chen Y.L, Shih P.H, Chiang L.C, Chang Y.K, Lu H.C, Chang J.E (2009). The influence of heavy metals on the polymorphs of dicalcium silicate in the belite-rich clinkers produced from electroplating sludge. *J. Hazard. Mater.* 170: 443-448. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.076>
- [79] Chen B, Luo Z, Lu A (2011). Preparation of sintered foam glass with high fly ash content. *Mater. Lett.* 65(23):3555-3558. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.07.042>
- [80] Chen K, Zhang F, Zhou J, Zhang X, Li C, An L (2015). Effect of borax addition on sintering and electrical properties of (K_{0.5}Na_{0.5}) NbO₃ lead-free piezoceramics. *Ceram. Int.* 41: 10232-10236. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.131>
- [81] Chiang P.C, Pan, S.Y (2017). *Iron and steel slags. Carbon dioxide mineralization and utilization.* Springer. 233-252. DOI: 10.1007/978-981-10-3268-4_11.
- [82] Chojnaki A, Chojnacka K, Hoffmann J, Gorecki H (2004). Application of natural zeolite for mercury removal: from laboratory tests to industrial scale. *Miner. Eng.* 17(7-8): 933-937. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.03.002>.
- [83] Cioffi R, Lavorgna M, Santoro L (2002). Environmental and technological effectiveness of a process for the stabilization of a galvanic sludge. *J. Hazard. Mater.* 89 (2-3): 165-175. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00310-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00310-7)
- [84] Cole P, Sole K (2002). Solvent extraction in the primary and secondary processing of zinc. *J. South. Afr. Inst. Min. Metall.* 102: 451-456.

- [85] Comodi P, Fabio C, Jacomo G.D, Rotiroti N, Garofani P (2010). The devitrification of artificial fibers: a multimethodic approach to quantify the temperature-time onset of cancerogenic crystalline phases. *Ann. Occup. Hyg.* 54 (8): 893-903. DOI:10.1093/annhyg/meq056
- [86] Cooney E.L, Booker N.A, Shallcross D.C, Stevens G.W (1999). Ammonia removal from wastewaters using natural Australian zeolite. II. Pilot-scale study using continuous packed column process. *Sep. Sci. Technol.* 34(1): 2741-2760. DOI:10.1081/SS-100100802
- [87] Copelli S, Fumagalli A, Gigante L, Pasturemzi C (2017). Synthesis of tin (II) sulfide: Determination of the reaction kinetics through calorimetric techniques. *Powder Technol.* 311: 416-425. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.01.096>
- [88] Costa G, Ribeiro M.J, Labrincha J.A, Dondi M, Matteucci F, Cruciani G (2008). Malayaite ceramic pigments prepared with galvanic sludge. *Dye. Pigment.* 78 (2): 157-164. DOI: 10.1016/j.dyepig.2007.11.004
- [89] Costa G, Della V.P, Ribeiro M.J, Oliveira A.P.N, Monrós G, Labrincha J.A (2008). Synthesis of black ceramic pigments from secondary raw materials. *Dye. Pigment.* 77(1): 137-144. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.04.006>.
- [90] Counis M.F (1998). L-DNase II, a molecule that links proteases and endonucleases in apoptosis, derives from the ubiquitous serpin leukocyte elastase inhibitor. *Mol. Cell. Biol.* 18: 3612-3619. DOI: 10.1128/MCB.18.6.3612
- [91] Crichton R.R (2008). *Biological Inorganic Chemistry - An Introduction*. Elsevier. Amsterdam, Netherlands.
- [92] Crichton R.R (2012). *Biological inorganic chemistry: A New Introduction to Molecular Structure and Function*. Elsevier. Amsterdam, Netherlands.
- [93] Csernaton F, Socaciu C, Pop R, Fetea F (2013). Application of FT-IR spectroscopy for fingerprinting bioactive molecules in a nutraceutical PROMEN, comparatively with plant ingredients. *Food. Sci. Technol.* 70(1): 68-69. DOI:10.15835/buasvmcn-fst:9720
- [94] Чађеновић Б, Марјановић В, Љубојев В, Милановић Д (2012). Морућност искоришћења бакренца из топионичке шљаке код њеног директног изливања из пећи. *Рударски радови.* 2: 137-148.
- [95] Чутовић М (2015). Примена зеолита-клиноптилолита као балнеолошког агенса. *Медицински Гласник.* 20(58):31-38.
- [96] Далмација Б, Бечелић М, Иванчев-Тумбас И, Теодоровић И (2004). Анализа воде - контрола квалитета, тумачење резултата. Природно-математички факултет - Департман за хемију. Нови Сад.
- [97] Daniels W.L, Stewart B, Haering K, Zipper C (2002). The potential for beneficial reuse of coal fly ash in Southwest Virginia mining environments. *Reclamation Guidelines*. Virginia Polytechnic Institute and State University. Virginia Cooperative Extension. Publication 460-134.
- [98] Das D, Dutta M, Cervera M.L, de la Guardia M (2012). Recent advances in on-line solid-phase pre-concentration for inductively-coupled plasma techniques for determination of mineral elements. *TrAC Trends Anal. Chem.* 33: 35-45. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.10.008>

- [99] Davis R, Paoli G, Mauer L.J (2012). Evaluation of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy and chemometrics as a rapid approach for sub-typing *Escherichia coli* O₁₅₇:H₇ isolates. *Food Microbiol.* 31: 181-190. DOI: 10.1016/j.fm.2012.02.010
- [100] Dermentzis K, Christoforidis A, Valsamidou E (2011). Removal of nickel, copper, zinc and chromium from synthetic and industrial wastewater by electrocoagulation. *Int. J. Environ. Sci.* 1(5): 697-710.
- [101] de Viguerie L, Payard P.A, Portero E, Walter Ph, Cotte M (2016). The drying of linseed oil investigated by Fourier transform infrared spectroscopy: Historical recipes and influence of lead compounds. *Prog. Org. Coat.* 93: 46-60. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.12.010>
- [102] Derbe T, Temesgen S, Bitew M (2021). A short review on synthesis, sharakterization, and applications of zeolites. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2021:1-17. DOI:<https://doi.org/10.1155/2021/6637898>
- [103] de Sousa A.M, Visconte L, Mansur C, Furtado C (2009). Silica sol obtained from rice husk ash. *Chem. Chem. Technol.* 3(4): 321-326
- [104] Deng X.L, Liu X.B, Cai W, Fu C.L, Huang J.M (2014). The influence of sintering temperature on the microstructure and electrical properties of BiFeO₃ ceramics. *Key Eng. Mater.* 602-603: 942-946. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.602-603.942>
- [105] de Flora S, Ilcheva M, Balansky R.M (2006). Oral chromium(VI) does not affect the frequency of micronuclei in hematopoietic cells of adult mice and of transplacentally exposed fetuses. *Mutat. Res.* 610(1-2): 38-47. DOI: 10.1016/j.mrgentox.2006.06.011
- [106] de Juan D, Meseguer V, Lozano L.J (1998). Chromium extraction with organic solvents. part 1: extraction with DEHPA. *Rev. de Metal.* 34: 253-260. DOI: <https://doi.org/10.3989/revmetalm.1998.v34.i3.791>
- [107] Dennis J.K, Such T.E (1993). Nickel and chromium plating, Woodhead, English
- [108] Deubener J, Allix M, Davis M.J, Duran A, Höche T, Honma T, Komatsu T, Krüger S, Mitra I, Müller R, Nakane S, Pascual M.J, Schmelzer J.W.P, Zanotto E.D, Zhou S (2018). Updated definition of glass-ceramics. *J. Non-Crystalline Solids.* 501: 3-10. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.033>
- [109] Diao J, Zhou W, Ke Z, Qiao Y, Zhang T, Liu X, Xie B (2016). System assessment of recycling of steel slag in converter steelmaking. *J. Cleaner Prod.* 125: 159-167. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.03.040>
- [110] di Gioia A.M, Nuzzo W.L (1972). Fly ash as structural fill. *Journal of the Power Division.* 98: 77-92.
- [111] Dimpe K.M, Ngila J.C, Mabuba N, Nomngongo P.N (2014). Evaluation of sample preparation methods for the detection of total metal content using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) in wastewater and sludge. *Phys. Chem. Earth, Parts A/B/C.* 76-78: 42-48. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pce.2014.11.006>
- [112] Donnachie R.L, Johnson A.C, Moeckel C, Pereira M.G, Sumpter J.P (2014). Using risk-ranking of metals to identify which poses the greatest threat to freshwater organisms in the UK. *Environ. Pollut.* 194:17-23. DOI: 10.1016/j.envpol.2014.07.008.
- [113] Dondi M, Guarini G, Raimondo M, Zanelli C (2009). Recycling PC and TV waste glass in clay bricks and roof tiles. *Waste Manage.* 29(6): 1945-1951. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.12.003>
- [114] Dornelles F.A, Dos Santos V.S, Bernardes A.M (2014). Metals recovery from galvanic sludge by sulfate roasting and thiosulfate leaching. *Miner. Eng.* 60: 1-7.

- DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2014.01.017>.
- [115] Doula M.K (2006). Removal of Mn^{2+} ions from drinking water by using clinoptilolite and a clinoptilolite-Fe oxide system. *Water Res.* 40: 3167-3176. DOI: 10.1016/j.watres.2006.07.013
- [116] Ђорђевић С (1970). Металне превлаке. Техничка књига, Београд.
- [117] Ђорђевић-Милорадовић Ј, Милорадовић М, Савић Н (2012). Рекултивација и озелењавање депонија јаловишта и пепелишта у Костоцу. ПД Рекултивација и озелењавање. Костолац.
- [118] Đorđević D, Stanković M, Krstić N, Dimitrijević V, Anastasijević N, Đorđević M, Nikolić M (2018). Geochemical analysis of Kostolac power plant fly ash: working and living environment influence aspect. *Saf. Eng.* 8(1): 15-20. DOI: <https://doi.org/10.7562/SE2018.8.01.03>
- [119] Drápala J, Rigoulet H, Brožová S, Malcharcziková J, Langová Š, Vontorová J, Nėtek V, Kubáč J, Janáček D (2022). Processing of metal waste-sludge from the galvanizing plants. *Metals.* 12(11):1947. DOI: <https://doi.org/10.3390/met12111947>
- [120] Ђуровић М, Радовић Г (2007). Декоративне и техничке превлаке никла - утицај адитива и услова рада. *Заштита материјала.* 48(4): 45-48.
- [121] Џанановић А (2014). Троска високе пећи као агрегат у асфалтним конструкцијама. Зборник радова Грађевинског факултета. Међународна конференција: Савремена достигнућа у грађевинарству, 24-25.април 2014. Суботица, Србија. 979-986.
- [122] Edil T.B, Benson C.H, Bin-Shafique M.S, Tanyu B, Kim A, Seno W (2000). Field evaluation of construction alternatives for roadway over soft subgrade. *Transp. Res. Rec.* 1786: 36-48. DOI: <https://doi.org/10.3141/1786-05>
- [123] Edil T.B, Acosta H.A, Benson C.H (2006). Stabilizing soft fine-grained soils with fly ash. *J. Mater. Civ. Eng.* 18: 283-294. DOI: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2006\)18:2\(283\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2006)18:2(283))
- [124] Edil T.B, Benson C.H (2007). Sustainable construction case history: Fly ash stabilization of road-surface gravel, Sustainable construction case history: Fly ash stabilization of road-surface gravel (WOCA).
- [125] Edison ES, Bajel A, Chandy M (2008). Iron homeostasis: new players, newer insights. *Eur. J. Haematol.* 81(6): 411-24. DOI: 10.1111/j.1600-0609.2008.01143.x
- [126] El Ouardi Y, Branger C, Laatikainen K, Durrieu G, Mounier S, Ouammou A, Lenoble V (2021). Impact of thermal treatment on bentonite retention ability toward nickel and silver retention. *Sep. Sci. Technol.* 56 (15): 2521-2531. DOI: <https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1839772>.
- [127] El-Sheikh S.M, Mohamed R.M, Fouad O.A (2009). Synthesis and structure screening of nanostructured chromium oxide powders. *J. Alloys Compd.* 482(1-2): 302-307. DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2009.04.011
- [128] Emeka UB, Sulong AB, Muhamad N, Sajuri Z and Salleh F (2017). Two component injection moulding of bi-material of stainless steel and yttria stabilized zirconia-green part. *Jurnal Kejuruteraan.* 29(2): 49-55. DOI:10.17576/jkukm-2017-29(1)-07
- [129] Ermakova M.A, Ermakov D.Y (2003). High-loaded nickel-silica catalysts for hydrogenation, prepared by sol-gel: Route: structure and catalytic behavior. *Appl. Catal. A*, 245(2): 277-288. DOI: 10.1016/S0926-860X(02)00648-8

- [130] Espinosa D, Tenorio J (2000). Laboratory study of galvanic sludge's influence on the clinkerization process. *Resour. Conserv. Recycl.* 31: 71-82. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(00\)00072-0](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(00)00072-0)
- [131] Esih I, Dugi Z (1992). *Tehnologija zaštite od korozije II. Školska knjiga*. Zagreb.
- [132] Esteves D, Hajjaji W, Seabra M.P, Labrincha J.A (2010). Use of industrial wastes in the formulation of olivine green pigments. *J. Eur. Ceram. Soc.* 30(15): 3079-3085.
DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.07.006
- [133] Evaldas S, Vitoldas V (2021). Analysis of cleaned waste glass and utilisation in the normal strength concrete. *Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods and Technologies.* 15: 8-20.
- [134] Everett CJ, Frithsen IL (2008). Association of urinary cadmium and myocardial infarction. *Environ. Res.* 106:284-6. DOI: 10.1016/j.envres.2007.10.009
- [135] Fallman A.M (2000). Leaching of chromium and barium from steel slag in laboratory and field tests - a solubility controlled process? *Waste Manage.* 20: 149-154.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(99\)00313-X](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(99)00313-X)
- [136] Farag M.A, Ibrahim A, Hassaan M.Y, Ramadan R.M (2022). Enhancement of structural and optical properties of transparent sodium zinc phosphate glass-ceramics nanocomposite. *J. Aust. Ceram. Soc.* 58: 653-661. DOI: <https://doi.org/10.1007/s41779-022-00716-3>
- [137] Fauzia A, Muhd F.N, Ahmad B.M, Mohd M.A.B.A (2016). Study of Fly Ash Characterization as a Cementitious Material. *Procedia Eng.* 148: 487-493.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.535>
- [138] 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. *J. Cleaner Prod.* 130: 175-186. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.08.094>
- [139] Federal Highway Administration (FHWA) (2003). American Coal Ash Association (ACAA). Fly ash facts for highway engineers. 06-13-2003. FHWAIF-03-019.
- [140] Feng L, Peng Q.L (2020). Application of scanning electron microscopy in metal material detection. *Non-ferr. Met.* (16): 208-209.
- [141] Felisberto R, Santos M.C, Arcaro S, Basegio T.M, Bergmann C.P (2018). Assessment of environmental compatibility of glass-ceramic materials obtained from galvanic sludge and soda-lime glass residue. *Process Saf. Environ. Prot.* 120: 72-78.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.08.032>
- [142] Ferreira D, Boaventura M, Bàrcia P, Whitley R.D, Mendes A (2016). Two-stage vacuum pressure swing adsorption using AgLiLSX zeolite for producing 99.5+% oxygen from air. *Ind. Eng. Chem. Res.* 55: 722-736. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03535>
- [143] Filho M, Zimmermann F, Silva O. Influence of calcium silicate slag on soil acidity and upland rice grain yield. *Ciênc. Agrot.* 28(2): 323-331.
- [144] Flora S.J.S, Mittal M, Mehta A (2008). Heavy metal induced oxidative stress & its possible reversal by chelation therapy. *Indian J. Med. Res.* 128: 501-523.

