УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
РУДАРСКО-ГЕОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ

Неда Д. Нишић

МУЛТИФУНКЦИОНАЛНА ПРИМЕНА ОТПАДНИХ МУЉЕВА ИЗ ПОСТРОЈЕЊА ЗА ПРЕЧИШЋАВАЊЕ ОТПАДНИХ ВОДА ХЕМИЈСКЕ ИНДУСТРИЈЕ

- Докторска дисертација -

Београд, 2026.

UNIVERSITY OF BELGRAD
FACULTY OF MINING AND GEOLOGY

Neda D. Nišić

MULTIFUNCTIONAL APPLICATION OF WASTE SLUDGES FROM CHEMICAL INDUSTRY WASTEWATER TREATMENT PLANTS

- Doctoral dissertation -

Belgrade, 2026

Ментори:

др Ивица Ристовић, редовни професор

Транспортни и извозни системи

Универзитет у Београду, Рударско-геолошки факултет

др Марија Стојменовић, научни саветник

Природно-математичке науке

Институт за науке „Винча“, Институт од националног значаја за Републику Србију Универзитет у Београду

Чланови комисије:

др Јелена Гулицовски, научни саветник

Природно-математичке науке

Институт за науке „Винча“, Институт од националног значаја за Републику Србију Универзитет у Београду

др Александар Цвјетић, редовни професор

Заштита на раду и заштита животне средине

Универзитет у Београду, Рударско-геолошки факултет

др Марија Живковић, редовни професор

Елементи машинских и енергетских система

Универзитет у Београду, Рударско-геолошки факултет

Датум одбране:

_____

Захвалница

Овим путем бих првенствено желела да се захвалим својим цењеним менторима, др. Марији Стојменовић на посвећеном времену, труду, несебичном дељењу знања и искуства и једној заиста изванредној сарадњи, као и узајамном поштовању и колегијалности током свих ових година студирања и рада, као и проф др. Ивици Ристовићу на целокупној подршци и помоћи и на залагању за мене од почетка мојих докторских студија. Велику захвалност за помоћ при реализацији експерименталног рада у оквиру докторске тезе дугујем и сарадницима др. Милану Жунићу, др. Милану Краговићу, др. Јелени Гулицовски, др. Миљани Мирковић, др. Смиљи Марковић на дељењу свог знања и вештина са мном и доприносу квалитета и садржајности самог рада, као и најближим колегиницама из Института за нуклеарне науке „Винча“, што су увек биле спремне да припомогну, дају савет и стручну сугестију. Неизмерну захвалност дугујем својим родитељима, Зорици и Драгиши, и сестри Драгани, што су највише веровали у мене, несебично ми пружали максималну подршку и разумевање без којих не бих истрајала у достигнућу свих својих циљева. Њихова љубав и пожртвованост били су ми највећи подстрек да ова дисертација угледа светлост дана и да их тиме учиним поносним јер њима то највише дугујем. Такође, велико хвала свим мојим драгим пријатељима, који су увек били ту за мене, свакодневно ме мотивисали, инспирисали и подржавали све ово време трајања мојих докторских студија.

Ову дисертацију бих посебно посветила својој сестри Драгани, чијом иницијативом сам се и одлучила на уписивање докторских студија, и која ће, верујем, бити највише поносна на мене што ћу, попут ње, стећи академску титулу доктора наука!

Сажетак

Уз снажну интеграцију принципа циркуларне економије и одрживог развоја, највећи интерес научне заједнице последњих година постао је усмерен на напуштање линеарног модела потрошње ресурса и формирање стратегија „нултог отпада“. Са том мотивацијом, у овој докторској дисертацији се предлаже трансформација индустријских отпадних муљева погодних за рециклажу у вредне финалне производе са три различите индустријске примене. Два типа индустријског отпадног муља, који настају у постројењу за пречишћавање отпадних вода хемијске индустрије, испитана су као компоненте за производњу малтера и бетона, ватросталних лепкова и IT-SOFC заптивача (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell – IT-SOFC). Добијени резултати прве истраживачке целине оправдали су примену отпадних муљева као заменске компоненте за цемент или камено пунило у производњи малтера, бетона или самоуграђујућег (SCC) бетона. У другој истраживачкој целини представљени су стаклокерамички материјали са одређеним садржајем отпадног муља у свом саставу, који се могу успешно применити као термоотпорни керамички лепкови за индустријску употребу. У последњој истраживачкој целини окарактерисан је иновативни материјал на бази керамике са додатком отпадних муљева, намењен за примену као IT-SOFC заптивач. Функционалност развијеног заптивача испитана је у лабораторијској горивној ћелији са чврстим оксидима у средње-температурном опсегу. Потврђено је да се новоформирани заптивач може сматрати перспективним кандидатом за примену у виду заптивача у технологији горивних ћелија. Основни циљ дисертације био је да се представи ефикасна примена испитиваних отпадних муљева у развоју савремених напредних материјала који могу бити конкурентни комерцијалним производима. Постигнути резултати не само да пружају потенцијално решење за смањење отпада кроз проналажење различитих приступа за његово искоришћење и повратак у животни циклус, већ и отварају пут за даље истраживање еколошки прихватљивих, исплативих и високоефикасних материјала који умањују потребу за потрошњом природних ресурса.

Кључне речи: индустријски отпадни муљ, бетони и малтери, ватростални лепкови, заптивачи у IT-SOFC технологији, рециклажа отпада, одрживи развој, циркуларна економија

Научна област: Рударско инжењерство

Ужа научна област: Заштита животне средине

УДК: 504.61:62(043.3)

Abstract

With strong integration of the principles of circular economy and sustainable development in recent years, the major interest of the scientific community has become focused on eliminating the end-of-life concepts and forming “zero-waste” strategies. With this motivation, in the present doctoral thesis transformation of recyclable waste in form of wastewater sludges into valuable final products for three different industrial applications is suggested. Two types of industrial waste sludge generated at a chemical industry wastewater treatment plant were investigated as components for the production of mortars and concretes, refractory adhesives, and intermediate-temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC) sealants. The results obtained in the first research stage justified the utilization of waste sludges as replacement components for cement or mineral filler in the production of mortars, conventional concrete, or self-compacting concrete (SCC). In the second research stage, glass-ceramic materials containing a certain proportion of waste sludge were presented, demonstrating their potential for successful application as heat-resistant ceramic adhesives for industrial use. In the final research stage, an innovative ceramic-based material incorporating waste sludges, intended for application as an IT-SOFC sealant, was characterized. The functionality of the developed sealant was evaluated in a laboratory-scale solid oxide fuel cell operating within the intermediate-temperature range. The results confirmed that the newly developed sealant can be considered a promising candidate for sealing applications in fuel cell technology. The primary objective of this dissertation was to demonstrate the effective utilization of the investigated waste sludges in the development of modern advanced materials that have the potential to compete with commercially available products. The obtained results not only provide a potential solution for waste reduction by identifying different approaches to waste utilization and its reintegration into the material life cycle, but also pave the way for further research into environmentally friendly, cost-effective, and high-performance materials that reduce the demand for natural resources.

Keywords: industrial waste sludge, concrete and mortars, refractory adhesives, sealants in IT-SOFC technology, waste recycling, sustainable development, circular economy

Scientific field: Mining engineering

Scientific sub-field: Environmental protection

UDC: 504.61:62(043.3)

Садржај

1. УВОД 1
   1.1. Предмет истраживања 2
      1.1.1 Грађевински материјали као потенцијални производи за инкорпорацију отпадних муљева 4
      1.1.2 Терморезистентни адхезивни материјали као потенцијални производи за инкорпорацију отпадних муљева 5
      1.1.3 Заптивни материјали за технологију горивних ћелија са чврстим оксидима средње-температурног опсега (IT-SOFC) као потенцијални производи за инкорпорацију отпадних муљева 5
   1.2 Циљеви истраживања 7
   1.3 Научне хипотезе у истраживању 8
   1.4 План истраживања и структура дисертације са кратким прегледом поглавља 9
2. ПРЕГЛЕД ЛИТЕРАТУРЕ 12
   2.1. Пречишћавање индустријских отпадних вода 12
      2.1.1 Теоријски основи филтрирања 14
      2.1.2 Отпадни муљеви из процеса пречишћавања индустријских отпадних вода - генерисање, својства, састав и утицај на животну средину 16
   2.2 Поновна примена индустријских отпадних муљева 18
      2.2.1 Законски оквири 18
      2.2.2 Преглед досадашњих истраживања 21
         2.2.2.1 Примена отпадних муљева у грађевинској индустрији 21
         2.2.2.2 Примена отпадних муљева у производњи ватросталних материјала 24
         2.2.2.3 Примена отпадних муљева у технологији горивних ћелија са чврстим оксидом 24
      2.2.3 Критички осврт на досадашња истраживања из области ревалоризације отпадних муљева 25
   2.3 Преглед примењених методологија карактеризације отпадних материјала индустријског порекла 26
      2.3.1 Оптичка емисиона спектроскопија са индуктивно спрегнутом плазмом (ICP-OES) 28
      2.3.2 Рендгенска дифракциона метода (XRPD) 29
      2.3.3 Раманова спектроскопија 30
      2.3.4 Методе инфрацрвене спектроскопије (FTIR-ATR и FTIR-DRIFTS) 30
      2.3.5. Одређивање специфичне површине и порозности 32
      2.3.6 Трансмисиона електронска спектроскопија (TEM) 33
      2.3.7 Скенирајућа електронска микроскопија (SEM) 34

2.3.8 Дилатометријска анализа 35
2.3.9 Електрохемијска импедансна спектроскопија (EIS) 36
2.3.10 Испитивања напона отвореног кола (OCV тест) 37
3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО 39
3.1 Узорковање отпадних муљева 39
3.2 Испитивање муљева за примену у грађевинској индустрији 39
3.2.1 Испитивање физичко-хемијских особина отпадних муљева 39
3.2.1.1 Испитивање хемијског састава и садржаја тешких метала отпадних муљева 39
3.2.1.2 Испитивање фазног састава отпадних муљева 39
3.2.1.3 Испитивање морфолошких особина отпадних муљева 40
3.2.1.4 Одређивање специфичне површине и порозности отпадних муљева ... 40
3.2.1.5 Испитивање структурних особина отпадних муљева 40
3.2.2 Методе одређивања пуцоланске активности, параметара цементне пасте, малтера, бетона и самоуграђујућег (SCC) бетона произведеног додатком отпадних муљева 41
3.2.2.1 Испитивање потенцијалне примене отпадних муљева у производњи цементних композита 41
3.2.2.2 Методе испитивања параметара малтера на бази Портланд цемента, природног песка и додатка отпадног муља WSEP 42
3.2.2.3 Методе испитивања параметара бетона на бази Портланд цемента, природног песка, крупног дробљеног агрегата и додатка отпадног муља WSEP 45
3.2.2.4 Методе испитивања параметара самоуграђујућег бетона (Self-Compacting Concrete- SCC) произведеног са додатком муља WSLP као прашкастог минералног адитива 49
3.3 Испитивање композитног отпадног муља за примену у производњи ватросталних керамичких лепкова 50
3.3.1 Припрема композитног отпадног муља и узорака керамичких лепкова 50
3.3.2 Испитивање хемијског састава сирових узорака керамичких лепкова 52
3.3.3 Испитивање фазног састава сирових и синтерованих узорака керамичких лепкова 52
3.3.4 Испитивање морфолошких особина сирових и синтерованих узорака керамичких лепкова 52
3.3.5 Дилатометријска испитивања керамичких лепкова 53
3.3.6 Испитивање механичких особина керамичких лепкова 54
3.3.7 Испитивање излуживања тешких метала сирових и синтерованих узорака 55
3.3.8 Испитивање термостабилности адхезивних спојева материјала (циклуси загревања) 56

3.4 Испитивање композитног отпадног муља за примену у производњи IT-SOFC заптивача 56
3.4.1 Припрема прашкастог дела IT-SOFC заптивача GS_{W10} 56
3.4.2 Испитивање хемијског састава отпадне мешавине W_{mix} 56
3.4.3 Испитивање фазног састава отпадног муља, отпадне мешавине и прашкастог дела IT-SOFC заптивача 57
3.4.4 Испитивање морфолошких особина отпадног муља, отпадне мешавине и прашкастог дела IT-SOFC заптивача 57
3.4.5 Испитивање структурних особина узорака отпадног муља, отпадне мешавине и прашкастог дела IT-SOFC заптивача 57
3.4.6 Испитивање излуживања тешких метала отпадне мешавине W_{mix} 58
3.4.7 Испитивање физичко-механичких особина прашкастог дела IT-SOFC заптивача 58
3.4.7.1 Одређивање густине прашкастог дела IT-SOFC заптивача применом пикнометра 58
3.4.7.2 Дилатометријска испитивања прашкастог дела IT-SOFC заптивача 59
3.4.8 Испитивање непропусности у лабораторијској горивној ћелији 60
3.4.8.1 Припрема узорка IT-SOFC заптивача за тест у лабораторијској горивној ћелији 60
3.4.8.2 Синтеза и карактеризација електролита на бази CeO_2 60
3.4.8.2.1 XRPD и Раманова спектроскопска анализа електролита 61
3.4.8.2.2 TEM, SEM и EDS анализа електролита 61
3.4.8.2.3. EIS мерење електричне проводљивости електролита 61
3.4.8.3 Конструкција IT-SOFC горивне ћелије и OCV мерење 62
4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА 64
4.1 Резултати примене отпадних муљева у грађевинској индустрији у производњи малтера и бетона 64
4.1.1 Резултати физичко-хемијских испитивања отпадних муљева 64
4.1.1.1 Резултати хемијског састава и садржаја тешких метала отпадних муљева 64
4.1.1.2 Резултати испитивања фазног састава отпадних муљева 67
4.1.1.3 Резултати испитивања морфолошких особина отпадних муљева 68
4.1.1.4 Резултати одређивања специфичне површине и порозности отпадних муљева 69
4.1.1.5 Резултати испитивања структурних особина отпадних муљева 71
4.1.2 Резултати одређивања пуцоланске активности, параметара цементне пасте, малтера, бетона и самоуграђујућег (SCC) бетона произведеног додатком отпадних муљева 73

4.1.2.1 Резултати одређивања пуцоланске активности и утицај замене цемента отпадним муљевима на својства цементне пасте 73

4.1.2.2 Резултати испитивања малтера на бази Портланд цемента, природног песка и додатог отпадног муља WSEP 79

4.1.2.3 Резултати испитивања бетона на бази Портланд цемента, природног песка, крупног дробљеног агрегата и додатог отпадног муља WSEP 91

4.1.2.4 Резултати одређивања параметара SCC бетона са додатком муља WSLP као прашкастог минералног адитива 96

4.2 Резултати примене отпадних муљева за производњу ватросталних керамичких лепкова 102

4.2.1 Резултати испитивања хемијског састава композитног отпадног муља и сирових узорака керамичких лепкова 102

4.2.2 Резултати испитивања фазног састава сирових и синтерованих узорака керамичких лепкова 103

4.2.3 Резултати испитивања морфолошких особина керамичких лепкова 105

4.2.4 Резултати испитивања излуживања сирових и синтерованих узорака керамичких лепкова 107

4.2.5 Резултати дилатометријских испитивања сирових узорака керамичких лепкова 108

4.2.6 Резултати испитивања механичких особина синтерованих узорака керамичких лепкова 109

4.2.7 Резултати испитивања термостабилности адхезивних спојева материјала 111

4.3 Резултати испитивања примене отпадних муљева у производњи заптивача за горивне ћелије са чврстим оксидом средње-температурног опсега (IT-SOFC) 113

4.3.1 Резултати испитивања хемијског састава отпадне мешавине 113

4.3.2 Резултати испитивања фазног састава отпадног муља, отпадне мешавине и узорака IT-SOFC заптивача 115

4.3.3 Резултати испитивања морфолошких особина отпадног муља, отпадне мешавине и узорака заптивача 117

4.3.4 Резултати испитивања структурних особина отпадног муља, отпадне мешавине и узорака заптивача 119

4.3.5 Резултати испитивања излуживања отпадне мешавине 122

4.3.6 Резултати одређивања физичко-механичких особина узорака заптивача 123

4.3.6.1 Резултати одређивање густине узорака заптивача 123

4.3.6.2 Резултати дилатометријских испитивања узорака заптивача 123

4.3.7 Резултати испитивања непропусности горивне ћелије (Leakage Test) 124

4.3.7.1 Резултати карактеризације електролита на бази CeO_2 124

4.3.7.1.1 Резултати XRPD и Раманове спектроскопске анализе електролита 124

4.3.7.1.2 Резултати TEM, SEM, EDS анализе и густине електролита 126
4.3.7.1.3 Резултати EIS мерења 128
4.3.7.2 Резултати мерења напона отвореног кола 130
4.4 Верификација постављених научних хипотеза 133
5 ЗАКЉУЧАК И ПРАВЦИ БУДУЋИХ ИСТРАЖИВАЊА 135
5.1 Правци будућих истраживања 138
ЛИТЕРАТУРА 135
Биографија 155

Списак слика:

Слика 1. Шема примене концепта CE у привреди (кориговано према [18]). 3
Слика 2. Структура докторске дисертације. 11
Слика 3. Филтер преса за пречишћавање индустријских отпадних вода (преузето са [42]). 15
Слика 4. Шематски приказ процеса пречишћавања отпадних вода применом филтер пресе (прилагођено према [44]). 15
Слика 5. Формирање отпадног муља на филтрирајућој површини филтер пресе. 16
Слика 6. Правни статус материја и отпада према Закону о управљању отпадом [45]. 19
Слика 7. Шема оптерећења и растерећења узорка за одређивање секантног модула еластичности. 47
Слика 8. Узорак композитног отпадног муља WS, добијеног од отпадних муљева WSEP и WSLP из постројења за пречишћавање отпадних вода. 51
Слика 9. Узорци лепка са различитим уделима отпадног муља WS (GC_0, GC_5, GC_{10}, GC_{15}, GC_{20}). 51
Слика 10. Хидраулична преса за формирање узорака (а), изглед узорака у форми пелета (б) и изглед уређаја за дилатометријску анализу (в). 53
Слика 11. Шематски приказ испитивања чврстоће узорка на притисак. 55
Слика 12. Пикнометар за одређивање густине прашкастог дела IT-SOFC заптивача по етапама експерименталне процедуре. 59
Слика 13. Испресовани прашкасти узорци IT-SOFC заптивача за дилатометријска испитивања (а) и дилатометар коришћен за екцперимент (б). 59
Слика 14. Лабораторијска IT-SOFC горивна ћелија са нанетим заптивним материјалом пре OCV испитивања. 62
Слика 15. Експериментална поставка за OCV испитивање горивне ћелије. 63
Слика 16. XRPD спектри отпадног муља WSEP генерисаног у октобру 2019 године (а) и у јануару 2020. године (б); и отпадног муља WSLP генерисаног у октобру 2019 године (б) и у јануару 2020. године (г). 68
Слика 17. SEM микрофрафије WSLP и WSEP отпадних муљева генерисаних у октобру (а), новембру (б) и децембру (в) 2019. године, као и у јануару (г) 2020. године. 69
Слика 18. Изотерма адсорпције-десорпције N_2 отпадних муљева WSEP генерисаних у октобру 2019 и јануару 2020 (а) и WSLP генерисаних у октобру 2019 и јануару 2020 (б). 70
Слика 19. Укупна запремина пора и расподела величине пора према запремини отпадног муља WSEP генерисаног у октобру 2019. (а) и јануару 2020. године (б) и муља WSLP генерисаног у октобру 2019 (в) и јануару 2020. године (г). 71
Слика 20. FTIR спектри отпадних муљева WSEP (а) и WSLP (б) генерисаних у октобру 2019. године и јануару 2020. године. 72
Слика 21. Графички приказ добијених коефицијената упијања воде услед капиларног дејства за репаратурне малтере (а) и друге малтере (б). 85
Слика 22. Резултати одређивања коефицијената скупљања услед сушења малтера са додатком отпадног муља WSEP генерисаног у октобру 2019. (а), новембру 2019. (б), децембру 2019. (в) и јануару 2020. (г) при процесу старења у периоду од 90 дана. 86
Слика 23. Приказ резултата распростирања малтера на потресном столу (а) и приказ процедуре испитивања конзистенције малтера помоћу потресног стола (б). 87
Слика 24. Чврстоћа на савијање (а) и чврстоћа на притисак (б) узорака малтерских мешавина са додатком муља генерисаног у октобру, новембру и децембру 2019. године, као и у јануару 2020. године, тим редоследом. 88

Слика 25. Поступак испитивања механичких чврстоћа узорака малтера на хидрауличној преси UTEST UTCM - 6710. 89
Слика 26. Процентуални однос чврстоће при савијању (а) и чврстоће при притиску (б) узорака малтера са додатком отпадног муља WSEP генерисаним у октобру, новембру и децембру 2019., као и у јануару 2020. и еталонског малтера при процесу старења од 90 дана. 90
Слика 27. Резултати мерења слегања узорка бетона. 94
Слика 28. Чврстоћа на савијање (а) и чврстоћа на притисак (б) узорака бетона са отпадним муљем WSEP. 95
Слика 29. Процентуални однос чврстоће на притисак бетона са отпадним муљем WSEP и еталонског узорка бетона на 90 дана (а) и секантни модул еластичности бетонских узорака (б). 95
Слика 30. Резултати мерења слегања SCC бетона (а) и приказ t_{500} тестирања SCC бетоне (б) и испитивања помоћу L кутије (в). 99
Слика 31. Чврстоћа на савијање (а) и на притисак (б) узорака SCC бетона са отпадним муљем WSLP. 100
Слика 32. Шематски приказ тока истраживања у оквиру прве експерименталне целине израде докторске дисертације, која је обухватала испитивања примене отпадних муљева WSEP и WSLP у грађевинској индустрији. 101
Слика 33. XRPD спектри сирових (а) и синтерованих (б) узорака керамичких лепкова на 700 °C-GC_0, GC_5, GC_{10}, GC_{15}, GC_{20}, тим редоследом. 104
Слика 34. FE-SEM микрографије сирових (а) и синтерованих (б) узорака керамичких лепкова на 700 °C-GC_0, GC_5, GC_{10}, GC_{15}, GC_{20}, тим редоследом. 106
Слика 35. Дилатометријске криве процентуалних линеарних промена свих GC узорака загреваних од собне температуре до 800 °C у функцији температуре (а) и у функцији времена загревања (б). 108
Слика 36. Резултати одређивања коефицијента термичког ширења помоћу дилатометријских кривих. 109
Слика 37. Графички приказ вредности савојне (а) и притисне (б) чврстоће чврстих GC узорака. 110
Слика 38. Графички приказ микротврдоће свих сирових и синтерованих GC узорака. 111
Слика 39. Адхезивни спојеви материјала пре (а) и после (б) серије грејних циклуса у трајању од 100 сати у температурном опсегу 200-800 °C. 111
Слика 40. Адхезивни спој материјала са узорком керамичког лепка GC_{10} након теста термостабилности са јасно уочљивим честицама муља на површини. 112
Слика 41. Шематски приказ тока истраживања у оквиру друге експерименталне целине израде докторске дисертације, која је обухватала испитивања примене отпадних муљева за производњу ватросталних керамичких лепкова. 113
Слика 42. Графичка репрезентација садржаја тешких метала у отпадној мешавини са означеним граничним вредностима прописаним законом (према Правилнику о категоријама, испитивању и класификацији отпада *„Службени гласник РС“, бр. 56/2010, 93/2019, 39/2021 и 65/2024* [149]) 114
Слика 43. XRPD спектри отпадног муља WS (а) и отпадне мешавине W_{mix} (б) пре и после термичког третмана на 800 °C. 116
Слика 44. XRPD спектри узорка заптивача CS пре и после термичког третмана на температури од 800 °C. 116
Слика 45. XRPD спектри узорка заптивача CS_{W10} пре и после термичког третмана на 800 °C. 117
Слика 46. FE-SEM микрографије сировог (а) и синтерованог (б) узорка отпадног муља WS, отпадне мешавине W_{mix} и заптивача CS_{W10}. 118

Слика 47. FTIR спектри отпадног муља WS (а) и отпдне мешавине W_{mix} (б) пре и после синтеровања на 800 °C. 120
Слика 48. FTIR спектар узорака заптивача CS и CS_{W10} синтерованих на 800 °C. 121
Слика 49. Резултати одређивања запреминске густине узорака заптивача методом пикнометра. 123
Слика 50. Дилатометријске криве узорака заптивача загреваних до 800 °C у функцији времена загревања (а) и у фунцији температуре (б). 123
Слика 51. XRPD спектар (а) и Раманов спектар (б) узорка нанопраха на бази CeO_2 синтетисаног SPRT методом. 125
Слика 52. TEM микрографија (а) и SEM микрографија са EDS спектром (б) синтерованог узорка електролита састава $Ce_{0.8}Nd_{0.01}Sm_{0.02}Gd_{0.03}Dy_{0.05}Y_{0.04}Yb_{0.05}O_{2-\delta}$. 127
Слика 53. Дијаграми комплексне импедансе синтерованог SPRT узорка, измерени на температурама: а) 300 ºC, б) 400 ºC, в) 500 - 600 ºC и г) 650 - 700 ºC, у атмосфери ваздуха; стрелице означавају тачке на реалној оси које одговарају очитавањима R_b и R_b+R_{ig}. 129
Слика 54. Лабораторијска горивна ћелија са нанетим заптивачем CS_{W10} пре (а) и после (б) OCV теста. 130
Слика 55. Резултати OCV тестирања горивне ћелије на 500 °C (а), 600 °C (б) и 700 °C (в). 131
Слика 56. I-V криве и густина излазне снаге Pt/SPRT/Pt ћелије са нанетим заптивачем CS_{W10} измерена у лабораторијској горивној ћелији са водоником као горивом. 132
Слика 57. Шематски приказ тока истраживања у оквиру треће експерименталне фазе израде докторске дисертације, која се тицала испитивања примене отпадних муљева у производњи заптивача за горивне ћелије са чврстим оксидом средње-температурног опсега (IT-SOFC). 132

Списак табела:

Табела 1. Преглед литературе примене различитих врста отпадних муљева у производњи малтера и бетона. 23
Табела 2. Садржај тешких метала и оксида отпадних муљева WSEP генерисаних у октобру, новембру и децембру 2019. године, као и у јануару 2020. године. 65
Табела 3. Садржај тешких метала и оксида у узорцима отпадних муљева WSLP генерисаних у октобру, новембру и децембру 2019. године, као и у јануару 2020. године. 66
Табела 4. Параметри порозности отпадних муљева WSEP и WSLP генерисаних у октобру, новембру и децембру 2019. године, као и у јануару 2020. године. 70
Табела 5. Резултати испитивања цементних пасти са додатком отпадног муља WSEP генерисаног у октобру, новембру, децембру 2019. године и јануару 2020. године. 75
Табела 6. Резултати испитивања цементних пасти са додатком отпадног муља WSLP генерисаног у октобру, новембру и децембру 2019. године, као и у јануару 2020. године. 77
Табела 7. Резултати испитивања малтерских мешавина на бази Портланд цемента и природног песка, са додатком отпадног муља WSEP генерисаног у октобру 2019. године. 80
Табела 8. Резултати испитивања малтерских мешавина на бази Портланд цемента и природног песка, са додатком узорка отпадног муља WSEP генерисаног у новембру 2019. године. 81
Табела 9. Резултати испитивања малтерских мешавина на бази Портланд цемента и природног песка, са додатком узорка отпадног муља WSEP генерисаног у децембру 2019. године. 83
Табела 10. Резултати испитивања малтерских мешавина на бази Портланд цемента и природног песка, са додатком узорка отпадног муља WSEP генерисаног у јануару 2020. 84
Табела 11. Резултати одређивања коефицијента упијања воде услед капиларног дејства за репаратурне и обичне малтере. 85
Табела 12. Састави бетонских мешавина и резултати испитивања на свежем и очврслом бетону на бази Портланд цемента, природног песка, крупног дробљеног агрегата и са додатком отпадног муља WSEP генерисаног у новембру 2019. године. 92
Табела 13. Резултати испитивања самоуграђујућег бетона на бази Портланд цемента, природног песка и додатка отпадног муља WSLP генерисаног у новембру 2019. године. 98
Табела 14. Хемијски састав композитног отпадног муља WS. 102
Табела 15. Резултати испитивања састава тешких метала у сировим узорцима лепкова са различитим уделом отпадног муља. 103
Табела 16. Резултати теста излуживања за сирове и синтероване узорке GC_{15} и GC_{20}. 107
Табела 17. Микротврдоћа свих сирових GC узорака и узорака синтерованих 8 h на 800 °C. 110
Табела 18. Хемијски састав отпадне мешавине W_{mix} – садржај тешких метала 114
Табела 19. Масени садржај оксида у отпадној мешавини W_{mix}. 115
Табела 20. Резултати теста излуживања за узорак отпадне мешавине W_{mix}. 122
Табела 21. Температурна зависност укупне јонске проводљивости (κ) узорка добијеног од SPRT нанопрахова. 130

Списак скраћеница:

ATR..... ослабљена тотална рефлексија (енг. Attenuated Total Reflectance)
BET..... Brunauer–Emmett–Teller метода
BJH..... Barrett-Joyner-Halenda метода
CE..... циркуларна економија (енг. Circular Economy)
CTE..... коефицијент термичког ширења (енг. Coefficient of Thermal Expansion)
DRIFTS..... инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом у режиму дифузне рефлексије (енг. Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy)
EDS..... енергетски дисперзивна рендгенска спектроскопија (енг. Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy)
EM..... електронска микроскопија (енг. Electron Microscopy)
EIS..... електрохемијска импедансна спектроскопија (енг. Electrochemical Impedance Spectroscopy)
FEG..... електронски топ са емисијом поља (енг. Field Emission Gun)
FE-SEM..... скенирајућа електронска микроскопија са емисијом поља (енг. Field Emission Scanning Electron Microscopy)
FRA..... анализатор фреквенцијског одзива (енг. Frequency Response Analysis)
FTIR..... инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (енг. Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
ICP-OES..... оптичка емисиона спектрометрија са индуктивно спрегнутом плазмом (енг. Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry)
ИГД..... испод границе детекције
ICDD..... Међународни центар за дифракционе податке (енг. The International Centre for Diffraction Data)
IT-SOFC..... Средње-температурна горивна ћелија са чврстим оксидом (енг. Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell)
МДК..... максимално дозвољена концентрација
OCV..... напон отвореног кола (енг. Open Circuit Voltage)
PAC..... полиалуминијум-хлорид (енг. Polyaluminium chloride)
SEM..... скенирајућа електронска микроскопија (енг. Scanning Electron Microscopy)
SOFC..... горивна ћелија са чврстим оксидом (енг. Solid Oxide Fuel Cell)
SPRT..... самопропагирајућа реакција на собној температури (енг. Self-Propagating Room Temperature)
SCC..... самоуграђујући бетон (енг. Self-Compacting Concrete)
TEM..... трансмисиона електронска микроскопија (енг. Transmission Electron Microscopy)
TMA..... термомеханичка анализа (енг. Thermomechanical Analysis)
TSZ..... тетрагонално стабилизована цирконија (енг. Tetragonal Stabilized Zirconia)
YSZ..... итријом стабилизована цирконија (енг. Yttria-Stabilized Zirconia)
XRPD..... рендгенска дифракција праха (енг. X-Ray Powder Diffraction)
W_{mix}..... отпадна мешавина (енг. Waste Mixture)
WS..... отпадни муљ (енг. Waste Sludge)
WSEP..... отпадни муљ из постројења за третман отпадних вода из прашкасте емајлирнице (енг. Waste Sludge from Wastewater Treatment from Powdery Enamel Plant)
WSLP..... отпадни муљ из постројења за третман отпадних вода из лакирнице и фарбаре (енг. Waste Sludge from Wastewater Treatment Plant for Lacquer and Paint)

1. УВОД

Брзи пораст становништва, урбанизација и напредак технологије, који су заједно довели до прогресивне индустријализације, главни су покретачи питања везаних за стварање огромних количина чврстог отпада на светском нивоу. Одлагање таквог отпадног материјала, потенцијално токсичног и опасног, данас представља један од највећих глобалних проблема услед негативних утицаја на животну средину [1-3]. Узимајући у обзир енормне количине отпада који се сваке године генерише у различитим индустријским процесима, довеле су владе у позицију да су се недавно суочиле са прилично строгим протоколима у служби заштите животне средине, законским нормама које се односе на управљање отпадом, смањењем емисија и укупног загађења ваздуха, воде и земљишта које може настати као последица излагања отпада животној околини. Суштина поменутих, све строжијих регулаторних захтева лежи у тежњи савременог друштва и научних кругова доприносу транзицији ка кружној (циркуларној) економији и успостављању концепта одрживог развоја применом тзв. „zero waste“ стратегије [4, 5].

Још од 70-их година, концепт циркуларне економије (Circular Economy - CE) привлачи велику пажњу од стране академских заједница. Појавио се као економски модел супротан традиционалној линеарној економији, који фаворизује формирање одрживих производних система заснованих на затварању материјалних и енергетских циклуса. Овај помак је постигнут смањењем употребе примарних ресурса и промовисањем рециклаже, поновне обраде и валоризације отпадних материјала [6, 7]. Циркуларна економија по дефиницији представља „… *обновљиву индустријску економију која има промењени концепт производње и потрошње према дизајну, употреби ресурса и односу према стварању отпада…*“ [8], што би значило да она не идентификује отпад као неупотребљиву материју, већ искључиво као сировину у виду споредног производа приликом производње новог циљаног, финалног продукта, а која има потенцијал за поновно искоришћење за исте или сличне сврхе .У том контексту, основни циљ оваквог приступа се своди на то да се рециклабилни отпад претвори у вредне алтернативне сирове материјале чиме се подстиче успостављање одрживог развоја у различитим индустријским областима. Увођењем оваквих алтернативних начина за искоришћење отпадних материјала, може се обезбедити не само ублажавање проблема везаних за недостатак одговарајућих депонија, већ и одређене економске и еколошке користи уз значајно смањење потрошње енергије [9, 10]. Главне предности претварања отпада у вредан полазни ресурс, као једног од главних стубова CE концептуалног модела, састоје се у значајном смањењу трошкова везаних за управљање и одлагање отпада, као и трошкова који произилазе услед еколошких прописа и пореза за обезбеђивање позитивних еколошких исхода услед ублажавања загађења [11]. Осим тога, замена скупљих примарних сировина, са далеко приступачнијим, широко распрострањеним отпадним продуктима могла би да доведе до смањења цене финалних производа и постизања очувања природних ресурса [11]. Све наведено даје објашњење зашто у последње време значајно расте интересовање савременог света за развој нових алтернативних могућности за практичну примену отпада.

Говорећи о томе, треба истаћи да је потрошња воде, као суштински главног и основног ресурса за опстанак живота на Земљи и неизбежног аспекта сваког сегмента индустрије, директно повезана са количином произведене отпадне воде која се мора пречистити и деконтаминирати [12]. Због тога се постројења за пречишћавање индустријских отпадних вода сматрају значајним произвођачима велике количине чврстих отпадних продуката (који се називају и „резидуали“) [13].

Отпадни муљ представља један од таквих еколошки непожељних нуспроизвода, који се може сматрати готово једним од највећих токова чврстог отпада из технолошких процеса у постројењима за пречишћавање индустријских отпадних вода [13]. Индустријски отпадни муљ представља хетерогену материју богату органским материјама која се састоји од различитих алумосиликатних минерала и високо вредних биополимера, заједно са разним загађивачима који укључују и тешке метале високог степена токсичности по живи свет [13]. Због прилично проблематичног хемијског састава, индустријски муљ се већ дуго сматра изразито неповољним и небезбедним за животну средину [7, 13, 14]. Стога, у циљу избегавања и ублажавања негативних еколошких утицаја, успостављени су веома строги еколошки прописи и захтевна регулаторна пракса везана за правилно управљање овако широко заступљеног отпадног производа [15, 16]. Сходно томе, CE пословни модел постао је посебно популаран када је у питању управљање отпадом у сектору отпадних вода [7, 11]. Што је још важније, постало је готово неопходно и да велика водоводна предузећа у потпуности усвоје поменути концепт у сврху адекватног управљања својим ресурсима и развијања одрживих стратешких планова производње у будућности.

1.1. Предмет истраживања

Данас у свету, а нарочито у мање развијеним земљама, и даље је доминантан линеарни модел привреде. Овакав модел се заснива на принципу „узми-произведи-искористи-одбаци“, те захтева сталну експлоатацију природних ресурса који свој употребни век завршавају у виду неискористивог отпада. Овакав приступ довео је до генерисања велике количине отпада чији је утицај на животну средину постао један од најзабрињавајућих проблема садашњице. Уз то, неминовно долази до исцрпљивања извора природних ресурса на Земљи и деградације природних добара зарад добијања нових вредних сировина, што у блиској будућности дирекно може ограничити и угрозити основне потребе човека на планети. Велика количина насталог отпада захтева и издвајање великог простора за његово депоновање, чиме се нарушава квалитет земљишта и подземних вода, а самим тим и квалитет услова живота биљног и животињског света, као и људи.

Међутим, као што је раније поменуто, већ неколико протеклих деценија постоји интензивна тенденција модерног друштва у оквиру технолошког и научног развоја ка транзицији из оваквог линеарног у циркуларни модел, којим се првенствено промовише кружење материјала у привреди (Слика 1). Оваквим приступом пропагира се елиминисање тзв. *end-of-life* концепата и формирање стратегија ка одрживом развоју, које ће уместо бесповратног одбацивања искоришћених отпадних продуката, обухватити пре свега њихов повратак на почетак производних процеса у виду корисних полазних материјала, односно њихову ефикасно ревалоризацију за различите привредне намене, са или без неког захтеваног предтретмана [4-6]. Притом, постоје снажни аргументи који иду у прилог афирмацији идеологије циркуларне економије (CE), међу којима је и њена основна премиса да се на глобалном нивоу неће променити квалитет живота људи, нити догодити пад у обиму производње и профиту са стране произвођача, већ да ће циркуларни модел бити подједнако профитабилан, па чак и економичнији него линеарни модел [17].



Слика 1. Шема примене концепта CE у привреди (кориговано према [18]).

Све наведено у суштини и објашњава велику популарност научних истраживања којима се настоји да се успешно и рационално имплементира циркуларност материјала, односно подстакне развој безотпадних (затворених) циклуса производње у различитим областима индустрије.

Водећи се свиме претходно наведеним, у фокусу предложене докторске дисертације као главни предмет истраживања је развој унапређених, еколошки прихватљивих и економски исплативијих материјала, високе ефикасности и квалитета за примену у различите индустријске сврхе. Новоформирани материјали у свом саставу имају уграђен одређен удео отпадних муљева алумосиликатног састава насталих у процесима пречишћавања отпадних вода хемијске индустрије. Конкретно, научно-истраживачки рад у оквиру ове докторске дисертације базиран је на утврђивању могућности и услова примене отпадног муља у производњи три врсте нових материјала различите намене и то:

1. Грађевинских материјала попут малтера, бетона и самоуграђујућег (SCC) бетона,
2. Керамичких индустријских термоотпорних лепкова за спајање делова грејних уређаја и
3. Заптивача за горивне ћелије са чврстим оксидом средње-температурног опсега (IT-SOFC).

Зарад добијања претходно поменутих иновативних, исплативих и еколошки безбедних материјала задовољавајућих перформанси, који у саставу имају делимични удео отпадног индустријског муља из постројења за пречишћавање вода, биће спроведена детаљна карактеризација различитим физичко-хемијским методама и инструменталним техникама, које ће бити опширно објашњене за све три истраживачке целине у Поглављу 3 ове дисертације.

Осим испитивања састава, кључних особина, еколошке безбедности, термичке и механичке стабилности развијених материјала, за узорак IT-SOFC заптивач биће изведено и лабораторијско тестирање индивидуалне IT-SOFC горивне ћелије у отвореном колу (тзв. Single Cell Test/Leakage Test) у виду провере функционалности овог материјала у конкретним оперативним условима, у средње-температурном опсегу радних температура (Intermediate Temperature - IT), са CO_2 горивом, уз мерење напона и густине излазне енергије.

1.1.1 Грађевински материјали као потенцијални производи за инкорпорацију отпадних муљева

Иновативни еколошки правци за производњу ефикасних и одрживих грађевинских материјала, у данашње време привлаче значајну пажњу индустријски развијених земаља, која је посебно интензивирана с обзиром да је грађевински сектор један од највећих и најбрже развијајућих у светској економији. Потрошња грађевинских материјала из године у годину бележи огроман раст сходно интезивној урбанизацији друштва и потражњи за грађевинским пројетима. Као последица тога, грађевинска индустрија се намеће као једна од најпогоднијих области са широким спектром могућности за инкорпорацију отпадних производа као што, између осталог, могу бити и различите врсте отпадних муљева из постројења за пречишћавање вода. Уз то, уграђивање отпадних муљева индустријског порекла у производњу неких грађевинских материјала, може омогућити сигурно уграђивање и дисперзију малих, али не и занемарљивих количина присутних тешких метала у цементну матрицу, што практично доводи до превенције испољавања могућих штетних ефеката њихове токсичности на животну средину и здравље људи [19].

С обзиром да чини основну компоненту у формулацији најшире коришћених материјала у грађевинској индустрији (бетона и малтера), сасвим је оправдано то што се цемент сматра другим по реду најзаступљенијим ресурсом на Земљи [20]. Цемент представља брзовезујуће хидраулично минерално везиво сачињено од фино млевеног неорганског материјала који формира пасту у додиру са водом. Оваква паста се брзо очврсне услед егзотермних процеса и хидратације уз формирање компактне целине [21]. Након очвршћавања, цемент задржава своју чврстоћу и стабилност, и постаје отпоран на дејство воде. Тренутно се процењује да производња цемента износи око 4,4 милијарди тона годишње са трендом континуалног раста, при чему се предвиђа да може достићи 5,8 милијарди тона до 2050. године [21].

Бетони и малтери су грађевински материјали на бази цемента, али имају различити састав и карактеристике, па самим тим и намену. Бетон је јак, издржљив конструкциони материјал од којег се праве структурни елементи попут темеља, зидова и тротоара. Пружа структурну потпору и чврстоћу за зграде, путеве и другу инфраструктуру. Малтер, с друге стране, представља флексибилан и отпоран материјал са улогом везивног средства за спајање структурних елемената, облагање зидова, заптивање и попуњавање шупљина, израду кошуљица. Њиме се суштински обезбеђује повезивање зидних јединица у целину и кохезија, али и спречава продор воде. Што се тиче састава, бетон се прави као мешавина цемента, агрегата (као што су песак и шљунак) и воде уз додатак пластификатора, док се малтер састоји од цемента, песка и воде, понекад уз додатак креча или других адитива, као и пластификатора.

Дакле, кључна разлика састоји се у томе што бетон садржи крупне агрегате (шљунак) за чврстоћу, док малтер обично користи само ситне агрегате (песак). Сходно томе, бетон је погодан за пружање високог степена отпора чврстоћи на притисак, док је малтер формиран за добру адхезију и обрадивост.

1.1.2 Терморезистентни адхезивни материјали као потенцијални производи за инкорпорацију отпадних муљева

Потражња за економичнијим материјалима погодним за лепљење и заптивање делова различитих уређаја значајно је порасла услед недавног напретка у области енергетике. Посебно су значајни материјали који задржавају високу ефикасност и стабилност при повишеним температурама и обезбеђују поуздане термоотпорне везе између компоненти. Термоотпорни лепкови представљају важну класу материјала намењених за рад у условима повишених температура. Њихова примена је све распрострањенија како у индустријском, тако и у потрошачком сектору. Све наведено је пре свега последица њиховог брзог везивања на собној температури, једноставне примене и високе адхезионе чврстоће на различитим подлогама, као што су метали, пластика, керамика и други материјали [22]. Самим тим, производња неконвенционалних керамичких лепкова за потребе спајања конструкција грејних уређаја (првенствено пећи) може се с правом означити као значајно крајње одредиште за примену муљева из индустријских отпадних вода, нудећи ефикасна решења са изузетно ниским трошковима производње и значајне користи за животну средину.

Поред тога, за бројне индустријске инсталације, па тако и у конструкцијама грејних тела, употреба лепкова отпорних на високе температуре данас је постала једна од најпогоднијих и најперспективнијих метода за спајање материјала [23]. Разлог тога је што лепљење не утиче на природно стање суседних материјала и смањује могућност корозије и тежину конструкције. Носивост оваквих лепљених спојева је изразито велика, јер оптерећење носи цела раван спајања, а не једна или више тачака. Такође, ови лепкови играју важну улогу у термичкој заштити и уградњи система заптивки, што може значајно смањити и цену одржавања овакве опреме [23].

1.1.3 Заптивни материјали за технологију горивних ћелија са чврстим оксидима средње-температурног опсега (IT-SOFC) као потенцијални производи за инкорпорацију отпадних муљева

Технологија горивних ћелија са чврстим оксидом (Solid Oxide Fuel Cells - SOFC) представља једну од значајних тзв. „зелених технологија“, којој се последњих деценија придаје све већа пажња у научним и индустријским круговима. Разлог за то су бројне предности ових система, међу којима се посебно издвајају висока енергетска ефикасност, дугорочна стабилност и поузданост, релативно ниске емисије штетних материја, могућност примене различитих врста горива, као и значајна флексибилност у погледу конструкције и начина примене [24, 25]. Захваљујући наведеним карактеристикама, SOFC системи се сматрају веома перспективном алтернативом конвенционалним технологијама за производњу енергије, посебно у контексту потребе за смањењем потрошње фосилних горива и негативних утицаја енергетског сектора на животну средину.

Горивне ћелије представљају електрохемијске уређаје у којима се хемијска енергија горива директно конвертује у електричну енергију и топлоту, без класичног процеса сагоревања. Као гориво могу се користити водоник, угљен-моноксид, природни гас, биогас и друга горива погодна за електрохемијску конверзију. Висока енергетска ефикасност, могућност когенерације електричне и топлотне енергије, као и ниске емисије загађујућих материја чине SOFC системе веома атрактивним за примену у савременим енергетским системима.

Досадашња истраживања у овој области показала су да један од кључних изазова за даљу комерцијализацију и ширу примену SOFC технологије представља развој напредних, поузданих, дуготрајних и економски прихватљивих материјала за израду њених основних компоненти [26]. Перформансе, дугорочна стабилност и поузданост рада SOFC система у великој мери зависе и од квалитета заптивања спојева између појединачних компоненти. Заптивни материјали морају обезбедити поуздано раздвајање горивне и оксидационе атмосфере, спречити неконтролисано мешање гасова и њихово истицање у околину, као и компензовати термичка напрезања која настају током загревања, рада и хлађења система. Стога се развој одговарајућих, ефикасних и економски прихватљивих заптивних материјала сматра једним од значајних изазова у даљем развоју SOFC технологије [27].

Посебан правац савременог развоја SOFC система усмерен је ка снижавању њихове радне температуре и развоју средње-температурних горивних ћелија са чврстим оксидом (Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells - IT-SOFC). Док конвенционалне високо-температурне SOFC ћелије могу радити на температурама приближно 800 - 1000 °C, IT-SOFC системи функционишу у приближном температурном опсегу 500 - 800 °C [28, 29]. Снижавање радне температуре представља важан корак ка превазилажењу појединих ограничења класичних SOFC система, пре свега оних повезаних са убрзаном деградацијом материјала, високо-температурном корозијом, међусобним хемијским реакцијама компоненти и појавом значајних термичких напрезања. Прелазак на средње-температурни режим рада омогућава примену ширег спектра конструкционих материјала, чиме се потенцијално могу смањити трошкови производње и повећати трајност система [28, 29, 30]. Поред тога, ниже радне температуре могу допринети смањењу брзине деградационих процеса и олакшати стартовање и заустављање система. Са становишта практичне примене, наведене предности чине IT-SOFC технологију посебно интересантном за развој компактнијих, дуготрајнијих и економски прихватљивијих енергетских система.

С друге стране, снижавање радне температуре доноси и одређена ограничења, која се првенствено односе на смањење јонске проводљивости електролита и успоравање електрохемијских реакција на електродама, што негативно утиче на укупне перформансе ћелије [31]. Из тог разлога, развој IT-SOFC система захтева пажљив избор и оптимизацију свих функционалних компоненти, укључујући између осталог и материјале за заптивање.