- [145] Flett D.S (1999). Review-new reagents or new ways with old reagents. J. Chem. Technol. Biotechnol. 74: 99-105.
DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199902\)74:2<99::AID-JCTB4>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199902)74:2<99::AID-JCTB4>3.0.CO;2-S)
- [146] Foo Y.T, Chan J.EM, Ngoh G.C, Abdullah Z, Horri A, Salamatinia, B (2017). Synthesis and characterisation of NiO and Ni nanoparticles using nanocrystalline cellulose (NCC) as a template. Ceram. Int. 43 (18): 16331-16339. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.006>
- [147] Földvári M (2011). Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice. Geological Institute of Hungary, Budapest.
- [148] Frost R, Scholz R, López A (2016). A Raman and infrared spectroscopic study of the phosphate mineral laueite. Vib. Spectrosc. 82: 31-36. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2015.12.001>
- [149] Fu F, Ma J, Xie L, Tang B, Han W, Lin S (2013). Chromium removal using resin supported nanoscale zero-valent iron. J. Environ. Manage. 128: 822-827.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.06.044>
- [150] Fukasawa T, Horigome A, Karisma A.D, Maeda N, Huang A.N, Fukui K (2018). Utilization of incineration fly ash from biomass power plants for zeolite synthesis from coal fly ash by microwave hydrothermal treatment. Adv. Powder Tech. 29 (3): 450-456.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.appt.2017.10.022>
- [151] Fuentealba I.C, Mullins J.E, Aburto E.M, Lau J.C, Cherian G.M (2000). Effect of age and sex on liver damage due to excess dietary copper in Fischer 344 rats. J. Toxicol. Clin. Toxicol. 38: 709-717.
DOI: 10.1081/clt-100102384
- [152] Fukumoto I, Kanda Y (2009). Mechanical properties of composite material using coal ash and clay. J. Solid Mech. 3(5): 739-747. DOI: <https://doi.org/10.1299/jmmp.3.739>
- [153] Gailer J (2012). Probing the bioinorganic chemistry of toxic metals in the mammalian bloodstream to advance human health. J. Inorg. Biochem. 108: 128-132.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2011.12.001>
- [154] Gao X, Okubo M, Maruoka N, Shibata H, Ito T, Kitamura S.Y (2015). Production and utilisation of iron and steelmaking slag in Japan and the application of steelmaking slag for the recovery of paddy fields damaged by Tsunami. Miner. Process. Extractive Metall. 124: 116-124.
DOI: <https://doi.org/10.1179/1743285514Y.0000000068>
- [155] Gaiind S, Gaur A.C (2004). Evaluation of fly ash as a carrier for diazotrophs and phosphobacteria. Bioresour. Technol. 95: 187-190. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.07.014>
- [156] Gamburg Y. D, Zangari G (2011). Theory and Practice of Metal Electrodeposition. Springer New York
- [157] Garcia G, Cardenas E, Cabrera S, Hedlund J, Mouzon J (2016). Synthesis of zeolite y from diatomite as silica source. Micropor. Mesopor. Mat. 219: 29-37.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.07.015>
- [158] García Lodeiro I, Macphee D.E, Palomo A., Fernandez Jimenez A (2009). Effect of alkalis on fresh C-S-H gels. FTIR analysis. Cem. Concr. Res. 39: 147-153.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.01.003>

- [159] Garcia-Valles M, Avila G, Martinez S, Terradas R, Nogués J.M (2007). Heavy metal-rich wastes sequester in mineral phases through a glass-ceramic process. *Chemosphere*. 68:1946-1953. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.02.034
- [160] Geiseler J (1996). Use of steelworks slag in Europe. *Waste Manage.* 16: 59-63. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(96\)00070-0](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(96)00070-0)
- [161] German R. M (1996). *Sintering Theory and Practice*. John Wiley & Sons. New York.
- [162] Ge X.X, Zhou M.K, Wang H.D, Chen L.S, Li X, Chen X (2019). Effects of flux components on the properties and pore structure of ceramic foams produced from coal bottom ash. *Ceram. Int.* 45 (9): 12528-12534. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.190>
- [163] Gencel O, Karadag O, Oren O.H, Bilir T (2021). Steel slag and its applications in cement and concrete technology: A review. *Constr. Build. Mater.* 283. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122783>
- [164] Ghorbani M, Mohammadi P, Keshavarzi M, Saghi M.H, Mohammadi M, Shams A, Aghamohammadhasan M (2021). Simultaneous determination of organophosphorus pesticides residues in vegetable, fruit juice, and milk samples with magnetic dispersive micro solid-phase extraction and chromatographic method; recruitment of simplex lattice mixture design for optimization of novel sorbent composites. *Anal. Chim. Acta*, 1178. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338802>
- [165] Goodman V.L, Brewer G.J, Merajver S.D (204). Copper deficiency as an anti-cancer strategy. *Endocr. Relat. Cancer*. 11:255-263. DOI: 10.1677/erc.0.0110255.
- [166] Gonçalves D.R, Fontes W.C, Mendes J.C, Silva G.J, Peixoto R.A (2016). Evaluation of the economic feasibility of a processing plant for steelmaking slag. *Waste Manage.* 34: 107-112. DOI: 10.1177/0734242X15615955
- [167] Goff K, Schaetzl RJ, Chakraborty S, Weindorf DC, Kasmerchak C, Bettis EA III (2019). Impact of sample preparation methods for characterizing the geochemistry of soils and sediments by portable X-ray fluorescence. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 84:131-143. DOI: <https://doi.org/10.1002/saj2.20004>
- [168] Gregory J, Nadeau M.C, Kirchain R (2009). Evaluating the economic viability of a material recovery system: the case of cathode ray tube glass. *Environ. Sci. Technol.* 43(24): 9245-9251. DOI:10.1021/es901341n
- [169] Grdić D, Ristić N, Topličić-Ćurčić G, Protić M, Marinković S (2014). Impact of replacement of natural aggregate with the recycled glass obtained from cathode tubes on the change of cement mortar properties. *Society For Materials And Structures Testing of Serbia*.
- [170] Грдић Д (2019). Утицај додатка фино самлевног рециклираног стакла од катодних цеви на својства цементног малтера и бетона. Докторска дисертација. Грађевинско - архитектонски факултет Ниш.
- [171] Гругр Б (2018). Електрохемија. Технолошко-металуршки факултет. Универзитет у Београду
- [172] Gumulec J, Masarik M, Krizkova S, Adam V, Hubalek J, Hrabeta J, Eckschlager T, Stiborova M, Kizek R (2011). Insight to physiology and pathology of zinc(II) ions and their actions in breast and prostate carcinoma. *Curr. Med. Chem.* 18(33):5041-5051. DOI: 10.2174/092986711797636126
- [173] Guo J, Bao Y, Wang M (2018). Steel slag in China: Treatment, recycling, and management. *Waste Manage.* 78: 318-330. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.04.045>

- [174] Guo W, Zhang J, Li W, Xu M, Liu S (2015). Disruption of iron homeostasis and resultant health effects upon exposure to various environmental pollutants: a critical review. *J. Environ. Sci. (China)* 34: 155-164. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.04.004>.
- [175] Guryeva V, Doroshin A, Andreeva Y (2018). Building ceramics based on composition of lowquality clay and slurry. *MATEC Web of Conferences* 143.
- [176] Gvozdić V, Brana J, Puntarić D, Vidosavljević D, Roland D (2011). Changes in the lower Drava river water quality parameters over 24 years. *Arh. Hig. Rada Toksikol.* 62: 325-323. DOI: 10.2478/10004-1254-62-2011-2128
- [177] Guo T, Xu G, Chen Y, Jiang Y, Tan S (2016). Effect of Ni20Cr alloy on infrared emissivity of inorganic silicate heat-resistant composite coatings. *Surf. Coat. Technol.* 288: 46-51. DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2016.01.008
- [178] Hartwing A, Schlepegrell R, Beyersmann D (1990). Indirect mechanism of lead-induced genotoxicity in cultured mammalian cells. *Mutation Research.* 241: 195-201. DOI: [https://doi.org/10.1016/0165-1218\(90\)90110-N](https://doi.org/10.1016/0165-1218(90)90110-N)
- [179] Hassaan M.Y, Moustafa M.G, Osouda K, Kubuki S, Nishida T (2018). 57Fe and 119Sn Mössbauer, XRD, FTIR and DC conductivity study of Li2O-Fe2O3-SnO2-P2O5 glass and glass-ceramics. *J. Alloy. Compd.* 765:121-127. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.207>
- [180] Han R.P, Zou W.H, Li H.K, Li Y.H, Shi J (2006). Copper(II) and lead(II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite. *J. Hazard. Mater.* 137: 934-942. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.03.016>
- [181] Han R, Zhang J, Han P, Wang Y, Zhao Z, Tang M (2009). Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite. *Chem. Eng. J.* 145: 496-504. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.05.003>
- [182] Handore K, Bhavsara S, Hornea A, Chhattisea p, Mohitebc K, Ambekard J, Pandea N, Chabukswar V (2014). Novel green route of synthesis of ZnO nanoparticles by using natural biodegradable polymer and its application as a catalyst for oxidation of aldehydes. *J. Macromol. Sci - Pure Appl. Chem.* 51: 941-947. DOI: 10.1080/10601325.2014.967078.
- [183] Hanson D, Hanson D (2019). Electroplating. *Gateros Plating.* Lincoln
- [184] He X, Yao B, Xia Y, Huang H, Gan Y, Zhang W (2020). Coal fly ash derived zeolite for highly efficient removal of Ni²⁺ in waste water. *Powder Technol.* 367: 40-46. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.11.037>
- [185] He ZW, Hu XJ, Chou KC (2022). Synergetic modification of industrial basic oxygen furnace slag and copper slag for efficient iron recovery. *Process. Saf. Environ.* 165:487-495. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.07.044>.
- [186] Hill S.J (2007). Inductively coupled plasma spectrometry and its applications. Blackwell Publishing.
- [187] Hill S.J (2008). Inductively coupled plasma spectrometry and its applications. Blackwell Publishing
- [188] Hongling Z, Kebin F, Yanfang L, Liangping C (2022). Preparation and characterization of foamed glass-ceramics based on waste glass and slow-cooled high-titanium blast furnace slag using borax as a flux agen. *J. Non. Cryst. Solids.* 590. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121703>

- [189] Huyen P.T, Danga Mai T.D, Tunga Nguyen T, Huyena T.T, Greenb T.A, Royb S (2016). Electrochemical copper recovery from galvanic sludge. *Hydrometallurgy*. 164: 295-303.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.06.028>
- [190] Huang R, Huang K.L, Lin Z.Y, Wang J.W, Lin C, Kuo Y.M (2013). Recovery of valuable metals from electroplating sludge with reducing additives via vitrification. *J. Environ. Manage.* 129: 586-592.
DOI: 10.1016/j.jenvman.2013.08.019
- [191] Ibrahim A.M, Ashraf R.M, El-Khatib A.M, Alabsy M.T, Elsalamawy M (2021). Effect of hematite and iron slag as aggregate replacement on thermal, mechanical, and gamma-radiation shielding properties of concrete. *Constr. Build. Mater.* 310.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125225>.
- [192] Imanishi Y, Bando A, Komatani S, Wada S.I, Tsuji K (2010). Experimental parameters for XRF of soils. *Adv. X ray Anal.* 53:248-255.
- [193] Innocenzi V, Cantarini F, Amato A, Morico B, Ippolito N.M, Beolchini F, Prisciandaro M, Vegliò F (2020). Case study on technical feasibility of galvanic wastewater treatment plant based on life cycle assessment and costing approach, *J. Environ. Chem. Eng.* 8(6).
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104535>.
- [194] Ioannidis T.A, Zouboulis A.I (2003). Detoxification of a highly toxic lead-loaded industrial solid waste by stabilization using apatites. *J. Hazard. Mater. B.* 97: 173-191.
DOI: 10.1016/S0304-3894(02)00258-3
- [195] Isopencu G, Eftimie M, Melinescu A, Dancila A.M, Mares M (2022). Recycling of glass waste by deposition of TiO₂ for the intensification of the photocatalytic effect in the purification of wastewater. *Ccoatings*. 12(11). DOI: 1794. <https://doi.org/10.3390/coatings12111794>
- [196] Iyengar G.V, Rapp A (2001). Human placenta as a 'dual' biomarker for monitoring fetal and maternal environment with special reference to potentially toxic trace elements, Part 3: Toxic trace elements in placenta and placenta as a biomarker for these element. International Atomic Energy Agency (IAEA). (1-3): 221-238.
- [197] Jagadisha A, Rao K.B, Nayak G, Kamath M (2021). Influence of nano-silica on the microstructural and mechanical properties of high-performance concrete of containing EAF aggregate and processed quarry dust. *Constr. Build. Mater.* 304.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124392>
- [198] Jain M., Garg V.K, Kadirvelu K (2010). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous medium onto carbonaceous adsorbents prepared from waste biomass. *J. Environ. Manag.* 91(4): 949-57.
DOI: 10.1016/j.jenvman.2009.12.002.
- [199] Jandová J, Maixner J, Grygar T (2002). Reprocessing of zinc galvanic waste sludge by selective precipitation. *Ceramic Silicate*. 46: 52-55.
- [200] Jang A, Kim I (2000). Solidification and stabilization of Pb, Zn, Cd and Cu in tailing wastes using cement and fly ash. *Miner. Eng.* 13: 1659-1662.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00151-5](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00151-5)

- [201] Javed R, Ali Shah L, Sayed M, Saleem Khan M (2018). Uptake of heavy metal ions from aqueous media by hydrogels and their conversion to nanoparticles for generation of a catalyst system: two-fold application study. *The Royal Society of Chemistry RSC Adv.* 8: 14787-14797.
DOI: <https://doi.org/10.1039/C8RA00578H>
- [202] Jeyageetha C, Sugirtha P. K (). Study of SEM/EDXS and FTIR for fly ash to determine the chemical changes of ash in Marine environment. *Int. J. Sci. Res. (IJSR).* 5(7): 1688-1693.
- [203] Jinadasa K.K, Peña-Vázquez E, Bermejo-Barrera P, Moreda-Piñeiro A (2020). Ionic imprinted polymer-vortex-assisted dispersive micro-solid phase extraction for inorganic arsenic speciation in rice by HPLC-ICP-MS. *Talanta.* 220. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121418>
- [204] Ju Y, Park Y, Park D, Kim J.J, Lee C.H (2015). Adsorption kinetics of CO₂, CO, N₂ and CH₄ on zeolite LiX pellet and activated carbon granule. *Adsorption* 21: 419-432.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10450-015-9683-7>
- [205] Kakkar P, Jaffery F.N (2005). Biological markers for metal toxicity. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 19: 335-349. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.etap.2004.09.003>
- [206] Kaličanin B, Nikolić R, Marjanović N (2004). Application of potentiometric stripping analysis with constant inverse current for determining soluble lead in human teeth. *Anal. Chim. Acta.* 525: 114-119. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.05.080>
- [207] Kaličanin B, Nikolić R, Nikolić G (2004). Potentiometric stripping analysis of lead and cadmium leaching from dental prothetic materials and teeth. *J. Serb. Chem. Soc.* 69: 575-580. DOI:10.2298/JSC0407575N
- [208] Kalnicky D.J, Singhvi R (2001). Field portable XRF analysis of environmental samples. *J. Hazard. Mater.* 7;83(1-2): 93-122. DOI: 10.1016/S0304-3894(00)00330-7
- [209] Kampouri M, Gustin K, Stråvik M, Barman M, Sandin A, Sandberg A.S, Wold A.E, Vahter M, Kippler M (2023). Associations of gestational and early-life exposure to toxic metals and fluoride with a diagnosis of food allergy or atopic eczema at 1 year of age. *Environ. Int.* 178.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2023.108071>.
- [210] Kang S.J.L (2005). Sintering densification, grain growth, and microstructure. Elsevier Butterworth-Heinemann. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-6385-4.X5000-6>
- [211] Karlovic E, Dalmacija B, Tamas Z, Prica M, Ranogajec J (2008). Preliminary evaluation of galvanic sludge immobilization in clay-based matrix as an environmentally safe process. *J. Environ. Sci. Health A.* 43(5): 528-537. DOI: <https://doi.org/10.1080/10934520701796531>
- [212] Каранац М, Ђолић М, Рајковић-Огњановић В, Деспотовић Ј, Мандић-Рајчевић С, Повреновић Д (2017). Уклањање тешких метала из водених раствора применом модификованих облика пепела и шљаке из термоелектрана. *Зборник Међународног конгреса о процесној индустрији.* 29(1): 227-233.
- [213] Karadag D, Akgul E, Tok S, Erturk F, Kaya M.A, Turan M (2007). Basic and reactive dye removal using natural and modified zeolites. *J. Chem. Eng. Data* 52: 2436-2441.
DOI: <https://doi.org/10.1021/je7003726>
- [214] Katara S, Kabra S, Sharma A, Hada R, Rani A (2013). Surface modification of fly ash by thermal activation: A DR/FTIR study. *Intl. J. Pure & Applied Chem.* 3(4): 299-307.

- [215] Keawthun M, Krachodnok S, Chaisena A (2014). Conversion of waste glasses into sodium silicate solutions. *Int. J. Chem. Sci.* 12(1): 83-91.
- [216] Khan Z.I, Ahmad K, Ahmad T, Zafar A, Alrefaei A.F, Ashfaq A, Akhtar S, Mahpara S, Mehmood N, Ugulu I (2023). Evaluation of nickel toxicity and potential health implications of agriculturally diversely irrigated wheat crop varieties. *Arab. J. Chem.* 16(8).
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104934>.
- [217] Khatib K, Kerroumi H, El Azhari M (2020). Synthesis, characterization and optimization of new adsorbent materials based on industrial discharges for the decontamination of liquid effluents *Mater. Today Proc.* 22: 120-125. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.08.120
- [218] Khan S (2021). Use of colemanite and borax penta-hydrate in soda lime silicate glass melting-a strategy to reduce energy consumption and improve glass properties. *Ceram. Int.* 48: 1181-1190. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.203>
- [219] Kellen E, Zeegers MP, Hond ED, Buntinx F (2007). Blood cadmium may be associated with bladder carcinogenesis: The Belgian case-control study on bladder cancer. *Cancer Detect Prevent.* 31:77-82. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cdp.2006.12.001>
- [220] Kitamura S.Y, Miyamoto K.I, Shibata H, Maruoka N., Matsuo M (2009). Analysis of dephosphorization reaction using a simulation model of hot metal dephosphorization by multiphase slag. *ISI J Int.* 49: 1333-1339. DOI: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.49.1333>
- [221] Ковачевић П, Милачић С, Јовичић Д, Танасковић И (2005). Савремени аспекти патогенетских механизма деловања метала на људски организам током професионалне експозиције, Заштита материјала. 46: 51-54.
- [222] Kouassi S.S, Andji J, Bonnet J.P, Rossignol S (2010). Dissolution of waste glasses in high alkaline solutions. *Ceramics - Silikáty.* 54(3): 235-240.
- [223] Kourounis S, Tsivilis S, Tsakiridis P.E, Papadimitriou G.D, Tsibouki Z (2007). Properties and hydration of blended cements with steelmaking slag. *Cem. Concr. Res.* 37: 815-822. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.03.008>
- [224] Kongolo K, Mwema M.D, Banza A.N, Gock E (2003). Cobalt and zinc recovery from copper sulphate solution by solvent extraction. *Miner. Eng.* 16: 1371-1374. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.09.001>
- [225] Kou S.S., Li Z.L., Jin Y (2016). Application of scanning electron microscope in metal material detection Baotou Steel. *Sci.Technol.* 42(01): 42-46.
- [226] Кременовић А (2007). Фазне трансформације у кристалима. Рударско-геолошки факултет.
- [227] Król MK, Jeleń P (2021). The effect of heat treatment on the structure of zeolite A. *Materials.* 14(16):4642. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14164642>
- [228] Krstić I, Zec S, Lazarević V, Stanisavljević M, Golubović T (2018). Use of sintering to immobilize toxic metals present in galvanic sludge into a stabile glass-ceramic structure. *Sci. Sinter.* 50: 139-147. DOI: 10.2298/SOS1802139K
- [229] Kumar M, Furumai H, Kurisu F, Kasuga I (2013). Chemosphere potential mobility of heavy metals through coupled application of sequential extraction and isotopic exchange : comparison of leaching tests applied to soil and soakaway sediment. *Chemosphere* 90: 796-804.

- DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.09.082>
- [230] Kwong W.T, Friello P, Semba R.D (2004). Interactions between iron deficiency and lead poisoning: epidemiology and pathogenesis. *Sci. Total Environ.* 330 (1-3): 21-37.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.03.017>
- [231] Lahcen D, Hicham E.E, Latifa S, Abderrahmane A, Jamal B, Mohamed W, Meriam E, Nathalie F (2014). Characteristics and ceramic properties of clayey materials from Amez Miz region (Western High Atlas, Morocco). *Appl. Clay Sci.* 102: 139-147. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.09.029>.
- [232] Lasch P, Stamm M, Zhang M, Baranska M, Bosch A, Majzner K (2018). FT-IR hyperspectral imaging and artificial neural network analysis for identification of pathogenic bacteria. *Anal. Chem.* 90: 8896-8904. DOI: 10.1021/acs.analchem.8b01024
- [233] Lazarević V, Ivezić Đorđević S, Krstić I (2012). Occupational exposure to toxic metals in the galvanization process. In: Abstracts of the 4th Croatian Congress of Toxicology (CROTOX 2012). Primošten, Croatia.
- [234] Lawen A, Lane DJR (2013). Mammalian iron homeostasis in health and disease: uptake, storage, transport, and molecular mechanisms of action. *Antioxid. Redox Signal.* 18(18):473-507.
DOI: 10.1089/ars.2011.4271
- [235] Lebrun J.M, Morrissey T.G, Francis J.S.C, Seymour K.C, Kriven W.M, Raj R (2015). Emergence and extinction of a new phase during on-off experiments related to flash sintering of 3YSZ. *J. Am. Ceram. Soc.* 98: 1493-1497. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132364>.
- [236] Lebrun J.M, Hellberg C.S, Jha S.K, Kriven W.M, Steveson A, Seymour K.C, Bernstein N, Erwin S.C, Raj R (2017). In-situ measurements of lattice expansion related to defect generation during flash sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* 100: 4965-4970. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.15071>
- [237] Lei C, Zhu X, Zhu B, Yu J, Ho W (2016). Hierarchical NiO-SiO₂ composite hollow microspheres with enhanced adsorption affinity towards congo red in water. *J. Colloid Interface Sci.* 466: 238-246.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.12.035>
- [238] Lesnikova A.K, Lesnikova P.A., Tyurnina Z.G (2022). Glass ceramics based on silicon dioxide as a promising material for use in nuclear power engineering. *Glass Phys. Chem.* 48(4): 285-302.
DOI: <https://doi.org/10.1134/S1087659622040095>
- [239] Li PP, Peng CS, Li FM, Song SX, Juan AO (2011). Copper and Nickel Recovery from Electroplating Sludge by the Process of Acid-leaching and Electro-depositing. *Int. J. Environ. Res.* 5: 797-804.
DOI: <https://doi.org/10.22059/ijer.2011.386>
- [240] Li Z, Du Y, Chen Z, Sun D, Zhu C (2015). Synthesis and characterization of cobalt doped green ceramic pigment from tannery sludge. *Ceram. Int.* 41: 12693-12699.
DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.06.101
- [241] Li H, Yang X, Xu W, Wu J, Xu J, Zhang G, Xia Y (2014). Application of dry composite electroplating sludge into preparation of cement-based decorative mortar as green pigment. *J. Clean. Prod.* 66: 101-106. DOI: 10.1016/j.jclepro.2013.11.002
- [242] Li H, Lykotrafitis G (2014). Erythrocyte membrane model with explicit description of the lipid bilayer and the spectrin network. *Biophys. J.* 107(3): 642-653. DOI: 10.1016/j.bpj.2014.06.031

- [243] Li C.T, Lee W.J, Huang K.L, Fu S.F, Lai Y.C (2007). Vitrification of chromium electroplating sludge. *Environ. Sci. Technol.* 41: 2950-2956. DOI: <https://doi.org/10.1021/es062803d>
- [244] Li C.L, Xu J, Xu H.M, Liu J, Zhang L.X, Wang Z.K (2023). Analysis of growth resistance mechanisms and causes in tea plants (*Camellia sinensis*) in high-pH regions of Northern China. *Front Nutr*, 10. DOI: <https://doi.org/10.3389/fnut.2023.1131380>
- [245] Li S, Baiyun R, Lv Z, Li J, Han D, Zhao W, Yu L, Deng N, Liu Z, Zhang Z (2019). Exploring the kidney hazard of exposure to mercuric chloride in mice: disorder of mitochondrial dynamics induces oxidative stress and results in apoptosis. *Chemosphere*. 234: 822-829. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.096>
- [246] Li C, Chen Z, Wu S, Li B, Xie J, Xiao Y (2017). Effects of steel slag fillers on the arheological properties of asphalt mastic. *Constr. Build. Mater.* 145 (8): 383-391. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.034>
- [247] Li C, Xie F, Ma Y, Cai T, Li H, Huang Z, Yuan G (2010). Multiple heavy metals extraction and recovery from hazardous electroplating sludge waste via ultrasonically enhanced two-stage acid leaching. *J. Hazard Mater.* 178: 823-833. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.013>
- [248] Liang J.H, Liu P.P, Chen Z, Sun G.X, Li H (2018). Rapid evaluation of arsenic contamination in paddy soils using field portable X-ray fluorescence spectrometry. *J. Environ. Sci.* 64:345-351. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.11.020>
- [249] Lieberman C.M, Barry M.C, Wei Z, Yu A, Rogachev A, Wang X, Liu J.L, Clerac R, Cheng Y, Filatov A.S, Dikarev E (2017). Position assignment and oxidation state recognition of Fe and Co centers in heterometallic mixed-valent molecular precursors for the low-temperature preparation of target spinel oxide materials. *Inorg. Chem.* 56: 9574-9584. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01032>
- [250] Lide DR (2006). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton, FL: CRC Press.
- [251] Ling T.C, Poon C.S (2011). Utilization of recycled glass derived from cathode ray tube glass as fine aggregate in cement mortar. *J. Hazard. Mater.* 192(2): 451-456. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.019>
- [252] Ling T.C, Poon CS (2014). Use of recycled funnel glass as fine aggregate in dry-mixed concrete paving blocks. *J. Clean. Prod.* 68: 209-215. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.12.084>
- [253] Liu S.Y, Gao J, Qu B, Yang Y.J, Xin X (2010). Kinetic models for the adsorption of lead ions by steel slag. *Waste Manage. Res.* 28: 748-753. DOI: <https://doi.org/10.1177/0734242x09346976>
- [254] Liu Q.D, Sun J.Y, Han Y (2011). Research on performance of steel slag and porous cement concrete made by steel slag sggregate. *AMR, Adv. Mater. Res.* 214: 306-311. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.214.306>
- [255] Liu W, Weng C, Zheng J, Peng X, Zhang J, Lin Z (2019). Emerging investigator series: treatment and recycling of heavy metals from nanosludge. *Environ. Sci. Nano* 6: 1657-1673. DOI: <https://doi.org/10.1039/c9en00120d>.
- [256] Liu Y, Wang H, Cui Y, Chen N (2023). Removal of copper ions from wastewater: a review. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 22;20(5):3885. DOI: 10.3390/ijerph20053885.