Управо у области заптивања, средње-температурни SOFC системи постављају специфичне и веома строге захтеве. Заптивни материјал мора обезбедити одговарајућу непропусност током целокупног радног века ћелије, имати добру адхезију према суседним компонентама, као и одговарајући коефицијент термичког ширења, како би се у што већој мери спречила појава критичних механичких напрезања током термичких циклуса. Истовремено, неопходно је да заптивни материјал буде хемијски и структурно стабилан у контакту са компонентама ћелије и различитим гасним атмосферама, као и да током дуготрајног рада не долази до његове значајне деградације и пуцања [27]. Неусклађеност термичких, механичких или хемијских својстава заптивног материјала са осталим компонентама IT-SOFC система може током загревања и хлађења довести до појаве локалних напрезања, формирања пукотина и постепеног губитка непропусности заптивног споја. Због тога развој нових заптивних материјала који истовремено испуњавају захтеве у погледу термичке стабилности, механичке отпорности, хемијске компатибилности, адхезије и непропусности представља један од значајних праваца истраживања у области IT-SOFC технологије.

Са тог становишта, посебан значај има испитивање алтернативних материјала и сировина које би могле бити примењене за добијање функционалних заптивних материјала за средње-температурне SOFC системе. Поред захтеваних функционалних својстава, све већи значај придаје се и економској оправданости њихове производње, доступности полазних сировина и могућности примене секундарних материјалних ресурса. Такав приступ омогућава истовремено разматрање техничке функционалности материјала и принципа одрживог управљања ресурсима, што је од посебног значаја за развој савремених енергетских технологија.

1.2 Циљеви истраживања

Општи циљ истраживања докторске дисертације усмерен је на очување животне средине и ублажавање негативних утицаја индустријског отпада. Полазна основа истраживачког рада заснива се на савременом концепту циркуларности материјала, који подразумева враћање отпадних материја у употребни ланац и проналажење могућности за њихову поновну примену у различитим индустријским областима. Посебан акценат стављен је на развој практичних решења за адекватно управљање отпадом у складу са важећом законском регулативом. Примена таквих решења може допринети смањењу негативних утицаја на животну средину, али и остваривању одређених економских користи. Оне се, пре свега, односе на смањење потрошње енергије и воде, потребе за простором за депоновање отпада и трошкова повезаних са еколошким таксама. На овај начин предложени приступ је усклађен са основним принципима циркуларне економије (Circular Economy - CE) и „zero waste“ концептом развоја индустрије у Републици Србији.

Сходно томе, ток истраживања је усмерен на утврђивање употребне вредности отпадног материјала (који у овом истраживању чини отпадни муљеви генерисан у постројењу за пречишћавање отпадних вода) у напредним технолошким решењима у оквиру различитих индустријских области са значајним нагласком на еколошке и економске аспекте. То се првенствено односи на демонстрацију успешне примене ових отпадних материја у производњи иновативних, еколошких, исплативих и високоефикасних материјала различитих намена.

У оквиру наведеног општег циља могу се дефинисати три специфична правца истраживања сходно циљаној намени отпадних муљева и то су:

1. Испитивање могућности искоришћења отпадних муљева из процеса пречишћавања отпадних вода у грађевинској индустрији, у производњи малтера и бетона (као додатка цементној пасти);
2. Испитивање могућности искоришћења отпадних муљева из процеса пречишћавања отпадних вода у производњи индустријских високо-температурних керамичких лепкова за спајање конструкција разних грејних тела (пећи, сушница итд.);
3. Испитивање могућности искоришћења отпадних муљева из процеса пречишћавања отпадних вода за производњу заптивача у технологији горивних ћелија са чврстим оксидом средње-температурног опсега (IT-SOFC), обезбеђујући херметичност самог уређаја (развој јединственог, иновативног састава заптивача и утврђивање подобности добијеног материјала у смислу термостабилности, структурне интегрисаности и дуготрајног радног века, чиме ће се омогућити ефективно фунционисање горивне ћелије са задовољавајућим вредностима излазне струје).

Дакле, сумирајући претходно дефинисане опште и посебне циљеве, докторска дисертација је усмерена на свеобухватно сагледавање могућности мултифункционалне примене истог отпадног материјала у више међусобно различитих технолошких области. Имајући у виду да се у истраживачкој пракси отпадни материјали најчешће разматрају кроз једну, појединачну примену, у овој докторској дисертацији се исти отпадни муљеви посматрају из шире и интегрисане перспективе. Управо у оваквом приступу огледају се научни значај, аутентичност и оригиналност ове докторске дисертације, будући да омогућава свеобухватније разумевање потенцијала индустријских отпадних муљева као полазне сировине за развој функционално различитих материјала. На тај начин заокружују се постављени циљеви истраживања и јасно дефинише концептуални оквир на коме је дисертација заснована.

Ипак, потребно је указати и на одређена ограничења ове докторске дисертације. Она се пре свега односе на чињеницу да су испитивања свих развијених материјала спроведена у контролисаним лабораторијским условима. Добијени резултати показали су да се отпадни муљеви могу успешно инкорпорирати у различите материјале, уз постизање одговарајућих физичко-хемијских, механичких и функционалних својстава. Међутим, за потпунију процену њихове применљивости неопходна су испитивања у реалним полуиндустријским и индустријским условима. На тај начин би се могло сагледати понашање развијених материјала у условима континуиране производње и дуготрајне експлоатације, као и реалне могућности за њихову комерцијалну примену. Наведена испитивања представљају логичан правац даљих истраживања, што би омогућило поузданију процену технолошке оправданости и практичног потенцијала предложених решења у условима континуиране индустријске производње и дуготрајне експлоатације.

1.3 Научне хипотезе у истраживању

Докторска дисертација је заснована на следећим хипотезама:

- Полазна (нулта) хипотеза - Решавање еколошких проблема који проистичу из потребе за одлагањем велике количине потенцијално опасног отпадног материјала је могуће путем ревалоризације тј. њихове поновне употребе као полазних сировина за различите намене уз истовремено остваривање вишеструке економске користи.

- Хипотеза I. - Отпадни муљ који настаје у процесима пречишћавања отпадних вода и чије депоновање представља првенствено еколошки проблем, али и економску потешкоћу може потенцијално имати употребну вредност, односно може се искористити у производњи вредних полазних сировина различите намене.

- Хипотеза II. - Отпадни муљ који настаје у процесима пречишћавања отпадних вода поседује потенцијал искористљивости као компонента за производњу различитих грађевинских материјала, попут малтера и бетона (различитим физичко-хемијским методама установиће се да ли новодобијени материјали са садржајем отпада поседују задовољавајуће перформансе са аспекта примене у грађевини, као и да ли су еколошки прихватљиви).

- Хипотеза III - Отпадни муљ који настаје у процесима пречишћавања отпадних вода може се успешно искористити као компонента у производњи ватросталних керамичких лепкова намењених за спајање делова различитих грејних тела попут пећи и сушница (дговарајућим експерименталним техникама утврдиће се оптимални процес производње и предтретмана датих

материјала као и оптимални удео отпада у саставу којим ће се постићи добијање еколошког, исплативог и постојаног керамичког материјала са највећом ефикасношћи лепљења).

- Хипотеза IV - Отпадни муљ који настаје у процесима пречишћавања отпадних вода може се успешно имплементирати као компонента у производњи заптивача са применом у SOFC технологији средње-температурног опсега (детаљном карактеризацијом и пробама самог заптивног материјала са додатком муља у реалним оперативним условима биће утврђено под којим условима је потребно је потребно фабриковати сам материјал и на који начин га третирати како би имао оптимални учинак у заптивању горивних ћелија).

При валидацији сваке од поменутих хипотеза, иста ће се сматрати у потпуности испуњеном ако су сва кључна предвиђања хипотезе потврђена на основу екпериментални резултата при чему нема потребе за продубљивањем истраживања, односно извођењем даљих опита који би могли бити неоходни да централна тврдња хипотезе стоји у целини, нити постоје било који резултати који јој суштински противрече. Хипотеза ће се сматрати делимично испуњеном у случају да већина изведених експеримената указују да предвиђање дате хипотезе јесте потврђено али не и сви, или не у потпуности, односно да се исказује потреба за додатним испитивањима или модификацијом тј. оптимизацијом постојећих опита, како би се она могла прихватити у свом пуном обиму. Другим речима, хипотеза у овом случају није у потпуности одбачена, односно добијени резултати пружају делимичну подршку хипотези и тиме указују њен потенцијал за валидацију у цлучају продубљивања даљег научног рада. С друге стране, хипотеза ће се прогласити неиспуњеном уколико се добијени резултати косе са предвиђањима хипотезе, односно указују да хипотеза ни у ком случају не може бити испуњена јер постоје кључне препреке које се не могу ни на који начин превазићи а онемогућавају испуњење централне тврдње хипотезе. Хипотеза ће се такође одбацити и ако већина изведених експеримената не показује никакве значајне разултате у очекиваном смеру, односно је се већина резултата конзистетно и притом супротно од задатог исказа хипотезе.

1.4 План истраживања и структура дисертације са кратким прегледом поглавља

Истраживачки рад у оквиру докторске дисертације представљен је у три целине:

1. Испитивање употребне вредности отпадних муљева из постројења за пречишћавање отпадних вода као компоненте за производњу грађевинских материјала - бетона и малтера.

У оквиру ове целине спроводи се комплетна карактеризација отпадних муљева и добијених грађевинских материјала са инкорпорираним муљем у свом саставу, која подразумева утврђивање физичко-хемијских и физичко-механичких особина отпадних муљева. Физичко-хемијске анализе обухватају анализу хемијског састава и садржаја тешких метала (ICP-OES), рендгенску дифракциону анализу (XRPD), морфолошка испитивања (SEM), одређивање структурних особина (FTIR-ATR, FTIR-DRIFTS), и, одређивање специфичне површине и порозности (BET). Физичко-механичке анализе обухватају испитивање пуцоланске активности добијених материјала (сталност запремине, индекс активности, потреба за водом, стандардна конзистенција, време везивања) и одређивање параметара цементне пасте малтера, бетона и самоуграђујућег бетона са додатком отпадних муљева (конзистенције малтера/бетона, запреминске масе свежег и очврслог малтера/бетона, чврстоће на савијање, притисак, затезање, скупљање при сушењу, испитивање секантног модула еластичности итд.).

2. Испитивање употребне вредности отпадних муљева из постројења за пречишћавање отпадних вода као компоненте за производњу индустријских ватросталних керамичких лепкова који се користе за израду и склапање конструкција различитих грејних тела попут пећи, сушница и других.

У овој целини спроводе се бројна испитивања више рзличитих састава керамичких лепкова са различитим уделом композитног отпадног муља: хемијског састава, фазног састава (XRPD), морфолошких особина (FE-SEM), дилатометријска испитивања, испитивање различитих механичких особина, тестови излуживања тешких метала и потом испитивање термостабилности адхезивних спојева материјала (циклуси загревања).

3. Испитивање употребне вредности отпадних муљева из постројења за пречишћавање отпадних вода као компоненте за производњу композитних заптивних маса у горивним ћелијама са чврстим оксидом средње-температурног опсега (IT-SOFC) и обезбеђује ефикасно заптивање система на температури и до 800 °C.

Ова целина подразумева спровођење низа тестова којим је потребно задовољити комплексне захтеве за применљивост материјала у IT-SOFC технологији: испитивање фазног састава, морфологије и структурних особина композитних заптивних маса (XRPD, FE-SEM, FTIR), испитивање механичких особина и густине, дилатометријску анализу, мерења електрична проводљивости (EIS), тестове излуживања тешких метала и испитивање непропусности горивне ћелије (Leakage test / Single Cell Test).

Према наведеном, применом различитих експерименталних физичко-хемијских метода показаће се да ли отпадни муљеви из постројења за пречишћавање индсутријских отпадних вода са економског и еколошког аспекта могу бити погодни и перспективни материјали који као такви могу представљати једну од компоненти за производњу различитих савремених и високоефикасних материјала из области грађевине и енергетике.

У структурном смислу, докторска дисертација је конципирана у складу са дефинисаним полазним хипотезама, циљевима истраживања, планираним током експерименталног рада и оствареним резултатима у пет основних поглавља (Слика 2):

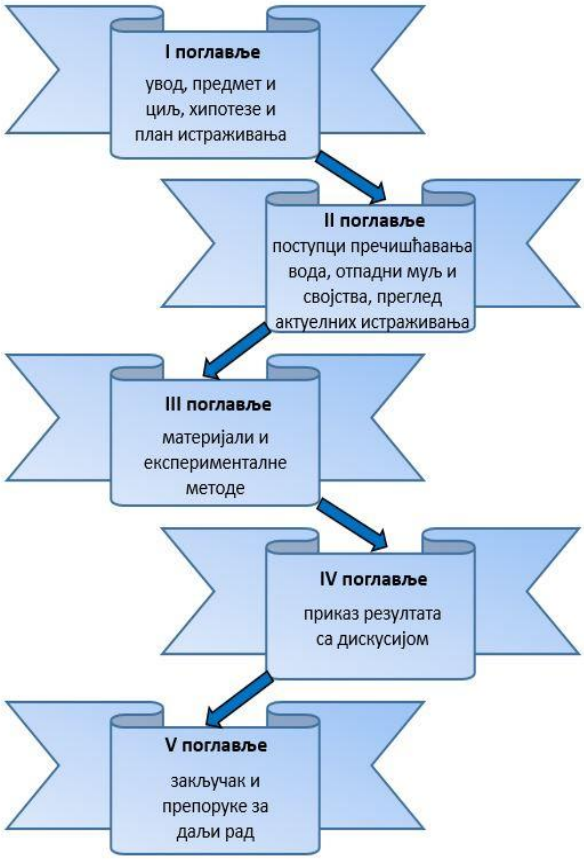
I. Уводно поглавље обухвата дефинисање предмета и циљева истраживања, као и проблематике којом се дисертација бави. Представљене су основне идеје и приступи на којима се дисертација заснива, формулисане су полазне истраживачке хипотезе и дат је кратак преглед структуре и садржаја дисертације.

II. Поглавље са прегледом литературе обухвата теоријске основе значајне за предмет истраживања. Приказани су поступци пречишћавања отпадних вода током којих настају отпадни муљеви, као и њихова основна својства, састав и потенцијални утицаји на животну средину. Посебна пажња посвећена је принципима циркуларне економије (Circular Economy - CE) и могућностима њихове примене у управљању овом врстом отпада. Дат је и преглед досадашњих студија и актуелних истраживања која се односе на поновну употребу и валоризацију отпадних муљева и сродних отпадних материјала у различитим областима примене.

III. Поглавље, које обухвата експериментални део дисертације, приказује опис поступака припреме узорака, примењене методе карактеризације и услови испитивања развијених материјала. Експериментални рад организован је у три целине, у складу са различитим правцима примене и валоризације отпадних муљева: а) у грађевинским материјалима, б) у ватросталним индустријским лепковима, и в) у заптивачима за IT-SOFC уређаје.

IV. Поглавље, које приказује све добијене резултате, посвећено је приказу, анализи и дискусији добијених података истраживања. За сваки од испитиваних праваца примене представљени су резултати релевантних физичко-хемијских, механичких и функционалних испитивања. На основу њихове детаљне анализе размотрена је погодност отпадних муљева за примену у развоју иновативних грађевинских материјала, ватросталних индустријских лепкова и заптивача за IT-SOFC уређаје.

V. Завршно поглавље обухвата најзначајније закључке проистекле из спроведеног истраживања и даје свеобухватан осврт на остварене резултате. Посебно су истакнути научни и практични доприноси истраживања, као и ограничења спроведених испитивања. Сумарно су дате смернице за даља истраживања и могуће правце усавршавања добијених грађевинских материјала, ватросталних индустријских лепкова и заптивача за IT-SOFC уређаје.



Слика 2. Структура докторске дисертације.

2. ПРЕГЛЕД ЛИТЕРАТУРЕ

2.1. Пречишћавање индустријских отпадних вода

Највећи део свеже воде која се користи у одређене сврхе враћа се назад у природу као отпадна вода. Под отпадним водама подразумевају се: термички третиране воде (нпр. расхладне воде) и воде које након употребе имају промењене биохемијске и физичко-хемијске особине, односно које су на било који начин контаминиране присуством различитих загађујућих материја (растворне и нерастворне органске и неорганске материје, као и микроорганизми).

Количина и степен загађења отпадних вода у директној су повезаности са развојем и напретком различитих индустријских грана, као и урбанизацијом и наглим порастом становништва. Испуштањем отпадних вода у реципијенте (водотокове) долази до загађења екосистема у целини. Највеће количине отпадних вода воде порекло из домаћинстава (комуналне отпадне воде) или из индустријских постројења (индустријске отпадне воде). У индустријске отпадне воде сврставају се воде које се генеришу у производним процесима и другим привредним активностима, као и загађене атмосферске воде које се сливају са индустријских површина. Загађеност и карактеристике отпадних индустријских вода умногоме зависе од гране индустрије из које потичу, примењених технолошких процеса и одређених хемикалија, начина третирања и управљања воденим ресурсима и процесима који се примењују за њихово пречишћавање.

Основни услов како би се правилно конципирала технологија, инфраструктура и опрема за правилно прихватање, пречишћавање и безбедно испуштање, односно повратак отпадних индустријских вода у реципијенте, представља утврђивање количине и склопа физичких, физичко-хемијских и микробиолошких особина отпадних вода. Количина индустријских отпадних вода се процењује, односно прерачунава на основу капацитета и времена рада пумпи које транспортују воде, на основу потрошене воде или на основу норматива тј. количине отпадне воде која настаје нпр. по јединици производа. Оцена степена загађености, односно квалитета индустријских отпадних вода, врши се у складу са важећим прописима Републике Србије. Релевантни прописи у овој области су: Закон о водама („Службени гласник РС“, бр. 30/2010, 93/2012, 101/2016, 95/2018 и 95/2018 - др. закон) [32]; Уредба о граничним вредностима загађујућих материја у површинским и подземним водама и седименту и роковима за њихово достизање („Службени гласник РС“, бр. 50/2012) [33]; Уредба о категоризацији водотока („Службени гласник СРС“, бр. 5/1968) [34]; Правилник о опасним материјама у водама („Службени гласник СРС“, бр. 31/1982) [35] и Правилник о начину и условима за мерење количине и испитивање квалитета отпадних вода и њиховог утицаја на реципијент и садржини извештаја о извршеним мерењима („Службени гласник РС“, бр. 18/2024) [36].

Један од најзабрињавајућих еколошких проблема са којим се Република Србија суочава дуги низ година јесу огромне количине отпадних вода које угрожавају и загађују како водене површине, тако и земљиште и читаве екосистеме, а самим тим и здравље и безбедност људи. Прецизних података о количини отпадних вода нема, али се зна да су оне у сталном порасту и да се недовољно обраћа пажња на њихов адекватан третман и мере заштите животне средине. Према подацима из Републичког завода за статистику у 2022. години количина произведене индустријске отпадне воде у Републици Србији износила је приближно 118 милиона m^3/год, од чега су 47.5 % чиниле воде настале у сектору снабдевања електричном енергијом, гасом и паром [37]. Ипак, тренутно се у Републици Србији на одговарајући начин пречишћава свега 5 - 10 % индустријских отпадних вода, што нашу земљу ставља на последња места међу европским

земљама када је реч о бризи о водама које се након коришћења испуштају у реке, језера и земљиште и проузрокују трајно загађење [38, 39].

Када је реч о индустријским отпадним водама, конкретно хемијске, нафтне и петрохемијске индустрије по правилу су оне које их најчешће троше у технолошке сврхе, за напајање котлова и расхлађивање, а њихов састав највише зависи од врсте сировина и производа, као и од самих технолошких поступака. Специфични параметри загађења отпадних вода поменутих индустријских грана су температура, pH, суспендоване и органске материје, садржај тешких метала, азота, сулфата, флуорида, масти, фенола и других. Пречишавање отпадних вода, пореклом из хемијске индустрије, може бити изузетно проблематично управо због њиховог састава (токсине, тешко разградиве материје, тешки метали, органске материје) и сложених карактеристика.

Задатак процеса за пречишћавање отпадних вода састоји се у уклањању загађивача из отпадне воде до оног квалитета који се захтева тако да пречишћена вода може: да се користи као повратна, ради смањења коришћења свеже воде из природе, или да се испусти у водотокове, а да притом њен квалитет буде усклађен са законском регулативом, при чему не сме да утиче на еколошко стање воде реципијента.

Пречишћавање индустријских отпадних вода може подразумевати различите поступке који се могу поделити на: механичке, хемијске и биолошке процесе, а састоји се по правилу из неколико фаза и то су: претходна прерада, примарно, секундарно и терцијарно пречишћавање, као и прерада и одлагање муљева који настају при пречишћавању. Управо ова последња поменута фаза обраде насталог муљевитог отпада, заједно са његовом поновна употребом, налази се у фокусу ове докторске дисертације.

Механички поступци базирају се на принципима деловања физичких сила, односно гравитације и притиска, и њима је могуће уклонити физичке нечистоће из воде. Конкретно, који поступак треба применити зависи од квалитета отпадне воде и траженог степена чистоће након третмана. Механичким методама пречишћавања вода настоји се да се у највећем могућем степену уклоне органске и неорганске макро и микросуспендоване нерастворне честице. Ово може подразумевати поступке као што су: просејавање, таложење, флотација, филтрирање, центрифугирање итд [40]. Отпадни муљеви који су примењени и испитивани у оквиру истраживања у докторској дисертацији настали су у процесу филтрирања, и то у виду чврстих нуспроизвода који заостају на платну филтер пресе из постројења за пречишћавање отпадних вода, са које је и узоркован. Стога ће нешто више речи о самом процесу филтрирања у филтер пресама бити у наредном поглављу (2.1.1).

Биолошки процеси пречишћавања заснивају се на деловању комплексне микрофлоре која се уводи у загађену воду. Микроорганизми током својих метаболичких активности усвајају органске, као и део неорганских материја користећи их за одржавање животних функција и формирање нове биомасе [40]. Након завршетка биолошког третмана спроводи се раздвајање микрофлоре од пречишћене отпадне воде. У води при томе може заостати мања количина биолошки неразградивих органских материја, укључујући и продукте метаболизма микроорганизама. Биолошким пречишћавањем може се уклонити значајан део загађења органског порекла, али се не постиже потпуна деконтаминација отпадних вода. У систему третмана отпадних вода биолошка обрада се најчешће спроводи након механичких, односно примарних поступака. Као један од продуката овог процеса настаје стабилизовани муљ, који се из воде може издвојити таложењем.

Под хемијским процесима пречишћавања вода подразумева се дејство одређених хемијски реакција, или хемијских и физичко-хемијских феномена, који подразумевају увођење појединих хемикалија у воду коју треба пречистити. То може довести до настанка и повећања присуства растворених материја у води, што је доста неповољно уколико је тако пречишћене отпадне воде потребно вратити поново на почетак процеса као повратну индустријску воду. Међутим, за уклањање појединих врста загађујућих материја у отпадним водама хемијски поступци су једино решење. Неки од основних поступака хемијског пречишћавања су хемијско таложење, јонска измена, оксидација, адсорпција итд. [40]. Главни недостатак оваквих поступака односи се првенствено на знатно мању ефикасност пречишћавања, као и на повећање талога и штетног отпадног муља, чија је обрада скупа и комплексна.

2.1.1 Теоријски основи филтрирања

Филтрирање представља физички процес раздвајања чврсте и течне фазе, који се заснива на проласку течног отпадног материјала кроз порозну филтрирајућу површину под дејством разлике притисака са њене две стране [41]. Током овог поступка, течна фаза, односно пречишћена отпадна вода, пролази кроз поре филтерског материјала, док се чврсте честице задржавају на његовој површини или унутар порозне структуре услед својих димензија и немогућности проласка кроз поре одговарајуће величине. На тај начин долази до постепеног издвајања суспендованих материја уз смањење мутноће и концентрације чврстих загађујућих компоненти у отпадној води.

Као резултат филтрирања као широко заступљеног процеса пречишћавања отшадних индустријских вода у примарној фази, добијају се два производа: пречишћена вода (филтрат) која пролази кроз филтрирајућу површину у зону мањег притиска, као и одводњен материјал у виду отпада, односно отпадног муља, са оне стране филтрирајуће површине на којој влада већи притисак. Поменути продукт се још у литератури назива и „кек“, „колач“ или „погача“ [41]. Пречишћена вода се потом може даље третирати, зависно од захтева даље примене (најчешће различитим хемијским процесиа).

Дакле, покретачка сила процеса филтрирања јесте разлика притисака, која се може остварити на више начина, најчешће применом повишеног притиска са једне стране филтерског система или стварањем подпритиска, односно вакуума, са супротне стране филтерског платна. У зависности од начина формирања наведене разлике притисака може се извршити подела уређаја за филтрирање, и то на [41]:

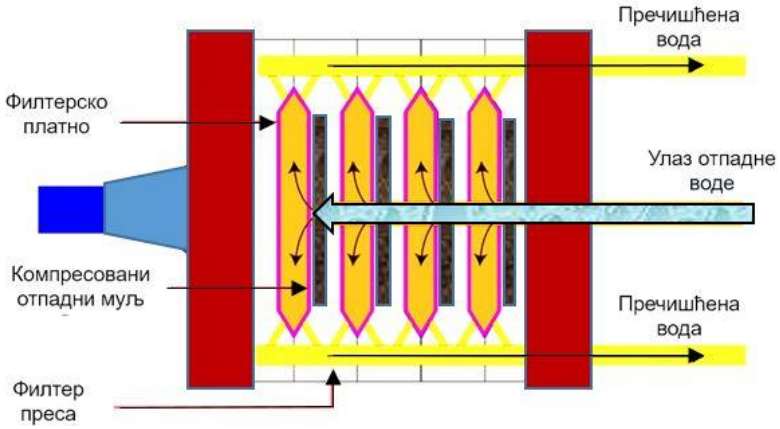
- вакуум филтере, у којима се принудно кретање воде за пречишћавање постиже стварањем подпритиска и
- филтер пресе, чији се принцип рада заснива на удувавању ваздуха под високим притиском.

Вакуум филтери се одликују континуалним радом и релативно високим капацитетом, због чега су погодни за третман већих количина отпада са нижим садржајем чврсте фазе. Међутим, добијени чврсти остатак обично садржи већи проценат влаге у поређењу са филтер пресама, што може ограничити њихову примену код отпада који захтева ефикаснију дехидратацију. Са друге стране, филтер пресе (Слика 3) се карактеришу дисконтинуалним, односно цикличним процесом одводњавања, што због постојања празног хода уједно чини и њихову највећуману. Без обзира на то, због могућности постизања изузетно високих притисака, а самим тим и веома ниске влажности отпадног муља и високог квалитета пречишћене воде, овим уређајима се у савременим индустријским постројењима даје предност у односу на вакуум филтере.



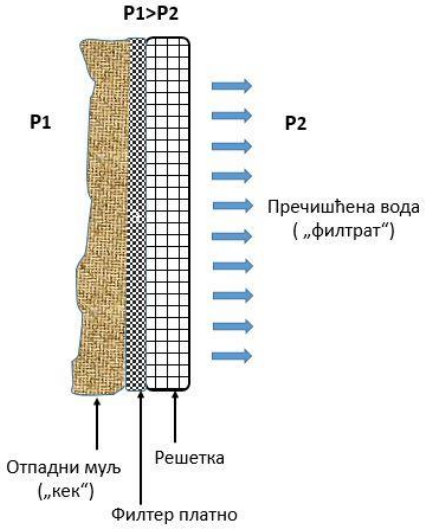
Слика 3. Филтер преса за пречишћавање индустријских отпадних вода (преузето са [42]).

Њихов рад се заснива на пропуштању отпадног муља под повишеним притиском кроз систем филтерских плоча и платана, при чему се чврсте честице задржавају између плоча, а течна фаза пролази кроз филтерски медијум (Слика 4) [43]. Захваљујући високом степену дехидратације, филтер пресе омогућавају значајно смањење масе и запремине отпадног муља, што директно утиче на смањење трошкова руковања, транспорта, складиштења и коначног одлагања. У досадашњој пракси, као најјефикаснији уређаји у третману индустријски загађених вода показале су се тракасте и хоризонталне филтер пресе [43].



Слика 4. Шематски приказ процеса пречишћавања отпадних вода применом филтер пресе (прилагођено према [44]).

Принцип образовања „кека“, односно отпадног муља, на основу разлике у притисцима на самој филтрирајућој површини, односно платну, представљен је илустрацијом на Слици 5. Узорковањем овако образованог отпадног материјала започета су и истраживања у оквиру ове докторске дисертације.



Слика 5. Формирање отпадног муља на филтрирајућој површини филтер пресе.

Неки од основних технолошких параметара за дефинисање ефикасности филтер преса и њихов прорачун јесу: влажност добијеног муља, степен пречишћености воде након процеса, капацитет филтера и брзина филтрирања [43]. Постоје бројни фактори који утичу на ефикасност рада филтер преса, као што су: гранулометријски састав чврсте (муљевите) фазе, карактеристике филтер платна (густина и попречни пресек пора на тканини, висина притиска ваздуха, трајање циклуса рада пресе итд. [43]).

У пракси се филтрирање веома често комбинује са другим физичким или физичко-хемијским процесима, као што су коагулација, флокулација, стабилизација или седиментација, како би се повећала ефикасност издвајања ситних и колоидних честица, и смањило оптерећење самог филтрационог система.

Поред пречишћавања отпадних вода, филтрирање има значајну улогу и у третману опасног индустријског отпада, јер омогућава издвајање чврстог остатка са смањеним садржајем влаге, чиме се олакшава његово даље руковање, транспорт, привремено складиштење и коначно одлагање. Истовремено, смањење количине воде у отпаду доприноси смањењу запремине и масе отпадног материјала, што може имати значајне економске и еколошке предности. У зависности од физичко-хемијских карактеристика издвојеног чврстог остатка, овако добијени материјал може бити погоднији и за различите поступке поновног искоришћења, рециклаже или даље примене у оквиру концепта циркуларне економије.

2.1.2 Отпадни муљеви из процеса пречишћавања индустријских отпадних вода - генерисање, својства, састав и утицај на животну средину

Индустријским отпадом се према Закону о управљању отпадом („Службени Гласник РС“, бр. 36/2009, 88/2010, 14/2016, 95/2018 - др. закон и 35/2023) сматра „*...отпад из било које индустрије или са локације на којој се налази индустрија, осим јаловине и пратећих минералних сировина из рудника и каменолома*“ [45]. Индустријски отпадни муљ, као један од токова чврстог индустријског отпада може се дефинисати као нуспроизвод који настаје у процесима пречишћавања отпадних вода из различитих индустријских постројења. Њиховим издвајањем се

настоји да третирана вода постигне задовољавајући степен чистоће како би била испуштена у природни реципијент или враћена назад у индустријске процесе, односно рециклирана зарад потреба самог тог постројења.

Муљеви који настају при третману индустријских отпадних вода су специфични и њихов састав је различит за сваку грану индустрије. Чак и за исту врсту индустрије, у зависности од састава сировина, избора опреме и технолошких карактеристика процеса, састав муљева може бити потпуно различит. Генерално говорећи, највеће количине индустријских отпадних муљева се призводе током делатности тешких индустрија, попут енергетике, рударства, хемијске и грађевинске индустрије и металургије [46]. Дакле, оваква отпадна материја одликује се хетерогеношћу и веома променљивим склопом карактеристика које првенствено зависе од својстава и количине воде која се обрађује, типа постројења и примењене методологије пречишћавања. У састав отпадних муљева по правилу улазе разне минералне и органске компоненте, у којима се могу наћи и микроорганизми, али и разне токсичне органске компоненте и штетни полутанти попут јона тешких метала.

Услед варијабилних особина и састава, као и разлика у пореклу и понашању, у сваком конкретном случају ндустријски отпадни муљеви се морају детаљно испитати како би се одредило да ли се у складу са законски прописаним критеријумима могу категорисати као опасан или неопасан отпад, и на који начин и да ли се њима може безбедно управљати. Карактеристике отпадних муљева у великој мери зависе и од фазе третмана отпадних вода у којој настају, па се, према том критеријуму, најчешће деле на примарне, секундарне и терцијарне муљеве. Примарни муљ настаје током механичког, односно примарног третмана отпадних вода и претежно се састоји од нерастворених суспендованих материја и нечистоћа које се могу механички издвојити из отпадне воде. Секундарни муљ је резултат наредног корака у третману отпадних вода и често се назива биолошким муљем, с обзиром на то да се у овој фази примењују микроорганизми који разграђују органску материју присутну у отпадној води и на тај начин доприносе њеном уклањању. Терцијарни муљ настаје током завршних поступака пречишћавања отпадних вода, који су усмерени на уклањање преосталих загађујућих материја, а најчешће обухватају процесе филтрације, коагулације и флокулације.

За потребе трајног збрињавања муљева индустријских отпадних вода могу се применити различите методе и поступци обраде, који се у зависности од примењене технологије могу дефинисати као биолошки, технички и механички [40]. Неки од најшире примењених поступака обраде су: стабилизација (аеробна или анаеробна), кондиционирање, оксидација, сушење, спаљивање и друго. Финално, отпадни муљ се у највећем броју случајева одлаже на предвиђене депоније или пак у море или лагуне, а у еколошки најгорем случају примењује се чак и непланско разбацивање по обрадивом земљишту [40]. Ипак све се више примењују видови рециклирања оваквог отпадног муља, односно поновно делимично искоришћење у виду корисне сировине у различитим индустријским производним процесима, што претежно зависи од његових својстава и услова конкретне примене, што и јесте у фокусу ове докторске дисертације.

Као што је већ наглашено, отпадни муљеви најчешће садрже значајне количине органских полутаната, али и токсичних и опасних компонената у виду тешких метала, чијим излагањем животне средине може доћи до изразито непогодних утицаја на живи свет. Наведене загађујуће материје одлагањем на депоније, растварањем и испирањем лако доспевају до подземних и површинских вода и директно угрожавају опстанак бројних, биљних и животињских врста, па самим тим и здравље и живот човека.

Познато је да тешки метали, попут кадмијума, никла, арсена, хрома и др. при повишеним концентрацијама испољавају веома штетно, токсично дејство на живи свет, а посебно су опасни ако доспеју у ланац исхране јер могу изазвати бројна акутна оштећења. Осим тога, они имају особину дугорочне акумулације у живим ћелијама, јер имају дуг биолошки полуживот и отпорни су на деградационе процесе у ћелијама [47]. Притом, могу изазвати формирање слободних радикала, који могу превазићи антиоксидативни капацитет одбране ћелије, што доводи до њеног оштећења и смрти [47]. На ове и бројне друге начине, ометају се физиолошке и биохемијске функције живих ћелија. Тешки метали могу изазвати различита обољења живих организама, чија природа зависи од врсте и концентрације метала. Уз то, особине самих живих организама, односно биолошка адаптивност и физиолошко стање су веома важни и морају се узети у обзир када је реч о испољавању токсичности тешких метала [47].

2.2 Поновна примена индустријских отпадних муљева

2.2.1 Законски оквири

Законска регулатива представља суштински главну алатку за унапређење и бржу имплементацију циркуларне економије на тај начин што може пружити олакшице и додатну мотивацију за пренамену отпадних производа у корисне сировине у оквиру различитих индустрија.

Када је у питању чврст индустријски отпад, општи правни оквир у области заштите животне средине успостављен је Законом о заштити животне средине („Службени гласник РС“, бр. 135/2004, 36/2009, 36/2009 – др. закон, 72/2009 – др. закон, 43/2011 – одлука УС, 14/2016, 76/2018, 95/2018 – др. закон и 94/2024 – др. закон) [48]. Чланом 10. овог закона управљање отпадом издвојено је као једна од области одрживог управљања природним вредностима и заштите животне средине која се уређује овим законом, посебним законима и другим прописима [48]. Најзначајнији посебни пропис којим се детаљно уређује област управљања отпадом јесте Закон о управљању отпадом („Службени гласник РС“, бр. 109/2025), којим је дата и дефиниција појма отпада (Поглавље 2.1.2) [45]. Чланом 9. овог закона дефинисани су услови под којима се одређена материја или предмет настали у производном процесу могу сматрати нуспроизводом, док је чланом 10. уређено доказивање испуњености тих услова. Чланом 11. дефинисани су услови под којима поједине врсте отпада, након рециклаже или друге операције поновног искоришћења, могу престати да имају статус отпада [45].

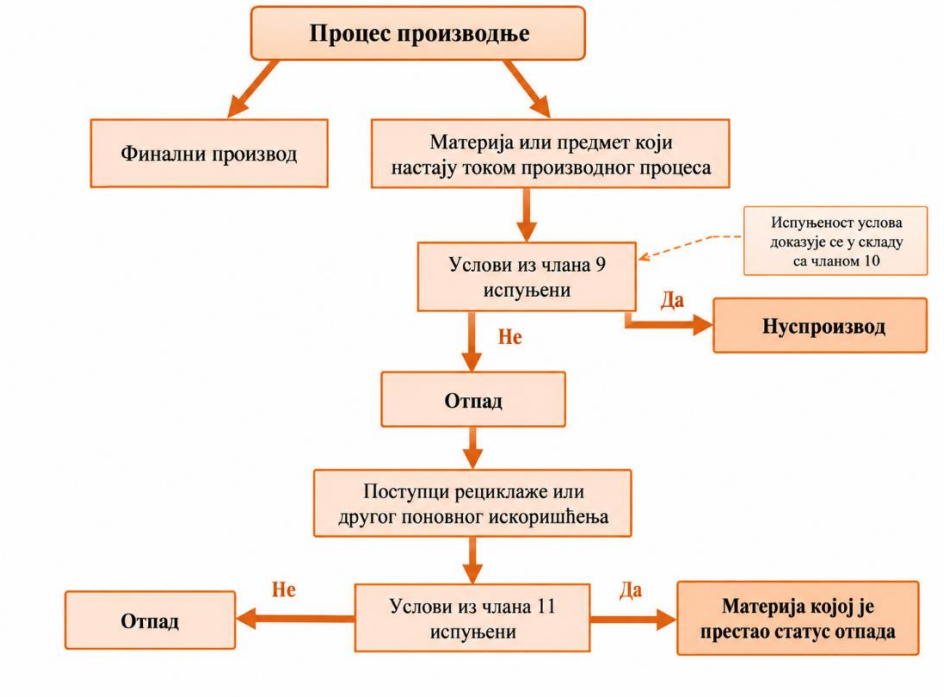
Према члану 9. Закона о управљању отпадом, материја или предмет који настају као резултат производног процеса чији примарни циљ није производња те материје или предмета могу се сматрати нуспроизводом уколико су испуњени следећи услови [45]:

- да је даља употреба материје или предмета извесна;
- да се материја или предмет могу употребити директно без додатне обраде, осим уобичајеним индустријским поступцима који не укључују поступке одвајања нежељених или опасних састојака;
- да су материја или предмет настали као саставни део производног процеса;
- да је њихова даља употреба дозвољена, да испуњавају релевантне захтеве у погледу производа, заштите животне средине и здравља људи за конкретну употребу и да неће довести до штетних последица по животну средину или здравље људи.

Према члану 11. Закона о управљању отпадом, поједине врсте отпада које су биле подвргнуте рециклажи или другој операцији поновног искоришћења престају да буду отпад под условом да [45]:

- материја или предмет имају употребну вредност;
- постоји тржиште или потражња за таквим материјама или предметима;
- материја или предмет испуњавају техничке услове прописане законом и стандардима који се примењују на производе;
- материја или предмет неће имати штетан утицај на животну средину или здравље људи.

Дата категоризација према Закону о управљању отпадом („Службени гласник РС“, бр. 109/2025) [45] графички је представљена на Слици 6.



Слика 6. Правни статус материја и отпада према Закону о управљању отпадом [45].

На основу представљене шеме (Слика 6), може се уочити да се за материју или предмет настале у производном процесу најпре утврђује испуњеност услова за стицање статуса нуспроизвода. Уколико су прописани услови испуњени и прибављена потврда о упису у регистар нуспроизвода, са таквом материјом или предметом може се поступати као са нуспроизводом [45]. Уколико услови за стицање статуса нуспроизвода нису испуњени, материја или предмет имају статус отпада. Након рециклаже или друге операције поновног искоришћења, за поједине врсте отпада може се утврдити престанак статуса отпада, под условом да су испуњени критеријуми прописани чланом 11. Закона [45]. Након стицања статуса нуспроизвода, односно престанка статуса отпада, са предметном материјом се не поступа као са отпадом, већ њена даља употреба мора бити усклађена са релевантним прописима, техничким захтевима и стандардима који се односе на њену конкретну примену.

Поред поменутог Закона о управљању отпадом [45], законску регулативу којом се подстиче поновно искоришћење чврстог индустријског отпада, односно пренамена у корисну секундарну сировину, чине још неколико законских аката:

- Правилник о техничким захтевима и другим посебним критеријумима за поједине врсте отпада који престају да буду отпад („Службени Гласник РС“, бр. 78 од 1. новембра 2019. године) [49],

- Правилник о критеријумима за одређивање нуспроизвода и обрасцу извештаја о нуспроизводима, начину и роковима за његово достављање („Службени Гласник РС“, бр. 76/2019) [50],

- Уредба о одлагању отпада на депоније („Службени Гласник РС“, бр. 92/2010) [51].

Отпадни индустријски муљеви примењени у истраживањима у оквиру ове дисертације настају током пречишћавања отпадних вода из постројења за производњу лакова, боја и прашкастих емајла. Према Каталогу отпада, могу се сврстати у групу 07 - „Отпади од органских хемијских процеса“, односно у подгрупу 07 03 - „Отпади од производње, формулације, снабдевања и употребе органских боја и пигмената (осим 06 11)“. Њихов додељени индексни број би био 07 03 11* - „муљеви од третмана отпадних вода на месту настајања који садрже опасне супстанце“, којим су класификовани као опасан отпад [52].

Ову врсту отпада карактеришу повишене концентрације тешких метала, као и релативно велике количине које се генеришу на годишњем нивоу. Према важећем Закону о управљању отпадом („Службени гласник РС“, бр. 109/2025) [45], опасним отпадом сматра се отпад који „*...по свом пореклу, саставу или концентрацији опасних материја може проузроковати опасност по животну средину и здравље људи и има најмање једну од опасних карактеристика утврђених посебним прописима, укључујући и амбалажу у којој је опасан отпад био или јесте упакован*“ [45]. Могућности поновног искоришћења опасног отпада строго су регулисане и условљене његовим саставом и опасним карактеристикама, као и применом одговарајућих поступака третмана. Циљ таквих поступака је смањење или елиминисање опасних својстава и обезбеђивање услова за безбедно даље коришћење материјала. У складу са Законом, отпад који је подвргнут рециклажи или другој операцији поновног искоришћења може престати да има статус отпада само уколико испуњава прописане услове, укључујући захтеве у погледу употребне вредности и безбедности по здравље људи и животну средину [45, 46].

У Републици Србији се током протеклих година активно радило на унапређивању нормативног и стратешког оквира у области управљања отпадом, са посебним акцентом на превенцију настанка, поновно искоришћење отпада и издвајање секундарних сировина. Значајан корак у том правцу представља усвајање новог Закона о управљању отпадом („Службени гласник РС“, бр. 109/2025), којим су уређени услови и мере за управљање отпадом и његово поновно искоришћење [45]. Даље унапређење регулаторног оквира потврђује и покретање поступка израде нових измена и допуна Закона о управљању отпадом у августу 2026. године [53]. Један од кључних стратешких докумената у овој области је Програм управљања отпадом у Републици Србији за период 2022-2031. године („Службени гласник РС“, бр. 12/2022) [54]. Додатни напредак остварен је усвајањем Програма развоја циркуларне економије у Републици Србији за период 2026-2030. године („Службени гласник РС“, бр. 41/2026), заједно са Акционим планом за период 2026-2027. године [55]. Овим документима подстичу се ефикасније коришћење ресурса, смањење количине отпада и постепени прелазак са линеарног на циркуларни модел привређивања [54, 55].

Практичној примени принципа циркуларне економије доприноси и иницијатива „ЕУ за Зелену агенду у Србији“, коју уз техничку и финансијску подршку Европске уније и у партнерству са Министарством заштите животне средине, спроводи Програм Уједињених нација за развој (UNDP) [56]. У оквиру ове иницијативе обезбеђују се и механизми финансијске подршке за зелене инвестиције и развој пројеката у области циркуларне економије и управљања отпадом, док су актуелним програмима подршке обухваћене и активности у области управљања отпадним муљем [57]. На тај начин стварају се повољнији услови за развој и примену решења којима се отпадни материјали враћају у производне токове и користе као ресурс, у складу са основним принципима циркуларне економије [55, 56].

2.2.2 Преглед досадашњих истраживања

Уопштено говорећи, опсежна литература сведочи о томе да се отпадни муљеви, као нуспродукти из процеса третирања индустријских отпадних вода увелико истражују као материјали са широким спектром делотворних примена у бројним областима инжењерства. Већ крајем 20. века, на овом пољу почела су се спроводити бројна научна истраживања, чиме се дошло до значајних иновација и изванредних технолошких решења, а која су значајно унапредила могућности збрињавања отпадних муљева и самим тим унапредила процесе пречишћавања отпадних вода. При томе, бројне досадашње студије су биле еколошки оријентисане и усмерене на допринос конзервацији природних ресурса и унапређењу квалитета животне средине.

Наиме, примена муља отпадних вода се показала успешном у уклањању различитих загађивача присутних у води и земљишту, као што су тешки метали, фосфати, водоник-сулфид, сумпор-диоксид, угљен-диоксид итд. [11]. Сходно томе, зависно од својстава, муљ се може искористити у виду ефикасног апсорпционог материјала, који може допринети смањењу опасних нивоа контаминације и побољшању квалитета водених ресурса, самим тим и земљишта. Такође, коришћење отпадног муља као ђубрива, мелиоранта или регенератора земљишта за побољшање структуре и својстава земљишта одавно је истражено и потврђено као успешна и ефикасна примена у области пољопривреде [11, 13, 58]. Међутим, његова тренутна пољопривредна употреба је прилично ограничена с обзиром на забринутост услед потенцијално високе концентрације алуминијума и других токсичних тешких метала, који се могу ослободити у подземне воде [11]. Због тога се исказује даља потреба за студијама из ове области. Осим тога, вредно је поменути да се према неколико публикација [59–61], муљ отпадних вода такође може сматрати потенцијалним одрживим ресурсом у виду биомасе за производњу енергије. На пример, у истраживању од Chen и сар. [59] дата је перспектива концепта трансформације муља у енергију коришћењем когасификације различитих врста остатака пречишћавања отпадних вода. Наиме, утврђено је да је примена катализатора добијеног из муља у парној когасификацији обећавајућа технологија која обезбеђује еколошки прихватљиво, изводљиво и економично решење за претварање муља у енергију и да би се могло комерцијализовати у блиској будућности.

2.2.2.1 Примена отпадних муљева у грађевинској индустрији

Уколико се осврнемо на досадашња истраживања која су се бавила валоризацијом отпадних муљева насталих у процесима третмана отпадних вода, може се уочити да се грађевинска индустрија издваја као једна од најчешће разматраних области њихове примене. Овакво усмерење је оправдано имајући у виду велики обим грађевинског сектора и значајне количине природних сировина које се користе у производњи грађевинских материјала [62]. Због тога је последњих

година интензивирано истраживање могућности развоја ефикаснијих и одрживијих грађевинских материјала уз делимичну замену конвенционалних сировина различитим отпадним материјалима. У том контексту, отпадни муљеви из постројења за пречишћавање отпадних вода представљају једну од потенцијалних алтернативних сировина.

Досадашња истраживања показала су да муљеви из процеса третмана отпадних вода могу имати значајан потенцијал као компонента у производњи различитих врста грађевинских материјала. Велики број студија односи се на њихову примену у производњи цигли, лаких агрегата, керамичких производа и сродних материјала [63]. Бројне студије [64–68] показале су повољне резултате примене муља отпадних вода као алтернативне сировине која може делимично заменити комерцијалну глину у производњи цигли, без значајног нарушавања механичких својстава финалног производа. Оваква примена повезује се са минералошким и хемијским саставом појединих врста муљева, посебно са присуством алумосиликатних компоненти и минерала глина. У појединим истраживањима [67, 68] показано је да узорци печене цигле са садржајем муља из постројења за пречишћавање отпадних вода до 20 % могу испољити побољшане термичке карактеристике, укључујући већи специфични топлотни капацитет. У студији Trang и сар. [68] успешно је показана и могућност примене муља отпадних вода у производњи непечене цигле применом технологије хидрауличног пресовања. Додатком отпадног муља и адитива, као што су полипропиленска влакна, могу се побољшати поједина својства и структура производа, уз могућност смањења производних трошкова у односу на печену циглу [68].

Поред примене у производњи цигли, значајан број истраживања разматра и употребу отпадних муљева у производњи различитих керамичких производа, укључујући глазиране, кровне и подне плочице. На основу резултата испитивања механичких својстава, упијања воде, привидне густине и других релевантних карактеристика, у појединим студијама [69] показано је да се муљ може додавати и у уделима већим од 30 % укупне мешавине, без значајног нарушавања перформанси финалног производа. Rodrigues и Holanda [70] показали су да замена каолина отпадним муљем у уделу до 10 % може омогућити производњу керамичких подних плочица при нижим температурама печења, што потенцијално доприноси смањењу потрошње енергије и трошкова производње.