- [257] Long W.J, Zhang X, Xie J, Kou S, Luo Q, Wei J, Lin C, Feng G.L (2022). Recycling of waste cathode ray tube glass through fly ash-slag geopolymer mortar. *Constr. Build. Mater.* 322. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126454>
- [258] Lopez-Luna J, Gonzalez-Chavez M, Esparza-Garcia F, Rodriguez-Vazquez R (2009). Toxicity assessment of soil amended with tannery sludge, trivalent chromium and hexavalent chromium, using wheat, oat and sorghum plants. *J. Hazard Mater.* 163, 829-834.
DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.07.034
- [259] Luza C.A, Rocha J.C, Cheriaf M, Pera J (2006). Use of sulfoaluminate cement and bottom ash in the solidification/stabilization of galvanic sludge. *J. Hazard. Mater.* 136(3): 837-845.
DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.01.020
- [260] Лукић М (2014). Двостепено синтеровање, фазне трансформације, електричне и механичке особине наноструктурних биокерамичких материјала на бази хидроксиапатита. Докторска дисертација. Факултет за физичку хемију. Универзитет У Београду.
- [261] Ma J (2019). Application of ultrasonic nondestructive testing technology in welding defect detection of metal materials. *China Metal Bulletin.* 3.
- [262] McFarlane J, Benker D, DePaoli D.W, Felker L.K, Mattus C.H (2016). Dissolution and separation of aluminum and aluminosilicates. *Sep. Sci. Technol.* 50(18): 2803-2818.
DOI: 10.1080/01496395.2014.975362
- [263] Madden C, Pringle J, Jeffery A, Wisniewski K, Heaton V, Oliver I, Glanville H, Stimpson I, Dick H, Eeley M, Goodwin J (2022). Portable X-ray fluorescence (pXRF) analysis of heavy metal contamination in church graveyards with contrasting soil types. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 29: 55278-55292. DOI: 10.1007/s11356-022-19676-z
- [264] Madhavi V, Reddy A.V.B, Reddy K.G, Madhavi G (2012). A simple method for the determination of efficiency of stabilized FeO nanoparticles for detoxification of chromium (VI) in water. *J. Chem. Pharm. Res.* 4(3): 1539-1545.
- [265] Magalhães J, Silva J, Castro F, Labrincha J (2004). Effect of experimental variables on the inertization of galvanic sludges in clay-based ceramics. *J. Hazard. Mater.* 106(2-3):139- 147.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2003.11.001>
- [266] Magalhães J, Silva J, Castro F, Labrincha J (2005). Kinetic study of immobilization galvanic sludge in clay-based matrix. *J. Hazard. Mater.* 69-78. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.01.022>
- [267] Magalhães J, Silva J, Castro F, Labrincha J (2005). Physical and chemical characterisation of metal finishing industrial wastes. *J. Environ. Manag.* 75: 157-166. DOI: 10.1016/j.jenvman.2004.09.011
- [268] Magalhães J, Silva J, Castro F, Labrincha J (2004). Role of the mixing conditions and composition of galvanic sludges on the inertization process in clay-based ceramics. *J. Hard Mater.* 106(2-3): 169-176. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2003.11.011>
- [269] Mahieux P.Y, Aubert J.E, Escadeillas G (2009). Utilization of weathered basic oxygen furnace slag in the production of hydraulic road binders. *Constr. Build. Mater.* 23: 742-747.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.02.015>

- [270] Mende M, Schwarz D, Steinbach C, Boldt R, Schwarz S (2016). Simultaneous adsorption of heavy metal ions and anions from aqueous solutions on chitosan- Investigated by spectrophotometry and SEM-EDX analysis. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng.* 510: 275-282.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.08.033>.
- [271] Meng W, Wang X, Yuan W, Wang J, Song G (2016). The recycling of leaded glass in cathode ray tube (CRT). *The Tenth International Conference on Waste Management and Technology (ICWMT), Procedia Environmental Sciences.* 31: 954-960.
- [272] Mear F, Yot P, Cambon M, Ribes M (2006). The characterization of waste cathode ray tube glass, *Waste Manage.* 26(12): 1468-1476. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.11.017>
- [273] Messenger ML, Davies IP, Levin PC (2021). Development and validation of in-situ and laboratory X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy methods for moss biomonitoring of metal pollution. *Methods X* 8. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mex.2021.101319>
- [274] Melaningtyas G.S.A, Krisnandi Y.K, Ekananda R (2019). Synthesis and characterization of NaY zeolite from Bayat natural zeolite: effect of pH on synthesis. *Mater. Sci. Eng.* 496: 1-5.
DOI: 10.1088/1757-899X/496/1/012042
- [275] Mgbemere H.E, Ekpe I.C (2017). Zeolite synthesis, characterization and application areas: a review. *Int. Res. J. Environmental Sci.* 6(10): 45-59.
- [276] Mhmaruzzaman A (2010). A review on the utilization of fly ash. *Prog. Energy Combust. Sci.* 36(3): 327-363, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.003>
- [277] Митић С (2008). Електроаналитичка хемија. Природно-математички факултет у Нишу. Ниш.
- [278] Miyoshi H, Chen D, Akai T (2004). A novel process utilizing subcritical water to remove lead from wasted lead silicate glass. *Chem. Lett.* 33(8): 956-957. DOI: <https://doi.org/10.1246/cl.2004.956>
- [279] Михајлов А.С (1991). Природни зеолити. Налазишта, сировинска база, физичко-хемијске и технолошке особине, примена. Приручник Том II Примена природних зеолита.
- [280] Mihajlović B, Jovanović B, Cvijanović R (2009). Zeolit-mineral budućnosti. 1st International Conference „Ecological Safety in Post-Modern Environment“. Banja Luka, Republika Srpska.
- [281] Митков М., Божић Д., Вујовић З., Металургија праха, БМГ, Београд, 1998.
- [282] Miyagi A, Nakajima M (2002). Membrane process for emulsified waste containing mineral oils and nonionic surfactants (alkylphenolethoxylate). *Water Res.* 36: 3889-3897.
DOI: 10.1016/S0043-1354(02)00085-4
- [283] Milanez K.W, Kniess C.T, Bernardin A.M, Riella H.G, and N.C (2005). Characterization of Fe, Zn and Cr based inorganic pigments using galvanic solid waste. *Cerâmica.* 51: pp. 107-110.
DOI: <https://doi.org/10.1590/S0366-69132005000200006>
- [284] Mishra T, Pandey V.C, Praveen A, Singh N.B, Singh N, Singh D.P (2020). Phytoremediation ability of naturally growing plant species on the electroplating wastewater-contaminated site. *Environ. Geochem. Health.* 42: 4101- 4111. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10653-020-00529-y>.
- [285] Miskufova A, Havlik T, Laubertova M, Ukašik M (2006). Hydrometallurgical route for copper, zinc and chromium recovery from galvanic sludge. *Acta Metallurgica Slovaca*, 12: 293-302.
- [286] Makisha N, Yunchina M (2017). Method and solutions for galvanic waste water treatment, *Matec Web of Conferences* 106. DOI: <https://doi.org/10.1051/matecconf/201710607016>

- [287] Makuch-Pietraś I, Grabek-Lejko D, Górka A, Kasprzyk I (2023). Antioxidant activities in relation to the transport of heavy metals from the soil to different parts of *Betula pendula* (Roth.). *J. Biol. Eng.* 17. 19. DOI: <https://doi.org/10.1186/s13036-022-00322-8>
- [288] Malviya R, Chaudhary R (2006). Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: a review. *J. Hazard. Mater. B.* 137: 267-276. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.065>
- [289] Malchiodi B, Siligardi C, Pozzi P (2022). Unsaturated polyester-based polymer concrete containing recycled cathode ray tube glass aggregate. *J. Compos. Sci.* 6(2):47. DOI: <https://doi.org/10.3390/jcs6020047>
- [290] Mamindy-Pajany Y, Galgani F, Romeo M, Hurel C, Marmier N (2010). Minerals as additives for decreasing the toxicity of Mediterranean contaminated dredged sediments. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 73(7): 1748-1754. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2010.07.044>
- [291] Mangutova B, Fidancevska E, Milosevski M, Bossert J (2004). Production of highly porous glass-ceramics from metallurgical slag, fly ash and waste glass. *APTEFF.* 35: 103-110. DOI: DOI:10.2298/APT0435103M
- [292] Marcelli A, Cricenti A, Kwiatek W.M, Petibois C (2012). Biological applications of synchrotron radiation infrared spectromicroscopy. *Biotechnol. Adv.* 30: 1390-1404. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2012.02.012
- [293] Marcinkowski T.A, Banaszkiewicz K.P (2008). Efficiency of chromium, copper, zinc and nickel ions immobilization during stabilization/solidification of electroplating sludge. *Ochrona Srodowiska.* 30(4): 53-56.
- [294] Matsuda K, Kubuki S, Akiyama K, Homonnay Z, Sinko K, Kuzmann E, Nishai T (2015). A relationship between electrical conductivity and structural relaxation of $10\text{SnO}_2 \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{AgI} \cdot (70-x)\text{V}_2\text{O}_5$ glass caused by heat-treatment. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 123: 121-128. DOI: <http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.123.121>
- [295] Maponya TC, Makgopa K, Somo TR, Modibane KD (2022). Highlighting the importance of characterization techniques employed in adsorption using metal-organic frameworks for water treatment. *Polymers (Basel).* 1;14(17):3613. DOI: 10.3390/polym14173613.
- [296] Markert B, Friese K (2000). Trace elements - Their distribution and effects in the environment, Elsevier Science. Amsterdam. 4: 187-213.
- [297] Matasin Z, Ivanušić M, Oreščanin V, Nejedli S, Tlak Gajger I (2011). Heavy metal concentrations in predator fish. *J. Anim. Vet. Adv.* 10 (9): 1214-1218. DOI:10.3923/javaa.2011.1214.1218
- [298] Marinca T.F, Neamțu B.V, Popa F, Mesaroş A.Z, Ciascai I, Chicinaş I (2023). Novel supermalloy/alumina type soft magnetic composite obtained by reaction spark plasma sintering of Al-Supermalloy ($\text{Ni}_{70.5}\text{Fe}_{18.8}\text{Mo}_{4.7}\text{Al}_6$) surface oxidized particles. *J. Alloys Compd.* 940. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.168899>.
- [299] Matijević B (2011). Metalurgija praha. Fakultet strojarstva i brodogradnje Zagreb.
- [300] Mo L, Zhang F, Deng M, Jin F, Al-Tabbaa A, Wang A (2017). Accelerated carbonation and performance of concrete made with steel slag as binding materials and aggregates. *Cem. Concr. Compos.* 83(10): 138-145. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.07.018>

- [301] Moshoeshoe M, Nadiye-Tabbiruka M.S, Obuseng V (2017). A Review of the chemistry, structure, Properties and Applications of zeolites. *Am. J. Mater. Sci.* 7: 196-221.
DOI: 10.5923/j.materials.20170705.12
- [302] Mohd I.R, & Abu B, Norhamidi M, Andanastuti M, Amir A, Farhana F, Mohannad Al-F (2018). Effect of sintering parameters on physical and mechanical properties of powder injection moulded stainless steel-hydroxyapatite composite. *PLoS One*. 13(10).
DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0206247>
- [303] Moghtaderi M, Ali Ashraf M, Moghtaderi T, Teshnizi S.H, Nabavizadeh S.H (2020). Heavy metal concentration in classroom dust samples and its relationship with childhood asthma: a study from Islamic Republic of Iran. *East Mediterr. Health J.* 21;26(5): 594-601. DOI: 10.26719/emhj.19.072.
- [304] Monga A, Fulke A.B, Dasgupta D (2022). Recent developments in essentiality of trivalent chromium and toxicity of hexavalent chromium: Implications on human health and remediation strategies. *J. Hazard. Mater. Advances*. 7. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100113>
- [305] Mostazid M.I, Medepalli S, Sakai Y (2022). Effect of thermal treatment on strengthening recycled compacted concrete incorporating iron, steel, and blast furnace slag. *Constr. Build. Mater.* 347(9). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128623>.
- [306] Mourdikoudis S, Pallares R.M, Thanh N.T.K (2018). Characterization techniques for nanoparticles: Comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties. *Rev. Nanoscale*. 10: 12871-12934. DOI: 10.1039/c8nr02278j
- [307] Mozgawa W, Krol M, Bajda T (2009). Application of IR spectra in the studies of heavy metal cations immobilization on natural sorbents. *J. Mol. Struct.* 924: 427-433.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.12.028>
- [308] Mudgal V, Madaan N, Mudgal A, Singh R.B, Mishra S (2010). Effect of toxic metals on human health. *The Open Nutraceuticals J.* 3: 94-99.
- [309] Muthukumar C, Changmai M, Vincent S, Raju K, Mathai J, Damale S, Kumar P.B.G (2022). Process optimization, characterization and economic evaluation of nanoparticles derived from galvanic sludge for photodegradation of 4-nitrophenol under natural sunlight. *J. Clean. Prod.* 371.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133616>
- [310] Mymrine V, Ponte M.J.J.S, Ponte H.A, Kaminari N.M.S, Pawlowsky U, Solyon G.J.P (2013). Oily diatomite and galvanic waste as raw materials for red ceramics fabrication. *Constr. Build Mater.* 41: 360-364. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.11.041>
- [311] Mymrin V, Borgo S.C, Alekseev K, Avanci M, Rolim P, Argenda M, Klitzke W, Gonçalves A, Catai K (2020). Galvanic Cr-Zn and spent foundry sand waste application as valuable components of sustainable ceramics to prevent environment pollution. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 107: 1239-1250. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00170-020-05066-7>
- [312] Nandiyanto A.B.D, Oktiani R, Ragadhita R (2019). How to read and interpret FTIR spectroscopy of organic material. *Indones. J. Sci. Technol.* 4(1): 97-118. DOI: DOI:10.17509/ijost.v4i1.15806
- [313] Naumann D (2000). Infrared spectroscopy in microbiology. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; Meyers R.A, Ed. Copyright © John Wiley & Sons Ltd, Hoboken, NY, USA.

- [314] Naz A, Mishra B.K, Gupta S.K (2016). Human health risk assessment of chromium in drinking water: a case study of Sukinda chromite mine, Odisha India. *Expo. Health*, 8 (2): 253-264.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s12403-016-0199-5>
- [315] Netinger Grubeša I, Barišić I, Fucic A, Bansode S.S (2016). Characteristics and uses of steel slag in building construction. Woodhead Publishing. DOI: <https://doi.org/10.1016/C2014-0-03994-9>
- [316] Николић Б, Николић В, Камберовић Ж, Маринковић Д, Поповић З (2012). Пратећи економско-еколошки ефекти металуршких и рударских депонија. *Техника-рударство, геологија и металургија* 63: 57-60.
- [317] Николић Р, Ђорђевић Д, Крстић Н (2019). Хемија прелазних метала. Природно-математички факултет у Нишу. Универзитет у Нишу.
- [318] Nikolić R, Kocić G, Kostić D, Nikolic N, Jovanovic J, Krstić N (2014). A study of the protective role of lipoic acid in the case of acute heavy metal intoxication (Cd, Pb, Cu) through the activity of the DNase in the liver and kidneys. *Oxid. Commun.* 37: 1103-1110.
- [319] Nikolić R, Jovanović J, Kocić G, Cvetković T, Stojanović S, Anđelković T, Krstić N (2011). Praćenje efekata izloženosti olovu i kadmijumu u radnoj i životnoj sredini preko parametara standardne biohemijske analize krvi i aktivnosti endonukleaza jetre. *Hemijska industrija*. 65(4): 403-409.
DOI: 10.2298/HEMIND110308027N
- [320] Njoki M.A, Githua M, Gathu N, Gachanja A (2016). Fourier transform infrared spectrophotometric analysis of functional groups found in ricinus communis L. and cucurbita maxima Lam. roots, stems and leaves as heavy metal adsorbents. *Int. J. Sci. Environ. Technol.* 5: 861-871.
- [321] Nogueira A.E, Giroto A.S, Neto A.B.S, Ribeiro C (2016). CuO synthesized by solvothermal method as a high capacity adsorbent for hexavalent chromium. *Colloids. Surf. A*. 498: 161-167.
DOI: 10.1016/J.COLSURFA.2016.03.022
- [322] Nurtay M, Tuersun M, Cai Y, Açıkgöz M, Wang H, Pan Y, Ma X (2017). Spectroscopic study for a chromium-adsorbed montmorillonite. *Spectrochim. Acta Part A*. 173: 114-121.
DOI: 10.1016/J.SAA.2016.08.045
- [323] O'Brien T.J, Ceryak S, Patierno S.R (2003). Complexities of chromium carcinogenesis: role of cellular response, repair and recovery mechanisms. *Mutat. Res. Fundam. Mol. Mech. Mutagen.* 533: 3-36. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mrfmmm.2003.09.006>.
- [324] Oginawati K, Sharnella J.Y, Fahimah N, Salami I.R.S, Susetyo S.H (2023). The associations of heavy metals exposure in water sources to the risk of stunting cases. *Emerg. Contam.* 9(4).
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2023.100247>
- [325] Omisanya N.O, Folayan C.O, Aku S.Y, Adefila S.S (2012). Synthesis and characterization of zeolite a for adsorption refrigeration application. *Adv. Appl. Sci. Res.* 6: 3746-3754.
- [326] Омерашевић М (2017). Примена фазних трансформација цезијум-измењених зеолита за добијање стабилних цезијум-алуминосиликатних кристалних структура, CsAlSi₅O₁₂ и CsAlSi₂O₆-потенцијалних матрица за имобилизацију јона цезијума. Докторска дисертација. Универзитет у Београду. Факултет за физичку хемију

- [327] Ortega P, Sánchez E, Gil E, Matamoros V (2022). Use of cover crops in vineyards to prevent groundwater pollution by copper and organic fungicides. *Soil Column Studies. Chemosphere*. 303:134975. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.134975.
- [328] Ortiz N, Pires M.A.F, Bressiani J.C (2001). Use of steel converter slag as nickel adsorber to wastewater treatment. *Waste Manage*. 21: 631-635.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(00\)00123-9](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(00)00123-9)
- [329] Osredkar J, Sustar N (2011). Copper and zinc, biological role and significance of copper/zinc imbalance. *J. Clinic Toxicol*. S3:001: 1-18. DOI:10.4172/2161-0495.S3-001
- [330] Ouda A.S, Abdel-Gawwad H.A (2017). The effect of replacing sand by iron slag on physical, mechanical and radiological properties of cement mortar. *HBRC J*. 13: 255-261.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hbrj.2015.06.005>
- [331] Ozdemir O.D, Piskin S (2012). Characterisation and environment risk assessment of galvanic sludge. *J. Chem. Soc. Pak*. 34 (4): 1032-1035.
- [332] Ozdemir O.D, Figen A.K, Piskin S (2011). Utilization of galvanic sludge as raw material for production of glass. *International Conference on Chemistry and Chemical Process IPCBEE*. 10: 45-49.
- [333] Ozlem C.S, Baris S (2016). Characterization of ground slag and borax waste and their effects on the compressive strength of briquettes. *Constr. Build. Mater*. 123: 727-733.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.062>
- [334] Pattee O.H, Pain D.J (2003). Lead in the environment. *Hanbook of Ecotoxicology*. CRC Press LLC, Boca Raton. Florida, USA.
- [335] Pasetto M, Baliello A, Giacomello G, Pasquini E (2017). Sustainable solutions for road pavements: a multi-scale characterization of warm mix asphalts containing steel slags. *J. Cleaner Prod*. 166: 835-843. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.07.212>
- [336] Павловић А, Рашић-Мишић И (2016). Одабрана поглавља оптичких метода анализе. Прво издање. Природно-математички факултет. Универзитет у Нишу, Ниш.
- [337] Parsons C, Grabulosa EM, Pili E, Floor GH, Roman-Ross G, Charlet L (2013). Quantification of trace arsenic in soils by field-portable X-ray fluorescence spectrometry: Considerations for sample preparation and measurement conditions. *J Hazard Mater* 262: 1213-1222.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.001>
- [338] Park C.K (2000). Hydration and solidification of hazardous wastes containing heavy metals using modified cementitious materials. *Cem. Concr. Res*. 30: 429-435.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00272-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00272-0)
- [339] Park W.U, Zhao J.M, Hwang K.H, T.S. Kim, Yu C.H, Lee J.K (2013). Influence of sintering process on the mechanical properties of dental zirconia ceramics. *Materials Science Forum*. 738-739: 542-545. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.738-739.542>
- [340] Pavesi T, Moreira J.C (2020). Mechanisms and individuality in chromium toxicity in humans. *J. Appl. Toxicol*. 40(9): 1183-1197. DOI: 10.1002/jat.3965
- [341] Pauzi N.N.M, Abidin A.Z, Zain M.F.M (2020). Characterization of spherical waste CRT glass as aggregates in concrete. *Int. J. Innov. Res. Adv. Eng*. 2(3): 1-11.

- [342] Pérez-Villarejo L, Martínez-Martínez S, Carrasco-Hurtado B, Eliche-Quesada D, Ureña-Nieto C, Sánchez-Soto P.J (2015). Valorization and inertization of galvanic sludge waste in clay bricks. *Appl. Clay Sci.* 105-106: 89-99. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.12.022>
- [343] Pei D, Li Y, Cang D (2019). In situ XRD study on sintering mechanism of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ ceramics from red mud. *Mater. Lett.* 240: 229-232. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.01.019>
- [344] Peng Y.L, Zheng Y.J, Chen W.M (2012). The oxidation of arsenic from As(III) to As(V) during copper electrorefining. *Hydrometallurgy.* 129: 156-160. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.06.009>
- [345] Perkin Elmer. Thermogravimetric analysis - A Beginner's guide.
https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74556GDE_TGABeginnersGuide.pdf
- [346] Pensini E, Laredo T, Earnden L, Marangoni A.G, Ghazani S.M (2021). A 'Three in One' complexing agent enables copper desorption from polluted soil, its removal from groundwater and its detection. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 624. DOI: [10.1016/j.colsurfa.2021.126840](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126840).
- [347] Pimraksa K, Wilhelm M, Kochberger M, Wruss W (2001). A new approach to the production of bricks made of 100 % fly ash, International Ash Utilization Symposium, Center for Applied Energy research, University of Kentucky, paper 84.
- [348] Pinheiro F.C, Aguirre M.Á, Nóbrega J.A, González-Gallardo N, Ramón D.J, Canals A (2021). Dispersive liquid-liquid microextraction based on deep eutectic solvent for elemental impurities determination in oral and parenteral drugs by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta.* 1185. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.339052>
- [349] Pinto F.M, Pereira R.A, Souza T.M, Saczk A.A, Magriotis Z.M (2021). Treatment, reuse, leaching characteristics and genotoxicity evaluation of electroplating sludge. *J. Environ. Manage.* 280. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111706>.
- [350] Pohl P, Welna M, Szymczycha-Madeja A, Greda K, Jamroz P, Dzimitrowicz A (2022). Response surface methodology assisted development of a simplified sample preparation procedure for the multielement (Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sr and Zn) analysis of different coffee brews by means of inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Talanta*, 241. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123215>
- [351] Poyner J (2003). Workshop Practice Series 11: Electroplating. Special Interest Model Books Ltd. English
- [352] Poon C.S, Qiao X.C, Lin Z.S (2003). Pozzolan properties of reject fly ash in blended cement pastes. *Cem. Concr. Res.* 33: 1857-1865. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00213-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00213-8)
- [353] Pontier D, Gan S, Amasino R, Roby D, Lam E (1999). Markers for hypersensitive response and senescence show distinct pattern of expression. *Plant. Mol. Biol.* 39(6): 1243-1255. DOI: [10.1023/a:1006133311402](https://doi.org/10.1023/a:1006133311402)
- [354] Ponsot I, Bernardo E (2013). Self glazed glass ceramic foams from metallurgical slag and recycled glass. *J. Clean. Prod.* 59: 245-250. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.06.029>
- [355] Pop L, Rada S, An P, Zhang J, Rada M, Suci R, Culea E (2020). Characteristics and local structure of hafnia-silicate-zirconate ceramic nanomixtures. *J. Synchrotron Radiat.* 27: 970-978. DOI: [10.1107/S1600577520006207](https://doi.org/10.1107/S1600577520006207)

- [356] Правилник о категоријама, испитивању и класификацији отпада (*Сл. гласник РС, бр. 56/2010, 93/2019 и 39/2021*)
- [357] Proctor D.M, Fehling K.A, Shay E.C, Wittenborn J.L, Green J.J, Avent C, Bigham R.D, Connolly M, Lee B, Shepker T.O, Zak M.A (2000). Physical and chemical characteristics of blast furnace, basic oxygen furnace, and electric arc furnace steel industry slags. *Environ. Sci. Technol.* 34: 1576-1582. DOI: <https://doi.org/10.1021/es9906002>
- [358] Puligilla S, Mondal P (2015). Co-existence of aluminosilicate and calcium silicate gel characterized through selective dissolution and FTIR spectral subtraction. *Cem. Concr. Res.* 70: 39-49. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.01.006>
- [359] Qian G, Yang X, Dong S, Zhou J, Sun Y, Xu Y, Liu Q (2009). Stabilization of chromium-bearing electroplating sludge with MSWI fly ash-based Friedel matrices. *J. Hazard. Mater.* 165: 955-960. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.078>
- [360] Qian G, Cao Y, Chui P, Tay J (2006). Utilization of MSWI fly ash for stabilization/solidification of industrial waste sludge. *J. Hazard. Mater. B.* 129: 274-281. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.09.003>
- [361] Radu T, Diamond D (2009). Comparison of soil pollution concentrations determined using AAS and pXRF techniques. *J. Hazard Mat.* 171:1168-1171. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.062>
- [362] Rada S, Culea E, Rada M (2018). Novel ZrO₂ based ceramics stabilized by Fe₂O₃, SiO₂ and Y₂O₃. *Chem. Phys. Lett.* 696: 92-99. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.02.049>
- [363] Rada R, Manea D.L, Chelcea R, Rada S (2023). Nanocomposites as substituent of cement: structure and mechanical properties. *Materials.* 16(6). DOI: <https://doi.org/10.3390/ma16062398>
- [364] Rafati Rahimzadeh M, Rafati Rahimzadeh M, Kazemi S, Moghadamnia AA (2017). Cadmium toxicity and treatment: An update. *Caspian. J. Intern. Med.* 8(3):135-145. DOI: 10.22088/cjim.8.3.135.
- [365] Rahman Z, Singh V.P (2019). The relative impact of toxic heavy metals (THMs)(arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr)(VI), mercury (Hg), and lead (Pb)) on the total environment: an overview. *Environ. Monit. Assess.* 191(7): 1-21. DOI: 10.1007/s10661-019-7528-7
- [366] Rahou J, Rezqi H, El Ouahabi M, Fagel N (2022). Characterization of Moroccan steel slag waste: the potential green resource for ceramic production. *Construct. Build. Mater.* 314. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125663>.
- [367] Ramezani H, Azizi S.N, Cravotto G (2019). Improved removal of methylene blue on modified hierarchical zeolite Y: achieved by a "destructive-constructive" method. *Green Process. Synth.* 8(1): 730-741. DOI: <https://doi.org/10.1515/gps-2019-0043>
- [368] Raman N, Sathiyarayanan D (2010). An usepa approach of heavy metal analysis in solid waste by multiple extraction procedure using synthetic acid rain as extraction fluid. *RASAYAN J. Chemistry.* 3(3):539-544.
- [369] Rani M.J, Hemambika B, Hemapriya J, Kannan R.V (2010). Comparative assessment of heavy metal removal by immobilized and dead bacterial cells. *J. Environ. Sci. Technol.* 4: 77-83. DOI:10.4314/AJEST.V4I2.56325
- [370] Rashad A.M (2022). Behavior of steel slag aggregate in mortar and concrete - A comprehensive overview. *J. Build. Eng.* 53(8). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2022.104536>

- [371] Reis M.T.A, Ismael M.R.C (2019). Electroplating wastes. Phys. Sci. Rev. 3: 1-24.
DOI: <https://doi.org/10.1515/psr-2018-0024>
- [372] Renu K, Chakraborty R, Myakala H, Koti R, Famurewa A.C, Madhyastha H, Vellingiri B, George A, Valsala Gopalakrishnan A (2021). Molecular mechanism of heavy metals (lead, chromium, arsenic, mercury, nickel and cadmium) - induced hepatotoxicity - a review. Chemosphere 271.
DOI: <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.129735>
- [373] Rodriguez-Fuentes G, Denis A.R, Barrios Álvarez M.A, Colarte A.I (2006). Antacid drug based on purified natural clinoptilolite. Microporous Mesoporous Mater. 94(1-3): 200-207.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.03.032>
- [374] Rollinson G.K, Andersen J.C.Ø, Stickland R.J, Boni M, Fairhurst R (2011). Characterisation of non-sulphide zinc deposits using QEMSCAN®. Miner. Eng. 24(8): 778-787.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.02.004>
- [375] Romagnoli M, Andreola F, Barbieri L, Boccaccini D, Cannio M, Lancceotti I, Piccagliani V (2006). Recycling of galvanic sludge in traditional ceramic material. Eleventh International Waste Management and Landfill Symposium, S. Margherita di Pula-Cagliari. Sardinia, Italy.
- [376] Rossini G, Bernardes A.M (2006). Galvanic sludge metals recovery by pyrometallurgical and hydrometallurgical treatment. J. Hazard. Mater. 131(1-3): 210-216.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.09.035>
- [377] Roslan N.H, Ismail M, Khalid N.H.A, Muhammad B (2020). Properties of concrete containing electric arc furnace steel slag and steel sludge. J. Build. Eng. 28(3).
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2019.101060>
- [378] Rouillon M, Taylor MP, Dong C (2017). Reducing risk and increasing confidence of decision making at a lower cost: In-situ pXRF assessment of metal-contaminated sites. Environ Pollut. 229: 780-789.
DOI: [10.1016/j.envpol.2017.06.020](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.06.020)
- [379] Ruano M.S, Martín-Peinado F.J., Estepa Molina C.M, Bagur-Gonzalez M.G (2019). A quick methodology for the evaluation of preliminary toxicity levels in soil samples associated to a potentially heavy-metal pollution in an abandoned ore mining site. Chemosphere 222: 345-354.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.123>
- [380] Sabău E, Bâlc N, Bere P, Nemeş O (2012). New materials from waste glass fibre. STUDIA UBB CHEMIA. LVII. 4: 201-208
- [381] Sadikoglu H.O, Ongen A (2016). Stabilization of galvanic sludge by microwave pre-treated pyrolysis. Int. J. Environ. Sci. Technol. 13: 691-698. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13762-015-0913-z>
- [382] Sahira J, Bhadra P.P (2012). Preparation and characterization of activated carbon from lapsi (*Choerospondias axillaris*) seed stone by chemical activation with potassium hydroxide. J. Inst. Eng. 9: 79-88. DOI: <https://doi.org/10.3126/jie.v9i1.10673>
- [383] Saleh H.M, El-Sheikh S.M, Elshereafy E.E, Essa A.K (2019). Mechanical and physical characterization of cement reinforced by iron slag and titanate nanofibers to produce advanced containment for radioactive waste. Constr. Build. Mater. 200 (3): 135-145.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.100>