Поред наведених примена, посебан правац истраживања представља употреба муљева насталих током пречишћавања отпадних вода у производњи цементних материјала, малтера и бетона [10, 71–76]. Интересовање за овај правац валоризације додатно произилази из великог значаја бетона у савременом грађевинарству, где представља један од најзаступљенијих инжењерских материјала. Истовремено, грађевински сектор спада међу највеће потрошаче природних ресурса, што је повезано са његовим значајним утицајем на животну средину [60]. Додатни изазов представља раст цена бетона и малтера током последњих година, повезан са растом трошкова енергије, сировина и других производних инпута [77, 78]. Наведене околности, заједно са потребом за смањењем потрошње природних ресурса и утицаја грађевинског сектора на животну средину, подстакле су интензивније истраживање алтернативних сировина за производњу грађевинских материјала [79]. У том смислу, примена отпадних муљева представља један од могућих праваца њихове валоризације, који истовремено може допринети смањењу потрошње природних ресурса и производних трошкова.

Резултати бројних истраживања, сумирани у Табели 1 [10, 71–76], указују на значајан потенцијал отпадних муљева и сродних отпадних материјала за примену као алтернативних сировина у производњи грађевинских материјала. Досадашње студије показале су да се отпадни

муљеви могу успешно инкорпорирати у цементне матрице, као и користити за делимичну замену појединих конвенционалних компоненти, попут песка, у цементним малтерима и бетонским мешавинама [10, 71–76]. Овакви приступи представљају потенцијално ефикасан начин валоризације отпадних токова, уз могућност смањења потрошње природних сировина и количина отпада намењеног одлагању. Истовремено, добијени резултати указују на потенцијал за даљи развој и иновирање решења у правцу њихове практичне и индустријске примене.

Табела 1. Преглед литературе примене различитих врста отпадних муљева у производњи малтера и бетона.

Тип муља	**Спроведени тестови**	**Садржај муља**	**Референце**
Канализациони и PAC муљ	Чврстоћа на притисак, Густина.	10 % канализационог муља и 5 % ПАХ муља као замене за цемент	[10]
Канализациони муљ	Тест слегања, Чврстоћа на притисак, Густина у сувом стању	5 % масено од цемента у цементној мешавини	[71]
Канализациони муљ испран киселином	Чврстоћа на притисак, Одређивање хидрауличких и пуцоланских особина	10 % муља као замена за цемент у малтеру и бетону	[72]
Алуминијумски муљ	Тест слегања, Механичка својства и издржљивост (Чврстоћа на притисак и савијање), Адсорпсција воде, Пропустљивост за гас, Концентрација излуживања алуминијума, Продирање хлорида	4 % или 8 % замене цемента алуминијумским муљем	[73]
Физичко-хемијски муљ отпадних вода (из фабрике за прераду мермера)	Тест слегања, Чврстоћа на притисак, Отпорност на замрзавање/одмрзавање, Адсорпција воде, Капиларни тест, Порозност	15 % масено замена цемента муљем	[74]
Муљ из постројења за пречишћавање комуналних отпадних вода	Чврстоћа на притисак и савијање, Густина, Укупна порозност, Излуживање тешких метала	до 30 % масено замена цемента муљем	[75]
Муљ из индустрије галванизације	Чврстоћа на притисак	до 15 % у виду замене за песак у цементним малтерима до 20 % у виду замене за песак у цементним бетонима	[76]

Међутим, већина поменутих истраживачких студија базирана је управо на муљевима добијеним пречишћавањем комуналних отпадних вода, односно отпадних вода из домаћинстава (канализацијских вода). Стога, још увек постоји велики недостатак истраживања која се тичу потенцијалне примене муљева из постројења за прераду индустријских отпадних вода у различитим индустријским областима. Разлог томе може лежати у значајно комплекснијем, хетерогеном саставу, који може бити еколошки веома неповољан и проблематичан, чинећи га веома изазовним отпадним током [10].

2.2.2.2 Примена отпадних муљева у производњи ватросталних материјала

Годинама уназад истиче се потреба да отпадни муљеви прошире своју примену на индустријске секторе у којима се јавља потражња за иновирањем материјала, најчешће у смислу смањења њихове цене, њихове штетности по животну средину или потреба за црпљењем природних ресурса зарад њихове производње, као и побољшање својстава и ефикасности. Као конкретан пример могу се навести материјали из области енергетике који могу постићи изврсну отпорност на екстремне услове рада, као што су високе температуре, различита напрезања и рад у дуалној атмосфери.

Једни од таквих материјала који су заступљени у многим индустријским постројењима, а чија економичност би била од великог значаја за појефтињење њиховог пословања, јесу термоотпорни лепкови који се наносе у конструкцијама различитих грејних тела попут пећи, котлова, сушница итд., а осигуравају добру повезаност конструктивних делова и изолативност самих грејних система. Производња оваквих ватросталних лепљивих маса могла би послужити као одлична крајња одредница за примену отпадних муљева из индустријских отпадних вода, јер би се тиме дошло до ефикасних решења са изузетно ниском ценом производње и значајних користи са еколошке тачке гледишта. Треба истаћи да је употреба лепкова отпорних на високе температуре данас постала једна од најпогоднијих и најперспективнијих метода за спајање различитих материјала који се користе у конструкцији грејних тела. Разлог лежи у томе што процес лепљења не утиче на природно стање суседних материјала, ублажава корозију и не повећава значајну тежину целокупне конструкције. Такође, лепкови обезбеђују термичку заштиту и уградњу система заптивки, што може значајно смањити и цену одржавања и обезбедити дуговечност опреме и уређаја. До сада се у литератури наводи неколико покушаја уградње отпадних производа у изради лепљивих материјала, али се они односе углавном на лепкове за дрво без значајне термоотпорности [80, 81], чиме се пружа прилика да у овој дисертацији први пут буде испитивана могућност производње поменуте врсте лепкова са извесним садржајем отпадних муљева у свом саставу.

2.2.2.3 Примена отпадних муљева у технологији горивних ћелија са чврстим оксидом

Поред наведеног, једна од бројних иновативних, тзв „зелених“ технологија, чијој комерцијализацији би допринело појефтињење изузетно комплексних и скупих материјала, јесте технологија горивних ћелија са чвстим оксидом (SOFC). Анализа досадашњих научних радова из ове области указује на то да је објављен ограничен број студија усмерених на развој заптивача са дефинисаним уделом одређених врста отпадних продуката, примењених у количинама које не нарушавају њихову ефикасност и поузданост. Поред тога, у доступној литератури недостају истраживања која се баве развојем оваквих материјала уз примену јефтинијих компонената, поједностављених методологија припреме, као и флексибилних и прилагодљивих дизајнерских

решења. У свом истраживању Sharma и Singh [82] су предложили уградњу пољопривредно-прехрамбеног отпада у састав SOFC заптивача уместо конвенционалних минералних оксида као што су SiO_2, CaO и Na_2O како би се добио јефтинији и еколошки прихватљивији материјал. У њиховом истраживању је закључено да се пепео пољопривредно-прехрамбеног отпада може успешно користити за синтезу јефтиних материјала на бази силиката и стаклокерамике, те се на тај начин може обезбедити ефикасно алтернативно решење за нека од еколошких питања везаних за управљање и одлагање овакве врсте отпада.

Поред тога, већина својстава заптивача добијених из пољопривредно-прехрамбеног отпада је конкурентна или чак боља од заптивача синтетизованих са минералним оксидима. Исто тако, Ercenk и сар. [83] су у свом раду потврдили могућност развијања стакло-керамичких заптивача за горивне ћелије са чврстим оксидом средње-температурног опсега (IT-SOFC) који би у свом саставу садржали вулкански базалт, карбонате натријума, али и отпадно индустријско стакло. Са друге стране, Farias и сар. [84] су својом студијом такође показали изводљивост добијања стакло-керамичких заптивача за IT-SOFC ћелије на еколошки прихватљив начин користећи отпадни материјал из прехрамбене индустрије, односно отпадни пепео од љуске кафе, уместо комерцијалног састојка - калијум карбоната. Међутим, према досадашњим сазнањима, још увек не постоје литературни извештаји о покушајима имплементације отпадних муљева, нити било ког другог нуспроизвода из процеса пречишћавања отпадних вода као саставне компоненте керамичког заптивног материјала с применом у SOFC, односно IT-SOFC уређајима.

2.2.3 Критички осврт на досадашња истраживања из области ревалоризације отпадних муљева

Анализа доступне научне литературе показала је да у последњим деценијама приметно расте интересовање за поновну примену отпадних муљева, пре свега у контексту одрживог управљања отпадом и принципа циркуларне економије. Међутим, већина досадашњих истраживања заснована је на приступу који разматра једну јасно дефинисану примену отпадног материјала, без сагледавања могућности његове мултифункционалне употребе у различитим индустријским областима. Такав приступ, иако оправдан са аспекта специфичних технолошких захтева, не омогућава потпуно разумевање потенцијала једног истог отпадног материјала као вредне секундарне сировине. Управо овај идентификовани истраживачки јаз представља полазну основу и један је од кључних извора научне заснованости и иновативности дисертације, чији фокус је на систематском испитивању могуће мултифункционалне примене истог индустријског отпадног материјала. Оваквим приступом омогућено је целовито и интегрисано сагледавање потенцијала отпада као вредне секундарне сировине, чија се примена може остварити у различитим индустријским областима, укључујући грађевинску индустрију, производњу керамичких и ватросталних материјала, као и енергетске системе нове генерације.

Посебно је уочљиво да се значајан део доступне литературе фокусира на муљеве комуналног порекла, док су муљеви настали у процесима пречишћавања индустријских отпадних вода знатно мање заступљени у истраживањима. Разлог за то се може тражити у сложенијем и варијабилнијем хемијском и минералошком саставу индустријских муљева, као и у присуству потенцијално опасних компоненти, што је често доводило до њиховог искључивања из озбиљнијих истраживачких студија. Ипак, управо ова врста отпада представља један од највећих изазова у пракси управљања индустријским отпадом, те њено недовољно истраживање и недостатак података у литератури указује на јасну истраживачку празнину.

У области грађевинских материјала, доступна истраживања углавном се баве применом муљева комуналних отпадних вода као додатка или делимичне замене цемента [71, 72, 75], док су студије које разматрају примену индустријских муљева релативно ретке и ограниченог обима [74, 76]. Слична ситуација уочава се и у области термоотпорних и ватросталних керамичких материјала, где је примена отпадних муљева знатно мање заступљена. У доступној литератури забележени су појединачни примери њихове употребе у производњи ватросталних керамичких тела и термоизолационих опека [85, 86]. Са друге стране, примена отпадних муљева у развоју специјализованих термоотпорних материјала, попут керамичких лепкова, веома је ограничена, упркос њиховом потенцијално повољном минералошком саставу за ову врсту примене.

Највећи јаз у доступној литератури уочава се у области напредних енергетских технологија, а нарочито у технологији горивних ћелија са чврстим оксидом (SOFC). Иако SOFC системи представљају перспективну технологију за ефикасну и еколошки прихватљивију конверзију енергије, примена отпадних материјала као сировинских компоненти у развоју функционалних материјала за ове системе и даље је веома ограничена. У литератури се могу пронаћи појединачни примери примене отпадних материјала, попут пољопривредног пепела за добијање стаклокерамичких заптивача [82], док је примена индустријских отпадних муљева у овој области готово неистражена. Наведено указује на недовољну повезаност области управљања отпадом и развоја напредних енергетских материјала, као и на значај интердисциплинарног приступа у овој области. Поред тога, значајан део истраживања у области SOFC заптивних материјала заснива се на модификацији и оптимизацији већ познатих материјалних система променом њиховог састава и удела појединих компонената [27, 87]. Са друге стране, примена отпадних сировина у развоју функционалних материјала за напредне енергетске системе и даље је недовољно заступљена [88]. Посебан изазов представља развој нових формулација материјала које би истовремено задовољиле захтеве у погледу функционалних својстава, економске оправданости и еколошке прихватљивости. Остваривање таквог баланса представља један од важних предуслова за ширу примену материјала добијених валоризацијом отпада ван лабораторијских услова [89].

Сагледавањем наведених чињеница може се закључити да постоји јасна потреба за свеобухватнијим приступом испитивању мултифункционалне примене индустријских отпадних муљева. Развој оригиналних састава материјала и испитивање њихове примене у конвенционалним и напредним технолошким системима омогућили би потпуније сагледавање потенцијала наведених отпадних материјала за практичну и индустријску примену.

2.3 Преглед примењених методологија карактеризације отпадних материјала индустријског порекла

У наредном поглављу дат је систематичан приказ методологија примењених у оквиру докторске дисертације, чији резултати омогућавају свеобухватно сагледавање разматраног истраживачког проблема. Овако конципиран методолошки приступ обезбеђује основу за извођење поузданих закључака и верификацију постављених истраживачких хипотеза. Имајући у виду да су предмет истраживања индустријски отпадни материјали, односно отпадни муљеви, неопходна је примена комбинације различитих, међусобно комплементарних метода испитивања. Отпадни материјали се, по правилу, одликују хетерогеним и променљивим саставом, као и сложеним понашањем, због чега их је потребно сагледати са физичког, хемијског, минералошког, морфолошког и еколошког аспекта. Сходно томе, методе су одабране тако да обезбеде упоредиве,

стандардизоване и регулаторно релевантне податке, на основу којих се може објективно оценити потенцијал испитиваних материјала.

У складу са циљевима истраживања и досадашњом научном праксом, примењено је више група метода. Физичко-хемијске методе обухватиле су елементарну анализу применом ICP-OES методе, одређивање pH вредности, као и електричне проводљивости. BET анализа примењена је за карактеризацију специфичне површине и порозне структуре материјала. За минералошку, структурну и морфолошку карактеризацију примењене су XRPD, SEM и FTIR методе. Поред наведеног, спроведени су и тестови излуживања ради процене еколошког аспекта и потенцијалне мобилности појединих компонената. Физичко-механичка испитивања обухватила су одређивање густине, запреминске масе, садржаја воде, микротврдоће, дилатометријску анализу и одређивање механичких чврстоћа. Испитивање могућности потенцијалне примене материјала у области технологије горивних ћелија, као посебан сегмент истраживања, захтевало је примену метода прилагођених анализи електрохемијских система, па су у ту сврху примењене електрохемијска импедансна спектроскопија и мерење напона у отвореном колу.

Примена физичко-хемијских метода имала је значајну улогу, пре свега, у карактеризацији и класификацији отпадног материјала, као и у процени његовог потенцијалног утицаја на животну средину. Ове методе омогућиле су утврђивање хемијског састава, који представља неопходну, али не и довољну основу за разумевање понашања материјала у различитим условима. Потреба за применом минералошких и структурних метода произилази из чињенице да сам хемијски састав не пружа потпуну информацију о мобилности појединих елемената, будући да њихова стабилност и понашање зависе и од облика у којем су везани унутар материјала. Овим методама омогућено је и сагледавање потенцијалних интеракција између честица отпадног муља и других сировина у саставу развијених материјала.

Разматрање поменутих интеракција је од посебног значаја, јер мешање различитих материјала не доводи до простог збира њихових појединачних својстава, већ до формирања система са специфичним физичким, хемијским и структурним карактеристикама. Настале интеракције могу утицати на механичку стабилност, реактивност, пропустљивост и укупно понашање материјала. Са друге стране, физичко-механичка испитивања су неопходна за процену функционалности, стабилности и понашања материјала у условима предвиђене примене. Значај примене наведених метода произилази и из различитих индустријских области у којима је разматрана могућност примене развијених материјала са уделом отпадних муљева.

У оквиру докторске дисертације посебан акценат стављен је на испитивање механичког интегритета и стабилности материјала при повишеним температурама, у складу са условима којима су поједини материјали изложени током примене. Тестови излуживања спроведени су са циљем утврђивања да ли и у којој мери потенцијално штетне компоненте могу бити ослобођене из материјала током њихове употребе или након одлагања. Ова испитивања представљају важан корак у процени еколошке прихватљивости материјала и њихове усаглашености са релевантним регулаторним захтевима. На основу резултата испитивања излуживања може се проценити стабилност везивања појединих потенцијално опасних компонената у матрици материјала, као и могућност њиховог ослобађања у животну средину. У наставку су дата детаљнија објашњења појединих примењених метода, са освртом на њихове основне принципе, значај у оквиру истраживања, начин интерпретације добијених резултата и основна ограничења сваке од примењених техника.

2.3.1 Оптичка емисиона спектроскопија са индуктивно спрегнутом плазмом (ICP-OES)

Одређивање хемијског састава заснива се на примени индуктивно спрегнуте плазме (Inductively Coupled Plasma - ICP) као високо-температурног извора за атомизацију, ексцитацију и јонизацију елемената присутних у испитиваном узорку. Плазма се најчешће генерише у струји аргона посредством високофреквентног електромагнетног поља. На тај начин се постижу довољно високе температуре за ефикасно превођење компоненти узорка у атомско и јонско стање. У зависности од начина детекције, ICP метода се најчешће примењује у комбинацији са оптичком емисионом спектрометријом (ICP-OES) или масеном спектрометријом (ICP-MS) [90, 91].

Оптичка емисиона спектрометрија са индуктивно спрегнутом плазмом (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry - ICP-OES) представља мултиелементну аналитичку технику намењену квалитативном и квантитативном одређивању већег броја елемената у широком концентрационом опсегу. При анализи, узорак који је претходно преведен у раствор уводи се у систем за распршивање, где се формира аеросол који се транспортује до плазме. У високо-температурном окружењу долази до десолватације, испаравања, атомизације и ексцитације атома и јона присутних елемената. Повратком ексцитованих честица у стања ниже енергије емитује се електромагнетно зрачење на таласним дужинама специфичним за појединачне елементе. Идентификација елемената врши се на основу положаја карактеристичних емисионих линија, док се њихова концентрација одређује мерењем интензитета емитованог зрачења и поређењем са одговарајућим калибрационим стандардима [92]. ICP-OES техника одликује се могућношћу истовременог или секвенцијалног одређивања великог броја елемената, широким линеарним динамичким опсегом, добром репродуктивношћу и релативно ниским границама детекције. Захваљујући наведеним карактеристикама, примењује се за анализу различитих типова узорака, укључујући воде, земљишта, седименте, метале, грађевинске материјале, индустријске нуспроизводе и различите врсте отпадних материјала. Код чврстих узорака примени ICP-OES анализе претходи одговарајући поступак припреме, најчешће киселинска дигестија, којом се испитивани елементи преводе у раствор. Квалитет припреме узорка директно утиче на коначни аналитички резултат, па самим тим ова фаза представља један од кључних корака при одређивању хемијског састава чврстих материјала применом ICP-OES методе [93].

Примена ICP-OES методе при анализи отпадних материјала праћена је одређеним ограничењима, која су првенствено условљена комплексношћу и хетерогеношћу њихове матрице. Индустријски отпадни материјали и муљеви могу садржати високе концентрације соли, органских компоненти, силикатних и других слабо растворљивих минералних фаза, услед чега потпуно превођење свих елемената у раствор може бити отежано. Непотпуна дигестија може довести до потцењивања стварног садржаја појединих елемената, док висока концентрација растворених компоненти може негативно утицати на тачност и прецизност мерења. Посебно ограничење ове технике огледа се у чињеници да ICP-OES даје информацију о концентрацији елемента у раствору добијеном након примењеног поступка припреме узорка, али не пружа податке о његовој хемијској форми, оксидационом стању, минералошкој асоцијацији или потенцијалној мобилности. Сходно томе, укупан садржај потенцијално токсичних елемената не може се директно изједначити са њиховом доступношћу за излуживање или ризиком од ослобађања у животну средину. Због тога је, при свеобухватној карактеризацији отпадних материјала, резултате ICP-OES анализе оправдано тумачити у комбинацији са подацима добијеним применом осталих одговарајућих минералошких и структурних метода.

2.3.2 Рендгенска дифракциона метода (XRPD)

Метода дифракције рендгенских зрака на праху (X-Ray Powder Diffraction - XRPD) представља недеструктивну и широко примењивану технику карактеризације поликристалних материјала, која омогућава анализу њихове кристалне структуре и фазног састава. XRPD анализа пружа информације о присуству и идентификацији појединих кристалних фаза, њиховим структурним карактеристикама и преферентној оријентацији кристала, односно текстури. На основу дифракционих података могу се добити и информације о степену кристалинитета, величини кристалита, деформацијама кристалне решетке и присуству структурних дефеката [94]. Такође, анализа положаја и интензитета дифракционих максимума омогућава одређивање параметара кристалне решетке и стицање увида у распоред атома у кристалној структури.

Поређењем добијеног спектра са референтним базама података могуће је идентификовати присутне кристалне фазе и на тај начин посредно стећи информације о саставу испитиваног материјала [95]. Основне компоненте рендгенског дифрактометра су извор рендгенског зрачења, држач узорка и детектор рендгенских зрака. Основни принцип примене XRPD методе базира се на конструктивној интерференцији између монохроматских рендгенских зрака и кристалног узорка. Рендгенско зрачење генерише се применом рендгенске катодне цеви у виду електрона. Филтрирањем, преводи се у монохроматско зрачење, концентрише се и усмерава према узорку. Таласне дужине генерисаног рендгенског зрачења треба да буду истог реда величине као и јединична ћелија кристала у материјалу, односно да одговарају међуљосним растојањима између еквидистантних равни кристала [96]. Када усмерени зраци (електрони) имају довољно енергије да избаце електроне унутрашње љуске испитиваног узорка, стварају се карактеристични рендгенски спектри [94]. Интеракција упадних зрака из монохроматског рендгенског снопа распршених под одређеним угловима са поликристалним узорком доводи до конструктивне интерференције и дифракције зрака под условом да је задовољен Брагов закон (1) који гласи [95]:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \tag{1}$$

где је n - цео број, λ - таласна дужина рендгенских зрака, d - размак између суседних равни који генерише дифракцију, θ - Брагов угао дифракције.

Представљена једначина даје везу између таласне дужине електромагнетног зрачења, угла дифракције и размака решетке у кристалном узорку. Дифрактовани рендгенски зраци се затим детектују, обрађују и интерпретирају. Због насумичне оријентације материјала, сви могући правци дифракције решетке би требало да буду обухваћени скенирањем узорка кроз угаони опсег 2θ [94]. Конструктивном интерференцијом из сваког скупа равни решетке у узорку настају пикови рендгенске дифракције. Интензитети добијених пикова су одређени дистрибуцијом атома унутар решетке. Превођење дифракционих пикова у d - размаке омогућава идентификацију, односно структурну анализу једињења, с обзиром да се свако једињење одликује карактеристичним скупом d - размака, односно јединственим спектром (дифракционом сликом). Поменута анализа се углавном постиже упоређивањем d - размака са стандардним референтним обрасцима [94].

Примена XRPD методе има и одређена ограничења, која се првенствено огледају у отежаној детекцији фаза присутних у малим количинама, као и чињеници да добијени резултати представљају просечне вредности запреминској састава, што може да прикрије локалне нехомогености карактеристичне за отпадне материјале. Због тога се испитивање материјала додатно анализира методама наведеним у наставку, како би се сагледале све његове карактеристике и могућности потенцијалних примена на основу добијене карактеризације.

2.3.3 Раманова спектроскопија

Раманова спектроскопија је оптичка вибрациона спектроскопска метода која омогућава детаљну анализу молекулске структуре и хемијског састава материјала без оштећења узорка. Наведена метода пружа информације о присуству специфичних хемијских група, симетрији кристалних структура и интеракцијама између молекула. Метода је добила име по индијском физичару Чандрасекари Венкати Раману, који је 1928. године, заједно са К. С. Кришнаном, експериментално потврдио појаву нееластичног расејања светлости [96]. У овој методи монохроматско ласерско зрачење интерагује са молекулима узорка и долази до нееластичног расејавања фотона, при чему се светлост расипа са промењеном енергијом која одговара енергетским разликама вибрационих модова у молекулу, стварајући карактеристичне „пикове“/Раманове трагове за различите хемијске везе. Добијени спектар, приказан као интензитет у функцији Рамановог помака (cm^{-1}), служи као молекуларни „отисак прста“ који омогућава идентификацију и структурну анализу материјала. Ласерско светло се упућује на узорак, велики део светлости се еластично расипа, али мали део се нееластично расипа при чему долази до енергетског губитка или добитка; та разлика у енергији је управо оно што се детектује у Рамановом спектру. Раманова спектроскопија је неинвазивна и неразарајућа, што је чини изузетно корисном за анализу полимера, биолошких ткива и наноструктура, са применама у материјалним наукама и аналитичкој хемији. Поред идентификације молекулских група, метода омогућава и проучавање структурних промена узорака под различитим условима, као и процену микроструктурних дефеката [97].

Раманова спектроскопија има одређена ограничења која могу утицати на интерпретацију резултата. Честа појава флуоресценције може надјачати Раманов сигнал и отежати идентификацију појединих фаза. Вишефазност и хетерогеност узорка могу довести до преклапања спектралних трака, што компликује квалитативну и квантитативну анализу. Локално загревање услед ласерског зрачења може изазвати термичке промене или фазне трансформације. Поред тога, метода је пре свега површински осетљива, па добијени спектар не мора увек бити репрезентативан за унутрашњу микроструктуру материјала.

2.3.4 Методе инфрацрвене спектроскопије (FTIR-ATR и FTIR-DRIFTS)

Метода инфрацрвене спектроскопије (IR) представља једну од најчешће примењиваних спектроскопских техника засновану на сазнању да молекули апсорбују инфрацрвено зрачење на специфичним фреквенцијама које карактеришу њихову структуру. IR техника у основи има за циљ да детектује одређену функционалну групу или везу у материјалу, познајући чињеницу да свака од њих апсорбује одређену фреквенцију из области инфрацрвеног зрачења (зрачење са опсегом таласне дужине 0,78 - 1000 μm) које се још називају њиховим резонантним фреквенцијама, односно фреквенцијама апсорбоване радијације. Након интеракције са узорком који се налази на самој путањи снопа зрачења из инфрацрвене области, у рефлектованом спектру запажа се смањен интензитет на таласним дужинама које је тај узорак апсорбовао. Апсорпциони спектар се потом може добити одузимањем рефлектованог спектра од спектра референтног зрака. Даље, на основу изучавања спектара апсорбовног, емитованог и расејаног инфрацрвеног зрачења директно се могу добити подаци о унутрашњој енергији и квантним стањима молекула у узорку [10].

Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом (Fourier) трансформацијом (FTIR) представља посебни вид IR технике, која је најшире заступљена и готово незаобилазна метода карактеризације материјала у модерним истраживањима. Њена предност у односу на класичну технику инфрацрвене спектроскопије са применом дисперзионих елемената (призми) огледа се у томе што омогућава знатно већу брзину снимања, бољу резолуцију, вишу осетљивост и бољи однос сигнал/шум, па самим тим и већу поузданост и прецизност резултата [99]. Код FTIR спектрометара, за разлику од класичних дисперзионих спектрометара, није потребно претходно разлагање полихроматског зрачења којим се узорак озрачује. Кључни део FTIR спектрометра представља Мајклсонов интерферометар, помоћу кога се региструје интерферограм. Применом Фуријеове трансформације добијени интерферограм се затим преводи у уобичајени инфрацрвени спектар [100].

Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом у режиму ослабљене тоталне рефлексије (Attenuated Total Reflection - ATR) представља модерну технику анализе која се користи у комбинацији са FTIR методом. ATR метода омогућава директно испитивање најразличитијих врста узорака у чврстом или течном стању без претходне припреме, што знатно поједностављује извођење саме анализе. ATR техника се базира на очитавању промена услед тоталне унутрашње рефлексије инфрацрвеног зрачења које долази у контакт са узорком. Наиме, зрак инфрацрвене светлости усмерава се на густ ATR кристал на такав начин да се бар једном осликава са унутрашње површине у контакту са узорком. Овај одраз формира тзв „пролазни“ талас који се протеже у узорку. Дубина продирања у површину узорка је обично неколико микрометара 0,5 - 10 μm. При интеракцији са узорком енергија инфрацрвеног зрачења се смањује и талас наставља да се протеже према детектору у ком се генерише добијени инфрацрвени спектар [100]. Главне предности ове технике састоје се у једноставности, флексибилности и брзини анализирања, без икакве деструкције узорака.

Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом у режиму дифузне рефлексије (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy - DRIFTS) представља широко примењивану технику за испитивање материјала који интензивно расипају инфрацрвено зрачење. Метода се заснива на детекцији дифузно рефлектованог зрачења које настаје услед вишеструког расејања инфрацрвене светлости унутар узорка. Посебно је погодна за анализу прашкастих материјала и чврстих узорака са храпавим површинама [101]. Једна од значајних предности DRIFTS технике је релативно једноставна и брза анализа, уз минималну припрему узорка у поређењу са класичним трансмисионим FTIR мерењима. Узорак је потребно што више уситнити и потом помешати са дифузно рефлексионим материјалом (неапсорбујућим матриксом као што су халогениди, најћешће калијум-бромид (KBr)). KBr омогућава оптичку транспарентност материјала за област инфрацрвеног зрачења. Тиме се постиже смањење спектралних дисторзија које потичу од аномалне површине [101]. Мерење спектара применом DRIFTS технике функционише по принципу усмеравања енергије инфрацрвеног зрачења на мешавину узорка и провидне матрице (KBr). Зрачење ступа у интеракцију са честицама узорка, одбија се од њихове површине, што доводи до дифузије или распршивањс светлости приликом кретања кроз узорак. Излазно огледало усмерава ову расејану енергију на детектор у оквиру спектрометра, који снима сноп као сигнал интерферограма, што омогућава генерисање спектра. Како би добијени DRIFTS спектри били што квалитетнији, ова техника има за циљ максимално појачање дифузног рефлектованог зрачења, а смањење утицаја спекуларно рефлектованих зрака који се појављују као сметња, и то најчешће у виду инвертованих трака које се још зову Restrahlen-ове траке [102].

Највећа ограничења FTIR методе проистичу као последица комплексне хемијске структуре испитиваних материјала, услед којих долази до преклапања апсорпционих трака различитих компоненти. То често отежава поуздану идентификацију појединачних једињења, нарочито у вишекомпонентним системима карактеристичним за оптадне продукте. Поред тога, додатна ограничења односе се на значајну зависност резултата од начина припреме узорка, што утиче на веродостојност и репрезентативност добијених података, као и на чињеницу да FTIR метода не пружа директне информације о кристалној структури материјала.

2.3.5. Одређивање специфичне површине и порозности

Одређивање специфичне површине и порозности представља изузетно важан корак у карактеризацији порозних материјала, какви су отпадни муљеви и слични нуспроизводи из различитих индустрија. Поре у материјалу могу бити површинске и унутрашње, различитих облика и димензија, те се тако могу разликовати макро-, мезо- и микропоре.

Метода Brunauer-a, Emmett-a и Teller-a (BET) је најпознатији и најчешће коришћен модел за интерпретацију вишеслојне адсорпције гаса и метод који се користи од средине 20. века, када је настао заједничким радом поменута три научника [102]. До данас се показао најидеалнијим за израчунавање специфичне површине и расподеле пора порозних материјала [104]. BET метод базира се на мерењу адсорпције азота на температури течног азота (T_{const}= -196 °C) и одређивању графичке зависности удела адсорбованог гаса и релативног притиска. Притом овај метод полази од претпоставке да се адсорпција азота врши у мономолекулском слоју. Применом познате BET једначине (2) добија се адсорпциона изотерма из које се одређују површинске особине материјала и која гласи [102]:

$$\frac{{}^{p}/_{p^\circ}}{n(1-{}^{p}/_{p^\circ})} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C}\,({}^{p}/_{p^\circ}) \tag{2}$$

где су: p і $p°$ - равнотежни и сатурациони притисак гаса, n - укупна количина адсорбованог гаса, n_m - количина једног адсорбованог слоја (монослој), C- BET константа.

За карактеризацију мезопорозних материјала, односно одређивање расподеле величине и запремине мезопора, најчешће се примењује Barrett-Joyner-Halenda (BJH) метода [103]. Метода се заснива на моделу капиларне кондензације и најчешће подразумева претпоставку о цилиндричној геометрији пора. Поменути модел користи Келвинову једначину која даје однос пречника пора и притиска при ком се дешава капиларна кондензација. Келвиновом једначином се заправо показује да равнотежни напон паре зависи од димензија капи. Пошто су поре у реалним материјалима раличитих величина, при нижим притисцима се кондензација прво дешава у мањим порама, а потом, при вишим притисцима, у порама већих димензија. Модификована Келвинова једначина (3) која важи за поре цилиндричног облика је следећа [103]:

$$ln\,{}^{p}/_{p^\circ} = \frac{2\gamma V_m}{rRT} \tag{3}$$

где је γ- површински напон, V_m- запремина пора, r- пречник капи, R- гасна константа и T - температура.

Главна ограничења наведених метода испитивања површинских особина материјала првенствено су повезана са њиховом сложеном порозном структуром и променљивим, хетерогеним саставом. Добијене вредности често не одражавају локалне разлике у порозности и текстури материјала. Присуство влаге, органских материја могу да утичу на резултате мерења и поновљивост анализе, нарочито уколико услови дегазације нису оптимално дефинисани. Додатно, методе не дају директне информације о хемијској природи површине. Добијени подаци о порозности односе се само на поре које су доступне гасу коришћеном током мерења. Због тога ове методе не могу у потпуности показати колико су поре доступне другим молекулима или флуидима, што може ограничити тумачење функционалних својстава материјала.

2.3.6 Трансмисиона електронска спектроскопија (TEM)

Трансмисиона електронска микроскопија (Transmission Electron Microscopy - TEM) представља аналитичку технику за карактеризацију материјала на атомском и нанометарском нивоу, која омогућава директно посматрање морфологије, микроструктуре и кристалне структуре узорака. Код савремених TEM уређаја, опремљених додатним аналитичким системима, могуће је добити и информације о хемијском саставу материјала. TEM функционише тако што луч електрона пролази кроз врло танак узорак, а интеракција електрона са материјалом генерише слике и дифракционе шеме високе резолуције. Добијене слике омогућавају детаљну анализу микроструктурних карактеристика које нису доступне конвенционалним светлосним методама. Наиме, снажан зрак електрона пролази кроз ултратанак узорак (обично <100 nm) и интеракцијом са атомима материјала генерише слику његове унутрашње структуре на нанометарском или атомском нивоу. TEM уређај користи електронску пушку за емитовање електрона који се убрзавају на високе енергије (нпр. 80-300 kV), чиме им се омогућава да продру кроз узорак, а разлике у броју и углу преласка електрона кроз материјал формирају контраст у коначном микрографу. Пошто електрони имају дужину таласа много мању од видљиве светлости, ова техника омогућава резолуцију која надмашује оптичку микроскопију за неколико редова величине, уз откривање фине морфологије и дефеката у кристалној структури. У фази снимања, зрак електрона се фокусира помоћу магнетних сочива на узорак, након проласка кроз њега, електрони који нису раширени (или су раширени под специфичним угловима) пролазе кроз систем сочива до детектора или флуоресцентног екрана где се формирају дводимезионалне слике (2D). TEM микрографије се могу допунити дифракционим подацима и спектроскопским сигналима за добијање информација о кристалографији и хемијском саставу узорка, што чини TEM једним од најсвестранијих алата за квантитативну анализу материјала [104].

Иако је TEM веома значајна техника за микроструктурну карактеризацију, при испитивању керамичких материјала јављају се одређена ограничења која могу утицати на тумачење резултата. У случају изучавања вишефазних и зрнасто-хетерогени система, анализирани ултратанки део узорка не мора у потпуности репрезентовати целокупну микроструктуру материјала. Припрема узорка може довести до уношења дефеката, микропукотина или релаксације напрезања, што може изменити локалну структуру зрна и граница зрна. Поред тога, TEM микрографије представљају дводимензионалну пројекцију тродимензионалне микроструктуре, па процена величине зрна, порозности и расподеле секундарних фаза захтева пажљиву интерпретацију и често комбинацију са другим аналитичким методама.

2.3.7 Скенирајућа електронска микроскопија (SEM)

Контрола, анализа и праћење микроструктурних карактеристика и структурног састава представљају незаобилазни алат код карактеризације различитих материјала, нарочито керамике, полимера, оптичких влакана, метала итд. Као метода која се показала као најсофистицираниja и најпоузданија јесте електронска микроскопија (ЕМ). Примена електронске микроскопије има посебан значај приликом испитивања граничних површина, које могу имати пресудан утицај на особине и понашање материјала. У успешној интерпретацији резултата који се добијају различитим методама електронске микроскопије кључну улогу имају напредни софтвери за анализу слике и електронску симулацију.

Скенирајућа електронска микроскопија (SEM) је важна техника електронске микроскопије која омогућава постизање детаљне визуелне слике честице са висококвалитетном и просторном резолуцијом. SEM микроскопски уређај је вишенаменски савремени инструмент који се користи за посматрање површинских феномена материјала. Узорак материјала је при SEM анализи изложен високоенергетском електронском снопу који даје информације о топографији, морфологији, оријентацији зрна, кристалографским информацијама материјала (распоред атома) итд. [105]. Под морфологијом мисли се на облик и величину честица, док се под топографијом подразумевају површинске карактеристике материјала - његова текстура, глаткост односно храпавост. Способност микроскопа да постигне резолуцију на нивоу атома, као и могућност микродифракције и микрохемијске анализе имају нарочито велику важност када су у питању истраживања и развој револуционарних, савремених наноматеријала [105].

Принцип рада заснива се на чињеници да се за добијање увеличане слике материјала користи сноп електрона високе енергије који се усмерава и фокусира помоћу електромагнетног поља. Површина узорка се скенира линију по линију (тачку по тачку) и потом се обликује дигитална слика при чему се стиче и утисак дубине (3D). У свакој тачки узорка у којој високоенергетски електронски сноп долази у интеракцију са атомом у узорку долази до стварања сигнала који се детектује и мапира на видео екрану. Јачина сигнала (енергија секундарних електрона) уједно одређује оштрину слике [106]. Наиме, слику првенствено формирају секундарни електрони, који су дислоцирани са површине скенираног узорка након бомбардовања примарним снопом електрона. Електрони доспевају до детектора (позитивног наелектрисања) и индукује се електрични сигнал који се интензивира и дигитализује. Резултат тога је обликовање топографске слике површине [106]. Поред секундарних електрона и други облици сигнала (емисија рендгенског зрачења, емисија фотона, рефлексија примарних електрона) могу се скупљати и анализирати помоћу специфичних детектора [107]. Уз помоћ посебног додатка на уређају у виду енергетског дисперзионог спектрометра (EDS), метода може пружити податке који омогућавају и квантитативну хемијску анализу. Услед усмеравања електрона на узорак емитује се рендгенско зрачење које је по својој таласној дужини и енергији карактеристика за одређени елемент који улази у састав узорка, те се на основу добијеног спектра, тај елемент може идентификовати и квантификовати [107].

2.3.7.1 Скенирајућа електронска микроскопија са емисијом поља (FE-SEM)

Усавршавањем технологије која се примењује у скенирајућој електронској микроскопији резултирало је развојем иновативне, напредније технике при којој се емисија електрона постиже помоћу јаког поља, која носи назив FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) [105]. Принцип функционисања микроскопа је веома сличан оном код конвенционалних SEM микроскопа.

Дакле, електронски сноп се помоћу електромагнетног сочива усмерава на површину узорка и скенира сваку тачку, односно линију, при чему као крајњи резултат, рефлектовани, односно интераговани електрони стварају слику површине узорка. Ипак, највећа разлика између SEM и FE-SEM методе лежи у систему генерисања електрона. Док се у SEM методи примењује термоионска емисија, у FE-SEM методи користи се јако поље као извор, тзв. FEG (Field Emission Gun) где се помоћу градијента потенцијала емитује електронски сноп [108]. На овај начин омогућен је много јачи (светлији) извор електрона и мања величина зрака, што пружа знатно већу резолуцију слике у целом опсегу убрзавајућег напона. FE-SEM метода, услед веће флексибилности и прецизности, има много шири спектар аналитичких примена [108].

Ограничења FE-SEM методе при испитивањима првенствено произилазе из изражене хетерогености и комплексног састава материјала. Наиме, ова метода омогућава анализу ограниченог дела узорка, због чега добијени резултати нису нужно репрезентативни за целокупни материјал. Додатна ограничења односе се на захтевну припрему узорка, која изискује велику прецизност, јер може значајно да наруши морфологију осетљивих фаза. Уз то, FE-SEM метода пружа првенствено информације о површинској морфологији и микроструктури, док хемијски састав може бити одређен само полуквантитативно помоћу EDS анализе, али уз ограничену осетљивост на лаке елемент и немогућност поуздане идентификације фаза.

2.3.8 Дилатометријска анализа

Термичка анализа материјала обухвата општи појам за низ метода које подразумевају испитивање и праћење различитих физичко-хемијских особина, њихову разноликост и одвијање извесних процеса у функцији температуре и времена. Узорак се притом излаже хлађењу или загревању, или се одржава на константној температури (изотермски процес), при чему може доћи и до комбинације ових режима по сегментима при тестирању.Основни циљ примене ове групе метода своди се на изучавање физичких и хемијских феномена у материјалу који се излаже програмираном топлотном режиму, због чега се и презентација термоаналитицких података заснива на повезивању мерених особина са одигравањем физичких и/или хемијских трансформација у одређеним сегментима температурног опсега.

Дилатометрија представља једну од широко примењиваних метода термичке анализе материјала, којом се прати промена димензија или запремине испитиваног узорка у функцији температуре. Промене могу бити позитивне или негативне, односно могу се испољити као ширење или скупљање материјала, у зависности од његових структурних и физичких својстава, као и од температурних трансформација које се одвијају током испитивања. Анализа се по правилу спроводи на чврстим узорцима, при чему се најчешће региструје промена једне димензије, обично дужине узорка. На основу дилатометријских кривих могуће је пратити термичко ширење, скупљање, синтеровање и поједине фазне трансформације материјала. У литератури се дилатометрија често разматра у оквиру термомеханичке анализе (TMA) [109]. Применом савремених дилатометара, опремљених прецизним системима за мерење и одговарајућим софтвером за обраду података, регистроване промене димензија узорка приказују се у виду зависности релативне промене дужине од температуре ($\Delta l/l_0$ - T, где Δl представља промену дужине узорка, l_0 његову почетну дужину, а T температуру). На тај начин добијају се дилатометријске криве, које омогућавају праћење термичког понашања материјала током контролисаног загревања или хлађења [110].

Анализом облика и карактеристичних промена на дилатометријским кривама могу се добити значајне информације о структурним и фазним трансформацијама материјала. На основу положаја карактеристичних промена могуће је одредити температуре почетка и завршетка појединих трансформација, односно температурне интервале у којима долази до фазних прелаза, као и пратити процесе термичког ширења, скупљања и синтеровања. У оквиру термомеханичких испитивања, при примени контролисаног оптерећења, могуће је додатно анализирати деформационо понашање материјала у функцији температуре. Један од најзначајнијих параметара који се одређује дилатометријском анализом је коефицијент топлотног ширења (*Coefficient of Thermal Expansion* - CTE), којим се описује промена димензија материјала услед промене температуре. Вредност CTE представља важну термофизичку карактеристику материјала и има посебан значај при процени његовог понашања у условима температурних промена [110, 111].

За највећи део температурног опсега, у којем не долази до фазних прелаза, промена димензије се апроксимативно може изразити једначином 4 [111]:

$$l = l_0 \, (1 + \alpha \, \Delta T) \tag{4}$$

где је l - дужина узорка на температури T (K), l_0 - дужина узорка на почетној температури пре мерења, α - линеарни коефицијент температурног ширења испитиваног материјала.

У складу са датом једначином, зависност релативне промене дужине од температуре у одређеном температурном интервалу може се сматрати линеарном, при чему се из нагиба одговарајућег дела дилатометријске криве одређује линеарни коефицијент топлотног ширења материјала у чврстом стању. Уколико у посматраном температурном опсегу долази до фазних или структурних трансформација, долази до одступања од линеарне зависности. Такве промене у облику дилатометријске криве пружају додатне информације о термичком понашању материјала, али истовремено захтевају прецизну инструменталну контролу уз одговарајућу анализу и интерпретацију добијених резултата [111].

Метода дилатометријске анализе суочена је са бројним ограничењима. На пример, пружа информације о термичкој експанзији и димензионалној стабилности, али неможе директно да идентификује микроструктурне промене или фазне трансформације које се не манифестују кроз укупну промену димензија. Притом, добијени резултати су осетљиви на бројне факторе као што су брзина загревања, геометрију узорка, атмосферу, што утиче на поређење података између различитих материјала. Поред тога, хетерогеност материјала може изазвати локална одступања од просечних вредности експанзије, па је тумачење резултата, конкретно у овом докторату за потребе утврђивања потенцијалне примене у системима горивних ћелија, ограничено у контексту реалних SOFC компоненти у оперативним условима.

2.3.9 Електрохемијска импедансна спектроскопија (EIS)

Електрохемијска импедансна спектроскопија (Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS) представља широко примењивану технику за карактеризацију електричних и електрохемијских својстава различитих система. Реч је о поузданој и недеструктивној методи, посебно значајној за проучавање електродних процеса, преноса наелектрисања и других појава које се одвијају на граници електрода-електролит. Принцип методе заснива се на мерењу одзива система на примењени наизменични сигнал у широком опсегу фреквенција, при чему се добија импедансни спектар. Анализом и моделирањем добијених података, као и њиховом математичком интерпретацијом, могуће је издвојити параметре од значаја за опис електрохемијског понашања

испитиваног система. У односу на друге електрохемијске технике, EIS има разних предности које се огледају у поузданости и стабилности мерења, осетљивост на мале сигнале и могућност мерења у широком опсегу фреквенција (1 mH-1 MHz), уз примену комерцијално доступних уређаја у виду електрохемијских радних станица - потенциостата [112]. Поред тога, унапређењем софтверских програма који омогућавају квалитетну анализу импедансе у зависности од фреквенције, EIS метода је потпуно аутоматизована.

EIS метода се заснива на примени побудног сигнала наизменичне струје ниске амплитуде (обично 10 - 20 mV) помоћу електрохемијске ћелије и праћењу одзивног синусног (струјног или потенцијалног) сигнала. Мерење одзива система наизменичне струје, односно импеданса се рачуна на различитим фреквенцијама при чему се образује логаритамска крива [112]. Резултати мерења EIS методом представљају се у виду импедансних спектара, при чему се у литератури највише примењује приказ у виду Најквистови (Nyquist) дијаграма. Добијени дијаграми представљају негатив имагинарних наспрам реалних делова комплексне импедансе испитиваног материјала. Најквистовим приказом наглашавају се веће вредности импедансе које показују утицај преноса масе и кинетике реакције [113].

Примена EIS методе поседује одређена ограничења, као што је потреба за прецизним моделовањем еквивалентног кола, мерење просечних карактеристика узорка, па локалне нехомогености у материјалу могу бити маскиране. Поред тога, разултати су осетљиви на радне услове и често се захтевају додатне комплементарне технике за потпуну карактеризацију електрохемијских својстава материјала.

2.3.10 Испитивања напона отвореног кола (OCV тест)

Напон отвореног кола (Open Circuit Voltage - OCV) представља максималну електромоторну силу горивне ћелије у условима отвореног електричног кола, односно при одсуству спољашњег струјног оптерећења. Успостављањем контакта са спољашњим електричним колом долази до протицања струје и одступања система од равнотежног стања. Тада на електрохемијске перформансе горивне ћелије утичу различити механизми губитака, укључујући активациону и концентрациону поларизацију, ограничења преноса масе, као и омске губитке услед отпора електролита, електрода и контактних површина. Као последица наведених процеса, радни напон ћелије постаје нижи од термодинамички предвиђене вредности [114].

OCV тестирање представља значајан дијагностички приступ за процену функционалности и интегритета компонената горивних ћелија. Посебан значај има при испитивању материјала као што су јонски проводници и заптивачи, чије понашање директно утиче на херметичност, стабилност и поузданост система у радним условима. Поред карактеризације појединачних компонената, праћење OCV вредности може се користити и за процену укупних перформанси горивне ћелије, њене стабилности током рада и појаве процеса деградације [114].