- [384] Salman S.M, Salama S.N, Abo-Mosallam H.A (). Crystallization characteristics and physico-chemical properties of glass–ceramics based on $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ system. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 56(5): 205-214. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2017.02.002>
- [385] Samtani M, Dollimore D, Alexander K.S (2002). Comparison of dolomite decomposition kinetics with related carbonates and the effect of procedural variables on its kinetic parameters. *Thermochim. Acta.* 392-393: 135-145. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00094-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00094-1)
- [386] Sánchez-Pardo B, Fernández-Pascual M, Zornoza P (2014). Copper microlocalisation and changes in leaf morphology, chloroplast ultrastructure and antioxidative response in white lupin and soybean grown in copper excess. *J. Plant. Res.* 127: 119-129.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10265-013-0583-1>
- [387] Saparuddin D.I, Hisham N.A.N, Aziz S.A, Matori K.A, Honda S, Iwamoto Y, Zaid M.H.M (2020). Effect of sintering temperature on the crystal growth, microstructure and mechanical strength of foam glass-ceramic from waste materials. *J. Mater. Res. Technol.* 9(3): 5640-5647.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.03.089>
- [388] Sarfo P, Young J, Ma G.J, Young C (2016). Characterization and recovery of valuables from waste copper smelting slag. *Advances in molten slags, fluxes, and salts*. In: *Proceedings of the 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts*. Springer. 889-898.
- [389] Sarfo P, Das A, Wyss G.J, Young C (2017). Recovery of metal values from copper slag and reuse of residual secondary slag. *Waste Manage. (Oxford)* 70: 272-281.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.024>
- [390] Sarfo P, Wyss G, Ma G.J, Das A, Young C (2017). Carbothermal reduction of copper smelter slag for recycling into pig iron and glass. *Miner. Eng.* 107: 8-19.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.02.006>
- [391] Sarma B, Reddy B.R (2002). Liquid-liquid extraction of nickel at macro-level concentration from sulphate/chloride solutions using phosphoric acid based extractants. *Miner. Eng.* 15: 461-464.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(02\)00063-8](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(02)00063-8)
- [392] Schneider AR, Cances B, Breton C, Ponthieu M, Morvan X, Conreux A, Marin B (2016). Comparison of field portable XRF and aqua regia ICP-AES soil analysis and evaluation of soil moisture influence on FPXRF results. *J. Soils Sediments.* 16:438-448. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11368-015-1252-x>
- [393] Schaumlöffel D (2012). Nickel species: Analysis and toxic effects. *J. Trace. Elem. Med. Biol.* 26: 1-6.
DOI: [10.1016/j.jtemb.2012.01.002](https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2012.01.002)
- [394] Scheinberg I.H, Sternlieb I (1996). Wilson disease and idiopathic copper toxicosis. *Am. J. Clin. Nutr.* 63(5): 842S-845S. DOI: <https://doi.org/10.1093/ajcn/63.5.842>
- [395] Schlesinger M, Paunovic M (2011). *Modern Electroplating*. John Wiley & Sons. New York.
DOI:10.1002/9780470602638
- [396] Schutzendubel A, Polle A (2002). Plant responses to abiotic stresses: heavy metals induced oxidative stress and protection by mycorrhization. *J. Exp. Bot.* 53: 1351-1365.
- [397] Scimeca M, Orlandi A, Terrenato I, Bischetti S, Bonanno E (2014). Assessment of metal contaminants in non-small cell lung cancer by EDX microanalysis. *Eur. J. Histochem.* 58(3): 2403.
DOI: [10.4081/ejh.2014.2403](https://doi.org/10.4081/ejh.2014.2403)

- [398] Shen W, Zhou M, Ma W, Hu J, Cai Z (2009). Investigation on the application of steel slag-fly ash-phosphogypsum solidified material as road base material. *J. Hazard. Mater.* 164: 99-104.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.125>
- [399] Shishov A, Gerasimov A, Bulatov A (2022). Deep eutectic solvents based on carboxylic acids for metals separation from plant samples: Elemental analysis by ICP-OES. *Food Chem.* 366.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130634>.
- [400] Shrivastava S, Sahu P, Singh A, Shrivastava L (2015). Fly ash disposal and diseases in nearby villages (A Survey). *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci.* 4(2): 939-946.
- [401] Senila M, Drolc A, Pintar A, Senila L, Levei E (2014). Validation and measurement uncertainty evaluation of the ICP - OES method for the multi - elemental determination of essential and nonessential elements from medicinal plants and their aqueous extracts. *J. Anal. Sci. Technol.* 5: 1-9.
DOI: <https://doi.org/10.1186/s40543-014-0037-y>
- [402] Senol A, Edil T.B, Bin-Shafique M.S, Acosta H.A, Benson C.H (2006). Soft subgrades' stabilization by using various fly ashes. *Resour. Conserv. Recycl.* 4: 365-376.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2005.08.005>
- [403] Siddiqui H, Qureshi M.S, Haque F.Z (2016). Surfactant assisted wet chemical synthesis of copper oxide (CuO) nanostructures and their spectroscopic analysis. *Optik.* 127(5): 2740-2747.
DOI: 10.1016/J.IJLEO.2015.11.220
- [404] Silva J.E. Paiva A.P, Soares D, Labrincha A, Castro F (2005). Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge. *J. Hazard. Mater.* 120: 113-118.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.12.008>
- [405] Silva J.E, Soares D, Paiva A.P, Labrincha J.A, Castro F (2005). Leaching behaviour of a galvanic sludge in sulphuric acid and ammoniacal media. *J. Hazard. Mater.* 121: 195-202.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.02.008>
- [406] Silva P.T.S, Mello N.T, Duarte M, Montenegro M, Araujo A, Neto B.B, Silva V (2006). Extraction and recovery of chromium from electroplating sludge. *J. Hazard. Mater.* 128: 39-43.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.07.026>
- [407] Silva A.C, Mello-Castanho S.R.H (2007). Vitrified galvanic waste chemical stability. *J. Eur. Ceram. Soc.* 27: 565-570. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.110>
- [408] Singh G, Siddique R (2016). Effect of iron slag as partial replacement of fine aggregates on the durability characteristics of self-compacting concrete. *Constr. Build. Mater.* 128: 88-95.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.10.074>
- [409] Singh N, Singh T, Kumar M, Singh A, Kumar P (2022). Investigating the fresh state performance of concrete containing iron slag and recycled concrete aggregates. *Mater. Today Proc.* 65: 1467-1477.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.462>
- [410] Singh I.B, Chaturvedi K, Morchhale R.K, Yegneswaran A.H (2007). Thermal treatment of toxic metals of industrial hazardous wastes with fly ash and clay. *J. Hazard. Mater.* 141(1): 215-222.
DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.06.112
- [411] Singh N, Zeng J. Li X (2016). Solutions and challenges in recycling waste cathode-ray tubes. *J. Clean. Prod.* 133: 188-200. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.132>

- [412] Singh M, Garg M (1999). Cementitious binder from fly ash and other industrial wastes. *Cem. Concr. Res.* 29(3): 309-314. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00210-5](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00210-5)
- [413] Singh J.S, Pandey V.C (2013). Fly ash application in nutrient poor agriculture soils: Impact on methanotrophs population dynamics and paddy yields. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 89: 43-51. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.11.011>
- [414] Sivakumar S, Singh R, Loong T H, Chuan Y.L, Lrong J.K.C (2014). Effect of Short Time Sintering on the Mechanical Properties of Undoped Zirconia Ceramics. *Appl. Mech. Mater.* 629: 420-425. DOI: <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.629.420>
- [415] Sliwinska A, Smolinski A, Kucharski P (2019). Simultaneous analysis of heavy metal concentration in soil samples. *Appl. Sci.* 9: 4705. DOI: <https://doi.org/10.3390/app9214705>
- [416] Sloata F, Ene A (2018). Optimization of X-ray fluorescence technique for the analysis of heavy metals contained in wastes from the electrical and electronic equipment industry. *Annals of "Dunarea De Jos" University of Galati - Fascicle II, Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics.* 2018: 111-117. DOI: <http://dx.doi.org/10.35219/ann-ugal-math-phys-mec.2018.1.15>
- [417] Smichowski P, Londonio A (2018). The role of analytical techniques in the determination of metals and metalloids in dietary supplements: A review. *Microchem. J.* 136: 113-120. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.11.007>
- [418] Soliman D.M, Ahmed A, El-Sayed I.M (2022). Lead toxicity and spermine as affecting the chemical composition and growth of *Solidago canadensis* L. Cv. 'Tara' plant. *Egypt. J. Chem.* 65: 471-485. DOI: <https://doi.org/10.21608/ejchem.2021.86419.4242>
- [419] Somany S, Trivedi G.G, Sridhar T, Goel A, Mohanty D, Pitchumani B (2014). Increase in vitrified tile production by the use of borate flux. *Proceedings of QUALICER'14, Castellon, Spain.* 1-11.
- [420] Sophia A.C, Swaminathan K (2005). Assessment of the mechanical stability and chemical leachability of immobilized electroplating waste. *Chemosphere.* 58: 75-82. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.09.006>
- [421] Srilai S, Tanwongwan W, Onpecth K, Wongkitikun T, Panpiemrasda K, Panomsuwan G, Eiad-Ua A (2020). Synthesis of zeolite A from bentonite via hydrothermal method: The case of different base solution. *AIP Conference Proceedings.* DOI:10.1063/5.0025043.
- [422] Stamenov D, Jarak M (2012). Effect of microbial inoculants on the yield of english ryegrass, and number and diversity of rhizospheric microorganisms. *J. Agric. Sci.* 44: 93-99.
- [423] Станисављевић М (1999). Нови еко-технолошки поступак процеса прераде алиминујумске шљаке настале топљењем и ливењем алуминујума и његових легура. Докторска дисертација. Факултет заштите на раду у Нишу. Ниш
- [424] Станисављевић М (2010). Технологија прераде отпадних вода. Висока техничка школа струковних студија Пожаревац. Пожаревац.
- [425] Stanisavljević M, Krstić I, Zec S. (2010). Eco-Technological Process of Glass-Ceramic Production From Galvanic Sludge and Aluminium Slag. *Sci. Sinter.* 42(1): 125-130. DOI: 10.2298/SOS1001124S.
- [426] Stepanov S, Morozov N, Morozova N, Ayupov D, Makarov D, Baishev D (2016). Efficiency of use of galvanic sludge in cement systems. *Procedia Eng.* 165: 1112-1117.

- DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.827>
- [427] Стевановић М.Т (1990). Основи технологије керамике. ТМФ, Универзитет у Београду.
- [428] Стојиљковић Д, Јосимов-Дунђерски Ј, Рајић М (2002). Примена неких минералних сировина у савременој пољопривреди. Летопис научних радова. 1: 86-92.
- [429] Stoch P, Ciecinska M, Stoch A, Kuterasiński Ł, Krakowiak I (2018). Immobilization of hospital waste incineration ashes in glass-ceramic composites. *Ceram. Int.* 44: 728-734.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.238>
- [430] Stopic M, Friedrich B (2016). Electrodeposition, characterization and corrosion investigations of galvanic tin-zinc layers from pyrophosphate baths. *Military technical corier.* 64(3): 649-669.
DOI: <http://dx.doi.org/10.5937/vojtehg64-10578>.
- [431] Su R, Liang B, Guan J (2016). Leaching Effects of Metal from Electroplating sludge under phosphate participation in hydrochloric acid medium. *Procedia Environ. Sci.* 31: 361-365.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.02.048>.
- [432] Subhadarsini M, Ankuri B, Sujata H, Santhosh M.K, Shikha S (2023). Eco-toxicity of hexavalent chromium and its adverse impact on environment and human health in Sukinda Valley of India: A review on pollution and prevention strategies. *J. Environ. Chem. Ecotoxicol.* 5: 46-54.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enceco.2023.01.002>
- [433] Sun H, Brocato J, Costa M (2015). Oral chromium exposure and toxicity. *Curr. Environ. Health. Rep.* 2(3): 295-303. DOI: 10.1007/s40572-015-0054-z.
- [434] Sun H, Zhou, Chen H, Li Q, Costa M (2009). Modulation of histone methylation and MLH1 gene silencing by hexavalent chromium. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 237: 258-266.
DOI: <https://doi.org/10.1016/J.TAAP.2009.04.008>.
- [435] SW-846 (1984). Test methods for evaluation solid wastes-physical/chemical methods. SW-846. USEPA. Cincinnati, OH.
- [436] Swierk K, Bielicka A, Bojanowska I, Mackiewicz Z (2006). Investigation of heavy metals leaching from industrial wastewater sludge. *Pol. J. Environ. Stud.* 16(3): 447-451.
- [437] Sychugov S, Tokarev Y, Plekhanova T, Kazantseva A, Gaynetdinova D (2013). Binders based on natural anhydrite and modified by finely-dispersed galvanic and petrochemical waste. *Procedia Engineering.* 57: 1022-1028. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.04.129>.
- [438] Szrek D, Bajda T, Manecki M (2011). A comparative study of the most effective amendment for Pb, Zn and Cd immobilization in contaminated soils. *J. Environ. Sci. Health. Part A Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* 46: 1491-1502. DOI: 10.1080/10934529.2011.609082
- [439] Tang Y, Chan S.W, Shih K (2014). Copper stabilization in beneficial use of waterworks sludge and copper-laden electroplating sludge for ceramic materials. *Waste Manag.* 34: 1085-1091.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.07.001>
- [440] Tang X, Huang Y, Li Y, Wang L, Pei X, Zhou D, He P, Hughes S (2021). Study on detoxification and removal mechanisms of hexavalent chromium by microorganisms. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 208.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111699>
- [441] Tchounwou P.B, Yedjou C.G, Patlolla A.K, Sutton D.J (2012). Heavy metals and the environment. *Experientia Supplementum.* 101: 133-164. DOI: https://doi.org/10.1007%2F978-3-7643-8340-4_6

- [442] Teir S, Eloneva S, Fogelholm C-J, Zevenhoven R (2007) Dissolution of steelmaking slags in acetic acid for precipitated calcium carbonate production. *Energy*. 32(4):528-539.
DOI:10. 1016/j.energy.2006.06.023
- [443] Terauds K, Lebrun J.M, Lee H.H, Jeon T.Y, Lee S.H, Je J.H, Raj R (2015). Electroluminescence and the measurement of temperature during Stage III of flash sintering experiments. *J. Eur. Ceram. Soc.* 35: 3195-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.03.040>
- [444] Terzić A, Volkov-Husović T, Jančić-Heineman R, Pavlović Lj (2008). Application of instrumental methods in the investigation of properties and microstructure of construction concretes. *Association of Metallurgical Engineers of Serbia AMES, MjOM*. 14(4): 253-270.
- [445] Тодоровић М, Ђурчевић П, Антонијевић В (1997). Оптичке методе инструменталне анализе. Хемијски факултет. Београд.
- [446] Tognacchini A, Rosenkranz T, van der Ent A, Machinet G.E, Echevarria G, Puschenreiter M (2020). Nickel phytomining from industrial wastes: Growing nickel hyperaccumulator plants on galvanic sludges. *J. Environ. Manage.* 254. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.109798
- [447] Tokach Y.E, Rubanov Y, Rubanov K (2013). Galvanic sludge recycling with the extraction of valuable components middle-east. *J. Sci. Res.* 18(11): 1646-1655.
DOI: <http://dx.doi.org/10.5829/idosi.mejsr.2013.18.11.70119>.
- [448] Tokar E, Boyd W, Freedman J, Waalkes M (2013). Toxic effects of metals. In: Klaassen C. D. (ed.) Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons. New York. USA: 981-1030
- [449] Tomeczek J, Palugniok H (2002). Kinetics of mineral matter transformation during coal combustion. *Fuel*. 81(10): 1251-1258. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00027-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00027-3)
- [450] Tomašević Pilipović D, Došić A, Kerkez Đ, Slijepčević N, Dalmacija B, Gligorić M, Bečelić-Tomin M (2018). Characterization of sludge from the tailings with fly ash and red mud after the process of solidification/stabilization. *J. Materials Protection*. 59(1): 82-91.
DOI: <http://dx.doi.org/10.5937/ZasMat1801084T>
- [451] Topkaya Y, Sevinc N, Günaydin A (2004). Slag treatment at Kardemir integrated iron and steel works. *Int. J. Miner. Process.* 74: 31-39. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2003.08.005>
- [452] Torras J, Buj I, Rovira M, de Pablo J (2011). Semi-dynamic leaching tests of nickel containing wastes stabilized/solidified with magnesium potassium phosphate cements. *J. Hazard. Mater.* 186: 1954-1960. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.093>
- [453] Torres-Carrasco M, Palomob J.G, Puertasa F (2014). Sodium silicate solutions from dissolution of glass wastes. *Statistical analysis. Mater. Constr.* 64(314).
DOI: <http://dx.doi.org/10.3989/mc.2014.05213>
- [454] Tsakiridis P.E, Papadimitriou G.D, Tsivilis S, Koroneos C (2008). Utilization of steel slag for Portland cement clinker production. *J. Hazard. Mater.* 152: 805-811.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.093>
- [455] Tytła M (2019). Assessment of heavy metal pollution and potential ecological risk in sewage Sludge from municipal wastewater treatment plant located in the most industrialized region in Poland-Case Study. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 16: 2430. DOI: 10.3390/ijerph16132430