Теоријска вредност OCV водоник-кисеоничне горивне ћелије одређена је термодинамиком укупне електрохемијске реакције и зависи од температуре, притиска и парцијалних притисака реактаната. При стандардним условима и температури од 25 °C вредност равнотежног напона износи приближно 1,23 V. У реалним условима рада измерени OCV је најчешће нижи од теоријски очекиване вредности, и код различитих типова горивних ћелија често износи око 1 V по ћелији, у зависности од састава система и примењених радних услова [115]. Одступање од идеалне вредности може бити последица више истовремених процеса, укључујући појаву унутрашњих струја, мешање реактаната, цурење гасова и друге неповратне процесе који

нарушавају идеално електрохемијско понашање система [116]. Код горивних ћелија са чврстим оксидом, снижене или нестабилне вредности OCV могу указивати на нарушен интегритет појединих компонената, као што су појава пукотина и структурних дефеката, повећана порозност електролита или недовољна херметичност заптивног материјала. Присуство наведених неправилности може довести до нежељеног мешања горива и оксиданса, као и до појаве електричних струја цурења, услед чега долази до одступања измерене вредности напона отвореног кола (OCV) од теоријски очекиване вредности. [116].

Код средње-температурних горивних ћелија са чврстим оксидом (Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells - IT-SOFC), континуирано праћење OCV вредности може се применити као дијагностички показатељ стања склопа електрода–електролит (Electrode - Electrolyte Assembly - EEA), као и квалитета заптивања целокупног система. Промене OCV током продуженог рада могу указивати на развој структурних оштећења, губитак херметичности или постепену деградацију функционалних компонената. Стога OCV тестирање има значајну улогу у процени дугорочне стабилности, поузданости и трајности горивних ћелија, као и у идентификацији механизама који доводе до погоршања њихових перформанси током рада.

OCV мерења могу се спроводити у широком температурном опсегу, у зависности од типа горивне ћелије и услова њеног рада. Код SOFC система, применом водоника (H_2) на анодној и кисеоника (O_2) или ваздуха на катодној страни, уз контролисан садржај водене паре и пажљиво дефинисане парцијалне притиске гасних компонената, успостављају се услови за поуздано одређивање напона отвореног кола. Контрола састава и протока гасова, температуре и притиска од посебног је значаја, с обзиром на то да теоријска вредност OCV непосредно зависи од температуре и парцијалних притисака реактаната и производа реакције [114]. Уколико су услови мерења адекватно дефинисани и контролисани, одступање експериментално измерене OCV вредности од теоријски очекиване може послужити као показатељ функционалне исправности испитиваних материјала. У случају јонских проводника, односно електролита, као и заптивних материјала, OCV мерења могу пружити значајне информације о њиховој погодности за примену у SOFC системима [114].

Ипак, OCV тестирање има одређена ограничења, јер не омогућава директну процену кинетичких ограничења, унутрашњих отпора и транспортних процеса који се јављају током рада ћелије под оптерећењем. Појединачно мерење пружа информацију о стању система у тренутку испитивања, док резултати могу бити осетљиви на различите факторе повезане са компонентама ћелије и условима протока гасова, што може утицати на тачност измерених вредности.

3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

3.1 Узорковање отпадних муљева

Отпадни материјали испитивани у оквиру ове докторске дисертације генерисани су у постројењу за пречишћавање отпадних вода на југу Републике Србије и узорковани током четири месеца рада постројења, односно у октобру, новембру и децембру 2019. године и јануару 2020. године. Том приликом узоркована су два типа муља, генерисана током сва четири наведена месеца:

- Отпадни муљ из филтерске пресе постројења за третман отпадних вода из прашкасте емајлирнице (**W**aste **S**ludge from Wastewater Treatment from Powdery **E**namel **P**lant- Press sludge - **WSEP**), и

- Отпадни муљ из филтерске пресе постројења за третман отпадних вода из лакирнице и фарбаре (**W**aste **S**ludge from Wastewater Treatment Plant for **L**acquer and **P**aint- Press Sludge - **WSLP**)

3.2 Испитивање муљева за примену у грађевинској индустрији

3.2.1 Испитивање физичко-хемијских особина отпадних муљева

3.2.1.1 Испитивање хемијског састава и садржаја тешких метала отпадних муљева

Чврсти узорци отпадних материјала су преведени у течно стање одговарајућим третманом, а хемијски састав и концентрација тешких метала одређени су применом оптичке емисионе спектрометрије индуктивно спрегнуте плазме (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy - ICP-OES) на ICP спектрометру Spektroflame (Spectro Analitical Instruments, Kleve, Немачка). За одређивање концентрације арсена, узорак је претходно припремљен микроталасном киселинском дигестијом у складу са процедуром EPA 3051A [117].

3.2.1.2 Испитивање фазног састава отпадних муљева

Метода рендгенске дифрактометрије (X-ray Powder Diffraction - XRPD) поликристалног спрашеног материјала примењена је у циљу одређивања фазног састава, идентификације и карактеризације кристалинитета супстанци. Снимање узорака извршено је на дифрактометру за прах који је део аутоматизованог система SIEMENS D500 ($C_uK_{\alpha 1.2}$ зрачење, $\lambda_{1,2}$ =1.54184 Å), у опсегу 10-90 º2θ, применом корака од 0,02 º 2θ/s. За графички приказ резултата и њихову анализу коришћен је софтвер Diffracplus. Програм Eva из овог софтвера даје могућност елиминисања доприноса C_uK_α компоненте рендгенског зрачења рефлексијама, затим одређивања вредности интензитета и углова 2θ за рефлексије, одређивања вредности растојања d између кристалних равни дефинисаних Милеровим (Miller) индексима и ширине дифракционих профила рефлексија.

Применом PDXL2 софтверског програма и команде Search/Match омогућено је поређење спектра снимљеног узорка са базом података [118]. За идентификовање кристалних фаза коришћене су PDF (Powder Diffraction File) картице из лиценциране базе ICDD - Centre for Diffraction Data [119] са следећим бројевима: 01-074-1811 (кварц, SiO_2), 00-002-1283 (сенармонтит, Sb_2O_3), 01-071-5050 (флуорапатит, $Ca_5(PO4)_3F$), 00-001-1053 (хематит, Fe_2O_3), 00-

001-1292 (рутил, TiO_2), 01-078-3262 (калцит, $CaCO_3$), 00-046-1212 (корунд (α алуминијум-оксид)), α-Al_2O_3, 01-078-1807 (цирконија (цирконијум-диоксид), Zr_2O_3), 00-035-0311 (калцијум силикат хидроксид, ($Ca_7Si_{16}O_{38}(OH)_2$)) и 00-051-0769 (бета алуминијум-оксид, β-Al_2O_3).

3.2.1.3 Испитивање морфолошких особина отпадних муљева

Испитивање топографије површине узорака генерисаних отпадних материјала, примењено је у циљу утврђивања морфологије и микроструктуре помоћу методе скенирајуће електронске микроскопије (Scanning Electron Microscopy - SEM). Испитивања микроструктуре узорака извршена су скенирајућим електронским микроскопом модела MIRA3 TESCAN. Електронске слике површина узорака добијене су секундарним електронима (режим SEI, Secondary Electrons Image) са увећањем од ×10000 и радним напоном 10 kV. Узорци су пре посматрања прекривени танким слојем злата нанометарске дебљине, при чему је за овај поступак коришћен уређај Fine Coat JFC- 1100E ION SPUTTER фирме JEOL.

3.2.1.4 Одређивање специфичне површине и порозности отпадних муљева

Специфична површина узорка мерена је на основу количине адсорбованог гаса (адсорбата-N_2) по јединици масе адсорбенса (узорка) у зависности од релативног притиска адсорбата. Израчунавање специфичне површине материјала извршено је на основу одређивања адсорпционих и десорпционих изотерми азота у статичким условима, на температури течног азота (-196 ºC). За ова мерења примењен је инструмент Micromeritics ASAP 2020. Пре почетка мерења узорак је дегазиран на 120 ºC и вакуумиран у току 24 h. Специфична површина је израчуната по BET (Brunauer-Emmett-Teller) методи, која се води претпоставком да се адсорпција гаса врши у мономолекулском слоју. На основу добијених резултата нацртане су адсорпционе изотерме применом BET једначине. Из нагиба и одсечка линеарног дела адсорпционе изотерме одређена је количина адсорбованог гаса у мономолекулском слоју, а затим израчуната вредност специфичне површине узорака S_p (m^2/g). Из одређених изотерми свих узорака израчунати су и следећи параметри порозности: V_{total}- укупна запремина пора, V_{meso}- запремина мезопора (2-50 nm) и V_{micro}- запремина микропора (<2 nm), према BJH (Barrett-Joyner-Halenda) методи из десорпционе гране изотерме, D_{sr}- средњи пречник пора, као и D_{max}- пречник пора које заузимају највећи део запремине.

3.2.1.5 Испитивање структурних особина отпадних муљева

Појачана тотална рефлексија (Attenuated Total Reflection - ATR) је техника узорковања, примењена заједно са инфрацрвеном спектроскопијомж, а која омогућава директно испитивање узорака у чврстом или течном стању без претходне припреме. ATR користи својство тоталне унутрашње рефлексије, што резултира пролазним таласом. Зрак инфрацрвене светлости пролази кроз ATR кристал на такав начин да се бар једном осликава са унутрашње површине у контакту са узорком. Овај одраз формира пролазни талас који се протеже у узорку. Дубина продирања у узорку је обично у распону 0,5-2 μm.

Да би се пружиле информације о типу функционалних група на површини отпадних материјала примењена је техника инфрацрвене спектроскопије са Фуријеревом трансформацијом (Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR). Уређај марке Thermo SCIENTIFIC Nicolet iS10, FTIR Spectrometer је коришћен за снимање FTIR спектара у радном опсегу 4000-450 cm^{-1} на собној температури (20 °C). Ослабљена тотална рефлексија (ATR) примењена је у виду методе

узорковања, која је коришћена уз инфрацрвену спектроскопију са Фуријеревом трансформацијом (FTIR) и која је пружила могућност недеструктивног испитивања чврстих или течних узорака директно, без њихове претходне припреме. Овом техником је стога омогућена знатно једноставнија, флексибилнија и бржа процедура мерења апсорпционих спектара.

3.2.2 Методе одређивања пуцоланске активности, параметара цементне пасте, малтера, бетона и самоуграђујућег (SCC) бетона произведеног додатком отпадних муљева

3.2.2.1 Испитивање потенцијалне примене отпадних муљева у производњи цементних композита

У циљу утврђивања могућности примене отпадних муљева WSEP и WSLP као додатка типа II за производњу бетона у складу са стандардом EN 206 [120], генерисаних током октобра, новембра и децембра 2019. године, као и јануара 2020. године, испитани су следећи параметри применом стандардних метода:

- Пуцоланска активност, односно класа пуцоланског материјала (Class of pozzolanic materials, SRPS B.C1.018) [121], одређена је на основу механичких чврстоћа малтера. Пуцолански материјал уситњен је на крупноћу испод 0,063 mm и осушен на температури од 98 °C. За припрему малтера коришћено је 1350 g стандардног трофракцијског песка, 300 g пуцоланског материјала, 150 g стандардног хидратисаног креча и 270 cm^3 воде. Механичке чврстоће су испитане на епруветама димензија 40 mm × 40 mm × 160 mm на хидрауличкој преси. Након припремања, епрувете су херметички затворене у лимену кутију, где су након првих 24 h проведених у лабораторијским условима третиране у сушници на температури од 55 °C још шест дана, односно до тренутка испитивања.

- Индекс активности (Activity index, EN 450-1) [122], представља однос чврстоћа при притиску пробног малтера справљеног са 75 % цемента и 25 % пуцоланског материјала и референтног малтера справљеног са 100 % цемента при истој старости узорака. Пуцолански материјал је такође уситњен на крупноћу испод 0,063 mm и осушен на температури од 98 °C. За припрему пробног малтера коришћено је 1350 g стандардног трофракцијског песка, 337,5 g цемента 112,5 g пуцоланског материјала и 225 cm^3 воде, док је референтни малтер припремљен са истом количином стандардног песка и воде, али са 450 g цемента и без пуцоланског материјала. Чврстоћа на притисак је испитана на хидрауличкој преси на епруветама облика призме димензија 40 mm × 40 mm × 160 mm при старости од 28 и 90 дана.

- Потреба за водом (Water requirement, EN 450-1 Annex B) [122], представља процентуални однос количине воде потребне за справљање пробног малтера са 70 % цемента и 30 % пуцоланског материјала и референтног малтера без додавања пуцоланског материјала (100 % цемент). За припрему референтног малтера коришћено је 1350 g трофракцијског стандардног песка, 450 g цемента и 225 cm^3 воде, док је за прирему пробног малтера коришћено 1350 g трофракцијског стандардног песка, 315 g цемента, 135 g пуцоланског материјала и онолика количина воде са којом се распростирање пробног малтера испитано на потресном столу према EN 1015-3 [123] не разликује више од ± 10 mm од распростирања референтног малтера.

- Стандардна конзистенција (Standard consistence, EN 196-3) [124] се дефинише као процентуални однос количине воде и цемента у цементној пасти која задовољава услов да се Тетмајерова сонда Викатовог апарата, која пролази кроз цементну пасту насуту у испитном прстену, заустави на 6±2 mm од базне стаклене плоче. Пробна мешавина је направљена са 75 % цемента и 25 % пуцоланског материјала, односно 375 g цемента и 125 g пуцоланског материјала и онолике количине воде са којом се може задовољити претходно наведени услов.

- Време везивања - почетак и крај (Initial setting time and Final setting time, EN 196-3) [124] представља време почетка и краја везивања одређено на цементној пасти стандардне конзистенције која је утврђена на начин описан у претходној тачки. Почетак везивања представља време протекло од тренутка мешања воде и везива, па до тренутка кад се игла Викатовог апарата заустави на 6 ± 3 mm од базне стаклене плоче. Крај везивања је време протекло од тренутка мешања воде и везива, до тренутка кад игла Викатовог апарата продре највише 0.5 mm у цементну пасту.

- Сталност запремине (Soundness, EN 196-3) [124], одређена је на цементној пасти стандардне козистенције која је утврђена на претходно описани начин. Овом приликом коришћени су Ле Шателијеови прстенови који су напуњени цементном пастом и чувани током 24 h у воденом купатилу, а затим прокувани у кључалој води у трајању од 2,5 h. Измерен је размак игала Ле Шателијеових прстенова, пре и после кувања, на основу којих је процењена сталност запремине, при чему разлика већа од 10 mm није дозвољена.

3.2.2.2 Методе испитивања параметара малтера на бази Портланд цемента, природног песка и додатка отпадног муља WSEP

С обзиром на то да су иницијална испитивања показала одсуство пуцоланске активности за отпадни муљ WSLP и не испуњавање критеријуме који се односе на индекс активности према стандарду EN 450-1 [122] (Поглавље 4.1.2, Табела 6), даља истраживања су усмерена искључиво на испитивање могућности примене муља WSEP у стандардним малтерима и бетонима.

У циљу процене могућности примене отпадног муља WSEP као прашкастог минералног додатка у малтерима, припремљено је пет различитих мешавина на бази портланд цемента, природног песка и агрегата. Референтна мешавина (означена са E) припремљена је без додатка отпадног муља и коришћена је као основа за поређење, док је у преостале четири мешавине део цемента замењен муљем WSEP у масеним уделима од 7,5 %, 15 %, 22,5 % и 30 % (WSEP-7.5, WSEP-15, WSEP-22.5 и WSEP-30, тим редом). Испитани су следећи параметри малтера применом стандардних метода:

- Конзистенција малтера (Consistency - by flow table, EN 1015-3) [123], на потресном столу. Примењен је метални калуп конусног облика са пречником доње базе од 100 mm. Метални конус је постављен на средини потресног стола и напуњен свежим малтером у два слоја, при чему је сваки слој збијан дрвеним утискивачем. Након тога је метални конус уклоњен и потресни сто је пуштен да пада са висине од 1 cm, 15 пута у периоду од 15 s, при чему се постиже ефекат трескања. Затим, измерено је распростирање малтера у два ортогонална правца. Средња вредност мерења представља меру распростирања малтера.

– Запреминска маса свежег малтера (Bulk density of fresh mortar, EN 1015-10) [125], одређена је у цилиндричном металном суду запремине 1 dm^3 и унутрашњег пречника 125 mm. Прво је измерена маса празног суда, а затим је суд напуњен малтером и збијан помоћу вибро стола. Након тога, уклоњен је вишак малтера, затим је горњи слој малтера поравнат и измерена је маса пуног суда. Однос разлике маса пуног и празног суда и његове запремине представља запреминску масу свежег збијеног малтера.

– Запреминска маса очврслог малтера (Bulk density of hardened mortar, EN 1015-10) [125], испитана је на епруветама које служе за испитивање механичких чврстоћа, односно на узорцима облика призме димензија 40 mm × 40 mm × 160 mm. Измерена је маса призми и на основу димензија - израчуната њихова запремина. Однос ових вредности представља запреминску масу очврслог малтера.

– Чврстоћа на савијање (Flexural strength, EN 196-1 (EN 1015-11)) [126, 127], утврђена је испитивањем узорака облика призме димензија 40 mm × 40 mm × 160 mm. Мерење је изведено на хидрауличкој преси UTEST UTCM - 6710 мерног опсега 0 - 10 kN за силу савијања и класе тачности 0,5 %. Чврстоћа при савијању малтера срачуната је према једначини 5:

$$f_{s,i} = \frac{M_{max}}{W} = \frac{3}{2} \cdot \frac{F_s \cdot l_o}{b \cdot h^2} \left[\frac{N}{mm^2}, MPa\right] \quad (5)$$

где је: *Fs* - сила савијања која је довела до лома призми у *N*; l_o - осовинско растојање између ослонаца у *mm* (100 *mm*); *b, h* - ширина и висина попречног пресека призме у *mm*; и $f_{s.i}$ - чврстоћа при савијању у *MPa*.

– Чврстоћа на притисак (Compressive strength, EN 196-1 (EN 1015-11)) [126, 127], испитана је на половинама призми, које су остале од првобитних узорака на којима је вршено испитивање чврстоће при савијању. Мерење је такође вршено на хидрауличкој преси UTEST UTCM - 6710 мерног опсега 0-250 kN за силу притиска и класе тачности 0.5 %. Чврстоћа при притиску малтера срачуната је према једначини 6:

$$f_{p,i} = \frac{F_p}{A} \left[\frac{N}{mm^2}, MPa\right] \quad (6)$$

где је: *Fp* - сила притиска која је довела до лома половине призми у *N*; *A* - површина на коју делује сила (40 × 40 = 1600 mm^2) и $f_{p,i}$ - чврстоћа при притиску у *MPa*.

– Упијање воде на атмосферском притиском (Water absorption at atmospheric pressure, EN 13755) [128], испитано је на узорцима облика призме димензија 40 mm × 40 mm × 160 mm. Призматични узорци су најпре осушени на температури 70 ± 5 °C до постизања константне масе. Затим су постављени на линијске ослонце у дубоком суду у који је сипана вода до половине висине узорака. Након 60 минута вода је доливена до ¾ висине узорака, а након 120 минута узорци су потпуно преливени водом, тако да је висина воде изнад узорака износила 25 mm. Узорци су након 48 h извађени из воде и измерена им је маса, а затим су поново враћени у воду и након 24 h поново им је измерена маса. Уколико је разлика у маси

мања од 0,01 g сматра се да је узорак засићен водом, у супротном се узорци поново враћају у воду и поново им се мере масе након 24 h. Процентуални однос разлике маса засићеног и сувог узорка и масе сувог узорка, представља вредност упијања воде под атмосферским притиском.

– Коефицијент упијања воде услед капиларног дејства (Water absorption coefficient due to capillary action of hardened mortar, EN 1015-18) [129], утврђен је на узорцима облика призме димензија 40 mm × 40 mm × 160 mm. Призматични узорци су најпре осушени на температури 60 ± 5 °C до достизања константне масе (m_0). Затим је површина лома призме постављена на линијске ослонце у дубоком суду у коме се вода наливена, тако да је призма потопљена у висини од 5 до 10 mm. Најпре је пре потапања измерена маса сувог узорка, а након потапања такође је измерена маса узорка, и то после 10 min (m_1), 90 min (m_2) и 24 h (m_3). Коефицијент упијања воде услед капиларног дејства израчунат је према једначини 7 (за малтере за облагање) и једнчини 8 (за репаратурне малтере):

$$C = 0.1\times(m_2 - m_1)\ [kg/(m^2\ min^{-0,5})] \tag{7}$$

$$C = 0.625\times(m_3 - m_0)\ [kg/m^2] \tag{8}$$

– Скупљање услед сушења (Drying shrinkage, SRPS B.C8.029:1979 (ASTM C 596)) [130, 131], испитано је на малтерским узорцима облика призме димензија 40 mm × 40 mm × 160 m, на чијим крајевима су уграђени репери који омогућавају праћење промене дужине. Након справљања малтера, малтерске призме су неговане 24 h у калупу у воденом купатилу, после чега су узорци извађени из калупа и наредних 48 h држани у води. Нулто читање је извршено после 72 h од тренутка справљања епрувета (призми), а затим су извршена очитавања после 4, 7, 14, 21 и 28 дана. Разлика у очитавању представља промену дужине испитиваног узорка, док се скупљање цементног малтера изражава као однос промене дужине и почетне дужине узорка на почетку испитивања. Скупљања малтера ε_{sm} израчунато је према једначини 9:

–

$$\varepsilon_{sm,i} = \frac{\Delta l_{sm}(t)}{l_{sm}}\ [mm/m] \tag{9}$$

где је: $\Delta l_{sm}(t)$ - промена дужине епрувете између мерења у тренутку t и нултог читања t_{72h} у *mm*, l_{sm} - дужина малтерске епрувете исказане у m і ε_{sm} - скупљање малтерске епрувете изражене у *mm/m*.

– Адхезија малтера на бетонску површину (Adhesive strength of hardened rendering and plastering mortars on substrates, EN 1015-12) [132], одређена је тзв. pull-off тестом. На бетонску подлогу је нанет слој малтера у дебљини 10 ± 1 mm. Најпре је у трајању од 7 дана уграђени малтер негован у херметички изолованој средини на температури од 20 ± 2 °C. Затим је током периода од 21 дана малтер негован на ваздуху на температури од 20 ± 2 °C и влажности 65 ± 5 %. Потом је извршено засецање малтера и површине бетона у дубини

од 2 mm цилиндричном бургијом пречника 50 mm. За малтер је налепљен челични печатник, пречника 50 mm, помоћу епоксидног лепка и pull-off тестером је вршено истискивање овог печатника. Том приликом, забележена је сила лома при истискивању, као и место на коме је дошло до лома. Адхезија, односно чврстоћа пријањања малтера за бетонску подлогу је израчуната према једначини 10:

–

$$f_u = \frac{F}{A}\left[\frac{N}{mm^2}, MPa\right] \quad (10)$$

где је: *F*- сила лома при истискивању и *A*- површина печатника.

– Тестови излуживања (Leaching test, EN 12457-2) [133], спроведени су на узорцима малтера у којима је цемент замењен отпадним муљем WSEP у количинама за које је утврђено да су максимално дозвољене у претходним испитивањима. Узорци су припремљени тако да је масени однос вода: везиво (цемент и отпадни муљ): песак = 1 : 2 : 6. За потребе наведених тестова, припремљени су чврсти узорци дробљеног малтера, у количини од 100 g са величином честица око 4 mm, у коме је цемент замењен отпадним муљем WSEP у уделу од 30 %. Узорци су испирани водом у укупној количини од 1 dm^3, а потом су добијене процедне воде, односно лужни раствори (елуати) анализирани коришћењем атомског адсорпционог спектрофотометра AAnalyst 300 (Analytic Jena, Немачка) и спектрофотометра Specol 1300 (Analytic Jena, Nemačka). Поменутим методама одређен је садржај следећих елемената: Mg, Fe, Co, Cu, Zn, Ni, Cd, Al, Pb, Cr, Sn, Si, Mo, Sb, Sr, Ca, Ti, Mn и V.

3.2.2.3 Методе испитивања параметара бетона на бази Портланд цемента, природног песка, крупног дробљеног агрегата и додатка отпадног муља WSEP

На основу иницијалних испитивања, код узорка муља WSLP утврђено одсуство пуцоланске активности, због чега овај материјал не испуњава критеријуме који се односе на индекс активности према стандарду EN 450-1 [122] (Поглавље 4.1.2, Табела 6). У складу са наведеним даље испитивање бетонских мешавина спроведено је искључиво са муљем WSEP, код којег је потврђена пуцоланска активност.

Ради процене могућности његове примене као прашкастог минералног додатка у бетонима, припремљене су четири мешавине на бази Портланд цемента, природног песка и крупног дробљеног агрегата. Референтна мешавина, означена са E, служила је као основа за поређење, док је у преостале три мешавине цемент делимично замењен муљем WSEP у масеним уделима од 10 %, 20 % и 30 % (WSEP-10, WSEP-20 и WSEP-30). У складу са примењеним степеном замене, параметри наведених мешавина испитани су применом стандардних метода:

– Конзистенција бетона (Consistency- slump test, EN 12350-2) [134], одређена је методом слегања помоћу Абрамсовог конуса. Абрамсов конус висине 30 cm и пречника 20 cm у основи постављен је на равну површину и напуњен свежим бетоном у три слоја, при чему је сваки слој збијен металном шипком. Затим, у року од 5 s конус је подигнут вертикално навише и спуштен да стоји на истој површини на којој је и бетон. Постављен је метални лењир на горњу базу конуса и мерена је разлика између висине конуса и бетона који се налазио у конусу. Разлика представља величину слегања бетона изражена у mm.

- Запреминска маса свежег бетона (Density of fresh concrete, EN 12350-6) [135], одређена је у металном цилиндричном суду запремине 8 dm^3. Лонац је напуњен свежим бетоном у два слоја, при чему је сваки слој набијен металном шипком. Мерена је маса лонца пре пуњења и након пуњења. Разлика маса подељена са запремином лонца представља запреминску масу свежег збијеног бетона.

- Садржај ваздуха у свежем бетону (Air content in fresh concrete, EN 12350-7) [136], утврђен је применом методе притиска. Апарат за испитивање се састоји од металног цилиндричног лонца запремине 8 dm^3 (исти лонац за испитивање запреминске масе свежег бетона) и специјалног поклопца са пумпом и манометром. Лонац је напуњен свежим бетоном као у случају испитивања запреминске масе свежег бетона, а затим затворен специјалним поклопцем. Кроз одређени вентил је наливена вода да испуни простор између површине бетона и доње ивице поклопца, а затим је вентил затворен. Пумпом је направљен прописани притисак у цилиндру поклопца којим се делује на свежи бетон. Услед притиска долази до утискивања воде у бетон на месту ваздушних пора, а на манометру се може директно очитати колики је проценат запремина тих пора у односу на запремину свежег бетона, односно лонца.

- Запреминска маса очврслог бетона у водозасићеном стању (Density of hardened concrete (water saturated), EN 12390-7) [137], одређена је на узорцима облика коцке ивице 150 mm. Прво је измерена маса водозасићеног узорка, као и стварне димензије узорка. Однос масе и запремине, добијене на основу измерених димензија, представља запреминску масу очврслог бетона у водозасићеном стању.

- Чврстоћа при затезању савијањем (Flexural strength, EN 12390-5) [138], односно затезна чврстоћа испитана је на призмама дужине 400 mm и квадратног попречног пресека ивице 100 mm. За тестове је коришћена дигитална хидрауличка преса UTEST UTC-5600, као и специјалан алат, који омогућава да се узорак оптерети силом савијања у трећинама распона. Чврстоћа при затезању савијањем срачуната је према једначина 11:

$$f_{zs,i} = \frac{6 \cdot M}{b \cdot h^2} \left[\frac{N}{mm^2}, MPa\right] \tag{11}$$

где је: M - максимални момент савијања у kNm; b, h - ширина и висина попречног пресека узорка у m і $f_{zs,i}$ - чврстоћа при затезању савијањем у MPa.

- Чврстоћа на притисак (Compressive strength, EN 12390-3) [139], односно притисна чврстоћа испитана је на узорцима облика коцке ивице 150 mm. За тестове је примењена дигитална, хидрауличка преса UTEST UTC-5740 опсега мерења 0 - 3000 kN и класе тачности 0,5 %. Пад пресе је повезан са контролисаним хидрауличким управљачем UTC-4860 и са одговарајућим компјутерским софтвером. Испитивање је спроведено при старости бетона од 2, 7, 28 и 90 дана. Чврстоћа на притисак одређена је на основу једначине 12:

$$f_{p,i} = \frac{F_p}{A} \left[\frac{N}{mm^2}, MPa\right] \tag{12}$$

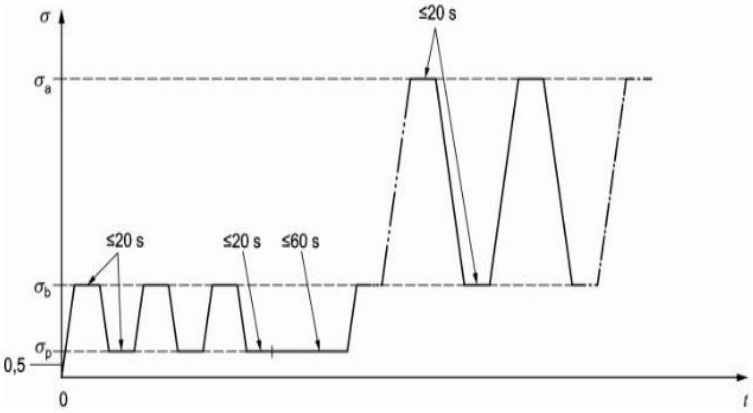
где је: F_p - сила притиска која је довела до лома узорка у N; A - површина странице коцке ивице 150 mm и $f_{p,i}$ - чврстоћа при притиску бетона у MPa.

– Чврстоћа при затезању цепањем (Tensile splitting strength, EN 12390-6) [140], испитана је на бетонским цилиндрима пречника 150 mm и висине 300 mm. Тестови су изведени помоћу дигиталне хидрауличке пресе UTEST UTC-5600 класе тачности 0,5 %, као и специјалног алата који пружа могућност да се узорак оптерети док је постављен у хоризонтални положај дуж изводнице цилиндра. Током испитивања константно је повећањаван напон од 0,04 MPa/s до момента лома узорка. Испитивање је спроведено при старости бетонских узорака од 28 дана. Чврстоћа при затезању цепањем одређена је према једначини 13:

$$f_{zc,i} = \frac{2 \cdot F_{zc}}{\pi \cdot d \cdot l} \left[\frac{N}{mm^2}, MPa\right] \tag{13}$$

где је: *Fzc* - сила која је довела до лома узорка у *N*; *d* - пречник цилиндра у mm; *l* - дужина (висина) цилиндра у mm и $f_{zc,i}$ - чврстоћа при затезању цепањем у *MPa*.

– Секантни модул еластичности (Secant modulus of elasticity, EN 12390-13) [141], испитан је на бетонским цилиндрима пречника 150 mm и висине 300 mm при старости од 28 дана. За испитивање је примењена хидрауличка преса UTEST UTC-5740, опсега мерења 0 - 3000 kN и три дигитална екстензометра CONTROLS 55-C0222/F. Непосредно пре самог испитивања утврђена је чврстоћа при притиску бетона на 3 бетонске епрувете истих димензија и старости. Стабилизовани секантни модул еластичности је измерен по шеми оптерећења и растерећења узорка, као што је приказано на следећој скици (Слика 7):



Легенда:
_____циклус оптерећења,
___..___циклус оптерећења за одређивање иницијалног модула еластичности,
___ . ___ циклус оптерећења за одређивање стабилизованог модула еластичности,
σ напон у MPa,
σ_a горња вредност напона $f_c/3$,
σ_b доњи напон $0{,}10 \times f_c \leq \sigma_b \leq 0{,}15 \times f_c$,
σ_p претходни напон (за стабилизацију узорка) 0,5 MPa $\leq \sigma_p \leq \sigma_b$,
t време у секундама.

Слика 7. Шема оптерећења и растерећења узорка за одређивање секантног модула еластичности.

– Дубина продирања воде под притиском (Dept of penetration of water under pressure, EN 12390-8) [142], испитана је на бетонским цилиндрима пречника 150 mm и висине 150 mm, при старости већој од 28 дана. Узорци су изложени деловању воде под притиском од 500 kPa у трајању од 72 h. Након тог времена, узорци су разорени и мерена је максимална вредност продора воде у mm. За испитивање водонепропустљивости коришћен је уређај UTEST UTC-1090.92.

– Отпорност на замрзавање/одмрзавање у присуству соли за одмрзавање - љуштење (Freeze-thaw resistance with deicing salts- Scaling, CEN-TS_12390-9) [143], испитано је на бетонским узорцима облика призме, димензија 200 mm × 200 mm × 50 mm. При старости узорака од 25 дана, извршено је лепљење гуме на све површине узорака, осим на површини која се испитује. По достизању старости бетона од 28 дана сипано је око 3 mm 3 %-раствора NaCl температуре 20 °C на испитивану површину. Ниво раствора натријум-хлорида одржаван је повременим доливањем у периоду од 72 h. Пре самог експеримента све површине узорака, осим испитиване, су изоловане стиропором дебљине 20 mm. Испитивање је започето при старости узорака од 31 дан. Отпорност на замрзавање/одмрзавање је процењена мерењем масе ољуштеног материјала после 56 циклуса наизменичног смрзавања/одмрзавања. За свако мерење и сваки узорак израчуната је кумулативна количина ољуспаног материјала по јединици површине, S_n после n циклуса у kg/m^2 према једначини 14:

$$S_n = \frac{m_{s,n}}{A} \cdot 10^3 \ \left[\frac{kg}{m^2}\right] \tag{14}$$

где је: S_n - маса ољуспаног материјала са испитне површине после *n* циклуса у kg/m^2; $m_{s,n}$ - кумулативна маса сувог ољуспаног материјала после *n* циклуса замрзавања/одмрзавања; *A* -укупна испитна површина заокружена са тачношћу од 100 mm^2.

– Одскочни број (Determination of rebound number, EN 12504-2) [144], одређиван је у циљу утврђивања што прецизније корелације између одскочног броја (*индекса склерометра*) и стварне чврстоће при притиску бетона. Мерење наведеног параметра спроведено је на бетонским епруветама облика коцке ивице 100 mm, непосредно пре самог утврђивања притисне чврстоће епрувета. За испитивање је коришћен апарат склерометар N-34 Proceq SA Switzerland. Свака коцка је пре испитивања оптерећена константном силом од 50 kN, помоћу хидрауличке пресе. На двема наспрамним странама епрувете, управно на правац уградње бетона, мерен је индекс склерометра Ri под углом од 0°, на укупно десет места. Након очитавања одскочног броја са апарата, измерена је средња вредност одскока, при чему је проверено да ли неко од појединачних читања не одступа више од 30 % од средње вредности.

– Брзина ултразвучног импулса (Ultrasonic pulce velocity, EN 12504-4) [145], испитивана је у циљу одређивања што прецизнијег односа између ултразвучног импулса и стварне чврстоће на притисак бетона. Испитивање овог параметра је спроведено на бетонским епруветама облика коцке ивице 100 mm, непосредно пре самог утврђивања притисне чврстоће епрувета. Сваки бетонски узорак испитан је на једном месту у средини странице. За овај тест коришћен је ултразвучни апарат PUNDIT CNS Electronics LTD фреквенције 54 kHz. На екрану уређаја је очитано време у μs, потрбно да ултразвучни импулс прође кроз очврслу бетонску масу од сонде предајника до сонде пријемника. С обзиром да је дужина путање импулса позната, брзина ултразвучног импулса кроз бетон одређена је на основу једначине 15:

$$V = \frac{L}{T}\left[\frac{km}{s}\right] \quad (15)$$

где је: *V*- брзина ултразвучног импулса у *km/s*; *L* - пут ултразвучног импулса од сонде предајника до сонде пријемника у *mm; T* - време потребно да импулс пређе одговарајући пулс у μs.

3.2.2.4 Методе испитивања параметара самоуграђујућег бетона (Self-Compacting Concrete-SCC) произведеног са додатком муља WSLP као прашкастог минералног адитива

С обзиром на то да је иницијално истраживање показало одсуство пуцоланске активности узорка муља WSLP и да, самим тим, не може задовољити критеријуме у вези са индексом активности према стандарду EN 450-1 [122] (Поглавље 4.1.2, Табела 6), даље испитивање било је усмерено на потенцијалну примену наведеног отпадног материјала као замене за кречњачко пунило при производњи самоуграђујућег бетона (Self-Compacting Concrete – SCC).

У циљу утврђивања могућности примене отпадног муља WSLP као замене за кречњачко пунило у производњи самоуграђујућег бетона (SCC), припремљене су две SCC мешавине за потребе поређења: референтна мешавина (са ознаком E-SCC) и мешавина у којој је кречњачко пунило у потпуности замењено муљем WSLP (са ознаком WSLP-SCC). С обзиром на то да су резултати испитивања цементних пасти са додатком отпадног муља WSLP, генерисаног током сва четири месеца (у октобру, новембру и децембру 2019. године, као и у јануару 2020. године), показали приближне вредности, као и да је код испитиваних узорака утврђено одсуство пуцоланске активности, испитивања самоуграђујућег бетона спроведена су само са додатком отпадног муља генерисаног у новембру 2019. године, који је одабран као репрезентативан узорак. Применом стандардних метода испитани су следећи параметри:

- Конзистенција бетона (Consistency - slump flow test, EN 12350-8) [146], одређена је методом распростирања помоћу Абрамсовог конуса, што је типично за испитивање самоуграђујућих бетона (SCC). Абрамсов конус висине 30 cm и пречника 20 cm у основи постављен је на равну површину, али тако да лежи на мањој бази. Конус је напуњен свежим бетоном у целости без додатног збијања бетона. Затим је у року од 5 s конус подигнут вертикално навише и допуштено је да се бетонска мешавина слободно разлива по подлози. Када се бетон у потпуности разлио, мерена су два управна пречника разливања, при чему средња вредност представља меру распростирања.
- Параметар t_{500} (t_{500} test EN 12350-8) [146], одређен је као време потребно да се самоуграђујући бетон разлије у пречнику од 500 mm приликом испитивања распростирања слегањем.
- Способност заобилажања препрека помоћу Л-кутије (L-box passing ratio (H_2/H_1), EN 12350-10) [147], применом апаратуре у виду Л-кутије, правоугаоног попречног пресека са хоризонталним и вертикалним делом раздвојеним поклопцем (излазом) испред кога се налази вертикална арматура. Испитивање је вршено на следећи начин: вертикални део Л-кутије је напуњен бетоном; затим је извучен поклопац и омогућено је да бетон из вертикалног дела пређе у хоризонтални део Л-кутије, при чему арматура праве мали отпор при проласку бетона. Измерена је висина бетона на почетку (X_1) и крају (X_2) хоризонталног дела Л- кутије. Однос висина H_2/H_1 представља способност SCC бетона да заобиђе препреку.

- Отпорност ка сегрегацији (Testing segregation using sieves, EN 12350-11) [148], изражена је као проценат количине бетона који је прошао кроз сито отвора 5 mm у односу на укупну масу. За испитивање коришћено је сито пречника 300 mm и висине 75 mm. На сито је насуто 4,8 ± 0,2 kg бетона са висине 50 ± 5 cm. Након 2 минута сито је лагано, без потресања уклоњено са посуде на коју је стављено и измерена количина малтера која је исцурела. Проценат проласка узорка кроз сито представља меру сегрегације.

Осим наведених и објашњених тестова, на узорцима самоуграђујућег бетона одређене су и следеће особине применом методологија које су претходно описане у поглављу 3.2.2.3 и у складу са наведеним стандардима:

- Запреминска маса свежег бетона (Density of fresh concrete, EN 12350-6) [135],
- Садржај ваздуха у свежем бетону (Air content in fresh concrete, EN 12350-7) [136],
- Запреминска маса очврлог бетона у водозасићеном стању (Density of hardened concrete (water saturated), EN 12390-7) [137],
- Чврстоћа на затезање савијањем (Flexural strength, EN 12390-5) [138],
- Чврстоћа на притисак (Compressive strength, EN 12390-3) [139],
- Чврстоћа на затезање цепањем (Tensile splitting strength, EN 12390-6) [140],
- Секантни модул еластичности (Secant modulus of elasticity, EN 12390-13) [141],
- Одређивање дубине продирања воде под притиском (Depth of penetration of water under pressure, EN 12390-8) [142],
- Испитивање отпорности на замрзавање/одмрзавање у присуству соли за одмрзавање-љуштење (Freeze-thaw resistance with de-icing salts- Scaling, CEN-TS_12390-9) [143],
- Одскочни број (Determination of rebound number, EN 12504-2) [144],
- Брзина ултразвучног импулса (Determination of ultrasonic pulse velocity, EN 12504-4) [145].

3.3 Испитивање композитног отпадног муља за примену у производњи ватросталних керамичких лепкова

3.3.1 Припрема композитног отпадног муља и узорака керамичких лепкова

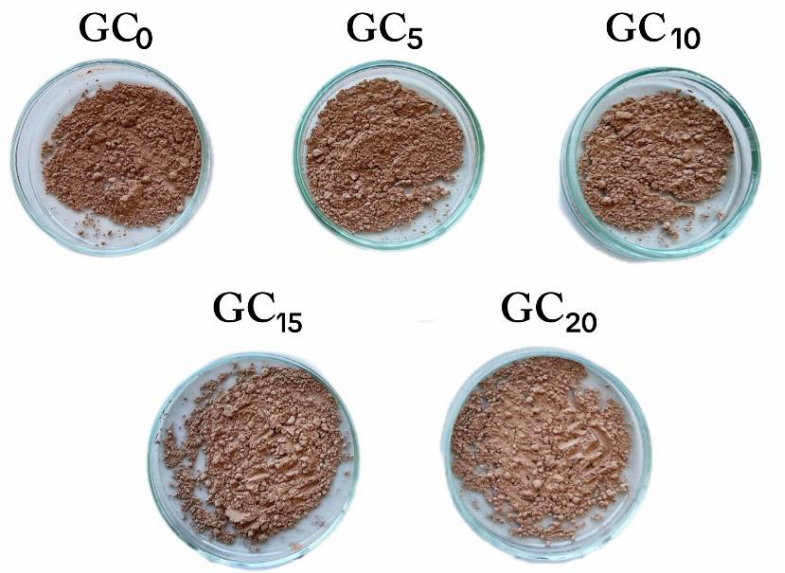
Композитни отпадни муљ (WS) који је у овој фази истраживања коришћен за припрему узорака лепкова (Слика 8), добијен је као мешавина два претходно испитана типа муља WSEP и WSLP (Одељак 3.1), у односу 1:1.

Појединачни узорак отпадног муља WSEP припремљен је мешањем четири узорка генерисана током четири узастопна месеца (у октобру, новембру и децембру 2019. године, као и у јануару 2020. године), у једнаким уделима (1:1:1:1). Исти поступак је примењен и за узорак отпадног муља WSLP.



Слика 8. Узорак композитног отпадног муља WS, добијеног од отпадних муљева WSEP и WSLP из постројења за пречишћавање отпадних вода.

Поред узорка основног састава (без садржаја отпада) под ознаком GC_0, припремљена су четири додатна узорка са одређеним процентом отпадног муља у опсегу 5 - 20 wt.% масеног удела (GC_5, GC_{10}, GC_{15}, GC_{20}) за упоредну студију. Композитни отпадни муљ WS је уграђен у основни састав као замена за комерцијалну глину, која чини један од основних састојака у првобитном саставу. Прво су помешани суви састојци из састава, као што је приказано на Слици 9, а затим је додато везиво (натријум силикат, односно водено стакло) и вода, док нису добијени узорци у форми густе пасте.



Слика 9. Узорци лепка са различитим уделима отпадног муља WS (GC_0, GC_5, GC_{10}, GC_{15}, GC_{20}).

3.3.2 Испитивање хемијског састава сирових узорака керамичких лепкова

Детекција и уклањање тешких метала представља важан корак, који претходи поновној употреби отпадних материјала у различитим индустријама, посебно ако су изложени високим температурама. Због тога је детаљно испитан хемијски састав свих GC узорака (GC_0, GC_5, GC_{10}, GC_{15} и GC_{20}) са акцентом на садржај потенцијално токсичних тешких метала.

Аналитички поступак за квантификацију садржаја тешких метала и оксида у коришћеном отпадном муљу састојао се од претварања чврстог отпадног материјала (муља), у течни облик одговарајућим третманом, а затим је вршено одређивања хемијског састава коришћењем Spectroflame (Spectro Analitical Instruments, Kleve, Germany). Као изузетак, концентрација арсена одређена је методом микроталасне дигестије према EPA 3051A процедури.

Укупан садржај тешких метала у сировим GC узорцима, који садрже различит удео отпада, добијен је математичким прорачунима на основу хемијског састава отпадног муља, узимајући у обзир да су све компоненте у основном саставу лепка комерцијални производи који су према декларацијама произвођача означени као еколошки прихватљиви. На крају, измерене концентрације су упоређене са максимално дозвољеним граничним вредностима према важећем Правилнику о категоријама, испитивању и класификацији отпада („Службени гласник РС“, бр. 56/2010, 93/2019, 39/2021 и 65/2024) [149], као и Стандардима SRPS EN 12457-4:2008 [150] и SRPS EN 16192:2013 [151], који се примењују у Републици Србији за одлагање нереактивног опасног отпада.

3.3.3 Испитивање фазног састава сирових и синтерованих узорака керамичких лепкова

Састав кристалних фаза и микроструктура свих GC узорака у сировом облику и након загревања на 700 ºC у трајању од 7 h, испитан је анализом рендгенске дифракције (X-ray Powder Diffraction- XRPD) како би се утврдило да ли се кристалност или морфологија узорака мења након излагања високим температурама током термичке обраде. XRPD анализа је изведена коришћењем дифрактометра Ultima IV (Rigaku) са закривљеним графитним монохроматским и сцинтилационим бројачем. Интензитет C_uK_α (λ=1,54178 Å) зрачења као извора рендгенских зрака је бележена у опсегу 2θ 5-90° применом корака скенирања од 0.02° и брзине скенирања од 5°/min, за рутинску фазну анализу. Напон од 40 kV и снага од 40 W се примењују за мерења. За фазну идентификацију узорака је коришћен софтвера PDXL2 (верзија 2.8.4.0.) [118] и база података ICDD (International Centre for Diffraction Data) коју дати програм подржава [119]. За идентификацију присутних кристалних фаза коришћене су следеће PDF картице из ICDD базе [119]: 01-083-0539 (кварц, SiO_2), 01-078-1995 (албит, $Na(AlSi_3O_8)$), 01-072-1396 (воластонит, $Ca_3Si_3O_9$), 01-075-9761 (зеолит, SSZ-73, SiO_2).

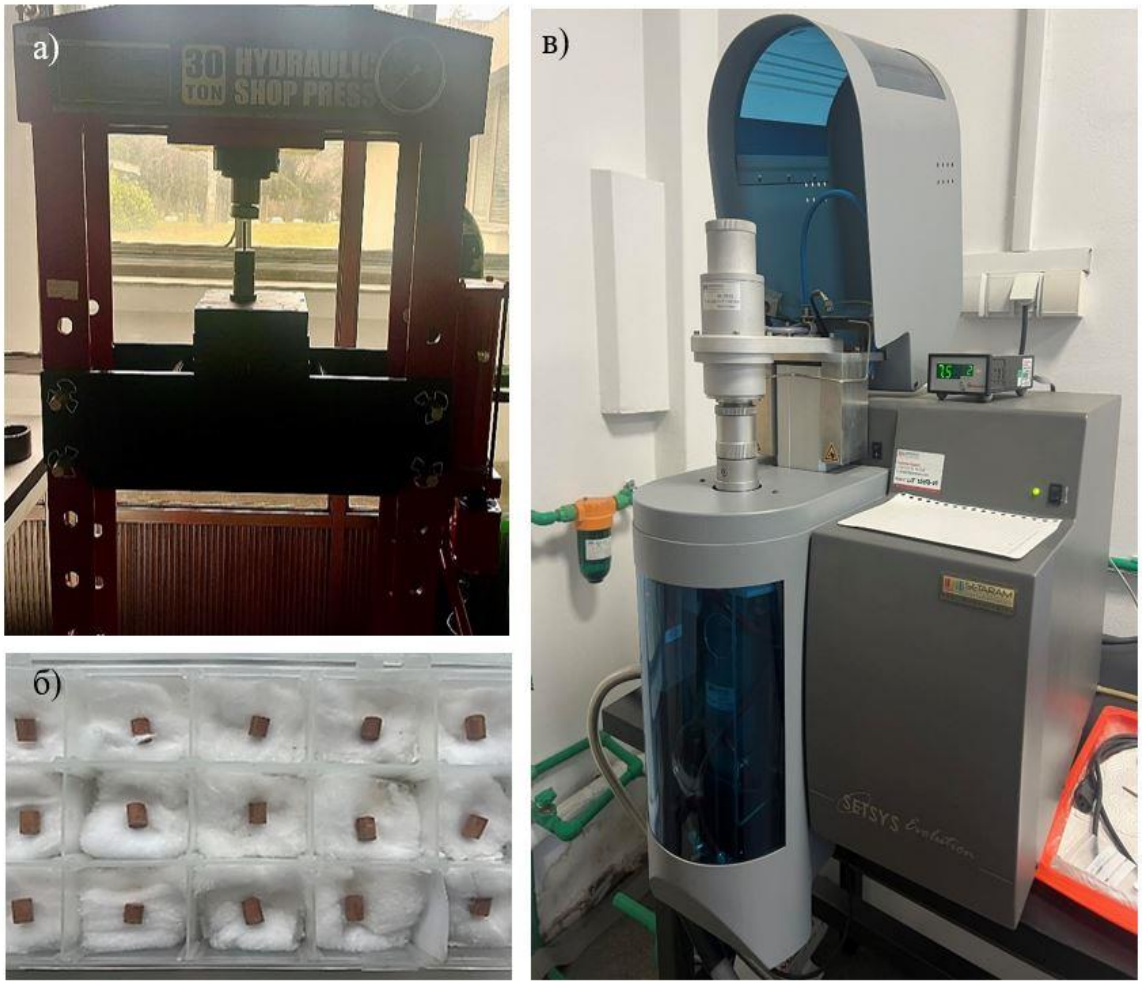
3.3.4 Испитивање морфолошких особина сирових и синтерованих узорака керамичких лепкова

Морфологија површине и микроструктура полираних попречних пресека одређена је методом скенирајуће електронске спектроскопије емитујућег поља (FE-SEM) коришћењем микроскопа модела TESCAN VEGA TS 5130MM. Пре посматрања, узорци се претходно премазују слојем злата дебљине неколико нанометара. FE-SEM микрографије су снимљене при увећању ×2,00 kx уз напон убрзања од 20 kV.

3.3.5 Дилатометријска испитивања керамичких лепкова

За лепкове који су изложени високим оперативним температурама неопходно је испитати њихово понашање у погледу термичког ширења и скупљања. Да би се избегла топлотна напрезања, која могу настати током грејног циклуса, коефицијент термичке експанзије (Coefficient of Thermal Expansion- CTE) узорака мора бити усклађен са CTE вредностима осталих суседних компоненти. У супротном долази до стварања пукотина и оштећења спојева.

Информације о термомеханичким својствима, односно о термичком ширењу свих GC узорака, прикупљене су применом дилатометријске анализе узорака на дилатометару TMA, Setsys, SETARAM Instrumentation, Француска (Слика 10в). За потребе извођења дилатометријских испитивања, прашкасти узорци лепка су пресовани на 250 MPa у пелете цилиндричног облика пречника 6 mm (Слика 10б) помоћу једноосне хидрауличке пресе (Laboratory Hydraulic Press, 54/ 1114 Group Struson, Кина; Слика 10а). Мерења су спроведена загревањем пресованих узорака керамичких лепкова у распону температура 50 °C - 800 °C при брзини загревања од 5 °C/min, са временом задржавања од 6 h на максималној температури (800 °C) након достизања.



Слика 10. Хидраулична преса за формирање узорака (а), изглед узорака у форми пелета (б) и изглед уређаја за дилатометријску анализу (в).

На основу добијених дилатометријских кривих, односно њиховог нагиба у извесном температурном опсегу где се запажа њихов линерни раст, омогућено је израчунавање коефицијената топлотног ширења узорака (CTE, означено и као α), применом следеће формуле (Једначина 16):

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_0} \frac{1}{\Delta T} \left[\frac{1}{K}\right] \tag{16}$$

где је: Δl - промена дужине узорка током процеса загревања, l_0 - почетна дужина чврстог узорка и ΔT - промена температуре у K.

3.3.6 Испитивање механичких особина керамичких лепкова

Карактеризација механичких својстава састојала се од одређивања чврстоће на савијање, жилавости на лом (чврстоће на притисак) и микротврдоће. Мерења чврстоће на савијање и притисак спроведено је на чврстим узорцима добијеним изливањем GC узорака у облику вискозне пасте у калупе жељених димензија и загревањем у трајању од 8 h на 800 ºC .

За потребе одређивања чврстоће на савијање, припремљени су цилиндрични чврсти узорци свих GC састава димензија Ф5,5 mm × H30 mm. Метода савијања у три тачке коришћењем универзалне машине за испитивање (Model Instron 1196) са брзином попречне главе од 1 mm/min изведена је у складу са кинеским националним стандардом GB/T3001-2007 [152]. Цилиндрични чврсти узорци су у почетку сушени на ваздуху на собној температури током 24 h, а затим су термички обрађени на 800 ºC током 8 h пре мерења. Растојање између носача у тесту подешено је на 20 mm. За прорачун вредности чврстоће на савијање чврстих узорака (σ_f) примењена је следећа једначина (17):

$$\sigma_f = \frac{L*F}{\pi R^3} \left[\frac{N}{mm^2}, MPa\right] \tag{17}$$

где је: F - сила савијања која доводи до лома узорка у N; L - растојање ослонаца у mm; R - полупречник попречног пресека узорка у mm.

Мерење чврстоће на притисак (жилавост лома), спроведено је на цилиндричним чврстим узорцима свих GC састава димензија Ф6 mm×H6 mm. У оквиру ове методе испитивања такође је примењена универзална машина за испитивање - цилиндрична преса (Model Instron 1196) са брзином попречне главе од 1 mm/min, чији је принцип рад приказана шематски на Слици 11. Узорци су након изливања у калупе првобитно осушени на собној температури (20 ºC) током 24 h, а затим загревани на 800 ºC током 8 h пре тестирања. За прорачун вредности чврстоће на притисак (σ_c) коришћен је следећи образац (Једначина 18):

$$\sigma_c = \frac{F}{S} \left[\frac{N}{mm^2}, MPa\right] \tag{18}$$

где је: F - сила притиска која доводи до лома у N; S - површина узорка на који належе глава пресе при тестирању у mm^2.



Слика 11. Шематски приказ испитивања чврстоће узорка на притисак.

За потребе мерења микротврдоће, и сирови и синтеровани GC узорци су испресовани на 200 MPa и припремљени за испитивања обликовањем у пелете, односно чврсте узорке цилиндричног облика димензија Ф16 mm×H2 mm. Синтеровани чврсти узорци су формирани загревањем сирових узорака на 800 ºC током 8 h. Да би се добиле планпаралелне површине за испитивање, добијени чврсти узорци су исполирани коришћењем силицијум-карбидног (SiC) папира за фино брушење P2000. За оцену микротврдоће чврстих узорака примењена је метода индентације (удубљења), која се још назива Викерсовим (Vickers) тестом тврдоће. Експерименти су изведени коришћењем инструмента Buehler Microindentation Hardness Tester Model Micromet 5101. За сваки сирови и синтеровани GC чврсти узорак изведено је три мерења и израчуната су просечне вредности. Пошто су сирови чврсти узорци процењени као веома мекани, у испитивањима је примењено врло мало оптерећење од 0,25 N, док је за синтероване узорке оптерећење подешено на 0,5 N. Време утискивања износило је 15 s.

3.3.7 Испитивање излуживања тешких метала сирових и синтерованих узорака

У циљу процене потенцијалног ризика од излуживања тешких метала из испитиваних GC узорака у животну средину, спроведена су серијска испитивања излуживања према стандардној методи DIN 38414-4 (S4) [153]. Тестови излуживања тешких метала вршени су на сировим и синтерованим узорцима GC_{15} и GC_{20}, као репрезентативним узорцима који садрже највећи проценат отпадног муља у свом саставу.

Суви узорци са честицама крупноће испод 1 mm у количини од 5 g, стављани су на решетку постављену унутар стаклене посуде. Затим је у сваку посуду насуто по 50 ml деминерализоване воде, након чега су добијене смеше стављене у шејкер да се мешају током 24 h без прекида. Брзина ротације шејкера је подешена на 150 min^{-1}. Узорци су затим филтрирани кроз филтер папир 4 пута узастопно, након чега су додатно центрифугирани 10 минута при брзини од 150 min^{-1}. Синтеровани узорци су пре анализе подвргнути термичким тестовима: 10 грејних циклуса од по 8 h на 750 °C (укупно 80 h). На крају је анализирана pH вредност и хемијски састав добијених течних фаза, односно елуата (лужних раствора). Концентрације тешких метала из излужених раствора су утврђени методом ICP-OES.

Добијене концентрације тешких метала мерене у елуату упоређене су са максимално дозвољеним вредностима према важећем Правилнику о категоријама, испитивању и класификацији отпада („Службени гласник РС“, бр. 56/2010, 93/2019, 39/2021 и 65/2024) [149], као и Стандардима SRPS EN 12457-4:2008 [150] и SRPS EN 16192:2013 [151], који се примењују у Републици Србији за одлагање нереактивног опасног отпада.

3.3.8 Испитивање термостабилности адхезивних спојева материјала (циклуси загревања)

Серија циклуса загревања спроведена је са циљем процене термичке стабилности испитиваних узорака у атмосфери ваздуха. Припремљено је укупно пет адхезивних спојева узорака наношењем испитиваног материјала лепка у облику пасте, у слоју дебљине 10 mm, између две глинене цигле, које се комерцијално користе у производњи грејних тела, попут пећи и шпорета на чврста горива (Vemaks Komerc d.o.o., Србија). На тај начин формирани су адхезивни спојеви узорака (цигла - стаклокерамички лепак – цигла), погодних за накнадне термичке третмане. Адхезивни спојеви су најпре сушени на ваздуху током 24 h на собној температури ради уклањања површински везане воде и постизања почетног везивања. Термичко испитивање спроведено је током четири недеље у коморној пећи. Првог дана узорци су загревани на 200 °C током 2 h. Сваког наредног дана температура третмана повећавана је за 100 °C, уз истовремено продужење времена задржавања за 1 h, тако да су до краја прве недеље узорци били изложени температури од 600 °C током 6 h. Током наредне три недеље узорци су подвргнути узастопним циклусима загревања на 600, 700 и 800 °C, при временима задржавања од 6, 7 и 8 h, редом, при чему је сваки температурни режим примењиван током једне недеље. Након завршетка циклуса на 800 °C термичко испитивање је окончано. Брзина загревања у свим фазама третмана износила је 5 °C/min, док је хлађење узорака до собне температуре спровођено природним путем.

3.4 Испитивање композитног отпадног муља за примену у производњи IT-SOFC заптивача

3.4.1 Припрема прашкастог дела IT-SOFC заптивача GS_{W10}

За потребе датог истраживања прво је формиран основни састав прашкастог дела IT-SOFC заптивача на бази оксида алуминијума и цирконијума (означеним као GS) као референтни. Затим је направљена отпадна мешавина (ознака W_{mix}) у чији састав улазе алуминијум-оксид (Al_2O_3, w = 87 %), итријум стабилизованог цирконијум оксида - (YSZ - ZrO_2 + 8.8 % Y_2O_3, w = 3 %) и отпадног муља WS (w = 10 %). Након тога је припремљен прашкасти узорак IT-SOFC заптивача са 10 % отпадне мешавине W_{mix} интегрисане у основни састав (означен као GS_{W10}). Начин добијања композитног отпадног муља WS описан је у Поглављу 3.3.1. Детаљна карактеризација отпадних материјала који улазе у састав отпадног муља WS је приказана у Поглављу 4.1. Такође, хемијски састав примењеног отпадног муља WS је претходно утврђен и дат у Поглављу 4.2.1 дисертације.

3.4.2 Испитивање хемијског састава отпадне мешавине W_{mix}

Хемијски састав отпадне мешавине W_{mix} који се користи за производњу заптивача одређен је оптичком емисионом спектрометријом индуктивно спрегнуте плазме (ICP-OES) помоћу ICP спектрометра Spectroflame (Spectro Analytical Instruments, Kleve, Немачка). Узорци отпадне мешавине W_{mix} су пре мерења растворени у течност микроталасном дигестијом. Анализа узорака урађена је у сврху одређивања садржаја тешких метала и поређења са законски дозвољеним вредностима.

3.4.3 Испитивање фазног састава отпадног муља, отпадне мешавине и прашкастог дела IT-SOFC заптивача

Анализом дифракције рендгенских зрака (XRPD) одређен је састав кристалне фазе отпадног муља, отпадне мешавине и прашкастог дела IT-SOFC заптивача термички обрађених на 800 ºC у циљу уочавања могућих алтерација фазног састава услед излагања повишеним температурама. Анализа је извршена коришћењем дифрактометра Ultima IV (Rigaku) са закривљеним графитним монохроматским, синтилационим бројачем и CuKα (α=1,54178A) зрачењем као извором рендгенских зрака. Подаци за структурно утачњавање узорака снимљени су у опсегу 2θ 5-90° у режиму континуираног скенирања са величином корака скенирања од 0.02° и брзином скенирања од 5 °/min. Мерења су спроведена при напону од 40 kV и снази од 40 mA. За фазну идентификацију и анализу параметара кристалне решетке узорака коришћен је софтвер PDXL (верзија 2.8.4.0.) [118], који користи кристалографску базу података ICDD (International Centre for Diffraction Data) [119]. Присутне фазе су идентификоване коришћењем следећих PDF картица [119]: 01-074-1811 (кварц, SiO_2), 00-002-1283 (сенармонтит, Sb_2O_3), 00-001-1053 (хематит, Fe_2O_3), 00-001-1292 (рутил, TiO_2), 04-015-5877 (тенорит, CuO).

3.4.4 Испитивање морфолошких особина отпадног муља, отпадне мешавине и прашкастог дела IT-SOFC заптивача

Морфологија површине и микроструктура отпадног муља, отпадне мешавине и прашкастог дела IT-SOFC заптивача испитана је применом скенирајуће електронске микроскопије емитујућег поља (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM) помоћу микроскопског уређаја TESCAN MIRA3 XMU. Пре анализе узорци су превучени слојем злата нанометарске дебљине. Увећање снимљених FE-SEM микрографија је подешено на ×10,00 kx са напоном убрзања од 20 kV.

3.4.5 Испитивање структурних особина узорака отпадног муља, отпадне мешавине и прашкастог дела IT-SOFC заптивача

Метода инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом применом дифузне рефлексије (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy- DRIFTS-FTIR) омогућила је прилично једноставно, брзо и приступачно анализирање хемијске и физичке структуре испитиваних материјала. DRIFTS-FTIR спектри испитиваних узорака снимљени су помоћу Perkin-Elmer FTIR спектрометра са фреквенцијским опсегом снимања инфрацрвеног региона 4000-400 cm^{-1} са резолуцијом од 4 cm^{-1}, у циљу одређивања типа функционалних група на њиховој површини. Јако мала количина фино спрашеног узорка (5–10 mg) помешана је са прашкастим калијум-бромидом (KBr) спектроскопске чистоће (99,99%), са индексом преламања од 1,559 и величином честица од 5 - 20 μm, након чега је смеша пресована у пелете и постављена на наменски држач. KBr је коришћен да би се обезбедила транспарентност материјала за инфрацрвено зрачење. На свим добијеним FTIR спектрима извршена је корекција базне линије.

3.4.6 Испитивање излуживања тешких метала отпадне мешавине W_{mix}

У циљу процене безбедности отпадне мешавине W_{mix} у погледу потенцијалног излуживања тешких метала у животну средину, спроведен је тест излуживања према стандардној методи DIN 38414-4 (S4) [153]. Концентрације тешких метала у добијеном елуату одређене су применом оптичке емисионе спектрометрије са индуктивно спрегнутом плазмом (ICP-OES).

Суви узорак W_{mix} крупноће честица испод 1 mm количине 5 g насут је на решетку унутар стаклене посуде. Након тога је у посуду сипано 50 ml деминерализоване воде, након чега је смеша мешана непрекидно током 24 h у шејкеру са брзином од 150 min^{-1}. Затим је узорак исфилтриран кроз филтер папир 4 пута узастопно и додатно центрифугиран још 10 минута при брзини од 150 min^{-1}. На крају је добијен лужни раствор, односно елуат подвргнут анализи хемијског састава применом ICP-OES методе. Поред утврђивања садржаја тешких метала мерене су и pH вредности пре и после теста излуживања. Детектоване концентрације тешких метала упоређене су са максималним дозвољеним вредностима према важећем Правилнику о категоријама, испитивању и класификацији отпада („Службени гласник РС“, бр. 56/2010, 93/2019, 39/2021 и 65/2024) [149], као и Стандардима SRPS EN 12457-4:2008 [150] и SRPS EN 16192:2013 [151], који се примењују у Републици Србији за одлагање нереактивног опасног отпада.

3.4.7 Испитивање физичко-механичких особина прашкастог дела IT-SOFC заптивача

3.4.7.1 Одређивање густине прашкастог дела IT-SOFC заптивача применом пикнометра

За одређивање густине прашкастог дела IT-SOFC заптивача примењена је прецизна метода помоћу пикнометра. Коришћена је радна течност познате густине, као што је вода. Пикнометар је стаклена боца са затварачем од брушеног стакла са капиларним отвором. Овај фини отвор ослобађа вишак течности након затварања пикнометра напуњеног до врха и омогућава добијање дате запремине мерене и/или радне течности са високом прецизношћу.

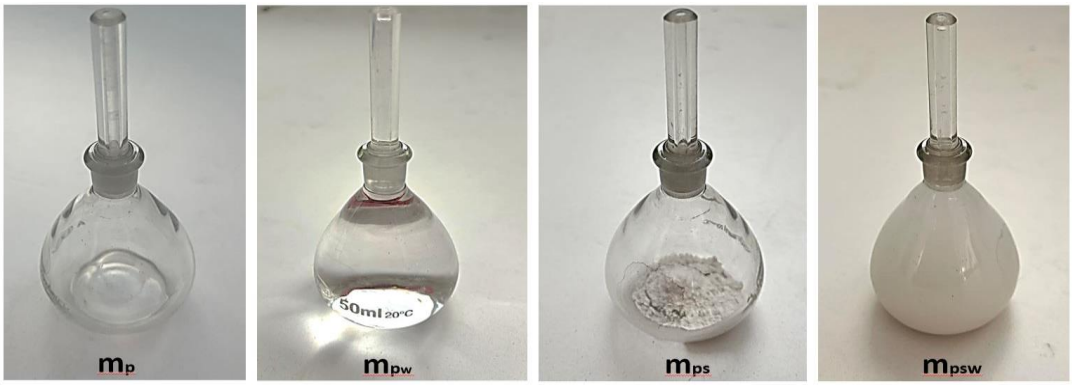
Најпре је пикнометар потпуно осушен, а затим је измерена тежина самог пикнометра и пикнометра у потпуности напуњеног водом. Након тога пикнометар је испражњен и поново осушен. У следећем кораку узорак је стављен у пикнометар (у малој количини, ~1 g) и одмерена је маса заједно са усутим чврстим узорком. Затим је пажљиво додата вода уз вођење рачуна да у пикнометру нема заробљеног ваздуха. Одређена је тежина пикнометра заједно са узорком и водом до врха. Тако је могуће одредити запремину додате воде. Запремина измереног чврстог узорка је разлика између запремине воде која испуњава празан пикнометар и укупне запремине.

Густина прашкастог узорка (ρ) је израчуната једначином 19:

$$\rho = \frac{m_{ps} - m_p}{(m_{pw} + m_{ps}) - (m_{psw} + m_p)} \left[\frac{g}{cm^3}\right] \tag{19}$$

где је: m_{ps} - маса пикнометра и узорка, m_p - маса празног пикнометра, m_{pw} - маса пикнометра напуњеног водом и m_{psw} - маса пикнометра са узорком и напуњеног водом.

На Слици 12 приказан је пикнометар у различитим корацима извођења теста за одређивање густине узорка.

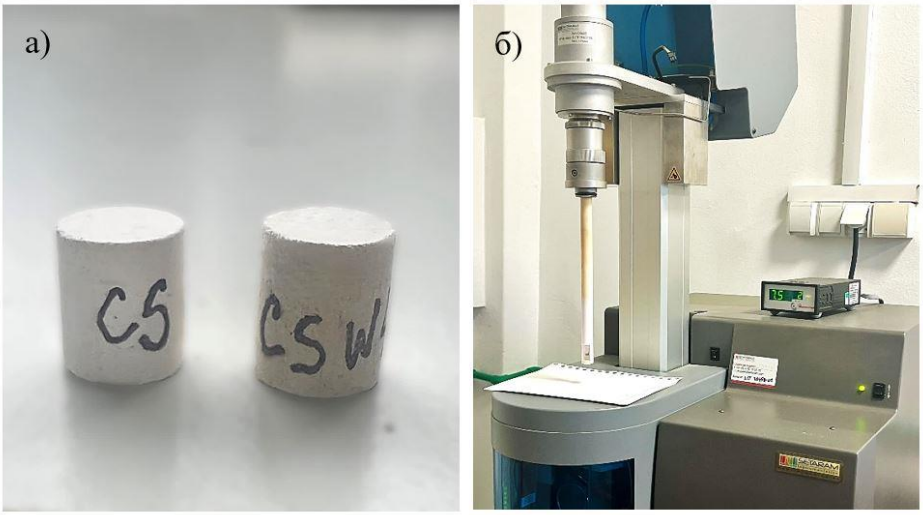


Слика 12. Пикнометар за одређивање густине прашкастог дела IT-SOFC заптивача по етапама експерименталне процедуре.

3.4.7.2 Дилатометријска испитивања прашкастог дела IT-SOFC заптивача

Понашање материјала при излагању високо-температурним условима представља један од најважнијих фактора за примену заптивача у IT-SOFC технологији, с обзиром на топлотна напрезања која могу настати при повишеним радним температурама. Другим речима, од круцијалне је важности слагање вредности коефицијента топлотног ширења (Coefficient of Thermal Expansion - CTE) суседних компоненти у IT-SOFC уређају, односно заптивача, електролита и електрода. У супротном, неусклађеност ових коефицијената може стварати потешкоће приликом спајања и заптивања, односно може довести до стварања пукотина и оштећења структуре, што ће уједно узроковати квар ћелије и указати на неефикасности заптивача за рад ћелије на дужи временски период.

Одређивање коефицијента топлотног ширења је извршено дилатометријском анализом. Као припрема за дилатометријска испитивања, прашкасти узорци су првобитно испресовани под притиском од 250 MPa у испреске цилиндричног облика пречника 6 mm (Слика 13а) уз примену једноосне хидрауличне пресе (Laboratory Hydraulic Press, 54/ 1114 Group Struson, Кина).



Слика 13. Испресовани прашкасти узорци IT-SOFC заптивача за дилатометријска испитивања (а) и дилатометар коришћен за екцперимент (б).

Дилатометријско испитивање је спроведено загревањем узорака оба састава (CS и CS_{W10}) од 50 °C - 800 °C уз задржавање од 1 h, са брзином загревања од 5 K/min. За загревање узорака коришћен је TMA дилатометарски уређај (Setsys, SETARAM Instrumentation, Француска; Слика 13б). На основу нагиба добијених дилатометријских кривих у температурном опсегу у којем је уочена линеарна зависност промене димензија од температуре, израчунати су коефицијенти топлотног ширења испитиваних узорака (CTE, означени и као α), применом једначине 16, приказане у поглављу 3.3.6.

3.4.8 Испитивање непропусности у лабораторијској горивној ћелији

3.4.8.1 Припрема узорка IT-SOFC заптивача за тест у лабораторијској горивној ћелији

У циљу потврде функционалности заптивача у реалним условима рада извршена је припрема финалног IT-SOFC заптивача GS_{W10} за потребе тестирања напона отвореног кола (Open Circuit Voltage- OCV тест) у лабораторијској горивној ћелији.

Наиме, прво је одговарајућа количина прашкастог дела IT-SOFC заптивача GS_{W10} (Поглавље 3.4.1) насута у полиетиленску посуду. Потом је вршено суво млевење у трајању од 3 h у кугличном млину на моторни погони са керамичким мељућим куглама у циљу добијања униформног састава. Добијени прашкасти део IT-SOFC заптивача у облику композитног праха помешан је са одговарајућом количином специјалног везива (на бази акрилата и фосфата) у односу прах : везиво ~ 80:20. Добијена је хомогена суспензија у форми густе пасте која се може лако обликовати и нанети на спојеве лабораторијске ћелије. Како би се склопила лабораторијска IT-SOFC горивна ћелија одабран је електролит на бази церијум-оксида (CeO_2), чија синтеза и карактеризација су представљени у поглављу 3.4.8.2.

3.4.8.2 Синтеза и карактеризација електролита на бази CeO_2

За синтезу наночестичног допираног праха на бази CeO_2 потребног за добијање IT-SOFC електролита примењена је метода самопропагирајуће реакције на собној температури (SPRT) [154]. Почетни реактанти биле су нитратне соли ретких земаља церијума, неодимијума, самаријума, гадолинијума, дипрозијума, итријума и итербијума (Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Y и Yb) (Aldrich, SAD) и натријум-хидроксида (NaOH) (Vetprom chemicals). Укупни молски удео (x) допаната је подешен да буде x = 0,2, а број допаната 6, тако да је тачан састав нанопраха био $Ce_{0.8}Nd_{0.01}Sm_{0.02}Gd_{0.03}Dy_{0.05}Y_{0.04}Yb_{0.05}O_{2-\delta}$.

Да би се омогућио брзо одвијање реакције на собној температури на ваздуху, реактанти су првобитно мешани 15 минута у алуминијумском авану. Финализација реакције је обезбеђена додатним стајањем на ваздуху око 3 сата. Након тога, добијена суспензија је сипана у епрувету која садржи одређену количину дестиловане воде и подвргнута центрифугирању 10 минута, брзином од 3000 min^{-1}. Коришћена је центрифуга Centurion 1020D. Синтетисани нанопрах је више пута испиран (четири пута водом и два пута етанолом), након чега је извршено сушење на 100 ºC у пећи. Као резултат тога, постигнута је жељена стехиометрија праха. Дакле, егзотермна реакција у чврстом стању којом се добије керамички прах на собној температури представља суштину SPRT поступка. Поменута метода се такође сматра јефтинијом и лакшом за извођење у поређењу са другим сличним методологијама [154, 155]. Након синтезе, добијени вишеструко допирани прах церијума синтетисан SPRT методом, додатно је калцинисан на 600 ºC током 4 сата. На крају, прах је подвргнут згушњавању, односно пресовањем под притиском од 225 MPa без икаквог везива. Након тога, испресован узорак је термички обрађен у хоризонталној пећи на 1550 ºC током

периода од 2 сата у ваздушној атмосфери, брзином загревања од 5 °C/min. Добијен је пелет у облику диска пречника 8 mm и дебљине 3 mm као електролит за тестирање у лабораторијској горивној ћелији.

3.4.8.2.1 XRPD и Раманова спектроскопска анализа електролита

Кристална структура електролита идентификована је помоћу рендгенске дифракционе анализе (XRPD) применом дифрактометра Ultima IV Rigaku са Cu $K_{\alpha 1,2}$ зрачењем на собној температури. Снимање је спроведено при напону рендгенске цеви од 40 kV и јачини струје од 40 mA. Угаони опсег снимања био је 20-80° 2θ, са кораком 0.02° и брзином скенирања од 2 °/min.

Раманова спектроскопска анализа електролита урађена је на собној температури помоћу DXR Рамановог спектрометра (Thermo Scientific, САД), опремљеног Olympus оптичким микроскопом и CCD детектором. За побуђивање Рамановог спектра коришћен је диодно ласер високог сјаја са таласном дужином побуде од 532 nm. У оквиру мерења примењен је спектрални опсег од 200 - 800 cm^{-1}. Узорак праха је постављен на X-Y моторизовано постоље за узорак, а ласерски сноп објективног увећања x10k је фокусиран на узорак. Снага ласера је подешена на 1 mW. За анализу расејане светлости коришћен је спектрограф са решетком од 900 линија/mm. Аутоматска корекција флуоресценције је извршена коришћењем софтвера OMNIC.

3.4.8.2.2 TEM, SEM и EDS анализа електролита

Величина честица добијеног електорлита одређена је помоћу трансмисионе електронске микроскопије (TEM). У ту сврху коришћен је уређај JEOL JEM–2100 (напон: 200 kV; режим осветљења: TEM; радни режим: снимање/imaging). Мерења величине честица вршена су на основу микрографских снимака непосредно након њиховог настанка, коришћењем постојећег софтвера Digital Micrograph. За анализу су одабрани снимци који су садржали што је могуће више изолованих честица. Након ручног мерења пречника честица на рачунару, софтвер Digital Micrograph извршио је прерачунавање у величину честице. Одабрано је приближно 40 честица ради мерења, а средња вредност је узета као величина честица датог електолита.

Скенирајућа електронска микроскопија (SEM) примењена је с циљем добијања увида у микроструктуру површине електролита уз коришћење електронског микроскопа модела FE-SEM Jeol JSM 6330F (Јапан). Припрема узорака за анализу подразумевала је наношење слоја злата дебљине неколико нанометара помоћу уређаја Fine Coat JFC-1100 ION SPUTER компаније JEOL. Микроструктурни SEM микрограф уснимљен је у SEI режиму при увећању ×10k са убрзавајућим напоном од 10 kV.

За идентификацију и квантификацију елементарног састава узорака примењена је метода енергетски дисперзивне рендгенске спектроскопије (EDS). EDS анализа је спроведена при инвазивној енергији електрона од 30 keV помоћу уређаја QX 2000S, производа компаније Oxford Microanalysis Group. Максимална резолуција била је подешена на 0,4 nm.

3.4.8.2.3. EIS мерење електричне проводљивости електролита

Електрична својства синтерованих узорака мерена су методом електрохемијске импедансне спектроскопије (EIS), у опсегу фреквенција од 10 μHz до 1 MHz, коришћењем уређаја Interface 1000 Potentiostat/Galvanostat/ZRA и софтвера EIS300 Electrochemical Impedance Spectroscopy. Мерења су вршена на ваздуху, у температурном опсегу од 300 до 700 °C, са кораком од 50 °C. Амплитуда примењеног синусоидалног напонског сигнала износила је 20 mV. На обе стране

узорака у облику пелета нанет је танак слој сребрне пасте високе проводљивости како би се обезбедио добар електрични контакт између електролита и електрода. Узорци су постављени између сребрних плоча у керамички држач који се загревао у вертикалној пећи. За праћење температуре коришћен је Pt–Rh термопар, постављен непосредно испод доње сребрне плоче. Експериментално добијени дијаграми импедансе обрађени су (фитовани) помоћу софтвера ZViews for Windows (верзија 3.2b). Вредности отпорности одређене су на основу дијаграма импедансе снимљених при различитим температурама. Специфична проводљивост израчуната је на основу података о отпорности, уз коришћење димензија узорака у облику пелета.

3.4.8.3 Конструкција IT-SOFC горивне ћелије и OCV мерење

За мерења на лабораторијској IT-SOFC горивној ћелији одабран је електролит састава $Ce_{0.8}Nd_{0.01}Sm_{0.02}Gd_{0.03}Dy_{0.05}Y_{0.04}Yb_{0.05}O_{2-\delta}$, јер је током EIS мерења показао задовољавајуће вредности јонске проводљивости. Електролит је униаксијално пресован при притиску од 250 MPa у таблете пречника 12 mm, а затим синтерован на 1400 °C током 2 сата. Пречник електролита након синтеровања износио је 10,1 mm, а дебљина 0,55 mm. На обе стране пелета нанета је Pt паста, чиме су формиране симетричне ћелије типа Pt/електролит/Pt. Смеша за заптивање (узорак финалног IT-SOFC заптивача GS_{W10} [24]) пажљиво је нанета на ивице цеви лабораторијске ћелије како би се обезбедио непропусан спој са електролитом (у склопу са $Ce_{0.8}Nd_{0.01}Sm_{0.02}Gd_{0.03}Dy_{0.05}Y_{0.04}Yb_{0.05}O_{2-\delta}$ електролитом и платином као погодним материјалом за катоду и аноду), након чега је остављена да се суши 24 сата на собној температури. Након тога, склопљен уређај лабораторијске горивне ћелије (Слика 14) загреван је у коморној пећи у складу са протоколом очвршћавања који је потребан да би заптивач достигао своју пуну жилавост и тврдоћу. Заптивена IT-SOFC горивна ћелија је загревана у коморној пећи до 350 °C током 1 сата (брзином загревања од 1 °C/min) ради уклањања евентуално присутне воде. Затим је уследило даље загревање до температуре од 800 °C током 2 сата (брзином загревања од 2 °C/min). Наведени протокол одговара стандардним комерцијалним средствима за заптивање [156] која се користе за IT-SOFC, те је стога и примењен. Ћелија је затим сушена на 100 °C током 2 сата пре термичке обраде на 750 °C у трајању од 30 минута. Коришћењем Pt пасте, златне жице (пречника 0,1 mm) причвршћене су за Pt електроде на обе стране ћелије. Термичка обрада на 750 °C током 1 сата примењена је ради јачања везе између жица и електрода.



Слика 14. Лабораторијска IT-SOFC горивна ћелија са нанетим заптивним материјалом пре OCV испитивања.

Експеримент са горивном ћелијом у конфигурацији водоник–ваздух спроведен је у температурном опсегу од 500 до 700 °C, уз коришћење вишеканалног потенциостата VMP3 (Princeton Applied Research), при условима отвореног електричног кола, односно при одсуству спољашњег струјног оптерећења (Слика 15). Анода је била изложена влажном водонику (~3 вол.% H_2O), док је катода била изложена амбијенталном ваздуху. Пре почетка електрохемијских мерења, ћелија је остављена да постигне равнотежно стање у режиму отвореног кола током приближно 10 минута.

Измерене вредности OCV коришћене су као показатељ интегритета и гасне непропусности електролита, будући да смањење напона у односу на очекиване вредности може указивати на присуство дефеката, пукотина или повећане порозности, који омогућавају мешање гасова и тиме доводе до смањења напона отвореног кола.



Слика 15. Експериментална поставка за OCV испитивање горивне ћелије.

4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

4.1 Резултати примене отпадних муљева у грађевинској индустрији у производњи малтера и бетона

4.1.1 Резултати физичко-хемијских испитивања отпадних муљева

4.1.1.1 Резултати хемијског састава и садржаја тешких метала отпадних муљева

Према Правилнику о категоријама, испитивању и класификацији отпада („Службени гласник РС“, бр. 56/2010, 93/2019, 39/2021 и 65/2024) [149], као и Стандардима SRPS EN 12457-4:2008 [150] и SRPS EN 16192:2013 [151], који се примењују у Републици Србији, у свим испитиваним узорцима WSEP и WSLP муљева, садржај појединих јона тешких метала прелази максималне вредности дозвољене за класификацију отпада као неопасног, тако да се ови муљеви могу категорисати као опасни отпад (Табела 2 и 3).

На Y листи, односно листи категорија или сродних типова опасног отпада према њиховој природи или активности којом се стварају (Прилог 3 Правилника), отпадни муљеви потпадају под категорију Y30 - „муљеви из постројења за пречишћавање воде“. Осим тога, према H листи, односно листи карактеристика отпада које га чине опасним (Прилог 5 Правилника) ови муљеви се категоришу као H5 - отпад који је „*штетан (опасан*)“ услед „*садржаја супстаници и препарата који, ако се удишу или гутају или продиру кроз кожу, могу укључити ограничене ризике по здравље*“.

За употребу отпадних материја у грађевинарству, односно у цементној индустрији на снази је ограничење прописано Правилником о ограничењима и забранама производње, стављања у промет и употреба хемикалија („Службени Гласник РС“, бр. 90/2013, 25/2015, 2/2016, 44/2017, 36/2018, 9/2020, 57/2022, 29/2024 и 90/2025) [157], као и Правилником о категоријама, испитивању и класификацији отпада („Службени Гласник РС“, бр. 56/2010, 93/2019, 39/2021 и 65/2024) [149], који не ограничавају употребу на основу концентрације тешких метала у сировинама које се користе као додатак цементу.

Приликом анализе садржаја оксида у саставу отпадних муљева WSEP и WSLP, примећује се да у муљу WSEP доминирају SiO_2, Sb_2O_3, CaO, MgO, TiO_2, MnO_2, Fe_2O_3, Co_3O_4, CuO и Al_2O_3 (Табела 2), док су у муљу WSLP најзаступљенији SiO_2, CaO, MgO, Fe_2O_3 и Al_2O_3 (Табела 3). Позната је чињеница да прашкасти материјали за примену у грађевинарству морају бити пуцолански активни, што се може постићи присуством високог садржаја SiO_2, Fe_2O_3 и MgO. Иако је присуство наведених оксида забележено XRPD методом, садржај SiO_2 је висок само у WSEP муљу. Са друге стране, резултати испитивања показују да иако је садржај Fe_2O_3 и MgO оксида већи у WSEP муљу, садржај SiO_2 је пет пута мањи. Добијени резултати јасно указују на потенцијална ограничења примене поменутог муља у грађевинарству, што је у сагласности са анализом резултата пуцоланске активности представљене у Поглављу 4.1.2.

Табела 2. Садржај тешких метала и оксида отпадних муљева WSEP генерисаних у октобру, новембру и децембру 2019. године, као и у јануару 2020. године.

	Садржај, mg/kg				
Параметар	**Октобар 2019 [158]**	**Новембар 2019**	**Децембар 2019**	**Јануар 2019**	**Реф. Вредности**
Mo	7,5	7,5	9,5	6,5	10* 30**
Hg	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	0,2* 2**
Sb	85,5	86,5	81,5	79,5	0,7* 5**
Se	2,5	3,5	2,5	35	0,5* 7**
Sr	130	135	132	131	/* /**
Ba	23,5	22,5	23,0	33,5	100* 300**
Ca	8000	8002	8081	8002	/* /**
Mg	430	431	433	438	/* /**
Ti	1850	1840	1851	1860	/* /**
V	14,5	12,0	13,0	13,5	/* /**
Mn	4855	4859	4850	4812	/* /**
Fe	13250	13270	13324	13257	/* /**
Co	2330	2382	2334	2339	/* /**
Cu	2050	2048	2055	2040	50* 100**
Zn	175,5	179,5	178,5	174	50* 200**
Ni	186	173	188	194	10* 40**
Cd	6	6	6,5	6	1* 5**
Al	1315	1313	1358	1312	/* /**
Pb	37	37	35	38	10* 50**
As	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	2* 25**
Be	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	/* /**
Cr	22	28	23	23	10* 70**
Tl	2,5	2,5	2,5	2,5	/* /**
Sn	<1	<1	<1	<1	/* /**
Si	50409	48888	48384	47856	/* /**
MoO_3	11,25	11,25	14,25	9,75	/* /**
HgO	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	/* /**
Sb_2O_3	204,69	207,09	195,12	190,33	/* /**
SeO_2	3,51	4,92	3,51	49,18	/* /**
SrO	153,73	159,64	156,69	154,91	/* /**
BaO	0	25,12	25,68	37,4	/* /**
CaO	11198,8	11201,6	11312,19	11201,6	/* /**
MgO	713,02	714,68	718	726,29	/* /**
TiO_2	3093,23	3076,51	3094,9	3109,95	/* /**
V_2O_5	51,76	42,84	46,41	48,19	/* /**
MnO	6268,38	6273,54	6261,92	6212,86	/* /**
Fe_2O_3	37883,38	37940,56	38094,95	37903,39	/* /**
Co_3O_4	9608,37	9822,81	9624,87	9645,49	/* /**
CuO	2565,94	2563,43	2572,19	2553,42	/* /**
ZnO	218,43	223,4	222,16	216,56	/* /**
NiO	236,48	219,95	239,02	246,65	/* /**
CdO	6,85	6,85	7,42	6,85	/* /**
Al_2O_3	4885,05	4877,62	5044,79	4873,91	/* /**
PbO	39,86	39,86	37,7	40,93	/* /**

As_2O_3	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	/* /**
BeO	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	/* /**
Cr_2O_3	64,3	81,84	67,22	67,22	/* /**
Tl_2O_3	5,59	5,59	5,59	5,59	/* /**
SnO_2	<1	<1	<1	<1	/* /**
SiO_2	108012	104761	103685	102654,8	/* /**

Према Правилнику о категоријама, испитивању и класификацији отпада („Службени гласник РС“, бр. 56/2010, 93/2019, 39/2021 и 65/2024) [149]:

** вредности које се односе на одлагање нереактивног опасног отпада на депоније за неопасни отпад у касете које се не користе за одлагање биоразградивог отпада*

*** вредности које се односе на одлагање на депоније опасног отпада*

Табела 3. Садржај тешких метала и оксида у узорцима отпадних муљева WSLP генерисаних у октобру, новембру и децембру 2019. године, као и у јануару 2020. године.

	Садржај, mg/kg				
Параметар	**Октобар 2019 [158]**	**Новембар 2019**	**Децембар 2019**	**Јануар 2019**	**Реф. Вредности**
Mo	0,15	0,15	0,15	0,15	10* 30**
Hg	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	0,2* 2**
Sb	0,85	0,85	0,75	0,95	0,7* 5**
Se	<0,2	<0,2	<0,3	<0,2	0,5* 7**
Sr	42	41	44	39	/* /**
Ba	52	51	52	51	100* 300**
Ca	46700	46708	46735	46778	/* /**
Mg	2920	2925	2944	2933	/* /**
Ti	56	53	51	55	/* /**
V	5,5	65	5	5	/* /**
Mn	600	609	620	602	/* /**
Fe	18750	18755	18745	18752	/* /**
Co	3,5	4,5	4,5	0,5	/* /**
Cu	20,5	22,5	22,5	19,5	50* 100**
Zn	37	32	33	35	50* 200**
Ni	8	9	9	8	10* 40**
Cd	2,5	2,5	3,5	2,5	1* 5**
Al	2045	2042	2023	2075	/* /**
Pb	10	11	12	10	10* 50**
As	2,5	2,5	2,5	2,5	2* 25**
Be	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	/* /**
Cr	8	9	7	5	10* 70**
Tl	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	/* /**
Sn	<1	<1	<1	<1	/* /**
Si	9193,3	10112,7	9653	9009,5	/* /**
MoO_3	0,23	0,23	0,23	0,23	/* /**
HgO	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	/* /**
Sb_2O_3	2,03	2,03	1,8	2,27	/* /**
SeO_2	<0,2	<0,2	<0,3	<0,2	/* /**
SrO	49,67	48,48	52,03	46,12	/* /**
BaO	58,06	56,94	58,06	56,94	/* /**
CaO	65373	65384,19	65421,99	65482,18	/* /**

MgO	4841,91	4850,2	4881,71	4863,47	/* /**
TiO_2	93,63	88,62	85,27	91,96	/* /**
V_2O_5	19,63	232,04	17,85	17,85	/* /**
MnO	774,67	786,29	800,49	777,25	/* /**
Fe_2O_3	53608,55	53622,85	53594,25	53614,27	/* /**
Co_3O_4	14,43	18,56	18,56	2,06	/* /**
CuO	25,66	28,16	28,16	24,41	/* /**
ZnO	46,05	39,83	41,07	43,56	/* /**
NiO	10,17	11,44	11,44	10,17	/* /**
CdO	2,86	2,86	4	2,86	/* /**
Al_2O_3	7596,9	7585,76	7515,18	7708,35	/* /**
PbO	10,77	11,85	12,93	10,77	/* /**
As_2O_3	6,6	6,6	6,6	6,6	/* /**
BeO	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	/* /**
Cr_2O_3	23,38	26,30	20,46		/* /**
Tl_2O_3	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	/* /**
SnO_2	<1	<1	<1	<1	/* /**
SiO_2	19722	21673	20685,2	19306,6	/* /**

Према Правилнику о категоријама, испитивању и класификацији отпада („Службени гласник РС“, бр. 56/2010, 93/2019, 39/2021 и 65/2024) [149]:

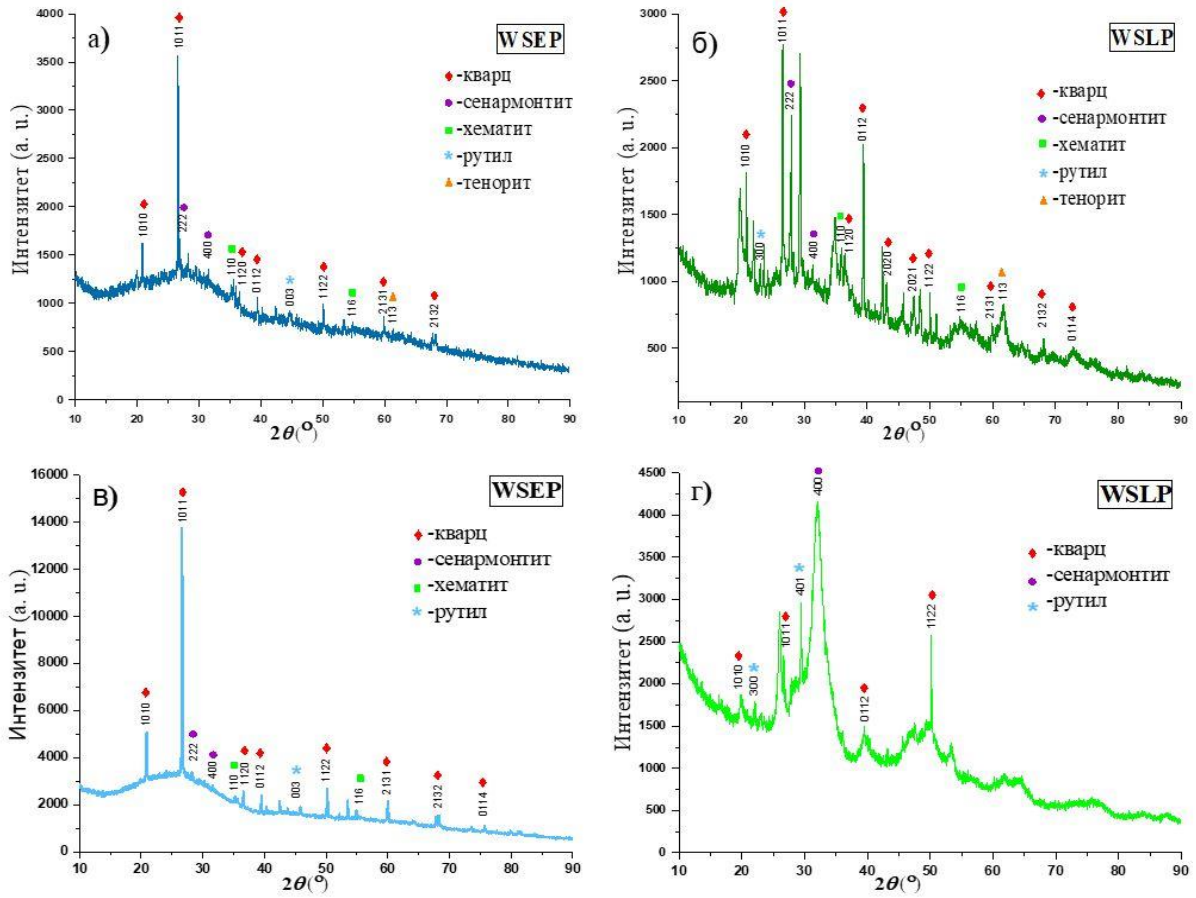
** вредности које се односе на одлагање нереактивног опасног отпада на депоније за неопасни отпад у касете које се не користе за одлагање биоразградивог отпада,*

*** вредности које се односе на одлагање на депоније опасног отпада*.

4.1.1.2 Резултати испитивања фазног састава отпадних муљева

Рендгеноструктурна дифракциона анализа праха је коришћена за одређивање фазног састава свих отпадних узорака, као и параметара јединичне ћелије кристалних фаза чије вредности представљају индикацију за формирање чврстих раствора, као што су анализирани отпадни муљеви. На Слици 16 представљени су XRPD спектри за узорке WSEP и WSLP генерисане у октобру 2019. године и јануару 2020. године тим редом, као репрезентативни дијаграми. На основу добијених квалитативних минеролошких анализа утврђује се да је у обе групе узорака најзаступљенији минерал кварц (SiO_2), док се као споредни појављују оксиди метала Sb, Fe, Ti, Cu у облику минерала сенармонтита (Sb_2O_3), хематита (Fe_2O_3), рутила (TiO_2) и тенорита (CuO).

Поред тога, на XRPD спектрима јављају се неидентификовани пикови и примећују се значајне разлике у ширини дифракционих пикова између узорака генерисаних током различитих процеса, што може бити последица пораста кристалинитета услед утицаја температуре при процесу производње. Треба имати у виду да је процес производње уређаја за грејање веома сложен хемијски процес, који се одвија под утицајем различитих температура. При томе може доћи до стварања различитих хемијских или јонских једињења нестехиометријског састава, чије је пикове применом XRPD методе веома тешко јасно дефинисати због ограничења примењене базе података.