- [456] Ugulu I (2015). Determination of heavy metal accumulation in plant samples by spectrometric techniques in Turkey. *Appl. Spectros. Rev.* 50 (2): 113-151.
DOI: <https://doi.org/10.1080/05704928.2014.935981>.
- [457] Ullah H, Ahmed S.F, Santiago-Arenas R, Himanshu S.K, Mansour E, Chaum S, Datta A (2023). Tolerance mechanism and management concepts of iron toxicity in rice: a critical review. *Adv. Agron.* 177: 215-257. DOI:10.1016/bs.agron.2022.10.001
- [458] Umanzor J, Aguiluz M, Pineda C, Andrade S, Erazo M, Flores C, Santillana S (2006). Concurrent cisplatin/gemcitabine chemotherapy along with radiotherapy in locally advanced cervical carcinoma: a phase II trial. *Gynecol Oncol.* 100(1): 70-75. DOI: 10.1016/j.ygyno.2005.07.132
- [459] USEPA. Test Methods for Evaluating Solid Wastes. Physical/Chemical Methods, SW-846. Office of Solid Waste and Emergency Response. Washington. D.C.
- [460] Uwe E.A, Boccaccini A.R, Cook S.G, Cheeseman C.R (2007). Effect of borate addition on the sintered properties of pulverized fuel ash. *Ceram. Int.* 33: 993-999.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.02.013>
- [461] Valko M, Morris H, Cronin M.T.D (2005). Metals, toxicity and oxidative stress. *Curr. Med. Chem.* 12: 1161-1208. DOI: 10.2174/0929867053764635
- [462] Vancea C, Mosoarca G (2023). Recycled bottle glass wastes as precursors for porous alumina glass ceramics synthesis. *Waste.* 1: 115-126. DOI: <https://doi.org/10.3390/waste1010009>
- [463] Vassilev S, Menendez R, Alvarez D, Diaz-Somoano M, Martinez-Tarazona M.R (2003). Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 1. Characterization of feed coals and fly ashes. *Fuel.* 82(14): 1793-1811.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00123-6](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00123-6)
- [464] Vassilev S, Vassileva C (2007). A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties, and behaviour. *Fuel.* 86(10): 1490-1512.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.11.020>
- [465] Vemic M, Bordas F, Guibaud G, Comte S, Joussein E, Lens P, Hullebusch E.V (2016). Acid extraction of molybdenum, nickel and cobalt from mineral sludge generated by rainfall water at a metal recycling plant. *Environ. Technol.* 37: 630-639.
DOI: <https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1075601>
- [466] Vijayaraghavan J, Jude A.B, Thivya J (2017). Effect of copper slag, iron slag and recycled concrete aggregate on the mechanical properties of concrete. *Resour. Policy.* 53 (9): 219-225.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2017.06.012>.
- [467] Vilarinho C., Castro F., Carneiro F., Ribeiro A., 2013. Development of a process for copper recovering from galvanic sludges. *Materials Science Forum.* 730-732: 575-580.
DOI: <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.730-732.575>
- [468] Vincze L (2005). Confocal X-ray fluorescence imaging and XRF tomography for three-Dimensional trace element microanalysis. *Microsc. Microanal.* 11(502). 682-683.
DOI: <https://doi.org/10.1017/S1431927605503167>
- [469] Vrsalović L (2012). *Galvanotehnika*. Zagreb.

- [470] Vuković M, Štrbac N, Sokić M (2019). Leaching in acidic solutions as a part of hydrometallurgical recycling of copper from printed circuit boards (PCBs). *Technique*. 74(6): 813-819.
DOI: <http://dx.doi.org/10.5937/tehnika1906813V>
- [471] Wagh A.S (2004). Chemically bonded phosphate ceramics, 21st Century Materials with Diverse Applications. Elsevier Science. London. DOI: <https://doi.org/10.1016/C2014-0-02562-2>
- [472] Wagner M (2017). Thermal analysis in Practise. Hanser Publications. Cincinnati, USA.
- [473] Waalkes MP (2003). Cadmium carcinogenesis. *Mutat. Res.* 533:107-120.
DOI: 10.1016/j.mrfmmm.2003.07.011
- [474] Wang C, Luo H, Zhang Z, Wu Y, Zhang J, Chen S (2014). Removal of As(III) and As(V) from aqueous solution using nanoscale zero valent iron-reduced graphite oxide modified composites. *J. Hazard. Mater.* 268: 124-131. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.01.009
- [475] Wang B, Cao Q.X, Xu G, Tian S (2013). Sintering Process of Nd: YAG Transparent Ceramic. *Appl. Mech. Mater.* 281:475-479. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.281.475>
- [476] Wang M, Ai X, Zhao J, Zhou Y.H (2012). Modeling and simulation of grain growth of ceramic material in sintering process. *Key. Eng. Mater.* 499:253-258.
DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.499.253>
- [477] Wang S, Peng Y (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *J. Chem. Eng.* 156(1): 11-24. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2009.10.029>
- [478] Wang S, Zhu Z.H (2006). Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 136(3): 946-952.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.038>
- [479] Wang Y, Liu S (2018). Glass-ceramics from a zinc-electroplating solid waste: devitrification promoted further crystallization of parent glass upon heat treatment. *Ceram. Int.* 44(9): 10663-10668.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.095>
- [480] Wani A.L, Ara A, Usmani J.A (2015). Lead toxicity: a review. *Interdiscip. Toxicol.* 8 (2): 55-64.
DOI: <https://doi.org/10.1515/intox-2015-0009>
- [481] Wazeck J (2013). Heavy metal extraction from electroplating sludge using *Bacillus subtilis* and *Saccharomyces cerevisiae*. *GEOLOGICA SAXONICA*. 59: 251-258.
- [482] Wen H, Tharaniyil M.P, Ramme B.W, Krebs S (2004). Field performance evaluation of class C fly ash in full-depth reclamation: Case history study. *Transp. Res. Rec.* 1869(1): 41-46.
DOI: <https://doi.org/10.3141/1869-05>
- [483] Weng C, Sun X, Han B, Ye X, Zhong Z, Li W, Liu W, Deng H, Lin Z (2020). Targeted conversion of Ni in electroplating sludge to nickel ferrite nanomaterial with stable lithium storage performance. *J. Hazard Mater.* 393. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122296>
- [484] White D.J, Bergeson K (2001). Long-term strength and durability of hydrated fly-ash road bases. *Transp. Res. Rec.* 1755(1): 151-159. DOI: <https://doi.org/10.3141/1755-16>
- [485] Wiemes L, Pawlowsky U, Mymrin V (2016). Incorporation of industrial wastes as raw materials in brick's formulation. 142(1): 69-77. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.06.174
- [486] Winnubst L, Ran S, Speets E.A, Blank D.H.A (2009). Analysis of reactions during sintering of CuO-doped 3Y-TZP nano-powder composites. *J. Eur. Ceram.* 29: 2549-2557.

- DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.02.009>
- [487] Wittsiepe J, Feldt T, Till H, Burchard G, Wilhelm M, Fobil JN (2017). Pilot study on the internal exposure to heavy metals of informal-level electronic waste workers in Agbogbloshie, Accra, Ghana. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 24(3): 3097-3107. DOI: 10.1007/s11356-016-8002-5
- [488] Woodard F (2001). *Industrial waste treatment handbook*. Woburn: Butterworth-Heinemann. 29-49.
- [489] Wu J.P, Boccaccini A.R, Lee P.D, Kershaw M.J, Rawlings R.D (2006). Glass-ceramic foams from coal ash and waste glass: production and characterization. *Adv. Appl. Ceram.* 105(1): 32-39. DOI: <https://doi.org/10.1179/174367606X81632>
- [490] Wu X (2016). Study on sintered ceramic process based on thermal analysis. 4th International Conference on Mechanical Materials and Manufacturing Engineering (MMME 2016). 502-506.
- [491] Xiao S, Ma H, Shen M, Wang S, Huang Q, Shi X (2011). Excellent copper(II) removal using zero-valent iron nanoparticle-immobilized hybrid electrospun polymer nanofibrous mats. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 381: 48-54. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.03.005>
- [492] Xing M, Wang J, Fu Z, Zhang D, Wang Y, Zhang Z (2017). Extraction of heavy metal (Ba, Sr) and high silica glass powder synthesis from waste CRT panel glasses by phase separation. *J. Hazard Mater.* 347: 8-14. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.12.046>
- [493] Xia M, Muhammad F, Li S, Lin H, Huang X, Jiao B, Li D (2020). Solidification of electroplating sludge with alkali-activated fly ash to prepare a non-burnt brick and its risk assessment. *RSC Adv.* 10: 4640-4649. DOI: <https://doi.org/10.1039/c9ra08475>
- [494] Xiao Y, Yang Y, Van Den Berg J, Sietsma J, Agterhuis H, Visser G, Bol D (2013). Hydrometallurgical recovery of copper from complex mixtures of end-of-life shredded ICT products. *Hydrometallurgy.* 140: 128-134. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.09.012>
- [495] Xu Q, Li G, He W, et al. Cathode ray tube (CRT) recycling: Current capabilities in China and research progress. *Waste Manag.* 32(8): 1566-1574. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.03.009>
- [496] Yan T, Zhang W, Chen, X, Wang F, Bai S (2019). Sintering densification behaviors and crystallization characteristics of glass-ceramics formed by two types of CaO-B₂O₃-SiO₂ glass. *J. Mater. Sci: Mater Electron.* 30: 10352-10359. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01374-1>
- [497] Yang J, Hou B, Wang J, Tian B, Bi J, Wang N, Huang X (2019). Nanomaterials for the removal of heavy metals from wastewater. *Nanomaterials (Basel).* 9(3): 424. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano9030424>
- [498] Yang S, Mo L, Deng M (2021). Effects of ethylenediamine tetra-acetic acid (EDTA) on the accelerated carbonation and properties of artificial steel slag aggregates. *Cem. Concr. Compos.* 118(4). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.103948>.
- [499] Yang R.T (2003). *Adsorbents: fundamentals and applications*. A John Wiley and Sons. Inc. Hoboken. New Jersey.
- [500] Yao P, Deng Y, Li B (2020). Sintering characteristic, microstructure and microwave dielectric properties of the borax-added Sr₃(VO₄)₂ ceramics. *Ceram. Int.* 47: 2202-2207. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.059>

- [501] Yen C.C, Chen H.H, Hsu Y.T, Tseng C.J, Lin C.H (2022). Effects of heavy metals in acute ischemic stroke patients: A cross-sectional study. *Medicine (Baltimore)*. 101(9). DOI: 10.1097/MD.00000000000028973.
- [502] Yersel E, Tufan B, Batar T (2010). A study of various boron additives on the mechanical behaviour and microstructure of ceramic tiles. *J. Ore Dress.* 12(24): 16.
- [503] Yildirim I.Z, Prezzi M (2011). Chemical, mineralogical, and morphological properties of steel slag. *Adv. Civil Eng.* 1-13. DOI: <https://doi.org/10.1155/2011/463638>
- [504] Yoon T.H, Johnson S.B, Musgrave C.B. Brown G.E (2004). Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces: I. ATR-FTIR spectroscopic and quantum chemical study of oxalate adsorbed at boehmite/water and corundum/water interfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 68(22): 4505-4518. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.04.025>
- [505] Yu T, Geng G.H, Wang D.X, Qin C (2019). Microstructure and properties of Cu-20Pb submonotectic alloys under electromagnetic simulation of microgravity and electromagnetic pulses. *Special Casting & Nonferrous Alloys.* 39(01): 19-22. DOI: <http://dx.doi.org/10.15980/j.tzzz.2019.01.006>
- [506] Yu T, Zhao Z, Li J (2023). Effect of sintering temperature and sintering additives on the properties of alumina ceramics fabricated by binder jetting. *Ceram. Int.* 49(6): 9948-9955. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.11.172>
- [507] Yudhbir D.S.K (2006). A simplified model for prediction of pozzolanic characteristics of fly ash, based on chemical composition. *Cem. Concr. Res.* 36: 1827-1832. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.02.020>
- [508] Zainudin F.H, Zulkifli M.S, Saud A.S, Salim N, Ani H, Hisyam A, Sutjipto A.G.E, Ab. Rahim MH (2023). Formulation of Malaysian clay into inert ceramic balls: Effect of sintering temperature. *Materials Today: Proceedings.* 75(1): 197-201. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.12.243>.
- [509] Zhang S, Ding Y, Liu B, Chang C (2017). Supply and demand of some critical metals and present status of their recycling in WEEE. *Waste Manage.* 65: 113-127. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.04.003>
- [510] Zhang L, Ahmari S, Zhang J (2011). Synthesis and characterisation of fly ash modified mine tailings based geopolymers. *Constr. Build. Mater.* 25: 3773-3781. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.04.005>
- [511] Zhang Q, He F, Shu H, Qiao Y, Mei S, Jin M, Xie J (2016). Preparation of high strength glass ceramic foams from waste cathode ray tube and germanium tailings. *Constr. Build. Mater.* 111: 105-110. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.01.036>
- [512] Zhang N, Wu L, Liu X, Zhang Y (2019). Structural characteristics and cementitious behavior of basic oxygen furnace slag mud and electric arc furnace slag. *Constr. Build. Mater.* 219: 11-18. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.05.156>.
- [513] Zhao Y.C, Zhang J.Y, Sun J.M, Bai X.F, Zheng C.G (2006). Mineralogy, chemical composition, and microstructure of ferrospheres in fly ashes from coal combustion. *Energy and Fuels.* 20(4):1490-1497. DOI: 10.1021/ef060008f