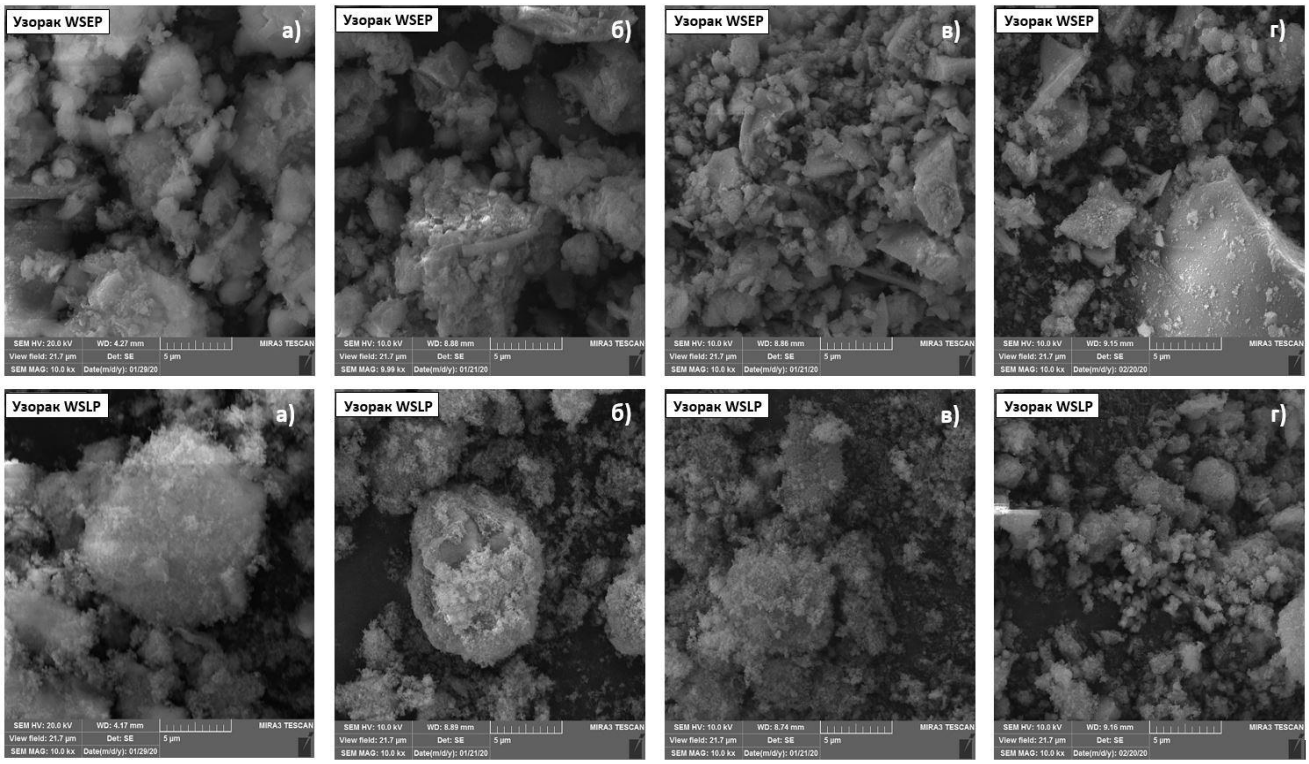


Слика 16. XRPD спектри отпадног муља WSEP генерисаног у октобру 2019 године (а) и у јануару 2020. године (б); и отпадног муља WSLP генерисаног у октобру 2019 године (б) и у јануару 2020. године (г).

4.1.1.3 Резултати испитивања морфолошких особина отпадних муљева

Применом скенирајуће електронске микроскопије добијене су микрофотографије приказане на Слици 15. Посматрањем микроструктуре генерисаних отпадних муљева примећује се појава различитих полигоналних кристала код свих узорака, као и одређени степен агломерације. Очигледно је да примена различитих метода производње снажно утиче не само на густину, већ и на величину и морфологију честица. Мање честице микрометарске величине, уједначена расподела честица и присуство порозности (Табела 4) су карактеристични за узорке оба отпадна муља из постројења за пречишћавање отпадних вода (WSLP и WSEP, генерисаних у децембру 2019. и у јануару 2020). Сви резултати добијени SEM анализом су у сагласности са резултатима добијеним BET методом.

Са друге стране, процеси агломерације су врло често присутни у процесној индустрији, било да се ради о жељеној агломерацији кроз производни процес, било о нежељеној агломерацији као на пример при згрушавању, што се такође може видети на Слици 17. Генерално, може се закључити да примена различитих специфичних услова производног поступка снажно утиче не само на густину, већ и на величину и морфологију честица.

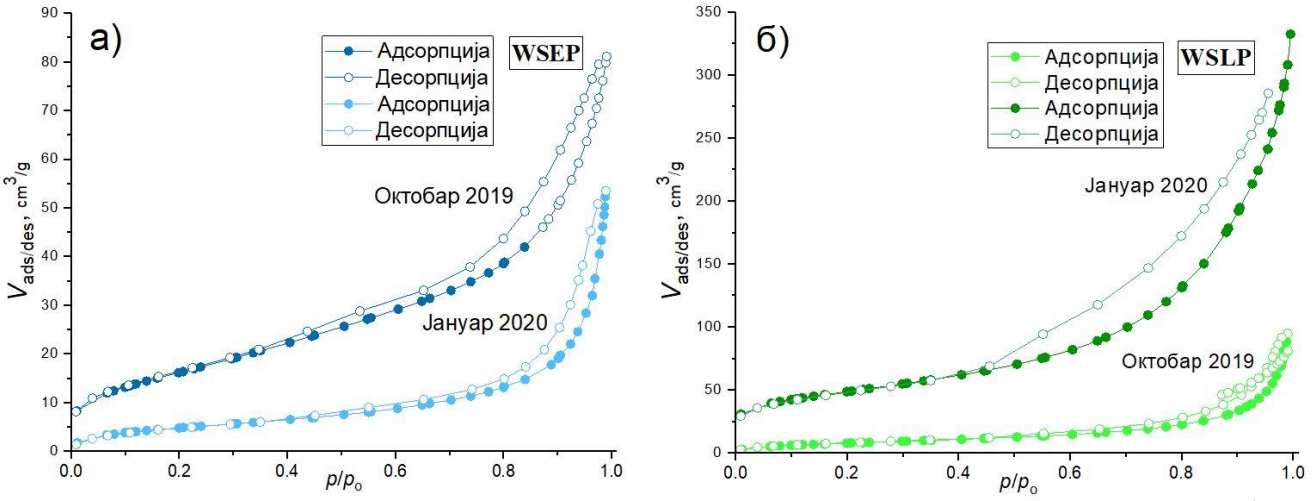


Слика 17. SEM микрофрафије WSLP и WSEP отпадних муљева генерисаних у октобру (а), новембру (б) и децембру (в) 2019. године, као и у јануару (г) 2020. године.

4.1.1.4 Резултати одређивања специфичне површине и порозности отпадних муљева

Према IUPAC класификацији [159], добијене изотерме азота испитиваних отпадних муљева WSEP и WSLP припадају типу IV. Уочене су хистерезне петље (Слика 16), које су карактеристичне за мезопорозне материјале, док на присуство микропора у свим узорцима сугерише велика запремина адсорбована при ниским релативним притисцима. Генерално се сматра да се мезопоре образују између честица, док се микропоре формирају на самим честицама. Вредности укупних специфичних површина (Sp) свих генерисаних отпадних муљева у изворном стању су измерене и израчунате применом BET једначине на основу снимљених адсорпционо-десорпционих изотерми азота (Слика 18). Према стандарду EN 13263-1 [160], вредности специфичне површина узорака отпадних муљева треба да буду веће од 15 m^2/g како би се могли користити као додатак типа II за производњу бетона у складу са стандардом EN 206 [120].

За WSEP и WSLP узорке генерисане у октобру и новембру 2019. године, вредности S_p су у распону 29 - 60 m^2/g, док су вредности за отпадне муљеве WSEP и WSLP генерисане у децембру 2019. и јануару 2020. године у распону 18 - 168 m^2/g (Табела 4). За испитиване узорке израчунати су додатно и следећи параметри порозности: V_{total} - укупна запремина пора, V_{meso} - запремина мезопора, поре између 2 и 300 nm, V_{micro} - запремина микропора, D_{sr} - средњи пречник пора, као и D_{max} - пречник пора које заузимају највећи део запремине (Табела 4, Слика 19).

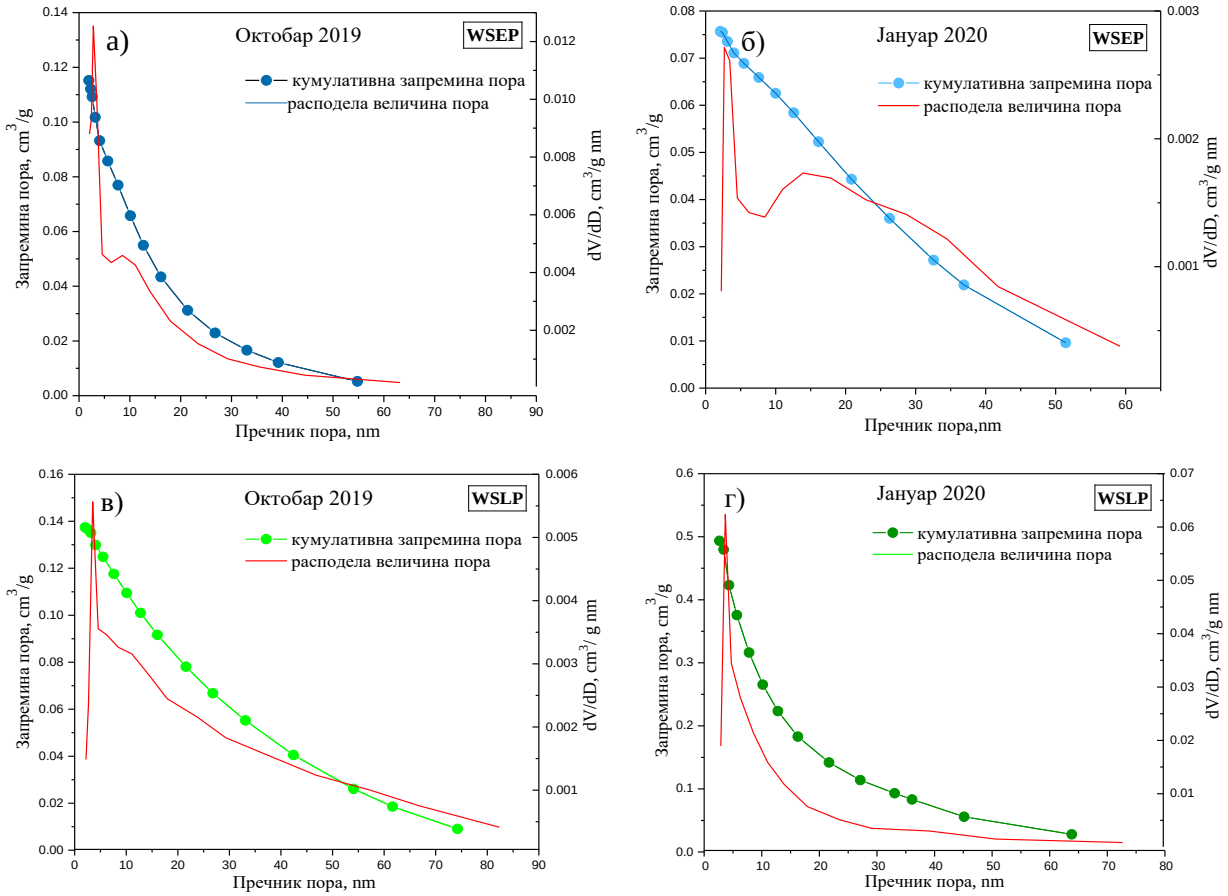


Слика 18. Изотерма адсорпције-десорпције N_2 отпадних муљева WSEP генерисаних у октобру 2019 и јануару 2020 (а) и WSLP генерисаних у октобру 2019 и јануару 2020 (б).

Табела 4. Параметри порозности отпадних муљева WSEP и WSLP генерисаних у октобру, новембру и децембру 2019. године, као и у јануару 2020. године.

	Параметри порозности					
Узорак	**S_p, m^2/g**	**V_{total}, cm^3/g**	**V_{meso}, cm^3/g**	**V_{micro}, cm^3/g**	**D_{sr}, Nm**	**D_{max}, Nm**
			Октобар 2019			
WSEP	60,7	0,1230	0,1152	0,0156	7,43	2,86
WSLP	29,7	0,1413	0,1374	0,0069	14,06	3,62
			Новембар 2019			
WSEP	59,9	0,1301	0,1092	0,0209	8,02	2,79
WSLP	33,6	0,1422	0,1279	0,0143	12,12	3,29
			Децембар 2019			
WSEP	23,2	0,1230	0,1152	0,0156	8,01	2,87
WSLP	128,3	0,1411	0,1362	0,0079	12,27	3,33
			Јануар 2020			
WSEP	18,06	0,0786	0,0757	0,0046	13,90	2,82
WSLP	168,5	0,4920	0,4935	0,0545	8,55	3,74

Појава мањих вредности специфичних површина генерисаних WSEP и WSLP муљева је у сагласности са вишим степенима агломерације. Генерално, мезопоре се формирају између честица, док се микропоре формирају на самим честицама. Упоређивањем добијених резултата (Табела 4), може се закључити да различити агенси у производном процесу имају различит утицај на смањење или повећање површине, у зависности од специфичне производне процедуре. Евидентно је да агенси у сложеном производном процесу ометају формирање уређене структуре у кораку самомонтаже, што може резултирати смањењем укупне површине. Очигледно, вредности параметара порозности умногоме зависе од специфичних услова производног поступка.



Слика 19. Укупна запремина пора и расподела величине пора према запремини отпадног муља WSEP генерисаног у октобру 2019. (а) и јануару 2020. године (б) и муља WSLP генерисаног у октобру 2019 (в) и јануару 2020. године (г).

Дакле, на основу добијених вредности Sp може се закључити да узорци отпадних муљева WSEP и WSLP задовољавају критеријум према Стандарду EN 13263-1 [160], за примену као додатка типа II за производњу бетона према Стандарду EN 206 [120], што је у сагласности са резултатима добијеним за пуцоланску активност представљеним у Поглављу 4.1.2. Међутим, релативно велике површине и значајан допринос мезопора оба отпадна муља могу утицати на параметре испитиваног малтера и бетона, о чему ћемо се бавити у наредним поглављима.

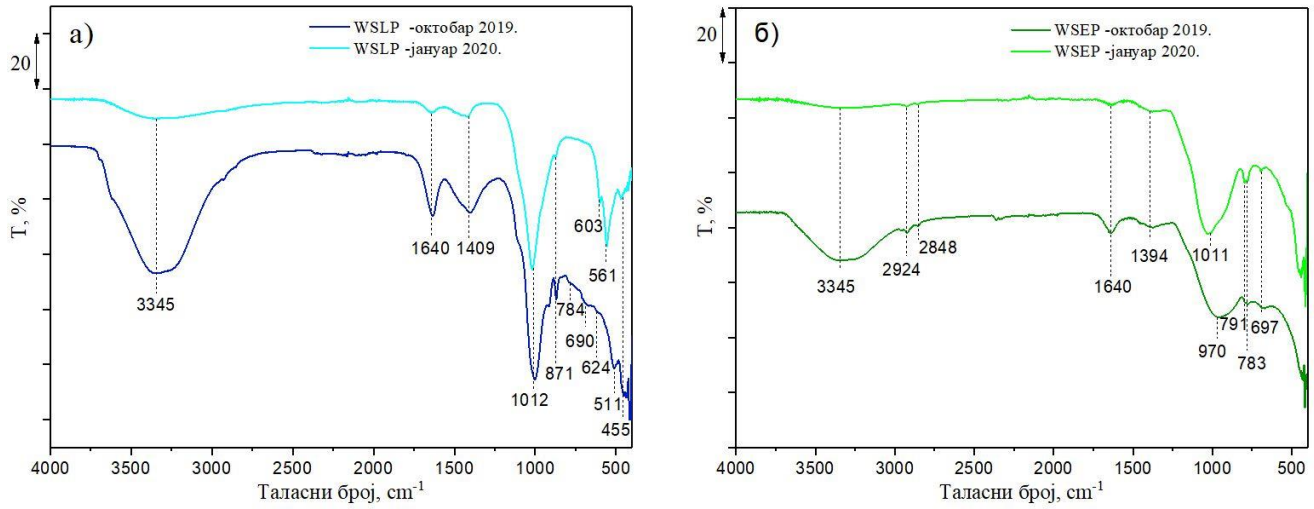
4.1.1.5 Резултати испитивања структурних особина отпадних муљева

У циљу испитивања структурних особина отпадних муљева WSEP и WSLP примењена је Фуријерова трансформисана инфрацрвена спектроскопија (FTIR) са пригушеном тоталном рефлексијом (ATR). FTIR спектри снимљени су за узорке оба муља генерисане у октобру, новембру и децембру 2019. године, као и у јануару 2020. године. Као најрепрезентативнији, на Слици 20 приказани су спектри узорака WSEP и WSLP генерисаних у новембру 2019. и јануару 2020. године. На основу добијених резултата утврђено је да нису уочена значајна одступања у структурним особинама испитиваних отпадних муљева генерисаних у различитим месецима.

За узорке WSEP муља (Слика 20а) забележене су следеће спектралне траке: 455, 511, 561, 603, 624, 690, 784 871, 1012, 1409, 1640 и 3345 cm^{-1}. Наведене траке могу се довести у везу са вибрацијама карактеристичним за минералне фазе које су, као најзаступљеније компоненте испитиваног муља, претходно идентификоване XRPD методом и хемијском анализом. Спектралне траке на 455, 511 и 1012 cm^{-1} настају услед присуства силицијума у облику SiO_2 [161], које су карактеристичне за вибрационе групе Si-O или Si-O-Si. Трака на 603 cm^{-1} настаје услед присуства Sb у облику сенармонтита (Sb_2O_3), односно услед Sb-O-Sb вибрације [162], док је трака на 561 cm^{-1} последица присуства Fe у облику хематита (Fe_2O_3) и вибрације истезања Fe-O [163]. Спектрална трака карактеристична за TiO_2 налази се на 690 cm^{-1} и последица је вибрације истезања Ti-O [164]. Спектралне траке на 784 и 624 cm^{-1} су карактеристичне за CuO и одговарају Cu-O растезним вибрацијама у моноклиничној структури тенорита [165]. Апсорпционе траке на 3345 и 1640 cm^{-1} потичу од -OH истезања и HOH савијања адсорбованих молекула воде [161], док је трака на 1409 cm^{-1} последица присуства вибрације истезања -OH групе адсорбованих молекула воде. Опсег апсорпције 850-900 cm^{-1} је индикација да је Mg присутан у муљу и карактеристичан је за кубични MgO [166].

За узорке WSLP муља (Слика 20б) добијене су сличне спектралне траке, као и за WSEP муљ, са благим померањем положаја спектралних трака, као и њихових интензитета. За овај муљ су забележене следеће спектралне траке: 697, 783, 791, 1011(970), 1394, 1640 и 3345 cm^{-1}. Траке на 3345, 1640 и 1394 cm^{-1} могу се приписати -OH растезним и тракастим вибрацијама адсорбованих молекула воде [161]. Трака на 1011 (970) cm^{-1} као и дублет на 791 и 783 cm^{-1} су доказ присуства SiO_2 [161, 167], док је трака на 697 cm^{-1} последица присуства TiO_2 [165]. За разлику од WSEP, у спектру узорака WSLP муља, присуство дублетних спектралних трака на 2924 и 2848 cm^{-1}, које су карактеристичне за вибрације C-H групе у алканима, указује да је у алканима присутна и органска алканска компонента. С обзиром да је интензитет ових линија мали, закључује се да је удео органских компоненти ограничен и незнатан [168].

С обзиром да су спектралне траке карактеристичне за наведене хемијске врсте (SiO_2 и TiO_2) у WSLP муљу значајно шире у односу на WSEP муљ, траке карактеристичне за CuO, MgO, Sb_2O_3 и Fe_2O_3, које су такође детектоване у овом узорку XRPD анализом, није било могуће идентификовати због преклапања.



Слика 20. FTIR спектри отпадних муљева WSEP (а) и WSLP (б) генерисаних у октобру 2019. године и јануару 2020. године.

Осим тога, у узорцима оба муља не постоје видљиве траке које би се могле користити за дефинисање и одређивање присуства других оксида елемената утврђених класичном хемијском анализом (Табеле 2 и 3). То се може објаснити и чињеницом да је садржај оксида осталих елемената значајно нижи у поређењу са онима идентификованим XRPD анализом, при чему њихове карактеристичне спектралне траке нису могле бити откривене FTIR анализом због ниског интензитета. Такође, из Табела 2 и 3 се може видети да је садржај појединих елемената у испитиваним узорцима прилично висок, као што су Al, Mn и Ca, али они нису пронађени FTIR анализом. Додатно објашњење за то може бити индикација да су ови елементи највероватније у облику катјона или у металном облику (са нултом валентношћу), за које је познато да се FTIR анализом не могу детектовати [169].

4.1.2 Резултати одређивања пуцоланске активности, параметара цементне пасте, малтера, бетона и самоуграђујућег (SCC) бетона произведеног додатком отпадних муљева

4.1.2.1 Резултати одређивања пуцоланске активности и утицај замене цемента отпадним муљевима на својства цементне пасте

У циљу утврђивања могућности примене отпадних муљева WSEP и WSLP генерисаних током октобра, новембра, децембра 2019. године и јануара 2020. године, као додатака типа II за производњу беона у складу са стандардом EN 206 [120], најпре је извршено испитивање њихове пуцоланске активности путем одређивања класе пуцоланског материјала (Class of pozzolanic materials) и индекса активности (Activity index). Резултати испитивања су представљени у Табелама 5 и 6.

Отпадни муљ WSEP према вредностима пуцоланске активности припада класи 5 пуцоланских материјала (Табела 5), а притом задовољава и критеријуме везане за испитивање индекса активности према Стандарду EN 450-1[170], који се односи на могућност примене муља као додатка типа II за производњу бетона у складу са EN 206 [120]. Осим тога, узорак муља WSEP испуњава услов за сталност запремине (Soundness) прописан истим стандардом, док у погледу потребе за водом и почетка везивања (Water requirement and initial setting time) нису задовољени прописани услови. Замена цемента са 25 % отпадног муља WSEP утиче на повећање вредности стандардне конзистенције (Standard consistence) цементне пасте. С обзиром на ниску класу пуцоланске активности муља WSEP замена цемента наведеним отпадним муљем приликом израде малтера и бетона за потребе даљег истраживања су у опсегу 7.5-30 %. Након што је потврђено да отпадни муљ WSEP поседују пуцоланска својства, приступило се испитивању утицаја делимичне замене цемента отпадним муљем на својства цементне пасте, малтера и бетона. Детаљни резултати ових испитивања биће дати у поглављима 4.1.2.2 и 4.1.2.3.

С друге стране, отпадни муљ WSLP не показује пуцоланску активност и не задовољава критеријуме према Стандарду EN 450-1[170] везане за могућност примене као додатка типа II за производњу бетона у складу са EN 206 [120], због чега се не може користити као замена цемента у малтеру и бетону (Табела 6). У погледу потребе за водом и почетка везивања (Water requirement and Initial setting time) услови прописани истим стандардом нису испуњени, док је услов сталности запремине (Soundness) испуњен (Табела 6). Замена цемента са 25 % отпадног муља WSLP у великој мери утиче на повећање стандардне конзистенције цементне пасте (Standard consistence).

Међутим, због своје хемијске инертности и финоће, отпадни муљ WSLP се може применити као замена за камени филтер (или неки други прашкасти минерални додатак као нпр. електрофилтерски пепео, црвени муљ, млевена гранулисана згура из високих пећи, силикатна прашина итд.) у производњи самоуграђујућих бетона (SCC). Резултати испитивања примене узорка муља WSLP као прашкастог минералног додатка у изради SCC бетона ће бити представљени у Поглављу 4.1.2.4.

Табела 5. Резултати испитивања цементних пасти са додатком отпадног муља WSEP генерисаног у октобру, новембру, децембру 2019. године и јануару 2020. године.

	Класа пуцоланског материјала	Индекс активности	Потреба за водом	Стандардна конзистенција	Почетак и крај везивања	Сталност запремине
Стандард	SRPS B.C1.018	EN 450-1 (25 % замене цемента)	EN 450-1 Annex B	EN 196-3 (25 % замене цемента)	EN 196-3 (25 % замене цемента)	EN 196-3 (30 % замене цемента)
WSEP октобар 2019.	Чврстоћа на савијање - 2,05 MPa > 2 MPa (По захтеву SRPS B.C1.018 р. 5.3 за класу 5)	28 дана -77,61 % > 75 % (По захтеву EN 450-1 р. 5.3.2)	102 % < 95 % (По захтеву EN 450-1 р. 5.3.6)	33.5 % (100 % цемент -29 %) (Не задовољава услов стандардне конзистенције)	300 min < 2× 100 % цемент (100 % цемент -115 min) (По захтеву EN 450-1 р. 5.3.5)	0,5 mm (100 % цемент-1 mm) < 10 mm (По захтеву EN 450-1 р. 5.3.3)
	Чврстоћа на притисак - 7,18 MPa > 5 MPa (По захтеву SRPS B.C1.018 р. 5.3 за класу 5)	90 дана -86,19 > 85 % (По захтеву EN 450-1 р. 5.3.2)			330 min (100 % цемент -150 min) (Не задовољава услов за крајње време везивања)	
Критеријум	Задовољава (Класа 5 пуцоланског материјала)	Задовољава	Не задовољава	/	Не задовољава	Задовољава
	Задовољава (Класа 5 пуцоланског материјала)	Задовољава			/	
WSEP новембар 2019.	Чврстоћа на савијање - 2,23 MPa > 2 MPa (По захтеву SRPS B.C1.018 р. 5.3 за класу 5)	28 дана -75,14 % > 75 % (По захтеву EN 450-1 р. 5.3.2)	104 % < 95 % (По захтеву EN 450-1 р. 5.3.6)	33,5 % (100 % цемент -29 %) (Не задовољава услов стандардне конзистенције)	315 min < 2× 100 % цемент (100 % цемент -115 min) (По захтеву EN 450-1 р. 5.3.5)	1 mm (100 % цемент -1 mm) < 10 mm (По захтеву EN 450-1 р. 5.3.3)
	Чврстоћа на притисак - 7,90 MPa > 5 MPa (По захтеву SRPS B.C1.018 р. 5.3 за класу 5)	90 дана -86,0 > 85 % (По захтеву EN 450-1 р. 5.3.2)			340 min (100 % цемент -150 min) (Не задовољава услов за крајње време везивања)	
Критеријум	Задовољава (Класа 5 пуцоланског материјала)	Задовољава	Не задовољава	/	Не задовољава	Задовољава
	Задовољава (Класа 5 пуцоланског материјала)	Задовољава			/	

WSEP децембар 2019.	Чврстоћа на савијање - 2,02 MPa > 2 MPa (По захтеву SRPS B.C1.018 p. 5.3 за класу 5) Чврстоћа на притисак - 5,55 MPa > 5 MPa (По захтеву SRPS B.C1.018 p. 5.3 за класу 5)	28 дана -74,24 % > 75 % (По захтеву EN 450-1 p. 5.3.2) 90 дана -85,26 > 85 % (По захтеву EN 450-1 p. 5.3.2)	104 % < 95 % (По захтеву EN 450-1 p. 5.3.6)	32.5 % (100 % цемент -29 %) (Не задовољава услов стандардне конзистенције)	290 min < 2× 100 % цемент (100 % цемент -115 min) (По захтеву EN 450-1 p. 5.3.5) 325 min (100 % цемент -150 min) (Не задовољава услов за крајње време везивања)	0,5 mm (100 % цемент -1.0 mm) < 10 mm (По захтеву EN 450-1 p. 5.3.3)
Критеријум	Задовољава (Класа 5 пуцоланског материјала) Задовољава (Класа 5 пуцоланског материјала)	Задовољава Задовољава	Не задовољава	/	Не задовољава /	Задовољава
WSEP јануар 2020.	Чврстоћа на савијање - 2,11 MPa > 2.0 MPa (По захтеву SRPS B.C1.018 p. 5.3 за класу 5) Чврстоћа на притисак - 5,67 MPa > 5 MPa (По захтеву SRPS B.C1.018 p. 5.3 за класу 5)	28 дана -75,12 % > 75 % (По захтеву EN 450-1 p. 5.3.2) 90 дана -85,76 > 85 % (По захтеву EN 450-1 p. 5.3.2)	105 % < 95 % (По захтеву EN 450-1 p. 5.3.6)	32,0 % (100 % cement -29,0 %) (Не задовољава услов стандардне конзистенције)	280 min < 2× 100 % цемент (100 % цемент -115 min) (По захтеву EN 450-1 p. 5.3.5) 320 min (100 % цемент -150 min) (Не задовољава услов за крајње време везивања)	0,5 mm (100 % цемент -1 mm) < 10 mm (По захтеву EN 450-1 p. 5.3.3)
Критеријум	Задовољава (Класа 5 пуцоланског материјала) Задовољава (Класа 5 пуцоланског материјала)	Задовољава Задовољава	Не задовољава	/	Не задовољава /	Задовољава

Табела 6. Резултати испитивања цементних пасти са додатком отпадног муља WSLP генерисаног у октобру, новембру и децембру 2019. године, као и у јануару 2020. године.

	Класа пуцоланског материјала	Индекс активности	Потреба за водом	Стандардна конзистенција	Почетак и крај везивања	Сталност запремине
Стандард	SRPS B.C1.018	EN 450-1 (25 % замене цемента)	EN 450-1 Annex B	EN 196-3 (25 % замене цемента)	EN 196-3 (25 % замене цемента)	EN 196-3 (30 % замене цемента)
WSLP октобар 2019.	Чврстоћа на савијање - 0,35 MPa > 2 MPa (По захтеву SRPS B.C1.018 p. 5.3 за класу 5)	28 дана- 61,77 % > 75 % (По захтеву EN 450-1 p. 5.3.2)	130 % < 95 % (По захтеву EN 450-1 p. 5.3.6)	40,0 % (100 % цемент -29 %) (Не задовољава услов стандардне конзистенције)	420 min < 2× 100 % цемент (100 % цемент -115 min) (По захтеву EN 450-1 p. 5.3.5)	3 mm (100 % цемент-1 mm) < 10 mm (По захтеву EN 450-1 p. 5.3.3)
	Чврстоћа на притисак - 0,83 MPa > 5 MPa (По захтеву SRPS B.C1.018 p. 5.3 за класу 5)	90 дана- 70,15 > 85 % (По захтеву EN 450-1 p. 5.3.2)			460 min (100 % цемент- 150 min) (Не задовољава услов за крајње време везивања)	
Критеријум	Не задовољава (без пуцоланске активности)	Не задовољава	Не задовољава	/	Не задовољава	Задовољава
	Не задовољава (без пуцоланске активности)	Не задовољава			/	
WSLP новембар 2019.	Чврстоћа на савијање - 0.20 MPa > 2.0 MPa (По захтеву SRPS B.C1.018 p. 5.3 за класу 5)	28 дана-57,24 %> 75 % (По захтеву EN 450-1 p. 5.3.2)	135 % < 95 % (По захтеву EN 450-1 p. 5.3.6)	43 % (100 % цемент - 29 %) (Не задовољава услов стандардне конзистенције)	440 min < 2× 100 % цемент (100 % цемент -115 min) (По захтеву EN 450-1 p. 5.3.5)	3 mm (100 % цемент-1 mm) < 10 mm (По захтеву EN 450-1 p. 5.3.3)
	Чврстоћа на притисак- 0.62 MPa > 5 MPa (По захтеву SRPS B.C1.018 p. 5.3 за класу 5)	90 дана -61,23 > 85 % (По захтеву EN 450-1 p. 5.3.2)			500 min (100 % цемент-150 min) (Не задовољава услов за крајње време везивања)	
Критеријум	Не задовољава (без пуцоланске активности)	Не задовољава	Не задовољава	/	Не задовољава	Задовољава
	Не задовољава (без пуцоланске активности)	Не задовољава			/	

WSLP децембар 2019.	Чврстоћа на савијање- 0,25 MPa > 2 MPa (По захтеву SRPS B.C1.018 p. 5.3 for class 5)	28 дана -52.14 % > 75 % (По захтеву EN 450-1 p. 5.3.2)	125 % < 95 % (По захтеву EN 450-1 p. 5.3.6)	38.0 % (100 % cement - 29 %) (Не задовољава услов стандардне конзистенције)	390 min < 2× 100 % цемент (100 % цемент -115 min) (По захтеву EN 450-1 p. 5.3.5)	2,5 mm (100 % цемент- 1 mm) < 10 mm (По захтеву EN 450-1 p. 5.3.3)
	Чврстоћа на притисак- 0,58 MPa > 5 MPa (По захтеву SRPS B.C1.018 p. 5.3 for class 5)	90 дана- 60,84 > 85 % (По захтеву EN 450-1 p. 5.3.2)			425 min (100 % цемент -150 min) (Не задовољава услов за крајње време везивања)	
Критеријум	Не задовољава (без пуцоланске активности)	Не задовољава	Не задовољава	/	Не задовољава	Задовољава
	Не задовољава (без пуцоланске активности)	Не задовољава			/	
WSLP јануар 2020.	Чврстоћа на савијање- 0.12 MPa > 2 MPa (По захтеву SRPS B.C1.018 p. 5.3 за класу 5)	28 дана- 50,26 % > 75 % (По захтеву EN 450-1 p. 5.3.2)	128 % < 95 % (По захтеву EN 450-1 p. 5.3.6)	40,0 % (100 % цемент- 29 %) (Не задовољава услов стандардне конзистенције)	420 min < 2× 100 % цемент (100 % цемент-115 min) (По захтеву EN 450-1 p. 5.3.5)	3 mm (100 % цемент- 1 mm) < 10 mm (По захтеву EN 450-1 p. 5.3.3)
	Чврстоћа на притисак- 0,36 MPa > 5 MPa (По захтеву SRPS B.C1.018 p. 5.3 за класу 5)	90 дана- 60,15 > 85 % (По захтеву EN 450-1 p. 5.3.2)			460 min (100 % цемент -150 min) (Не задовољава услов за крајње време везивања)	
Критеријум	Не задовољава (без пуцоланске активности)	Не задовољава	Не задовољава	/	Не задовољава	Задовољава
	Не задовољава (без пуцоланске активности)	Не задовољава			Не задовољава	

4.1.2.2 Резултати испитивања малтера на бази Портланд цемента, природног песка и додатог отпадног муља WSEP

Применом наведених метода у Поглављу 3.2, добијени су резултати испитивања параметара малтерских мешавина на бази Портланд цемента, природног песка и додатка отпадног муља WSEP генерисаног током октобра, новембра и децембра 2019. године, као и јануара 2020. године у тачно дефинисаном проценту. Пробне малтерске мешавине справљене су са природним речним агрегатом (песком) крупноће зрна 0-2 mm, Портланд цементом CEM I 52 R, отпадним муљем WSEP, водом и хемијским додатком типа суперпластификатора. У Табелама 7, 8, 9 и 10 дати су и прецизни састави свих поменутих малтерских мешавина (WSEP-7,5, WSEP-15, WSEP-22,5, WSEP-30), као и резултати испитивања параметара на свежем и очврслом малтеру са додатком отпадног муља WSEP генерисаног током сва четири месеца (октобар 2019, новембар 2019, децембар 2019 и јануар 2020), тим редоследом. У Табели 8 додатно су приложени и резултати тестова излуживања на малтерским мешавинама са додатком муља WSEP генерисаним у новембру 2019, као репрезентативним.

Табела 7. Резултати испитивања малтерских мешавина на бази Портланд цемента и природног песка, са додатком отпадног муља WSEP генерисаног у октобру 2019. године.

Испитивање малтера на бази Портланд цемента, природног песка и додатог отпадног муља WSEP (октобар 2019)				
Референтна мешавина-еталон (Е): цемент: 450 g; природни песак (0-2 mm): 1350 g; вода: 225 g; пластикифактор: 1 g	**Мешавина са 7,5 % замене цемента (WSEP-7,5):** цемент: 416,25 g; отпадни муљ: 33,75 g; природни песак (0-2 mm): 1350 g; вода: 225 g; пластикифактор: 1 g	**Мешавина са 15 % замене цемента (WSEP-15):** цемент: 382,5 g; отпадни муљ: 67,5 g; природни песак (0-2 mm): 1350 g; вода: 225 g; пластикифактор: 1 g	**Мешавина са 22,5 % замене цемента (WSEP-22,5):** цемент: 348,75 g; отпадни муљ: 101,25 g; природни песак (0-2 mm): 1350 g; вода: 225 g; пластикифактор: 1 g	**Мешавина са 30 % замене цемента (WSEP-30):** цемент: 315 g; отпадни муљ: 135 g; природни песак (0-2 mm): 1350 g; вода: 225 g; пластикифактор: 1 g
Особина	Стандард	Ознака	Резултат	
Козистенција	EN 1015-3	Е	135 mm	
		WSEP-7,5	132 mm	
		WSEP-15	128 mm	
		WSEP-22,5	125 mm	
		WSEP-30	118 mm	
Запреминска густина свежег малтера	EN 1015-6	Е	2299 kg/m^3	
		WSEP-7,5	2294 kg/m^3	
		WSEP-15	2289 kg/m^3	
		WSEP-22,5	2363 kg/m^3	
		WSEP-30	2259 kg/m^3	
Запреминска густина очврслог матера	EN 1015-10	Е	2294 kg/m^3	
		WSEP-7,5	2290 kg/m^3	
		WSEP-15	2284 kg/m^3	
		WSEP-22,5	2360 kg/m^3	
		WSEP-30	2256 kg/m^3	
Чврстоћа на савијање	EN 196-1 (EN 1015-11)	Е	6 MPa (2 дана), 8 MPa (7 дана), 8,1 MPa (28 дана), 8,3 MPa (90 дана)	
		WSEP-7,5	5,8 MPa (2 дана), 6,8 MPa (7 дана), 8,3 MPa (28 дана), 8,3 MPa (90 дана)	
		WSEP-15	5,2 MPa (2 дана), 6,7 MPa (7 дана), 7,5 MPa (28 дана), 8,1 MPa (90 дана)	
		WSEP-22,5	5,1 MPa (2 дана), 6,2 MPa (7 дана), 7,1 MPa (28 дана), 7,9 MPa (90 дана)	
		WSEP-30	4,3 MPa (2 дана), 6,0 MPa (7 дана), 6,6 MPa (28 дана), 7,3 MPa (90 дана)	
Чврстоћа на притисак	EN 196-1 (EN 1015-11)	Е	35 MPa (2 дана), 52,7 MPa (7 дана), 56,3 MPa (28 дана), 63 MPa (90 дана)	
		WSEP-7,5	30,7 MPa (2 дана), 40,4 MPa (7 дана), 54,5 MPa (28 дана), 62,2 MPa (90 дана)	
		WSEP-15	25,9 MPa (2 дана), 39,2 MPa (7 дана), 51,4 MPa (28 дана), 57,9 MPa (90 дана)	
		WSEP-22,5	22,2 MPa (2 дана), 34,8 MPa (7 дана), 46,7 MPa (28 дана), 56,3 MPa (90 дана)	
		WSEP-30	19,9 MPa (2 дана), 33,6 MPa (7 дана), 41,9 MPa (28 дана), 50,1 MPa (90 дана)	
Апсорпција воде (Одређивање упијања вода на атмосферском притиску)	EN 13755	Е	7,54 %	
		WSEP-7,5	7,87 %	
		WSEP-15	8,33 %	
		WSEP-22,5	8,92 %	
		WSEP-30	9.43 %	
Одређивање коефицијента упијања воде услед капиларних појава	EN 1015-18		**Резултати дати у Табели 11 и графички представљени на Слици 21.**	
Скупљање	SRPS B.C8.029:1979 (ASTM C 596)		**Резултати приказани на Слици 22.**	
Адхезија на бетонску подлогу (Одређивање адхезивне чврстоће очврслог малтера за малтерисање на подлогама)	EN 1015-12	Е	2 N/mm^2	
		WSEP-7,5	1,9 N/mm^2	
		WSEP-15	1,7 N/mm^2	
		WSEP-22,5	1,6 N/mm^2	
		WSEP-30	1,5 N/mm^2	

Табела 8. Резултати испитивања малтерских мешавина на бази Портланд цемента и природног песка, са додатком узорка отпадног муља WSEP генерисаног у новембру 2019. године.

Испитивање малтера на бази Портланд цемента, природног песка и додатог отпадног муља WSEP (новембар 2019)			
Референтна мешавина-еталон (Е): цемент: 450 g; природни песак (0-2 mm): 1350 g; вода: 225 g; пластикифактор: 1 g	**Мешавина са 7,5 % замене цемента (WSEP-7,5):** цемент: 416,25 g; отпадни муљ: 33,75 g; природни песак (0-2 mm): 1350 g; вода: 225 g; пластикифактор: 1 g	**Мешавина са 15 % замене цемента (WSEP-15):** цемент: 382,5 g; отпадни муљ: 67,5 g; природни песак (0-2 mm): 1350 g; вода: 225 g; пластикифактор: 1 g	**Мешавина са 22,5 % замене цемента (WSEP-22,5):** цемент: 348,75 g; отпадни муљ: 101,25 g; природни песак (0-2 mm): 1350 g; вода: 225 g; пластикифактор: 1 g	**Мешавина са 30 % замене цемента (WSEP-30):** цемент: 315 g; отпадни муљ: 135 g; природни песак (0-2 mm): 1350 g; вода: 225 g; пластикифактор: 1 g

Особина	Стандард	Ознака	Резултат
Козистенција	EN 1015-3	E	135 mm
		WSEP-7,5	130 mm
		WSEP-15	127 mm
		WSEP-22,5	121 mm
		WSEP-30	116 mm
Запреминска густина свежег малтера	EN 1015-6	E	2299 kg/m^3
		WSEP-7,5	2290 kg/m^3
		WSEP-15	2285 kg/m^3
		WSEP-22,5	2360 kg/m^3
		WSEP-30	2254 kg/m^3
Запреминска густина очврслог матера	EN 1015-10	E	2294 kg/m^3
		WSEP-7,5	2287 kg/m^3
		WSEP-15	2280 kg/m^3
		WSEP-22,5	2357 kg/m^3
		WSEP-30	2250 kg/m^3
Чврстоћа на савијање	EN 196-1 (EN 1015-11)	E	6 MPa (2 дана), 8 MPa (7 дана), 8,1 MPa (28 дана), 8,3 MPa (90 дана)
		WSEP-7,5	5,6 MPa (2 дана), 6,7 MPa (7 дана), 8 MPa (28 дана), 8,3 MPa (90 дана)
		WSEP-15	5,1 MPa (2 дана), 6,5 MPa (7 дана), 7,4 MPa (28 дана), 8,1 MPa (90 дана)
		WSEP-22,5	4,9 MPa (2 дана), 6,1 MPa (7 дана), 6,9 MPa (28 дана), 7,8 MPa (90 дана)
		WSEP-30	4 MPa (2 дана), 5,8 MPa (7 дана), 6,5 MPa (28 дана), 7,3 MPa (90 дана)
Чврстоћа на притисак	EN 196-1 (EN 1015-11)	E	35 MPa (2 дана), 52,7 MPa (7 дана), 56,3 MPa (28 дана), 63 MPa (90 дана)
		WSEP-7,5	30 MPa (2 дана), 38,9 MPa (7 дана), 53,1 MPa (28 дана), 60,8 MPa (90 дана)
		WSEP-15	25,9 MPa (2 дана), 37 MPa (7 дана), 50,2 MPa (28 дана), 56,7 MPa (90 дана)
		WSEP-22,5	22,2 MPa (2 дана), 33,3 MPa (7 дана), 44,9 MPa (28 дана), 54,6 MPa (90 дана)
		WSEP-30	19,9 MPa (2 дана), 31,9 MPa (7 дана), 40,2 MPa (28 дана), 48,6 MPa (90 дана)
Апсорпција воде (Одређивање упијања вода на атмосферскомпритиску)	EN 13755	E	7,54 %
		WSEP-7,5	7,80 %
		WSEP <-15	8,26 %
		WSEP-22,5	8,79 %
		WSEP-30	9,27 %
Одређивање коефицијента упијања воде услед капиларних појава	EN 1015-18		**Резултати дати у Табели 11 и графички представљени на Слици 21.**
Скупљање	SRPS B.C8.029:1979 (ASTM C 596)		**Резултати приказани на Слици 22.**
Адхезија на бетонску подлогу (Одређивање адхезивне чврстоће очврслог малтера за малтерисање на подлогама)	EN 1015-12	E	2 N/mm^2
		WSEP-7.5	1,9 N/mm^2
		WSEP-15	1,8 N/mm^2
		WSEP-22.5	1,5 N/mm^2
		WSEP-30	1,4 N/mm^2

Тест излуживања	EN 12457-2	**Елемент**	**Концентрација (mg/dm^3)**	**МДК***
		Mo	<0,05	-
		Hg	0,001	<0,001
		Sb	0,49	-
		Se	<0,05	-
		Sr	1,794	-
		Ba	0,549	-
		Ca	1,588(100×)	-
		Mg	0,063	-
		Ti	0,4	-
		V	<0,01	-
		Mn	<0,05	-
		Fe	<0,05	-
		Co	<0,05	-
		Cu	<0,05	<0,1
		Zn	<0,05	<1
		Ni	0,02	<0,1
		Cd	<0,01	<0,01
		Al	47,5	-
		Pb	<0,05	<0,1
		As	<0,05	<0,05
		Be	<0,05	-
		Cr	<0,05	<0,5
		Ti	<0,05	-
		Sn	<0,05	-
		Si	213,54	-

*МДК- Максимална Дозвољена Концентрација према Правилнику о дозвољеним количинама опасних и штетних материја у земљишту и води за наводњавање и њиховим методама испитивања (23/1994-553) [160].

Табела 9. Резултати испитивања малтерских мешавина на бази Портланд цемента и природног песка, са додатком узорка отпадног муља WSEP генерисаног у децембру 2019. године.