- [514] Zhao N, Zhu L, Feng MF (2010). The toxicological effects of Cr^{6+} on *Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus obliquus* and *Microcystis aeruginosa* at different pH values. *Asian J. Ecotoxicol.* 5(5):657-665.
- [515] Zhang Y.Y, Wang Q.X, Xu C.L, Sun H, Wang J.K, Li L (2016). Iron (Fe^{2+})-induced toxicity produces morphological and physiological changes in roots in *Panax ginseng* grown in hydroponics. *Toxicol. Environ. Chem.* 98: 630-637. DOI: 10.1080/02772248.2015.1133385
- [516] Zhang S, Cui M, Zhang Y, Yu Z, Meng C (2016). Synthesis of zeolite Y from diatomite and its modification by dimethylglyoxime for the removal of Ni(II) from aqueous solution. *J. Sol-Gel Scien. Techn.* 80(1): 215-225. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10971-016-4080-6>.
- [517] Zhang Y, Chen Y, Kang W, Han H, Song H, Zhang C, Wang H, Yang X, Gong X, Zhai C, Deng J, Ai L (2020). Excellent adsorption of Zn(II) using NaP zeolite adsorbent synthesized from coal fly ash via stage treatment. *J. Clean. Prod.* 258.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120736>.
- [518] Zheng Y.J, Peng Y.L, Ke L, Chen W.M (2013). Separation and recovery of Cu and As from copper electrolyte through electrowinning and SO_2 reduction. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 23(7): 2166-2173. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62713-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62713-2)
- [519] Zhou X, Guo J, Lin K, Huang K, Deng J (2013). Leaching characteristics of heavy metals and brominated flame retardants from waste printed circuit boards. *J. Hazard Mater.* 246-247: 96-102. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.11.065>.
- [520] Zimmer A, Bergman C.P (2007). Fly ash of mineral coal as ceramic tiles raw material. *Waste Manage.* 27(1): 59-68. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.01.009>

ПРЕГЛЕД СЛИКА

- Слика 1.1** Стабилизација токсичних метала из технолошког процеса галванизације
- Слика 2.1** Технолошке фазе наношења галванске превлаке
- Слика 2.2** Уређај за галванизацију
- Слика 2.3** Потенцијал метала, p - осмотски притисак, P - притисак растварања
- Слика 2.4** Издајање токсичних метала из технолошког процеса галванизације
- Слика 2.5** Конвенционални систем пречишћавања галванских отпадних вода
- Слика 2.6** Различите врсте галванских муљева
- Слика 2.7** CRT монитор
- Слика 2.8** Високопепћна и конверторска шљака
- Слика 2.9** Пепео из термоелектрана
- Слика 2.10** Различите врсте зеолита
- Слика 3.1** Анализирани алкални и кисели галвански муљеви
- Слика 3.2** Референтни инградијенти еко-синтерованог производа: катодно стакло (а), шљака из процеса производње гвожђа (б), пепео из термоелектране (в), зеолит (г)
- Слика 3.3** Шематски приказ испитивања галванских муљева
- Слика 3.4** Шематски приказ добијања и анализе еко-синтерованог производа
- Слика 3.5** Приказ ICP-OES спектрометра
- Слика 3.6** Технолошка шема добијања еко-синтерованог производа
- Слика 3.7** Добивање еко-синтерованог и индустријског производа
- Слика 3.8** Принцип рада FT-IR инструмента
- Слика 3.9** Принцип рада SEM-EDX инструмента
- Слика 3.10** Принцип рада рендгенска флуоресцентна анализа XRF
- Слика 3.11** Термогравиметријски анализатор
- Слика 3.12** Приказ термогравиметријских крива различитих облика
- Слика 4.1** FTIR спектар алкалног (а) и киселог (б) галванског муља
- Слика 4.2** FTIR спектри нерастворених остатака алкалног (а) и киселог (б) галванског муља након TCLP анализе
- Слика 4.3** FTIR спектри нерастворених остатака алкалног (а) и киселог (б) галванског муља након растварања у HCl
- Слика 4.4** Микрофотографија алкалног (а) и киселог (б) галванског муља
- Слика 4.5** Микрофотографија нераствореног остатака алкалног (а) и киселог (б) галванског муља након TCLP

Слика 4.6 Микрофотографија нераствореног остатка алкалног (а) и киселог (б) галванског муља након растварања у HCl

Слика 4.7 EDX спектар алкалног галванског муља

Слика 4.8 EDX спектар киселог галванског муља

Слика 4.9 Упоредна XRF анализа алкалног и киселог галванског муља

Слика 4.10 TGA и DTG галванских муљева у атмосфери кисеоника

Слика 4.11 FTIR спектар катодног стакла

Слика 4.12 Микрофотографија катодног стакла

Слика 4.13 EDX катодног стакла

Слика 4.14 TGA и DTG катодног стакла у атмосфери кисеоника

Слика 4.15 FTIR спектар шљаке

Слика 4.16 Микрофотографија шљаке

Слика 4.17 EDX шљаке

Слика 4.18 TGA и DTG шљаке у атмосфери кисеоника

Слика 4.19 FTIR спектар пепела

Слика 4.20 Микрофотографија пепела

Слика 4.21 EDX пепела

Слика 4.22 TGA и DTG пепела у атмосфери кисеоника

Слика 4.23 FTIR спектар зеолита

Слика 4.24 Микрофотографије зеолита

Слика 4.25 EDX зеолита

Слика 4.26 TGA и DTG зеолита у атмосфери кисеоника

Слика 4.27 FTIR спектар отпадног стакла

Слика 4.28 Микрофотографија отпадног стакла

Слика 4.29 EDX отпадног стакла

Слика 4.30 FTIR спектар еко-синтерованог производа

Слика 4.31 Микрофотографија еко-синтерованог производа

Слика 4.32 EDX еко-синтерованог производа

Слика 4.33 XRD еко-синтерованог производа

Слика 4.34 TGA и DTG синтерованог материјала у атмосфери кисеоника

ПРЕГЛЕД ТАБЕЛА

Табела 2.1 *Електролити према врсти превлаке*

Табела 2.2 *Таблица нормалних електродних потенцијала*

Табела 3.1 *Граничне вредности за метале хемијски припремане TCLP процедуром*

Табела 4.1 *Масе талога галванских муљева након екстракције*

Табела 4.2 *Дескриптивна статистика ICP-OES методе*

Табела 4.3 *Концентрација метала ($\pm 5\%$) у алкалном галванском муљу - TCLP*

Табела 4.4 *Концентрација метала ($\pm 5\%$) у киселом галванском муљу - TCLP*

Табела 4.5 *Концентрација метала ($\pm 5\%$) у алкалном галванском муљу - HCl*

Табела 4.6 *Концентрација метала ($\pm 5\%$) у киселом галванском муљу - HCl*

Табела 4.7 *XRF анализа галванских муљева ($\pm 5\%$)*

Табела 4.8 *XRF анализа катодног стакла ($\pm 5\%$)*

Табела 4.9 *XRF анализа шљаке ($\pm 5\%$)*

Табела 4.10 *XRF анализа летећег пепала ($\pm 5\%$)*

Табела 4.11 *XRF анализа зеолита ($\pm 5\%$)*

Табела 4.12 *Оптимални хемијски састав отпадног стакла предмета опште употребе*

Табела 4.13 *Дескриптивна статистика ICP-OES методе за тестирање модел система*

Табела 4.14 *Концентрација метала ($\pm 5\%$) у синтереваном материјалу тестираном у модел систему H_2SO_4*

Табела 4.15 *Концентрација метала ($\pm 5\%$) у синтереваном материјалу тестираном у модел систему HNO_3*

Табела 4.16 *Концентрација метала ($\pm 5\%$) у синтереваном материјалу тестираном у модел систему NaOH*

Табела 4.17 *Концентрација метала ($\pm 5\%$) у синтереваном материјалу тестираном у модел систему NH_4OH*

Табела 4.18 *Концентрација метала ($\pm 5\%$) у синтереваном материјалу тестираном у модел систему H_2O*

Табела 4.19 *Дескриптивне мере посматраних мерења на оба подузорка и резултати Mann Whitney U теста*

ОЗНАКЕ, СИМБОЛИ И СКРАЋЕНИЦЕ

ПАМ - површински активне материје

ДНК - дезоксирибонуклеинска киселина

Hb - хемоглобин

RBC - црвена крвна зрнца

Hct - хематокрит

ЦНС - централни нервни систем

α - степен електролитичке дисоцијације

N - број дисосованих молекула

N₀ - укупан број молекула пре дисоцијације

$E^0_{ox/red}$ - стандардни потенцијал електрохемијске реакције

n - број електрона који учествује у реакцији

C_{red}, C_{ox} - концентрације супстанци

P - електролитички притисак растварања

p - осмотски притисак

η_k - катодно искоришћење струје

M - моларна маса атома метала превлаке

I - јачина електричне струје

t - време обраде

z - валенца метала у електролиту

F - Фарадејева константа

V - запремина превлаке

ρ - густина превлаке

S - површина материјала на који се наноси превлака

δ - просечна дебљина превлаке

j_k - катодна густина струје

CRT - катодна цев (енгл. *catode ray tube*)

TCLP - тест екстракције органских и неорганских компонената присутних у течним, чврстим или вишефазним отпадним материјама (енгл. *Toxicity Characteristic Leaching Procedure*)

ICP-OES - Индуктивно спрегнута плазма - оптичка емисиона спектрометрија (енгл. *Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry*)

FT-IR спектроскопија - Фуријеова трансформациона инфрацрвена спектроскопија (енгл. *Reflectance Fourier Transform InfraRed Spectrometry*)

SEM-EDX - Скенирајућа електронска микроскопија са анализом енергетско-дисперзивне рендгенске спектроскопије (енгл. *Scanning Electron Microscopy with Energy-dispersive X-ray Spectroscopy Analysis*)

XRF - Рендгенска флуоресцентна анализа (енгл. *X-ray fluorescence*)

TGA - Термогравиметријска анализа (енгл. *Thermogravimetric analysis*)

DTG - први извод TGA криве (енгл. *first derivative of the TGA curve*)

λ - таласна дужина

in-situ - „на лицу места“ или „на позицији“

RE - реверзибилна водонична електрода

KE - контра електрода

RE - радна електрода

d - међураванско растојање

θ - упадни угао x-зрака

β - ширина дифракционог максимума на половини његове висине

K - константа која зависи од степена симетрије кристала

rpm - обртаја у минути (енгл. *Revolutions Per Minute*)

LOD - лимит детекције (енгл. *limit of detection*)

LOQ - лимит квантификације (енгл. *limit of quantification*)

r - корелациони коефицијент

EPA - Агенција за заштиту животне средине Сједињених Америчких Држава (енгл. *Environmental Protection Agency*)

МДК - максимално дозвољена концентрација

ppm - (један) део на милион (енгл. *parts per million*)

PDXL 2 Version 2.4.2.0 - софтвер за идентификацију минерала

ICDD PDF-2 2015 - база података (енгл. *International Centre for Diffraction Data International Centre for Diffraction Data*)

Mann Whitney U тест - непараметарски тест нулте хипотезе

тест Kolmogorov Smirnov - непараметарски тест за обележја која имају непрекидне расподеле

α - праг значајности у статистици

БИОГРАФИЈА АУТОРА

Ана С. Стојковић је рођена 16.2.1989. године у Нишу где је завршила основну школу као носилац Вукове дипломе и Гимназију „Стеван Сремац“. Основне академске студије је завршила на Факултету заштите на раду у Нишу, смер Инжењерство заштите радне и животне средине, 2013. године са просечном оценом 9,00 и одбрањеним завршним радом под називом „Нова алтернативна технолошка решења третмана галванског отпадног муља“. Мастер академске студије је завршила на истом факултету на смеру Инжењерство заштите на раду 2015. године са просечном оценом 9,27 и одбрањеним мастер радом под називом „Елементи управљања професионалним ризиком у Alfa Media ДОО Београд“. 2015. године уписује докторске академске студије на студијском програму Инжењерство заштите животне средине.

У периоду од 2015. до 2018. године радила је у компанији “Alfa Media” ДОО Београд на позицијама руководиоца производног погона, представник руководства за квалитет и лице за безбедност и здравље на раду и заштиту од пожара.

На Факултету заштите на раду у Нишу је ангажована од 2018. до 2021. године као истраживач приправник у оквиру пројекта „Унапређење система мониторинга и процене дуготрајне изложености становништва загађујућим супстанцама у животној средини применом неуронских мрежа“ Министарства просвете, науке и технолошког развоја. 2021. године је изабрана у асистентско звање на катедри за Системска истраживања безбедности и ризика. Ангажована је на извођењу вежби из предмета Технолошки системи и заштита и Професионални ризик на основним академским студијама и Заштита у технолошким процесима, Технолошки процеси и животна средина, Заштита од пожара у технолошким процесима и Управљање професионалним ризиком на мастер академским студијама.

Сертификовани је екстерни проверач серије стандарда ISO 9001:2015, ISO 14001:2015 и ISO 45001:2018. Положила је стручне испите за обављање послова безбедности и здравља на раду и заштите од пожара.

У досадашњем раду, публиковала је преко 30 радова у међународним и националним часописима као и међународним и националним научним конференцијама.

ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Изјављујем да је докторска дисертација, под насловом:

РАЗВОЈ ПОСТУПКА СТАБИЛИЗАЦИЈЕ ТОКСИЧНИХ МЕТАЛА ИЗ ТЕХНОЛОШКОГ ПРОЦЕСА ГАЛВАНИЗАЦИЈЕ

која је одбрањена на Факултету заштите на раду у Нишу Универзитета у Нишу:

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да ову дисертацију, ни у целини, нити у деловима, нисам пријављивала на другим факултетима, нити универзитетима,
- да нисам повредила ауторска права, нити злоупотребила интелектуалну својину других лица.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци, који су у вези са ауторством и добијањем академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада, и то у каталогу Библиотеке, Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Нишу, као и у публикацијама Универзитета у Нишу.

У Нишу, 20.11.2023. године.

Потпис аутора дисертације:



Ана С. Стојковић

***ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ
ШТАМПАНОГ И ЕЛЕКТРОНСКОГ
ОБЛИКА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ***

Наслов дисертације:

**РАЗВОЈ ПОСТУПКА СТАБИЛИЗАЦИЈЕ ТОКСИЧНИХ МЕТАЛА ИЗ
ТЕХНОЛОШКОГ ПРОЦЕСА ГАЛВАНИЗАЦИЈЕ**

Изјављујем да је електронски облик моје докторске дисертације, коју сам предала за уношење у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, истоветан штампаном облику.

У Нишу, 20.11.2023. године.

Потпис аутора дисертације:



Ана С. Стојковић

ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Никола Тесла“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу унесе моју докторску дисертацију, под насловом:

РАЗВОЈ ПОСТУПКА СТАБИЛИЗАЦИЈЕ ТОКСИЧНИХ МЕТАЛА ИЗ ТЕХНОЛОШКОГ ПРОЦЕСА ГАЛВАНИЗАЦИЈЕ

Дисертацију са свим прилозима предала сам у електронском облику, погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију, унету у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, могу користити сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (*Creative Commons*), за коју сам се одлучила.

1. Ауторство (CC BY)

2. Ауторство - некомерцијално (CC BY-NC)

3. Ауторство - некомерцијално - без прераде (CC BY-NC-ND)

4. Ауторство - некомерцијално - делити под истим условима (CC BY-NC-SA)

5. Ауторство - без прераде (CC BY-ND)

6. Ауторство - делити под истим условима (CC BY-SA)

У Нишу, 20.11.2023. године.

Потпис аутора дисертације:



Ана С. Стојковић