Испитивање малтера на бази Портланд цемента, природног песка и додатог отпадног муља WSEP (децембар 2019.)			
Референтна мешавина-еталон (Е): цемент: 450 g; природни песак (0-2 mm): 1350 g; вода: 225 g; пластикифактор: 1 g	**Мешавина са 7,5 % замене цемента (WSEP-7,5):** цемент: 416,25 g; отпадни муљ: 33,75 g; природни песак (0-2 mm): 1350 g; вода: 225 g; пластикифактор: 1 g	**Мешавина са 15 % замене цемента (WSEP-15):** цемент: 382,5 g; отпадни муљ: 67,5 g; природни песак (0-2 mm): 1350 g; вода: 225 g; пластикифактор: 1 g	**Мешавина са 22,5 % замене цемента (WSEP-22,5):** цемент: 348,75 g; отпадни муљ: 101,25 g; природни песак (0-2 mm): 1350 g; вода: 225 g; пластикифактор: 1 g	**Мешавина са 30 % замене цемента (WSEP-30):** цемент: 315 g; отпадни муљ: 135 g; природни песак (0-2 mm): 1350 g; вода: 225 g; пластикифактор: 1 g

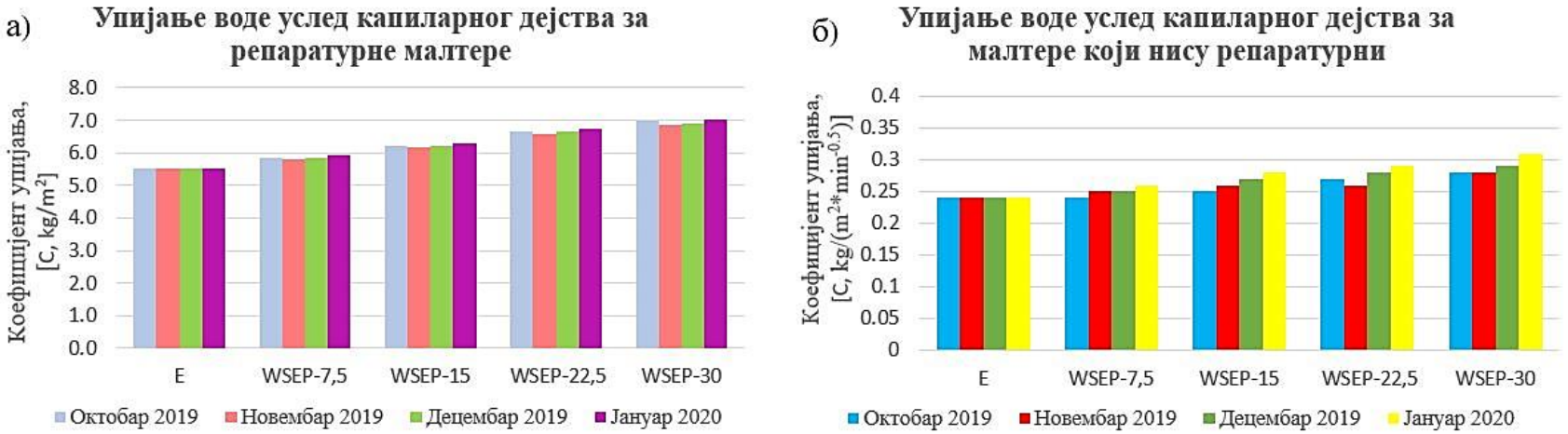
Особина	Стандард	Ознака	Резултат
Козистенција	EN 1015-3	E	135 mm
		WSEP-7,5	133 mm
		WSEP-15	130 mm
		WSEP-22,5	124 mm
		WSEP-30	119 mm
Запреминска густина свежег малтера	EN 1015-6	E	2299 kg/m^3
		WSEP-7,5	2294 kg/m^3
		WSEP-15	2286 kg/m^3
		WSEP-22,5	2372 kg/m^3
		WSEP-30	2262 kg/m^3
Запреминска густина очврслог матера	EN 1015-10	E	2294 kg/m^3
		WSEP-7,5	2288 kg/m^3
		WSEP-15	2281 kg/m^3
		WSEP-22,5	2368 kg/m^3
		WSEP-30	2258 kg/m^3
Чврстоћа на савијање	EN 196-1 (EN 1015-11)	E	6 MPa (2 дана), 8 MPa (7 дана), 8,1 MPa (28 дана), 8,3 MPa (90 дана)
		WSEP-7,5	5,4 MPa (2 дана), 6,5 MPa (7 дана), 7,8 MPa (28 дана), 8,1 MPa (90 дана)
		WSEP-15	5 MPa (2 дана), 6,2 MPa (7 дана), 7,3 MPa (28 дана), 7,9 MPa (90 дана)
		WSEP-22,5	4,7 MPa (2 дана), 6 MPa (7 дана), 6,7 MPa (28 дана), 7,5 MPa (90 дана)
		WSEP-30	3,9 MPa (2 дана), 5,5 MPa (7 дана), 6,2 MPa (28 дана), 7 MPa (90 дана)
Чврстоћа на притисак	EN 196-1 (EN 1015-11)	E	35 MPa (2 дана), 52,7 MPa (7 дана), 56,3 MPa (28 дана), 63 MPa (90 дана)
		WSEP-7,5	30 MPa (2 дана), 37,8 MPa (7 дана), 51,7 MPa (28 дана), 59,9 MPa (90 дана)
		WSEP-15	25,1 MPa (2 дана), 35,8 MPa (7 дана), 49,1 MPa (28 дана), 56 MPa (90 дана)
		WSEP-22,5	21,5 MPa (2 дана), 32,1 MPa (7 дана), 43,5 MPa (28 дана), 53,7 MPa (90 дана)
		WSEP-30	19,4 MPa (2 дана), 30,2 MPa (7 дана), 39,7 MPa (28 дана), 48,3 MPa (90 дана)
Апсорпција воде (Одређивање упијања вода на атмосферском притиску)	EN 13755	E	7,54 %
		WSEP-7,5	7,93 %
		WSEP-15	8,38 %
		WSEP-22,5	8,94 %
		WSEP-30	9,41 %
Одређивање коефицијента упијања воде услед капиларних појава	EN 1015-18		**Резултати дати у Табели 11 и графички представљени на Слици 21.**
Скупљање	SRPS B.C8.029:1979 (ASTM C 596)		**Резултати приказани на Слици 22.**
Адхезија на бетонску подлогу (Одређивање адхезивне чврстоће очврслог малтера за малтерисање на подлогама)	EN 1015-12	E	2 N/mm^2
		WSEP-7,5	1,8 N/mm^2
		WSEP-15	1,6 N/mm^2
		WSEP-22,5	1,5 N/mm^2
		WSEP-30	1,5 N/mm^2

Табела 10. Резултати испитивања малтерских мешавина на бази Портланд цемента и природног песка, са додатком узорка отпадног муља WSEP генерисаног у јануару 2020.

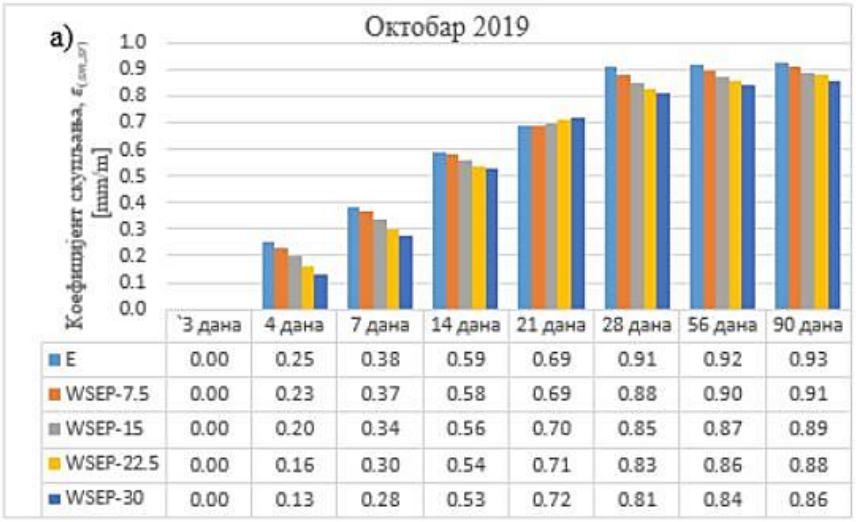
Испитивање малтера на бази Портланд цемента, природног песка и додатог отпадног муља WSEP (јануар 2020)				
Референтна мешавина-еталон (Е): цемент: 450 g; природни песак (0-2 mm): 1350 g; вода: 225 g; пластикифактор: 1 g	**Мешавина са 7,5 % замене цемента (WSEP-7,5):** цемент: 416,25 g; отпадни муљ: 33,75 g; природни песак (0-2 mm): 1350 g; вода: 225 g; пластикифактор: 1 g	**Мешавина са 15 % замене цемента (WSEP-15):** цемент: 382,5 g; отпадни муљ: 67,5 g; природни песак (0-2 mm): 1350 g; вода: 225 g; пластикифактор: 1 g	**Мешавина са 22,5 % замене цемента (WSEP-22,5):** цемент: 348,75 g; отпадни муљ: 101,25 g; природни песак (0-2 mm): 1350 g; вода: 225 g; пластикифактор: 1 g	**Мешавина са 30 % замене цемента (WSEP-30):** цемент: 315 g; отпадни муљ: 135 g; природни песак (0-2 mm): 1350 g; вода: 225 g; пластикифактор: 1 g
Особина	Стандард	Ознака	Резултат	
Козистенција	EN 1015-3	Е	135 mm	
		WSEP-7.5	132 mm	
		WSEP-15	128 mm	
		WSEP-22,5	123 mm	
		WSEP-30	117 mm	
Запреминска густина свежег малтера	EN 1015-6	Е	2299 kg/m^3	
		WSEP-7,5	2291 kg/m^3	
		WSEP-15	2282 kg/m^3	
		WSEP-22,5	2370 kg/m^3	
		WSEP-30	2257 kg/m^3	
Запреминска густина очврслог матера	EN 1015-10	Е	2294 kg/m^3	
		WSEP-7,5	2287 kg/m^3	
		WSEP-15	2278 kg/m^3	
		WSEP-22,5	2367 kg/m^3	
		WSEP-30	2254 kg/m^3	
Чврстоћа на савијање	EN 196-1 (EN 1015-11)	Е	6,0 MPa (2 дана), 8,0 MPa (7 дана), 8,1 MPa (28 дана), 8,3 MPa (90 дана)	
		WSEP-7,5	5,5 MPa (2 дана), 6,7 MPa (7 дана), 7,9 MPa (28 дана), 8,2 MPa (90 дана)	
		WSEP-15	5 MPa (2 дана), 6,3 MPa (7 дана), 7,5 MPa (28 дана), 8 MPa (90 дана)	
		WSEP-22,5	4,8 MPa (2 дана), 6,1 MPa (7 дана), 6,8 MPa (28 дана), 7,7 MPa (90 дана)	
		WSEP-30	4 MPa (2 дана), 5,7 MPa (7 дана), 6,4 MPa (28 дана), 7,2 MPa (90 дана)	
Чврстоћа на притисак	EN 196-1 (EN 1015-11)	Е	35 MPa (2 дана), 52,7 MPa (7 дана), 56,3 MPa (28 дана), 63 MPa (90 дана)	
		WSEP-7,5	31,3 MPa (2 дана), 38,4 MPa (7 дана), 52,7 MPa (28 дана), 59,9 MPa (90 дана)	
		WSEP-15	25,9 MPa (2 дана), 36,7 MPa (7 дана), 49,5 MPa (28 дана), 57,1 MPa (90 дана)	
		WSEP-22,5	22,4 MPa (2 дана), 33,4 MPa (7 дана), 43,3 MPa (28 дана), 53,8 MPa (90 дана)	
		WSEP-30	20,2 MPa (2 дана), 31 MPa (7 дана), 40,4 MPa (28 дана), 49 MPa (90 дана)	
Апсорпција воде (Одређивање упијања вода на атмосферском притиску)	EN 13755	Е	7,54 %	
		WSEP-7,5	8,02 %	
		WSEP-15	8,47 %	
		WSEP-22,5	9,11 %	
		WSEP-30	9,64 %	
Одређивање коефицијента упијања воде услед капиларних појава	EN 1015-18		**Резултати дати у Табели 11 и графички представљени на Слици 21.**	
Скупљање	SRPS B.C8.029:1979 (ASTM C 596)		**Резултати приказани на Слици 22.**	
Адхезија на бетонску подлогу (Одређивање адхезивне чврстоће очврслог малтера за малтерисање на подлогама)	EN 1015-12	Е	2,0 N/mm^2	
		WSEP-7,5	1,8 N/mm^2	
		WSEP-15	1,7 N/mm^2	
		WSEP-22,5	1,6 N/mm^2	
		WSEP-30	1,5 N/mm^2	

Табела 11. Резултати одређивања коефицијента упијања воде услед капиларног дејства за репаратурне и обичне малтере.

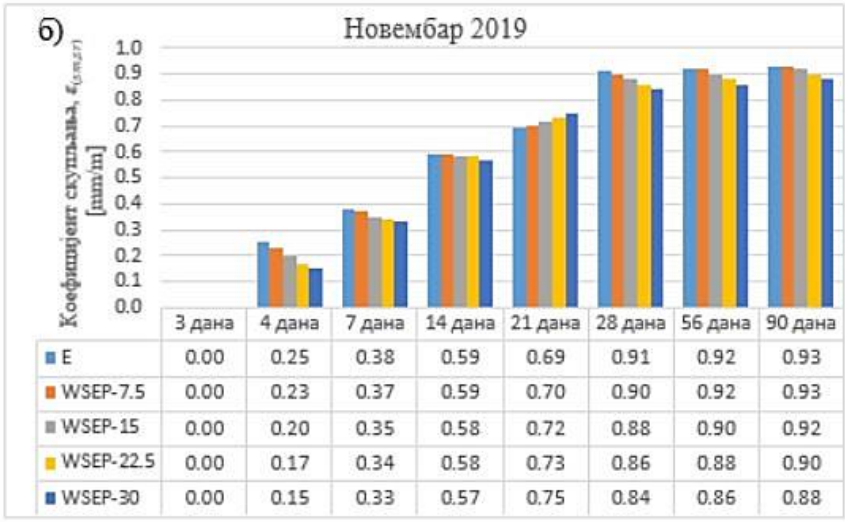
Коефицијент упијања воде услед капиларног дејства при очвршћавању малтера (C)								
Ознака малтера	**Репаратурни малтери, [kg/m^2]**				**Сви малтери осим репаратурних, [kg/(m^2*min$^{-0.5}$)]**			
Месец генерисања муља	октобар 2019	новембар 2019	децембар 2019	јануар 2020	октобар 2019	новембар 2019	децембар 2019	јануар 2020
E	5,5	5,5	5,5	5,5	0,24	0,24	0,24	0,24
WSEP-7,5	5,85	5,82	5,86	5,94	0,24	0,25	0,25	0,26
WSEP-15	6,21	6,15	6,21	6,30	0,25	0,26	0,27	0,28
WSEP-22,5	6,64	6,58	6,64	6,72	0,27	0,26	0,28	0,29
WSEP-30	6,98	6,87	6,92	7,04	0,28	0,28	0,29	0,31



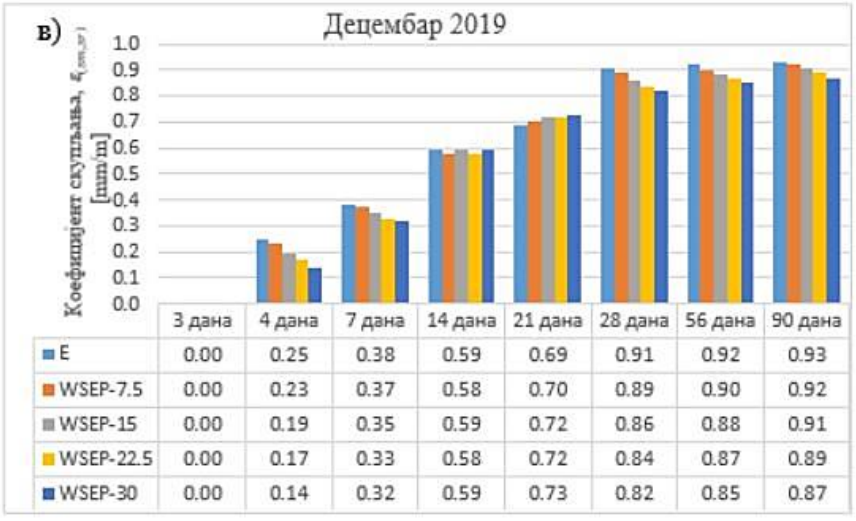
Слика 21. Графички приказ добијених коефицијената упијања воде услед капиларног дејства за репаратурне малтере (а) и друге малтере (б).



	3 дана	4 дана	7 дана	14 дана	21 дана	28 дана	56 дана	90 дана
E	0.00	0.25	0.38	0.59	0.69	0.91	0.92	0.93
WSEP-7.5	0.00	0.23	0.37	0.58	0.69	0.88	0.90	0.91
WSEP-15	0.00	0.20	0.34	0.56	0.70	0.85	0.87	0.89
WSEP-22.5	0.00	0.16	0.30	0.54	0.71	0.83	0.86	0.88
WSEP-30	0.00	0.13	0.28	0.53	0.72	0.81	0.84	0.86



	3 дана	4 дана	7 дана	14 дана	21 дана	28 дана	56 дана	90 дана
E	0.00	0.25	0.38	0.59	0.69	0.91	0.92	0.93
WSEP-7.5	0.00	0.23	0.37	0.59	0.70	0.90	0.92	0.93
WSEP-15	0.00	0.20	0.35	0.58	0.72	0.88	0.90	0.92
WSEP-22.5	0.00	0.17	0.34	0.58	0.73	0.86	0.88	0.90
WSEP-30	0.00	0.15	0.33	0.57	0.75	0.84	0.86	0.88



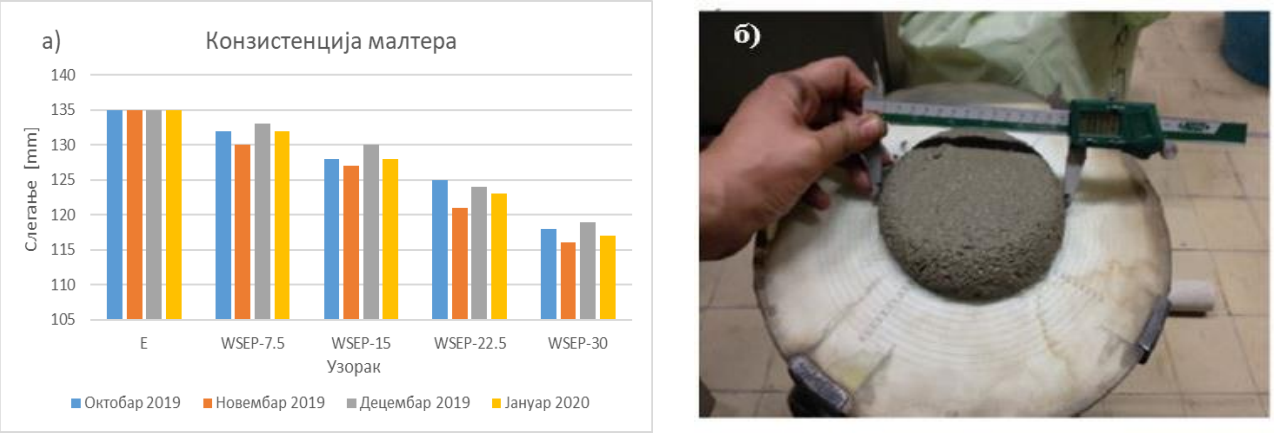
	3 дана	4 дана	7 дана	14 дана	21 дана	28 дана	56 дана	90 дана
E	0.00	0.25	0.38	0.59	0.69	0.91	0.92	0.93
WSEP-7.5	0.00	0.23	0.37	0.58	0.70	0.89	0.90	0.92
WSEP-15	0.00	0.19	0.35	0.59	0.72	0.86	0.88	0.91
WSEP-22.5	0.00	0.17	0.33	0.58	0.72	0.84	0.87	0.89
WSEP-30	0.00	0.14	0.32	0.59	0.73	0.82	0.85	0.87



	3 дана	4 дана	7 дана	14 дана	21 дана	28 дана	56 дана	90 дана
E	0.00	0.25	0.38	0.59	0.69	0.91	0.92	0.93
WSEP-7.5	0.00	0.22	0.36	0.59	0.70	0.88	0.90	0.92
WSEP-15	0.00	0.18	0.34	0.57	0.71	0.86	0.88	0.90
WSEP-22.5	0.00	0.15	0.31	0.56	0.72	0.83	0.86	0.88
WSEP-30	0.00	0.13	0.30	0.56	0.72	0.80	0.83	0.85

Слика 22. Резултати одређивања коефицијената скупљања услед сушења малтера са додатком отпадног муља WSEP генерисаног у октобру 2019. (а), новембру 2019. (б), децембру 2019. (в) и јануару 2020. (г) при процесу старења у периоду од 90 дана.

Приликом испитивања конзистенције малтера, распростирање малтера на потресном столу се смањивало са повећањем процента замене цемента отпадним муљем WSEP генерисаним током сва четири месеца (октобар 2019, новембар 2019, децембар 2019, јануар 2020), што се може јасно уочити на Слици 23а. Разлог је повећана потреба за водом од стране отпадног муља WSEP чији се удео повећава, чиме се смањује количина слободне воде у малтерској мешавини, а самим тим и њена пластичност. Графички приказ резултата испитивања конзистенције малтера је дат на Слици 23а, а приказ извођења овог испитивања (потресни сто), приказан је на Слици 23б. Најмање одступање у односу на еталонски узорак уочено је код узорка малтера са додатком отпадног муља WSEP генерисаног у новембру 2019. године.

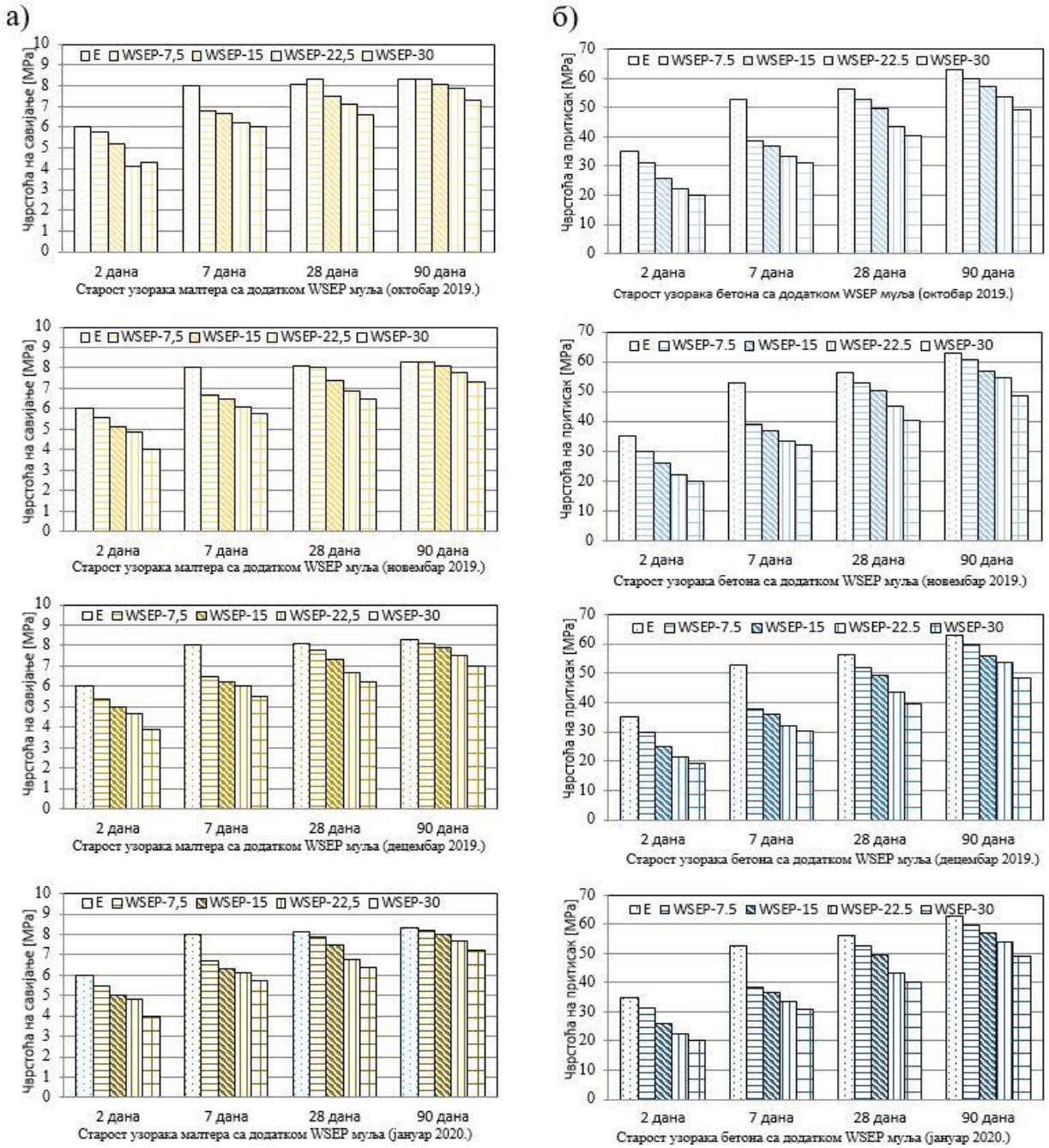


Слика 23. Приказ резултата распростирања малтера на потресном столу (а) и приказ процедуре испитивања конзистенције малтера помоћу потресног стола (б).

Као што се може видети из приказаних резултата (Табеле 7, 8, 9 и 10), конзистенција малтера, након додавања отпадног муља WSEP испуњава критеријуме прописане Стандардом EN 1015-3 [123], у поређењу са вредношћу добијеном за еталонски узорак. Приликом испитивања конзистенције малтера, распростирање малтера на потресном столу се смањује са повећањем процента замене цемента отпадним муљем WSEP. Разлог је повећана потреба за водом отпадног муља WSEP, која доводи до смањења количине слободне воде у малтерској мешавини, а самим тим и до њене пластичности. Поред тога, резултати замене цемента са повећањем садржаја отпадног муља WSEP указују на благо смањење насипне густине малтера у свежем и чврстом стању. Могући разлози су нижа специфична маса муља WSEP у односу на цемент, као и повећана порозност малтера услед смањења пластичности.

Механичке чврстоће, а посебно чврстоћа на притисак, веома су важни параметри за цементне композите. Испитивања чврстоће на савијање и притисак вршена су на узорцима малтера старости 2, 7, 28 и 90 дана. Графички приказ резултата испитивања чврстоће на притисак и савијање дат је на Сликама 24а и 24б, тим редом, а поступак извођења тестова, односно апаратура примењена у испитивању на Слици 25. Може се приметити да са повећањем количине замене цемента отпадним муљем WSEP генерисаним током сва четири месеца (октобар, новембар и децембар 2019., као и јануар 2020.), чврстоће малтерских епрувета опадају при мањим старостима (2 и 7 дана, Табела 7, 8, 9 и 10). Смањење чврстоће у раном периоду очвршћавања може се приписати недостатку цементног дејства са већим уделом отпадног материјала. То указује да CaO, присутан у отпадном муљу WSEP не учествује у цементном деловању на самом почетку процеса старења [171–173].

Поред тога, неки тешки метали попут цинка и олова могу да формирају заштитни премаз око зрна цемента, чиме им се не дозвољава да учествују у реакцији хидратације [174]. За поменути процес, типична реакција тешких метала са главним једињењима за хидратацију цемента (углавном дикалцијум-силикат и трикалцијум-силикат) омета нормалну реакцију хидратације. У тим случајевима на цементном једињењу може да се формира мембрана од калцијум хидроксил цинката ($CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$) која отежава реакцију хидратације и кретање воде потребне за хидратацију цемента [174].



Слика 24. Чврстоћа на савијање (а) и чврстоћа на притисак (б) узорака малтерских мешавина са додатком муља генерисаног у октобру, новембру и децембру 2019. године, као и у јануару 2020. године, тим редоследом.

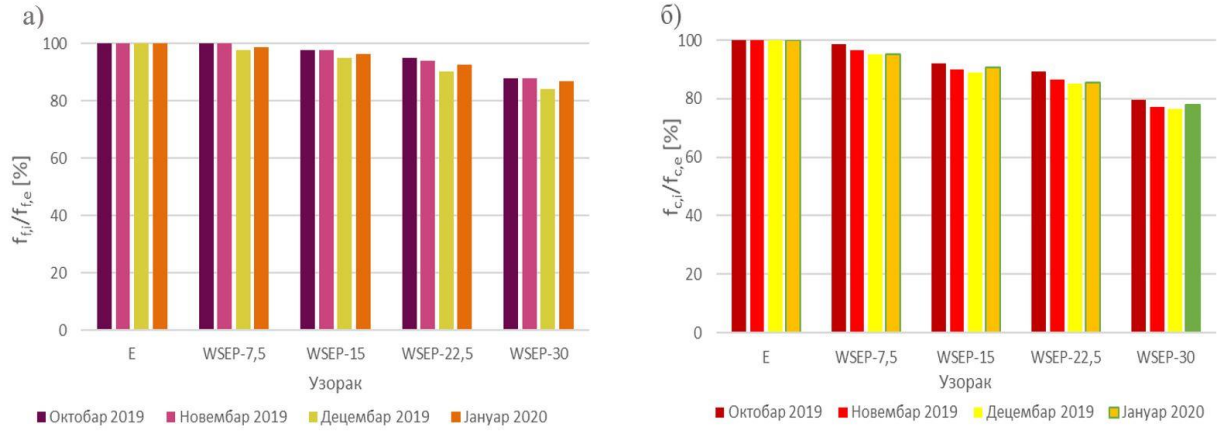
Дакле, присуство тешких метала у WSEP муљу може успорити нормалан процес хидратације и на крају смањити чврстоћу малтера на притисак [174–176]. Међутим, поменути тешки метали у WSEP муљу нису присутни у великим количинама, па се може сматрати да је њихов утицај приметан само у раном периоду старости (2 и 7 дана). Са повећањем садржаја отпадног муља WSEP, смањује се запреминска маса малтера у свежем и очврслом стању. Могући разлози су мања специфична маса отпадног муља WSEP у односу на цемент, као и повећана порозност малтера, која је последица смањења пластичности.



Слика 25. Поступак испитивања механичких чврстоћа узорака малтера на хидрауличној преси UTEST UTCM - 6710.

Са друге стране, са повећањем старости малтерских епрувета (28 и 90 дана) чврстоћа малтера са отпадним муљем WSEP се приближава вредностима еталонског малтера. Ово се може приписати пуцоланској реакцији отпадног муља WSEP, која се манифестује у каснијој фази очвршћавања. Из тог разлога се проценат могуће замене цемента отпадним муљем WSEP процењује на основу чврстоће на 90 дана. На Сликама 26а и 26б приказан је проценат чврстоће на савијање и притисак малтерских мешавина припремљених делимичном заменом цемента отпадним муљем WSEP генерисаним у октобру, новембру и децембру 2019. године, у јануару 2020. године, као и референтним малтером старости 90 дана. Из дијаграма се види да је смањење чврстоће на савијање са повећањем процента замене цемента отпадним муљем WSEP мање од смањења чврстоће на притисак. Пошто је 15 % дозвољен ниво смањења чврстоће, онда се може закључити да се до 22,5 % цемента може заменити отпадним муљем WSEP при производњи малтера, односно да се резултати чврстоће сматрају прихватљивим за узорке WSEP-7,5, WSEP-15 и WSEP-22,5 (Слика 26а и 26б).

Поред тога, замена цемента отпадним муљем WSEP резултира повећањем вредности апсорпције воде, без обзира на методу испитивања. Упијање воде при атмосферском притиску је најмање на еталонском малтеру, док са повећањем процента замене цемента отпадним муљем WSEP, вредност апсорпције расте за максимално 2,1 % (Табела 10). Сличан тренд се примећује и при одређивању коефицијента апсорпције услед капиларне апсорпције воде. Најнижи коефицијент апсорпције забележен је код еталонског малтера, а највећи у малтеру са ознаком WSEP-30, за све испитиване узорке.



Слика 26. Процентуални однос чврстоће при савијању (а) и чврстоће при притиску (б) узорака малтера са додатком отпадног муља WSEP генерисаним у октобру, новембру и децембру 2019., као и у јануару 2020. и еталонског малтера при процесу старења од 90 дана.

На основу резултата мерења скупљања узорака малтера услед сушења, може се уочити да малтерне мешавине са додатком отпадног муља WSEP имају ниже вредности скупљања у почетној фази очвршћавања (првих 7 дана) у поређењу са еталонским узорком малтера. Након 14. дана све малтерске мешавине имају готово исте вредности скупљања. У периоду од 7 до 21 дана уочено је веће скупљање код малтера са отпадним муљем WSEP, док је у каснијој фази очвршћавања (од 29 до 90 дана) еталонски узорак има највеће скупљање услед сушења. Ово је у сагласности са чињеницом да се пуцоланска реакција одвија касније, након стварања портлантида (калцијум-хидроксида, $Ca(OH)_2$) у процесу хидратације цемента, који је неопходан за њено покретање. Мање скупљање малтера са отпадним муљем WSEP резултат је његове порозности и способности упијања воде, што успорава губитак слободне воде из структуре малтера. Замена цемента са муљем WSEP је такође утицала на адхезију малтерских мешавина и изазвала њено благо смањење. Са повећањем процента замене цемента, адхезија опада, при чему се ово смањење креће од 5 % до 30 %. Дозвољена доња граница адхезивне чврстоће репаратурних малтера је 1,5 MPa, а све испитане мешавине малтера осим WSEP-30 испуњавају овај услов.

Концентрације елемената у води након тестова излуживања за малтерске мешавине са додатком отпадног муља WSEP генерисаног у новембру 2019. године као репрезентативне приказане су у Табели 8. Резултати показују да су концентрације свих елемената у границама максималних дозвољених вредности предвиђених Правилником о дозвољеним количинама опасних и штетних материја у земљишту и води за наводњавање и методама њиховог испитивања („Службени гласник РС“ бр. 23/1994) [177] (Табела 8). Поштовање датих безбедносних граница указује на чињеницу да се примена муља WSEP у производњи малтера може вршити без икаквог негативан утицај на здравље и безбедност људи или животну средину.

Добијени резултати јасно показују да је могуће остварити успешну производњу малтера коришћењем отпадног муља WSEP на бази различитих неорганских и органских једињења у свом саставу. Анализом WSEP муља различитим методама добијене су јасне смернице за његову примену директно у производњи малтера у сировом облику, без додатног третмана и трошкова. Развој технички изводљивих процеса производње малтера применом различитих муљева, био је углавном ограничен због веће цене производње (у поређењу са тржишном ценом) и слабе економске исплативости, која је превазиђена у случају примене отпадног муља WSEP. Уз то, употреба муља WSEP као сировине у производњи малтера омогућава значајно смањење оптерећења природних ресурса као што су глина и кречњак (извор CaO, SiO_2 и Fe_2O_3) [178]. Према досадашњим резултатима испитивања малтера, WSEP муљ може успешно заменити обични Портланд цемент до 20 % масеног удела. Самим тим, кроз ово истраживање се по први пут бележи обећавајући учинак у целом свету у погледу коришћења отпадног муља из процеса производње грејних уређаја у грађевинској индустрији.

4.1.2.3 Резултати испитивања бетона на бази Портланд цемента, природног песка, крупног дробљеног агрегата и додатог отпадног муља WSEP

С обзиром на то да су резултати испитивања параметара бетонских мешавина са додатком отпадног муља WSEP, генерисаног током сва четири месеца (у октобру, новембру и децембру 2019. године, као и у јануару 2020. године), показали сличне вредности, у наставку су одабрани и приказани резултати за бетонску мешавину са додатком отпадног муља WSEP генерисаног у новембру 2019. године, као репрезентативни (Табела 12).

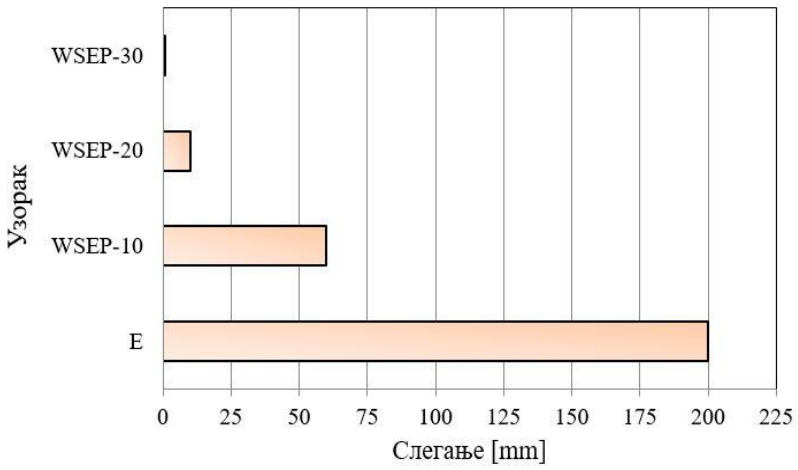
Применом наведених метода у Поглављу 3.1 добијени су резултати испитивања бетонских мешавина на бази Портланд цемента, природног песка, крупног дробљеног агрегата и додатка отпадног муља WSEP у тачно дефинисаном проценту. Пробне бетонске мешавине справљене су са природним речним агрегатом (песком) крупноће зрна 0 - 4 mm, крупним дробљеним агрегатом (фракције 4/8 mm и 8/16 mm), Портланд цементом CEM I 52 R, муљем WSEP, водом и хемијским додатком типа суперпластификатор. Направљено је укупно четири различите мешавине: еталонска мешавина (ознака E) и три мешавине у којима је извршена делимична замена цемента отпадним муљем у масеном износу од 10 %, 20 % и 30 % (ознаке: WSEP-10, WSEP-20, WSEP-30). У Табели 12 представљени су састави бетонских мешавина, као и резултати испитивања на свежем и очврслом бетону.

Табела 12. Састави бетонских мешавина и резултати испитивања на свежем и очврслом бетону на бази Портланд цемента, природног песка, крупног дробљеног агрегата и са додатком отпадног муља WSEP генерисаног у новембру 2019. године.

Испитивања бетона на бази Портланд цемента, природног песка, крупног дробљеног агрегата и додатог отпадног муља WSEP (новембар 2019)			
E: цемент 380 kg, природни песак (0-4 mm)- 43 % или 808 kg, дробљени агрегат (4/8 mm)- 20 % или 376 kg, дробљени агрегат (8/ 16 mm)- 37 % или 696 kg, вода 180 kg, пластификатор 3,04 kg (0,8 %)	**WSEP-10:** цемент 342 kg, отпадни муљ: 38 kg, природни песак (0-4 mm)- 43 % или 808 kg, дробљени агрегат (4/8 mm)- 20 % или 376 kg, дробљени агрегат (8/16 mm)- 37 % или 696 kg, вода 180 kg, пластификатор 3,04 kg (0,8 %)	**WSEP-20:** цемент 304 kg, отпадни муљ: 76 kg, природни песак (0-4 mm) - 43 % или 808 kg, дробљени агрегат (4/8 mm)- 20 % или 376 kg, дробљени агрегат (8/16 mm)- 37 % или 696 kg. вода 180 kg, пластификатор 3,04 kg (0,8 %)	**WSEP-30:** цемент 266 kg, отпадни муљ: 114 kg, природни песак (0-4 mm)- 43 % или 808 kg, дробљени агрегат (4/8 mm)- 20% или 376 kg, дробљени агрегат (8/16 mm)- 37 % или 696 kg, вода 180 kg, пластификатор 3,04 kg (0,8 %)
Конзистенција- тест слегања	EN 12350-2	E	200 mm
		WSEP-10	60 mm
		WSEP-20	10 mm
		WSEP-30	0 mm
Густина свежег бетона	EN 12350-6	E	2466 kg/m^3
		WSEP-10	2479 kg/m^3
		WSEP-20	2485 kg/m^3
		WSEP-30	2470 kg/m^3
Садржај ваздуха у свежем бетону	EN 12350-7	E	2,6 %
		WSEP-10	2,3 %
		WSEP-20	2,1 %
		WSEP-30	1,8 %
Густина очврслог бетона (засићеног водом)	EN 12390-7	E	2455 kg/m^3
		WSEP-10	2471 kg/m^3
		WSEP-20	2480 kg/m^3
		WSEP-30	2465 kg/m^3
Чврстоћа на савијање	EN 12390-5	E	7 MPa (28 дана), 7,4 MPa (90 дана)
		WSEP-10	6 MPa (28 дана), 6,6 MPa (90 дана)
		WSEP-20	5,6 MPa (28 дана), 6,3 MPa (90 дана)
		WSEP-30	5,3 MPa (28 дана), 6 MPa (90 дана)
Чврстоћа на притисак	EN 12390-3	E	38,8 MPa (2 дана), 56,3 MPa (7 дана), 66,5 MPa (28 дана), 73,6 MPa (90 дана)
		WSEP-10	36,2 MPa (2 дана), 56,5 MPa (7 дана), 64,5 MPa (28 дана), 71,3 MPa (90 дана)
		WSEP-20	34,4 MPa (2 дана), 49,6 MPa (7 дана), 56,9 MPa (28 дана), 64,4 MPa (90 дана)
		WSEP-30	25,8 MPa (2 дана), 44,1 MPa (7 дана), 53,7 MPa (28 дана), 60,2 MPa (90 дана)
Чврстоћа при затезању цепањем	EN 12390-6	E	3,9 MPa (28 дана)
		WSEP-10	3,6 MPa (28 дана)
		WSEP-20	3,3 MPa (28 дана)
		WSEP-30	3,2 MPa (28 дана)
		E	33 GPa (28 дана)

Секантни модул еластичности	EN 12390-13	WSEP-10	33,3 GPa (28 дана)
		WSEP-20	33,1 GPa (28 дана)
		WSEP-30	32,7 GPa (28 дана)
Дубина продирања воде под притиском	EN 12390-8	E	12 mm
		WSEP-10	14 mm
		WSEP-20	17 mm
		WSEP-30	19 mm
Отпорност на замрзавање/одмрзавање у присуству соли за одмрзавање-љуштење	CEN-TS_12390-9	E	0,14 mg/mm^2
		WSEP-10	0,15 mg/mm^2
		WSEP-20	0,18 mg/mm^2
		WSEP-30	0,20 mg/mm^2
Одређивање одскочног броја	EN 12504-2	E	48,6
		WSEP-10	47
		WSEP-20	45,7
		WSEP-30	42,4
Одређивање брзине проласка ултразвучног импулса	EN 12504-4	E	5,21 km/s
		WSEP-10	5,18 km/s
		WSEP-20	5,15 km/s
		WSEP-30	5,13 km/s

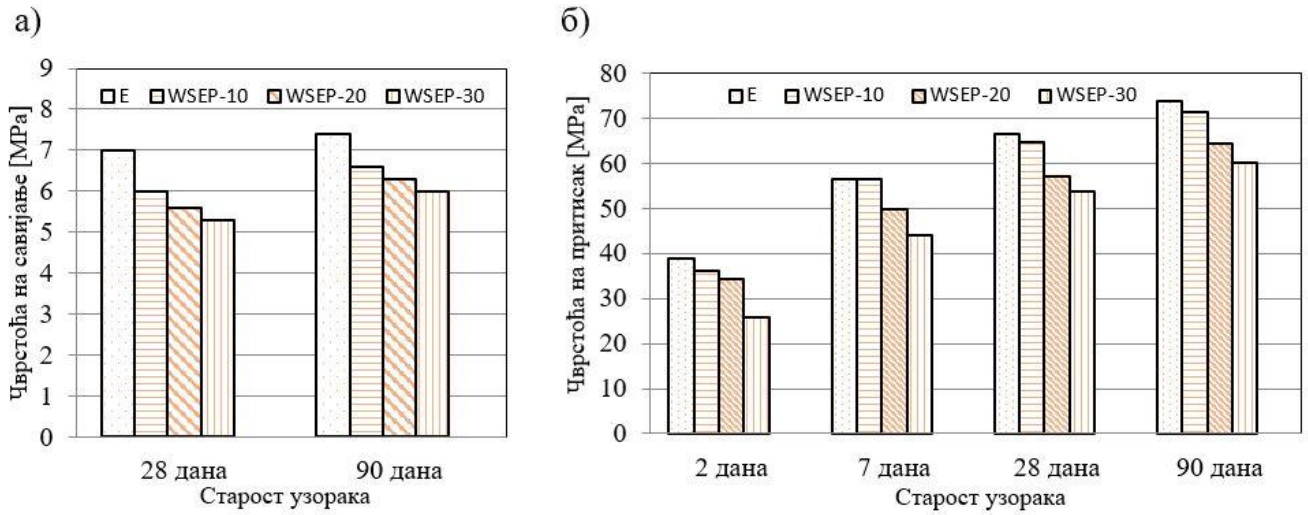
На основу резултата испитивања може се закључити да се са повећањем садржаја отпадног муља WSEP, конзистенције бетона смањује. То може бити последица порозности отпадног муља WSEP уз способност задржавања воде, чиме се смањује количина слободне воде у бетонској мешавини, а самим тим и конзистенција. У мешавини са 30 % отпадног материјала није било готово никаквог слегања. Графички приказ резултата испитивања конзистенције бетона методом слегања дат је на Слици 27.



Слика 27. Резултати мерења слегања узорка бетона.

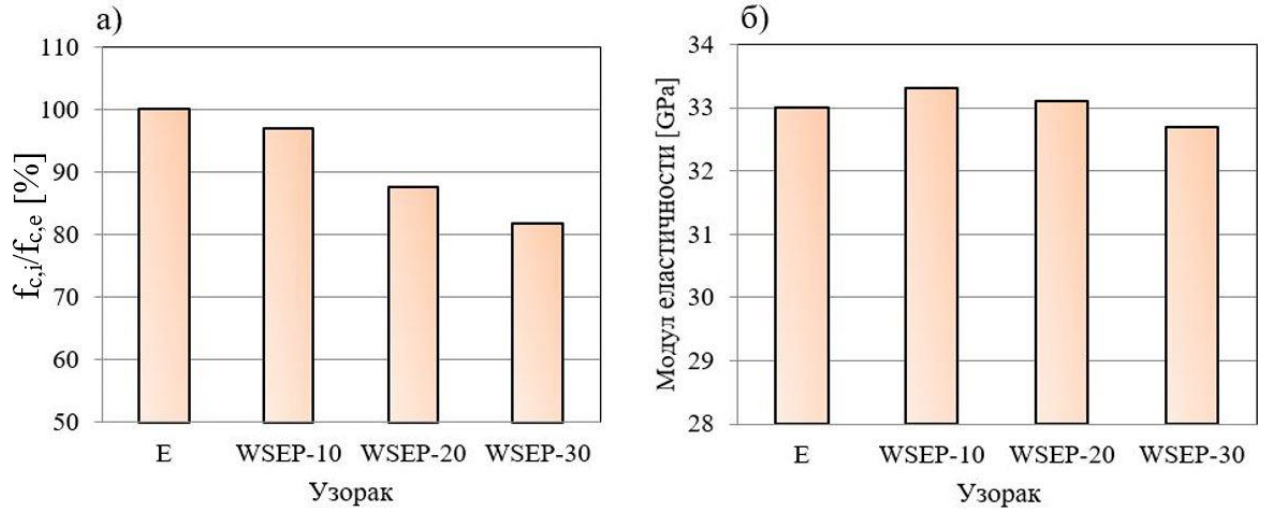
Замена цемента отпадним муљем WSEP, допринела је неправилној промени вредности запреминских маса малтера у свежем и очврслом стању. Међутим, те промене варирају у границама до ± 1 %, што се сматра прихватљивим. Садржај увученог ваздуха у свежи бетон се смањује са повећањем процента замене цемента отпадним муљем, што се може приписати бољој уградњи бетона справљеног са отпадним материјалом. Еталонска мешавина има највећи проценат увученог ваздуха (2,6 %), док мешавина WSEP-30 има најмањи проценат (1,8 %).

Испитивање чврстоће на савијање рађено је на узорцима старости 28 и 90 дана. Графички приказ резултата приказан је на Слици 28а. Може се приметити да са повећањем замене цемента расте чврстоћа на савијање, а ово повећање у односу на референтни бетонски узорак је у распону 11-19 %, при старости узорка од 90 дана. Чврстоћа на притисак је најзначајнија карактеристика бетона и утврђује се на бетонским узорцима старости 2, 7, 28 и 90 дана (Слика 28б). Најпре, може се приметити да са повећањем замене цемента отпадним муљем WSEP, чврстоће бетонских узорака свих старости опадају. У првих 7 дана највећи пораст притисне чврстоће бележи еталонски узорак, док се са повећањем старости притисна чврстоћа бетона припремљеног са отпадним муљем WSEP приближава еталонском бетонском узорку због одложене пуцоланске реакције.



Слика 28. Чврстоћа на савијање (а) и чврстоћа на притисак (б) узорака бетона са отпадним муљем WSEP.

На Слици 29а приказан је процентуални однос притисне чврстоће бетона припремљеног делимичном заменом цемента отпадним муљем WSEP и референтног бетона за 90 дана. Дијаграм показује благи пад чврстоће са повећањем процента замене цемента отпадним муљем WSEP. Ако је 15 % прихватљив ниво смањења притисне чврстоће, онда се може закључити да се у производњи бетона цемент може заменити WSEP-ом до 20 %. Затезна чврстоћа благо опада са повећањем процента замене цемента отпадним муљем WSEP (Табела 9). Еталонски узорак бетона има највећу вредност чврстоће (3,9 MPa), док је бетонска мешавина са 30 % замене цемента имала 18 % мању затезну чврстоћу. Секантни модул еластичности бетона је испитан на узорку старости 28 дана. Као што се уочава на Слици 29б, модул еластичности бетона расте са повећањем процента замене цемента отпадним муљем WSEP до 10 % када достиже максималну вредност (33,3 GPa). Са даљим повећањем замене цемента, модул еластичности се полако смањује и достиже минималну вредност за узорак са 30 % отпадног материјала у бетону (32,7 GPa).



Слика 29. Процентуални однос чврстоће на притисак бетона са отпадним муљем WSEP и еталонског узорка бетона на 90 дана (а) и секантни модул еластичности бетонских узорака (б).

Поред наведеног, испитана је дубина продирања воде под притиском и отпорност на смрзавање/одмрзавање у присуству соли, што чине својства бетона која су показатељи његове трајности. Оба типа испитивања показују да нема значајних разлика у резултатима, што указује да замена цемента отпадним муљем WSEP не утиче негативно на трајност бетона. Дубина продирања воде под притиском креће се од 12 до 19 mm, док је горња граница за V-III класу водонепропусности (највиша класа) 20 mm. Добијене вредности показују да испитивани бетони задовољавају наведени услов. Количина ољуштеног материјала на површини бетона услед смрзавања/одмрзавања у присуству соли креће се у распону 0,14 - 0,20 mg/mm^2, док је горња граница за класу отпорности XF4 (највиша класа) 0.2 mg/mm^2, што указује да испитани бетон задовољава и овај наведени услов.

Број одскока одређен склерометром мери површинску тврдоћу бетона, на основу које се може проценити чврстоћа на притисак. Ова метода се такође користи у истраживању за доказивање уједначености квалитета бетона. На основу резултата испитивања, може се приметити да број одбоја опада са повећањем процента замене цемента отпадним муљем WSEP, слично као у случају чврстоће на притисак. Вредност одскока бележи благи пад са вредности 48,6 забележених за референтни бетон, на вредност 42,4 за узорак бетона са ознаком WSEP-30. Ово испитивање потврђује да квалитет бетона, пре свега чврстоћа на притисак, благо опада са повећањем садржаја отпадног муља WSEP. Брзина ултразвучног пулса зависи првенствено од запреминске масе и порозности бетона, као и од постигнутог степена хидратације. Добијени резултати испитивања показују да се брзина ултразвучног импулса кроз бетон благо смањује са повећањем удела отпадног муља WSEP.

Све у свему, замена цемента отпадним муљем WSEP у сировом облику у производњи бетона, може бити алтернатива постојећим производним технологијама, елиминишући неке од скупих и енергетски интензивних методологија производње бетона или одлагања муља. Што је још важније, овим истраживањем по први пут се показује да се отпадни муљ који настаје у процесу производње грејних уређаја, као еколошки штетан отпад може трансформисати у безбедне и стабилне производе у грађевинарству.

4.1.2.4 Резултати одређивања параметара SCC бетона са додатком муља WSLP као прашкастог минералног адитива

У циљу утврђивања могућности примене отпадног муља WSLP као додатка типа II за производњу бетона у складу са стандардом EN 206 [120], најпре је извршено испитивање његове пуцоланске активности путем одређивања класе пуцоланског материјала (Class of pozzolanic materials) и индекса активности (Activity index). Испитивањем је утврђено да отпадни муљ WSLP, генерисан током октобра, новембра, децембра 2019. године и јануара 2020. године, нема пуцоланску активност и да не задовољава критеријуме везане за испитивање индекса активности према Стандарду EN 450-1[170] (Табела 6).

Међутим, с обзиром на његову хемијску инертност и финоћу, отпадни муљ WSLP се може испитати као замена за камени филер или неки други прашкасти минерални додатак (електрофилтерски пепео, црвени муљ, млевена гранулисана згура из високих пећи, силикатна прашина итд.) у производњи самоуграђујућих бетона (SCC). Иначе, прашкасти минерални додатак је обавезна компонента самоуграђујућег бетона, а у зависности од класе бетона може се дозирати у износу од 120 - 250 kg/m^3 бетона. Самоуграђујући бетони су бетони нове генерације

који имају све масовнију примену у грађевинарству. Основна карактеристика ових бетона је самоградљивост, односно уградљивост без додатних средстава за уградњу попут первибратора, вибростолова и других. Користе се за бетонирање префабрикованих конструктивних елемената, бетонских префабриката попут ивичњака, ригола, као и других конструктивних елемената са густом арматуром.

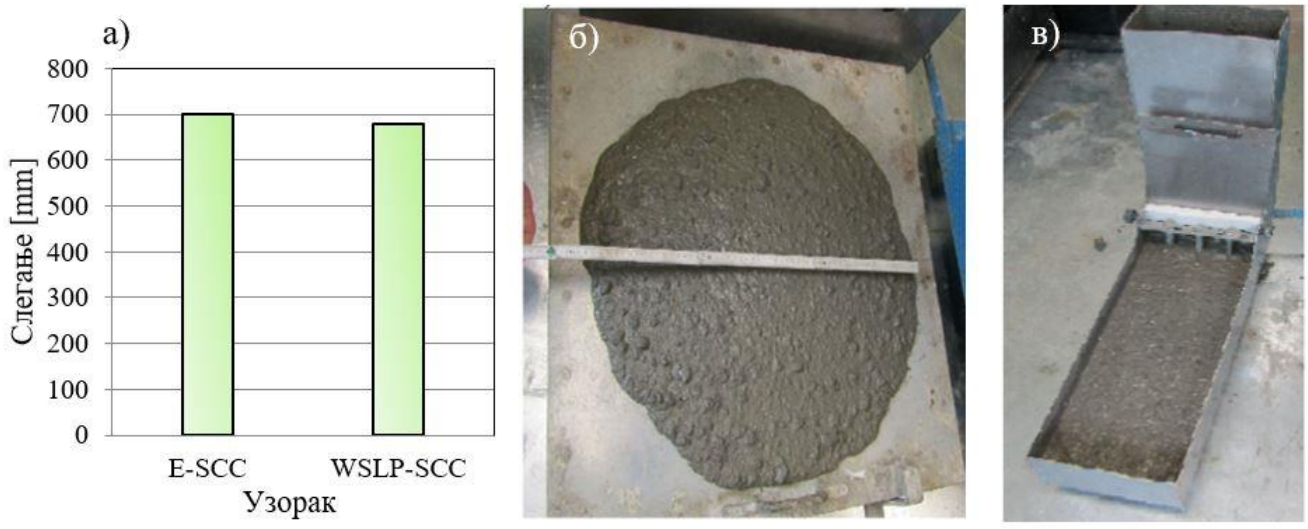
Пробне SCC мешавине справљене су са природним речним агрегатом (песком) крупноће зрна 0-4 mm, крупним дробљеним агрегатом (фракције 4/8 mm и 8/16 mm), Портланд цементом CEM I 52 R, отпадним муљем WSLP, каменим филером, водом и хемијским додатком типа суперпластификатор. Направљене су две SCC мешавине: еталонска мешавина (ознака E-SCC) и мешавина у којој је извршена замена каменог филера отпадним муљем WSLP (WSLP-SCC). генерисаног у новембру 2019. године, као репрезентативна. У Табели 13 дати су састави SCC мешавина, као и резултати испитивања на свежем и очврслом бетону.

Табела 13. Резултати испитивања самоуграђујућег бетона на бази Портланд цемента, природног песка и додатка отпадног муља WSLP генерисаног у новембру 2019. године.

Испитивање SCC са додатком отпадног муља WSLP као минералног прашкастог адитива (новембар 2019)			
E-SCC: цемент 380 kg, минерални адитив: кречњак- 140 kg, природни песак (0-4 mm)- 50 % или 890 kg, дробљени агрегат (4/8 mm)- 15 % или 267 kg, дробљени агрегат (8/16 mm)- 35 % или 623 kg, вода- 195 kg, пластификатор- 4.6 kg		**WSLP-SCC:** цемент 380 kg, минерални адитив: отпадни муљ- 140 kg, природни песак (0-4 mm)- 50 % или 890 kg, дробљени агрегат (4/8 mm)- 15 % или 267 kg, дробљени агрегат (8/16 mm)- 35 % или 623 kg, вода- 195 kg, пластификатор- 8.8 kg	
Конзистенција- тест слегања	EN 12350-8	E-SCC WSLP-SCC	700 mm 680 mm
t_{500} тест	EN 12350-8	E-SCC WSLP-SCC	4,2 s 9,1 s
Способност заобилажења препрека- тест у L-кутији (однос H_2/H_1)	EN 12350-10	E-SCC WSLP-SCC	0,94 (mm/mm) 0,81 (mm/mm)
Тест сегрегације помоћу сита	EN 12350-11	E-SCC WSLP-SCC	12,6 % 3,1 %
Густина свежег бетона	EN 12350-6	E-SCC WSLP-SCC	2460 kg/m^3 2400 kg/m^3
Садржај ваздуха у свежем бетону	EN 12350-7	E-SCC WSLP-SCC	2,2 % 1,8 %
Густина очврслог бетона (засићеног водом)	EN 12390-7	E-SCC WSLP-SCC	2457 kg/m^3 2392 kg/m^3
Чврстоћа на савијање	EN 12390-5	E-SCC WSLP-SCC	6 MPa (28 дана), 6,3 MPa (90 дана) 3,4 MPa (28 дана), 4,1 MPa (90 дана)
Чврстоћа на притисак	EN 12390-3	E-SCC WSLP-SCC	37,2 MPa (2 дана), 49,1 MPa (7 дана), 59,7 MPa (28 дана), 64,2 MPa (90 дана) 17,6 MPa (2 дана), 26,2 MPa (7 дана), 38,8 MPa (28 дана), 51,1 MPa (90 дана)
Чврстоћа при затезању цепањем	EN 12390-6	E-SCC WSLP-SCC	4,1 MPa (28 дана) 2,8 MPa (28 дана)
Секантни модул еластичности	EN 12390-13	E-SCC WSLP-SCC	29,5 GPa (28 дана) 26,3 GPa (28 дана)
Дубина продирања воде под притиском	EN 12390-8	E-SCC WSLP-SCC	6 mm 10 mm
Отпорност на замрзавање/одмрзавање у присуству соли за одмрзавање	CEN-TS_12390-9	E-SCC WSLP-SCC	0,14 kg/m^2 0,26 kg/m^2
Одређивање одскочног броја	EN 12504-2	E-SCC WSLP-SCC	45,6 42,1
Одређивање брзине ултразвучног импулса	EN 12504-4	E-SCC WSLP-SCC	4,87 km/s 4,7 m/s

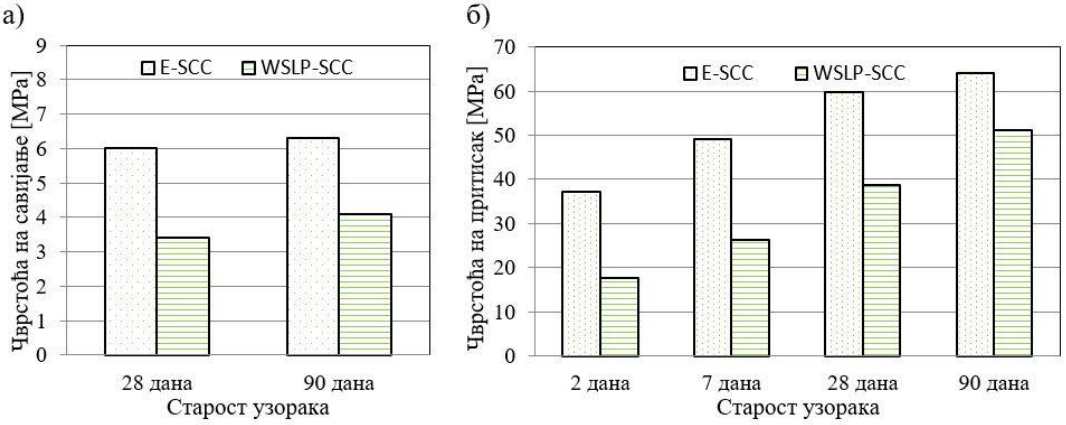
Обе SCC бетонске мешавине су справљене тако да имају приближно исто слегање (око 700 mm), као и приликом испитивања конзистенције бетона (Слике 20а и 20б), што је постигнуто применом суперпластификатора. Да би се постигла циљана конзистенција SCC бетона помешаног са отпадним муљем WSLP, било је потребно 90 % више суперпластификатора него у случају еталонског узорка бетона. Ово може битит последица уочене порозности отпадног муља WSLP (Табела 4) и способности да задржи воду (Табела 6), чиме се смањује количина слободне воде у бетонској мешавини, а самим тим и конзистенција. Тест t_{500} показује вискозитет бетонске мешавине и представља време током којег бетон достиже пад од 500 mm када се тестира на течност. На основу резултата испитивања може се закључити да бетонска мешавина са додатком отпадног муља WSLP има двоструко већу вредност од t_{500} у односу на еталонски узорак бетона, што указује на повећани вискозитет WSLP-SCC мешавине. Графички приказ резултата испитивања конзистенције SCC бетона методом слегања је дат на Слици 30а, а поступак извођења мерења и коришћена апаратура на сликама 30б и 30в.

Способност заобилажења препрека одређена је помоћу L-кутије (Слика 30в). Резултати испитивања показују да мешавина WSLP-SCC има мању способност заобилажање препрека у односу на E-SCC, што указује да замена каменог филера отпадним муљем WSLP негативно утиче на ову особину SCC бетона. Отпорност сегрегацији изражава се као процент количине бетона која је прошла кроз сито отвора 5 mm у односу на укупну масу. На основу резултата испитивања може се закључити да мешавина у коме је извршена замена каменог филера отпадним муљем WSLP има већу отпорност сегрегацији у односу на еталонски узорак бетона. Замена каменог филера отпадним муљем WSLP доприноси смањењу запреминских маса малтера у свежем и очврслом стању. Разлика износи 2,5 %, а последица је разлике у специфичним масама отпадног муља WSLP и каменог филера. Замена каменог филера отпадним муљем WSLP у великој мери не утиче на садржај увученог ваздуха у свежем бетону. Еталонска мешавина E-SCC је имала већи проценат увученог ваздуха (2,2 %) у односу на WSLP-SCC (1.8 %).



Слика 30. Резултати мерења слегања SCC бетона (а) и приказ t_{500} тестирања SCC бетоне (б) и испитивања помоћу L кутије (в).

Резултати одређивања чврстоће на савијање и притисак еталонског узорка и SCC бетона са додатком WSLP муља приказана је на Слици 31. Испитивање чврстоће на савијање рађено је при старости узорака од 28 и 90 дана (Слика 31а). Замена каменог филера отпадним муљем WSLP допринела је значајном смањењу чврстоће при савијању самоуграђујућег бетона (35 % на 90 дана). Чврстоћа на притисак је најзначајнија карактеристика SCC бетона и она је одређена при старости епрувета од 2, 7, 28 и 90 дана (Слика 31б). Чврстоће при притиску WSLP-SCC мешавине у раном добу су мале, због успоравајућег ефекта отпадног муља WSLP на процес хидратације цемента. При већим старостима бетона бележи се већи прираст чврстоће мешавине WSLP-SCC, али је она за све старости узорака мања од чврстоће еталонске мешавине E-SCC (на 90 дана чврстоћа при притиску WSLP-SCC је за 20 % мања од E-SCC).



Слика 31. Чврстоћа на савијање (а) и на притисак (б) узорака SCC бетона са отпадним муљем WSLP.

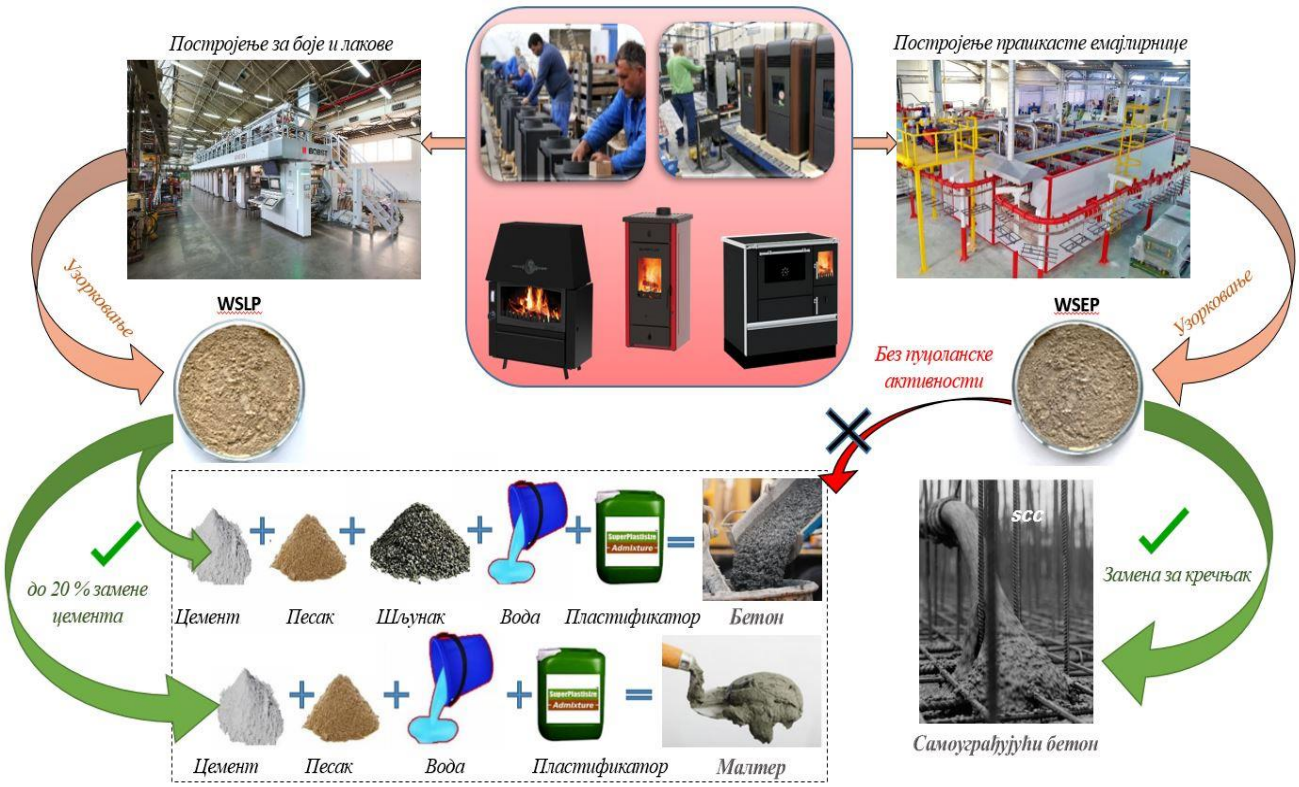
Замена каменог филера отпадним муљем WSLP допринела је смањењу чврстоће при затезању цепањем и секантног модула еластичности самоуграђујућих бетона. То смањење износи 32 % за чврстоћу при затезању цепањем, односно 11 % за секантни модул еластичности.

Дубина продирања воде под притиском и отпорност на замрзавање/одмрзавање у присуству соли су особине SCC бетона које описују његову трајност. Дубина продирања воде под притиском за E-SCC и WSLP-SCC мешавине износи 6 mm, односно 10 mm, док је прописана горња граница за класу водонепропустљивости V-III (највећа класа) 20 mm, што указује да испитани бетони задовољавају наведени услов. Количина љуспица на површини бетона услед смрзавања/одмрзавања у присуству соли за мешавине E-SCC и WSLP-SCC износи 0,14 и 0,26 mg/mm^2. Горња граница за класу отпорности XF4 (највиша класа) је 0,2 mg/mm^2, а за класу отпорности XF2 0,3 mg/mm^2, што указује да замена каменог пунила отпадним муљем WSLP смањује класу отпорности на смрзавање/одмрзавање у присуству соли.

Број одскока одређен склерометром мери површинску тврдоћу бетона, на основу чега се може проценити чврстоћа на притисак. Ова метода се такође користи у истраживањима за доказивање уједначености квалитета бетона. Резултати испитивања показују да се одскочни број смањује због замене каменог пунила отпадним муљем WSLP, слично као код чврстоће на притисак. Брзина ултразвучног пулса зависи првенствено од запреминске масе и порозности бетона, као и од постигнутог степена хидратације. Добијени резултати испитивања сведоче о томе да је брзина ултразвучног пулса кроз SCC бетона са отпадним муљем WSLP нешто нижа у односу на еталонски узорак бетона.

На основу резултата испитивања може се закључити да се отпадни муљ WSLP може користити као замена за кречњачко пунило или било који други минерални прашкасти додатак у производњи SCC бетона до 100 %, са максималном количином до 100 kg/m^3. Међутим, због веће порозности и апсорпције воде, потребно је повећати садржај хемијског додатка типа суперпластификатора како би се постигла оптимална конзистенција бетона. Поред тога, додавање отпадног муља WSLP одлаже време везивања цемента и захтева нешто дуже очвршћавање бетона у оплати. Са друге стране, иако употреба отпадног муља WSLP у SCC бетону као замена кречњачког пунила доприноси одступању механичких својстава у односу на еталом, његова примена не угрожава трајност бетона. При томе, имајући у виду да коришћење отпадног муља WSLP решава проблем његовог одлагања, а да се истовремено може применити као замена за додатак типа минералног праха, оправдано је користити га у производњи SCC бетона. Коришћење отпадног WSLP муља директно у производњи SCC бетона, без претходне прераде или скупих третмана у различитим спалионицама, даје могућност нових користи и уштеда, што овај вид проналажења употребне вредности насталог муља чини посебно атрактивним.

На слици 32 шематски приказ комплетног тока екперименталног рада везаног за прву истраживачку целину у оквиру докторске дисертације, која се тицала испитивања примене малтера и бетона са садржајем отпадних муљева WSEP и WSLP у грађевинској индустрији.



Слика 32. Шематски приказ тока истраживања у оквиру прве експерименталне целине израде докторске дисертације, која је обухватала испитивања примене отпадних муљева WSEP и WSLP у грађевинској индустрији.

4.2 Резултати примене отпадних муљева за производњу ватросталних керамичких лепкова

4.2.1 Резултати испитивања хемијског састава композитног отпадног муља и сирових узорака керамичких лепкова

Резултати хемијског састава композитног отпадног муља WS у погледу концентрација тешких метала приказани су у Табели 14. Према Правилнику о категоријама, испитивању и класификацији отпада („Службени гласник РС“, бр. 56/2010, 93/2019, 39/2021 и 65/2024) [14], као и Стандардима SRPS EN 12457-4:2008 [150] и SRPS EN 16192:2013 [151], који се примењују у Републици Србији, у испитиваном узорку отпадног муља садржај одређених тешки метала прелази максимално дозвољене вредности за разврставање отпада као неопасног. Стога се отпадни муљ WS може класификовати као опасан отпад. Међутим, треба истаћи да у складу са одредбама Правилника о ограничењима и забранама производње, стављања у промет и коришћења хемикалија („Службени гласник РС“, бр. 90/2013, 25/2015, 2/2016, 44/2017, 36/2018, 9/2020, 57/2022, 29/2024 и 90/2025) [157], као и Правилника о категоријама, испитивању и класификацији отпада („Службени гласник РС“, бр. 56/2010, 93/2019, 39/2021 и 65/2024) [121], нису посебно дефинисане граничне вредности концентрација тешких метала у отпадном муљу који се користи као адитив у производњи индустријских материјала.

Табела 14. Хемијски састав композитног отпадног муља WS.

Параметар	Отпадни муљ WS	Реф. вредности	Параметар	Отпадни муљ WS	Реф. вредности
Hg	<0,15	0,2*/ 2**	Pb	23,5	10*/ 50**
Sb	43,175	0,7*/ 5**	As	<1,5	2*/ 25**
Se	<1,35	0,5*/ 7**	Cr	15	10*/ 70**
Cu	1035,25	50*/ 100**	Mn	2727,5	-
Zn	106,25	50*/ 200**	Tl	<1,275	-
Ni	97	10*/ 40**	Fe	16000	-
Cd	4,25	1*/ 5**	Co	1166,75	-

Према Правилнику о категоријама, испитивању и класификацији отпада („Службени гласник РС“, бр. 56/2010, 93/2019, 39/2021 65/2024) [121]:

** вредности које се односе на одлагање нереактивног опасног отпада на депоније за неопасни отпад у касете које се не користе за одлагање биоразградивог отпада,*

*** вредности које се односе на одлагање на депоније опасног отпада.*

Као што се може уочити на основу резултата хемијског састава свих GC узорака (Табела 15), садржај бакра (Cu) у узорцима GC_{15} и GC_{20} указује на повишене концентрације овог елемента, у складу са критеријумима прописаним Правилником о категоријама, испитивању и класификацији отпада („Службени гласник РС“, бр. 56/2010, 93/2019, 39/2021 и 65/2024) [149] као и Стандардима SRPS EN 12457-4:2008 [150] и SRPS EN 16192:2013 [151] за одлагање нереактивног опасног отпада који се примењују у Републици Србији. Међутим, садржај Cu у узорку GC_{15} показује врло мало одступање од граничне вредности, које је у оквиру мерне несигурности примењене аналитичке методе (±2,5 %). Са друге стране, узорак GC_{20} показује израженије прекорачење граничне вредности, што указује на потребу за додатном проценом његове еколошке прихватљивости. Стога се, са становишта хемијског састава, узорак GC_{15} може издвојити као најперспективнији кандидат за примену у својству керамичког лепка, с обзиром на висок садржај отпадног муља и занемарљиво одступање од разматране граничне вредности. Међутим, потребна су додатна испитивања како би се утврдила могућност излуживања одређених тешких метала из анализираних узорака. Уколико резултати испитивања излуживања покажу да

су концентрације тешких метала у елуату у оквиру одговарајућих прописаних граничних вредности, то би указало да бакар (Cu) не показује значајну тенденцију ка излуживању. У том случају, испитивани узорци, као и узорак GC_{20} могао би се сматрати потенцијално прихватљивим са еколошког становишта, уз неопходну додатну потврду његове безбедности за предвиђену примену.

Табела 15. Резултати испитивања састава тешких метала у сировим узорцима лепкова са различитим уделом отпадног муља.

	Концентрација, mg/kg узорка лепка				
Параметар	**GC_5**	**GC_{10}**	**GC_{15}**	**GC_{20}**	**Реф. вредности**
Hg	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	0,2*/ 2**
Sb	0,7038	1,4076	2,1114	2,8152	0,7*/ 5**
Se	<0,022	<0,044	<0,066	<0,088	0,5*/ 7**
Cu	16,8746	33,7492	50,6238	67,4984	50*/ 100**
Zn	1,7319	3,4638	5,1957	6,9276	50*/ 200**
Ni	1,5811	3,1622	4,7433	6,3244	10*/ 40**
Cd	0,0693	0,1386	0,2079	0,2772	1*/ 5**
Pb	0,383	0,7660	1,149	1,532	10*/ 50**
As	<0,0245	<0,0490	<0,0735	<0,098	2*/ 25**
Cr	0,2445	0,4890	0,7335	0,978	10*/ 70**
Mn	44,4582	88,9164	133,3746	177,8328	-
Tl	<0,0245	<0,0490	<0,0735	<0,098	-
Fe	260,8	521,6000	782,4	1043,2	-
Co	19,0343	38,0686	57,1029	76,1372	-

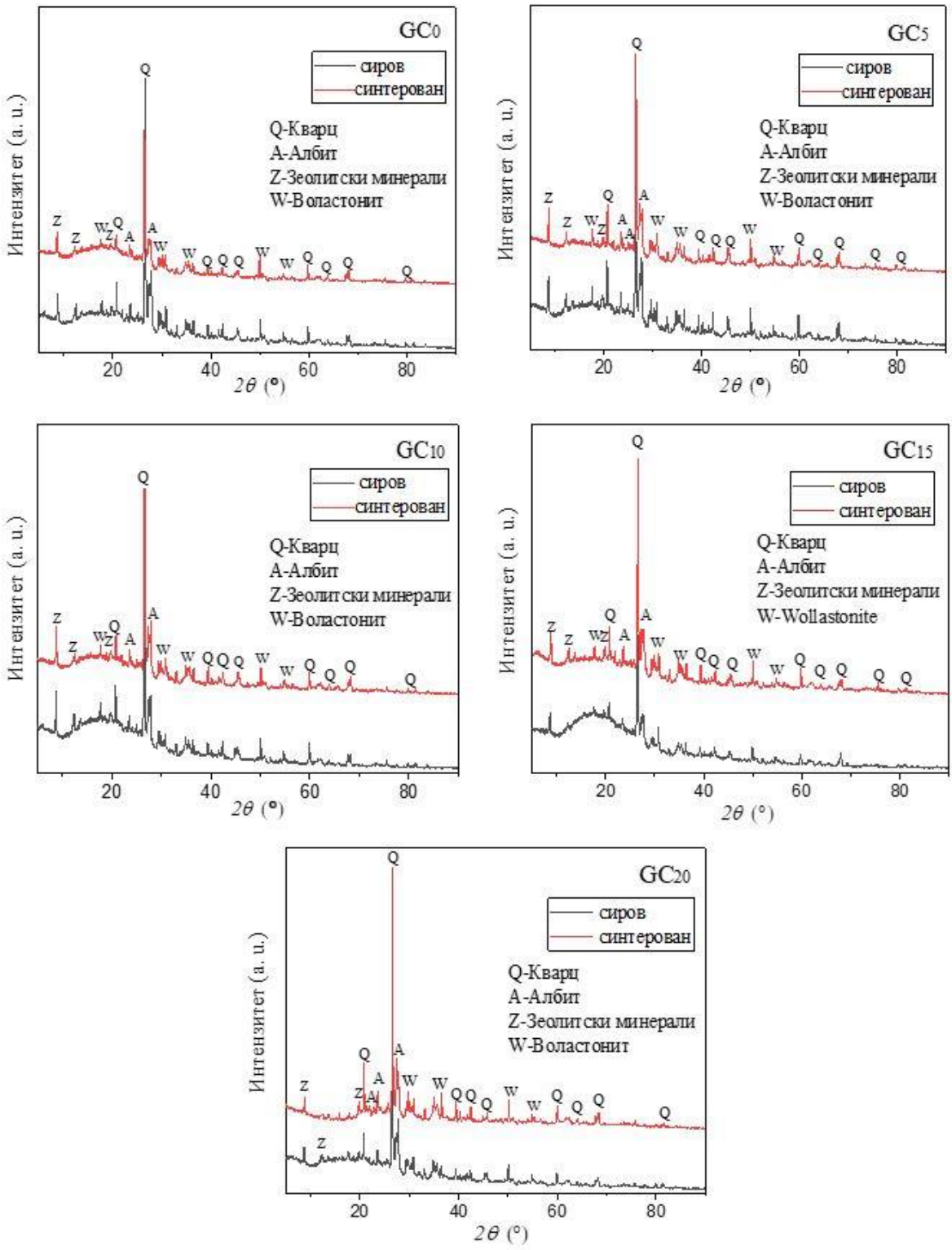
Према Правилнику о категоријама, испитивању и класификацији отпада („Службени гласник РС“, бр. 56/2010, 93/2019, 39/2021 65/2024) [149]:

** вредности које се односе на одлагање нереактивног опасног отпада на депоније за неопасни отпад у касете које се не користе за одлагање биоразградивог отпада,*

*** вредности које се односе на одлагање на депоније опасног отпада.*

4.2.2 Резултати испитивања фазног састава сирових и синтерованих узорака керамичких лепкова

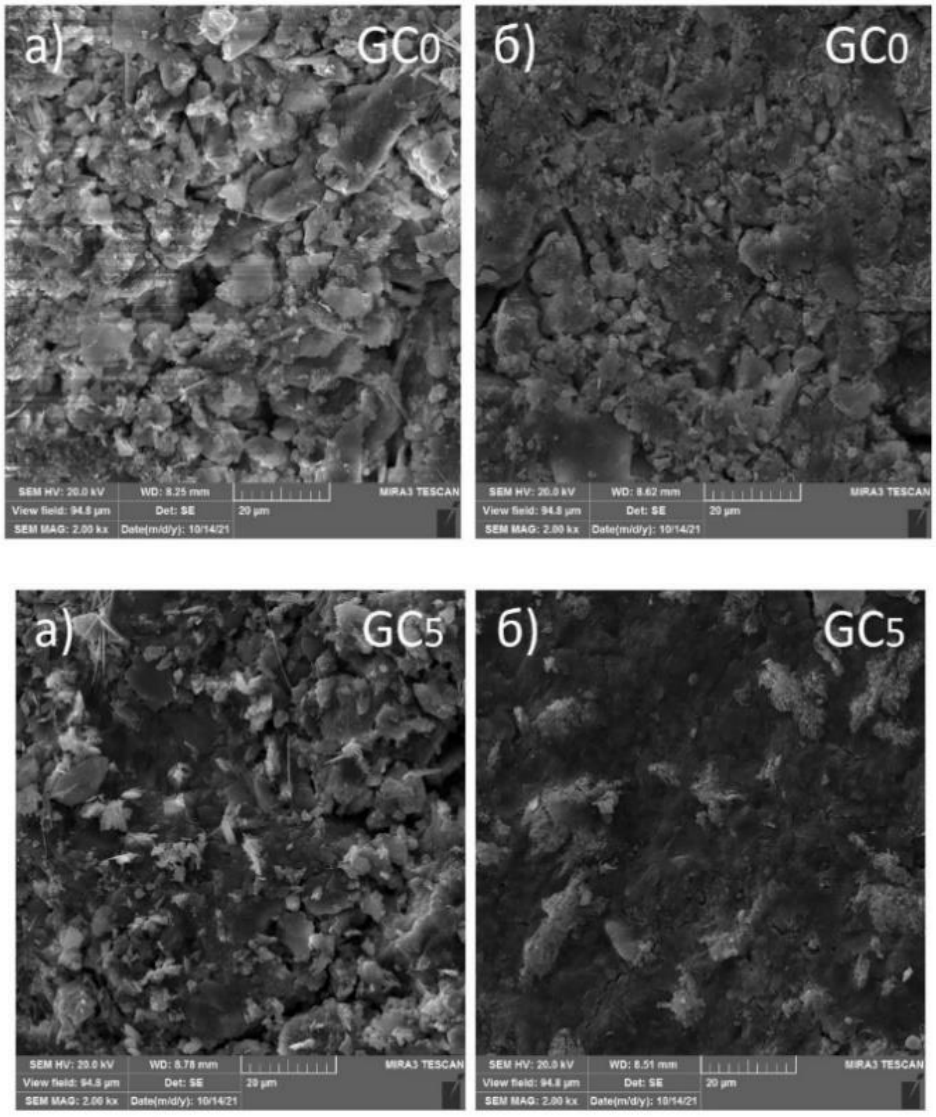
За одређивање састава кристалних фаза свих GC узорака у сировом облику и након синтеровања на 700 °C у трајању од 7 h, примењена је XRPD анализа и добијени спектри су приказани на Слици 33. Минералошки састав узорака одређен је идентификацијом кристалних фаза следећих минерала глине: кварца (као најзаступљенијег), затим албита, воластонита и минерала из групе зеолита. Уочава се да идентификоване минералне фазе имају добро структурно уређење на шта указују оштри пикови високог интензитета. Нешто већа позадина присутна у опсегу углова 5 - 30 °2θ на спектрима сирових узорака, што највероватније указује на нешто већи садржај органске и аморфне фазе у испитаним узорцима. Осим тога, уски, високо интензивни и јасно изражени пикови кварца и зеолитских минерала у сировим узорцима говоре о добром структурном уређењу датих фаза, док пикови воластонита имају нешто ниже интензитете што највероватније указује на знатно мање присуство дате фазе. Структурно уређење идентификованих минерала остаје непромењено током термичке обраде на 700 °C, при чему се не идентификовују нове фазе. Међутим, може се приметити да термичка обрада доводи до нестанка органске фазе, јер у синтерованим узорцима долази до бољег структурног уређења фаза у опсегу углова 5 - 30 °2θ.

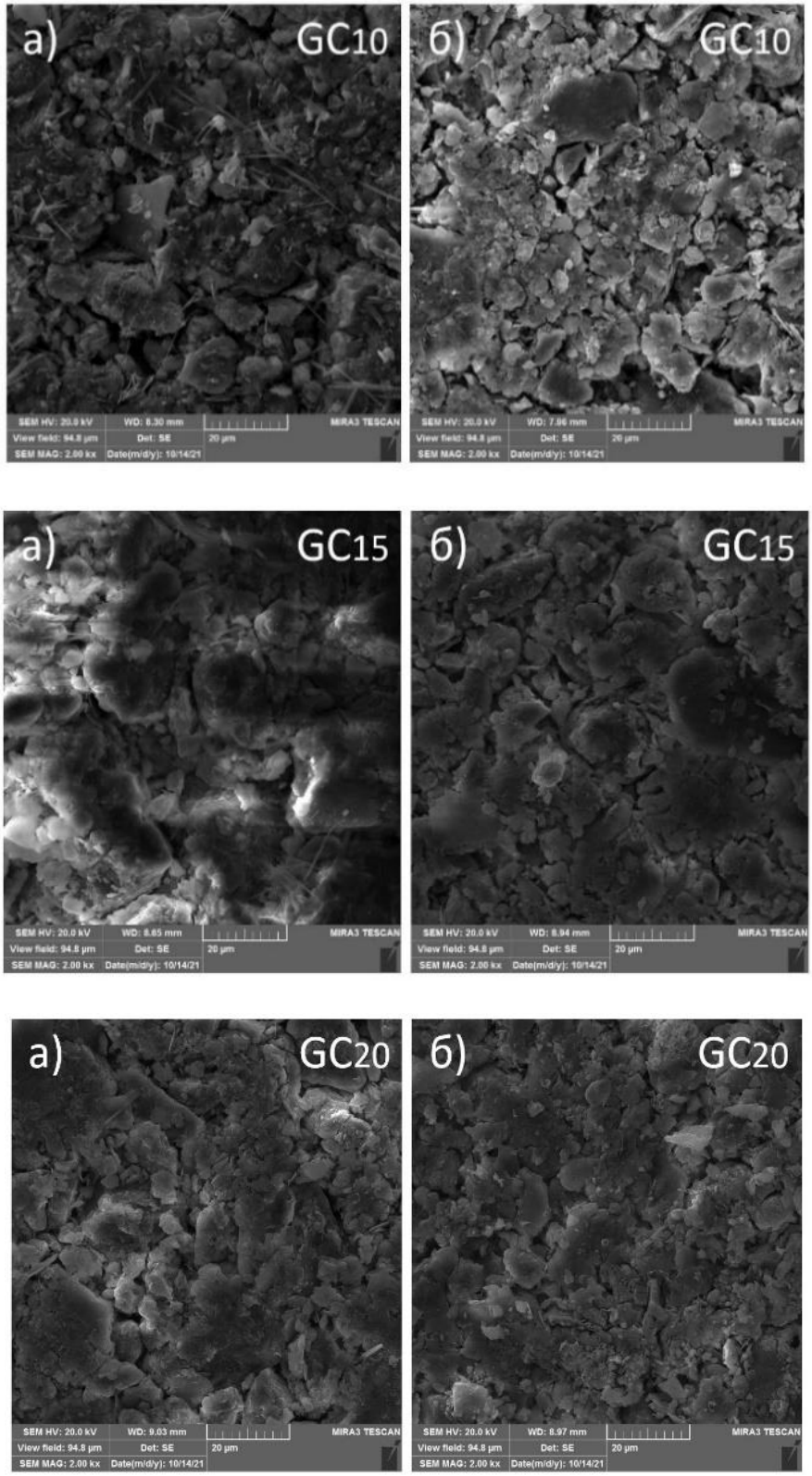


Слика 33. XRPD спектри сирових (а) и синтерованих (б) узорака керамичких лепкова на 700 °C- GC_0, GC_5, GC_{10}, GC_{15}, GC_{20}, тим редоследом.

4.2.3 Резултати испитивања морфолошких особина керамичких лепкова

На основу FE-SEM микрографа приказаних на Слици 34, може се установити да не постоји евидентна, приметна разлика у микроструктури сирових узорака и узорака који су термички третирани. У структури узорака изложених температури од 700 °C доминирају агломерати пречника око 20 - 50 μm и зрна неправилног пречника око 5 μm. У већини узорака присуство микропорозности се уочава након термичког третмана. Упркос постојању видљивих пора, ови узорци показују задовољавајућу чврстоћу и компактност, што значи да је порозност површинска и да су зрна заправо чврсто везана унутар самих узорака.





Слика 34. FE-SEM микрографије сирових (а) и синтерованих (б) узорака керамичких лепкова на 700 °C-GC_0, GC_5, GC_{10}, GC_{15}, GC_{20}, тим редоследом.

4.2.4 Резултати испитивања излуживања сирових и синтерованих узорака керамичких лепкова

Концентрације свих излужених елемената за испитиване GC узорке приказане су у Табели 16 заједно са измереним pH вредностима пре и после испитивања излуживања. Из добијених резултата ICP анализе (Табела 16) може се уочити да се концентрације свих испитиваних елемената у узорцима GC_{15} и GC_{20} снижавају након термичке обраде на 750 °C током 80 h, осим за Cr. Повећана мобилност Cr након процеса синтеровања може се објаснити чињеницом да за разлику од Hg и Cd, Cr није испарљив и има тенденцију да заостане у материјалу након синтеровања на одређеним температурама [179]. Осим тога, неке раније студије говоре о томе да термичка обрада може да подстакне испирање Cr из узорака, што се може испољити релативно већом концентрацијом Cr у лужном раствору након излагања високим температурама, до 750 °C [180].

Табела 16. Резултати теста излуживања за сирове и синтероване узорке GC_{15} и GC_{20}.

Концентрација, mg/kg узорка лепка					
Параметар	**GC_{15} сиров**	**GC_{20} сиров**	**GC_{15} синт.**	**GC_{20} синт.**	**Реф. вредности**
pH пре теста	10,91	10,92	11,71	11,52	-
pH после теста	10,67	10,67	10,9	10,39	-
Al	132,4	104,1	257,1	120,1	-
As	3,282	3,29	0,02452	0,2154	2*/ 25**
Ca	64,96	58,45	769,1	616,1	-
Cd	0,008039	0,008372	ИГД[1]	ИГД	1*/ 5**-
Co	0,1895	0,2401	0,008266	0,02789	-
Cr	0,09819	0,1081	10,11	10,25	10*/ 70**
Cu	2,395	2,761	0,4003	0,7381	50*/ 100**
Fe	12,18	13,63	0,3947	2,701	-
Hg	0,001594	0,000053	0,000661	0,000223	0,2*/ 2**
K	187,3	198,2	62,92	92,2	-
Mg	17,66	16,44	34,25	35,56	-
Mn	0,4034	0,4925	0,009729	0,08828	-
Mo	1,89	2,659	2,86	3,452	10*/ 30**-
Na	25770	26420	693,1	2532	-
Ni	0,1875	0,1983	ИГД	0,01233	10*/ 40**
P	1514	1802	0,4047	52,39	
Pb	0,9608	1,265	0,07941	0,2532	10*/ 50**
S	792,7	839,4	299,7	323,3	
Se	0,192	0,2617	0,009627	0,01374	0,5*/ 7**
V	1,248	1,242	0,9937	1,106	
Zn	0,1989	0,3054	ИГД	0,02292	50*/ 200**

[1]*ИГД-испод границе детекције*

Према Правилнику о категоријама, испитивању и класификацији отпада („Службени гласник РС“, бр. 56/2010, 93/2019, 39/2021 65/2024) [149]:

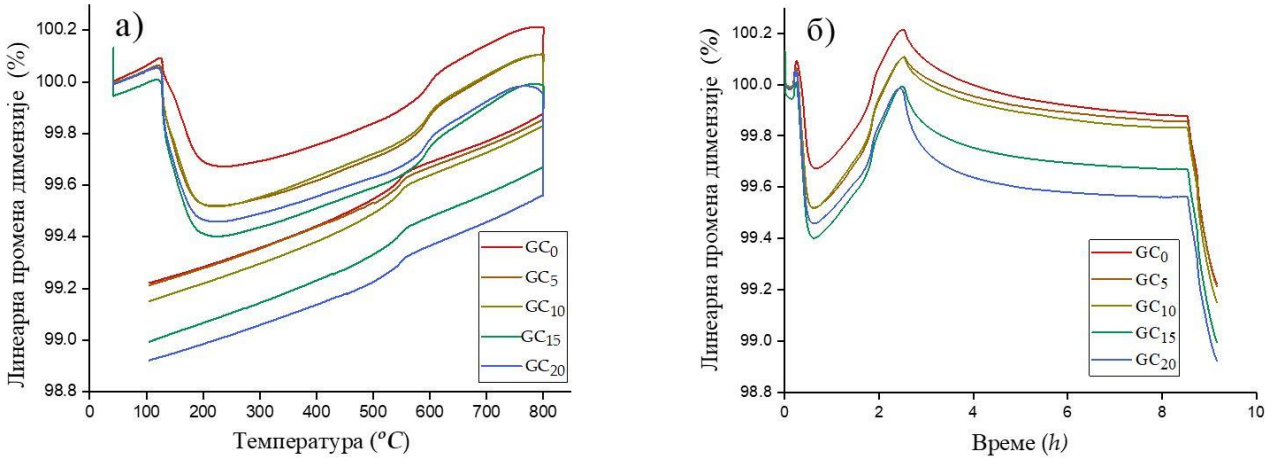
** вредности које се односе на одлагање нереактивног опасног отпада на депоније за неопасни отпад у касете које се не користе за одлагање биоразградивог отпада,*

*** вредности које се односе на одлагање на депоније опасног отпада.*

Међутим, за вредности излуженог Cr може се сматрати да практично не прелазе ограничења ако се узме у обзир дозвољена грешка мерења (± 2,5 %). Пак, излужене концентрације As за сирове узорке прелазе максимално дозвољене вредности концентрације за разврставање отпада као неопасног, према Правилнику о категоријама, испитивању и класификацији отпада („Службени гласник РС“, бр. 56/2010, 93/2019, 39/2021 и 65/2024) [149], као и Стандардима SRPS EN 12457-4:2008 [150] и SRPS EN 16192:2013 [151], који се примењују у Републици Србији за одлагање нереактивног опасног отпада. Ипак, након излагања високим температурама, које су неизбежне у радном окружењу ватросталних керамичких лепкова, ове концентрације се смањују до прихватљивих вредности, испод прописаних граница. Дакле, на основу анализе свих вредности концентрација сходно тестовима излуживања, може се закључити да су испитани узорци материјала стабилни под примењеним условима, односно да су сви потенцијално опасни елементи ефикасно задржани и имобилизовани унутар чврсте матрице.

4.2.5 Резултати дилатометријских испитивања сирових узорака керамичких лепкова

Криве процентуалних линеарних промена свих сирових компактираних GC узорака, добијене дилатометријском анализом у температурном опсегу од амбијенталне температуре до 800 °C, приказане су у функцији температуре на Слици 35а, односно у функцији времена загревања на Слици 35б. Скупљање и ширење се дешавају узастопно са загревањем од собне температуре до 800 °C, након чега се може уочити скупљање услед продуженог загревања на 800 °C.

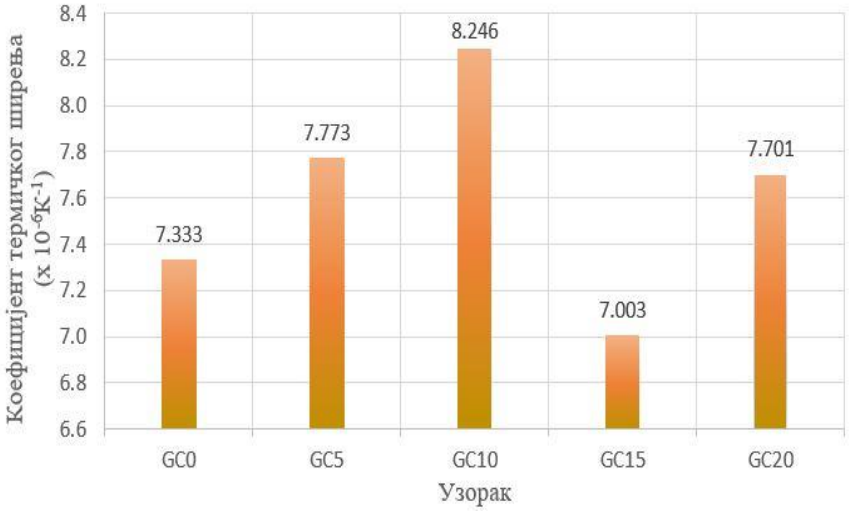


Слика 35. Дилатометријске криве процентуалних линеарних промена свих GC узорака загреваних од собне температуре до 800 °C у функцији температуре (а) и у функцији времена загревања (б).

Дилатометријски дијаграми јасно показују да додавање процента отпада у саставе узорака нема значајног утицаја на понашање материјала при третману до 800 °C, односно при готово истој температури отпочиње процес скупљања. Запажа се да сви GC узорци током загревања на 800 °C у трајању од 8 h показују веома мале линеарне промене димензија. Скупљање, односно ширење узорака износи свега око 0,5 %, што се може објаснити претходно анализираним фазним саставом GC узорака.

Наиме, извршеном XRPD анализом идентификовано је неколико кристалних фаза минерала глине, кварца, као најзаступљенијег, али и албита, воластонита и зеолитских минерала. Као што је опште познато, једна од главних карактеристика кварца са аспекта термостабилности јесте његов низак коефицијент топлотног ширења (CTE = 5 × 10^{-7} °C^{-1}), односно изузетна термичка отпорност на температурама до 1100 °C [181]. Слично је и са воластонитом, који има веома мали коефицијент топлотног ширења (CTE= 7 × 10^{-6} °C^{-1}) и добру отпорност на термички шок након загревања на температурама до 800 °C [182]. Такође, наводи се да је чисти албит термички стабилан на температурама испод 1000 °C [183]. Уз то треба додатно рећи да су температуре на којима се дешавају структурне промене већине минерала зеолита на 800 °C или вишим [184].

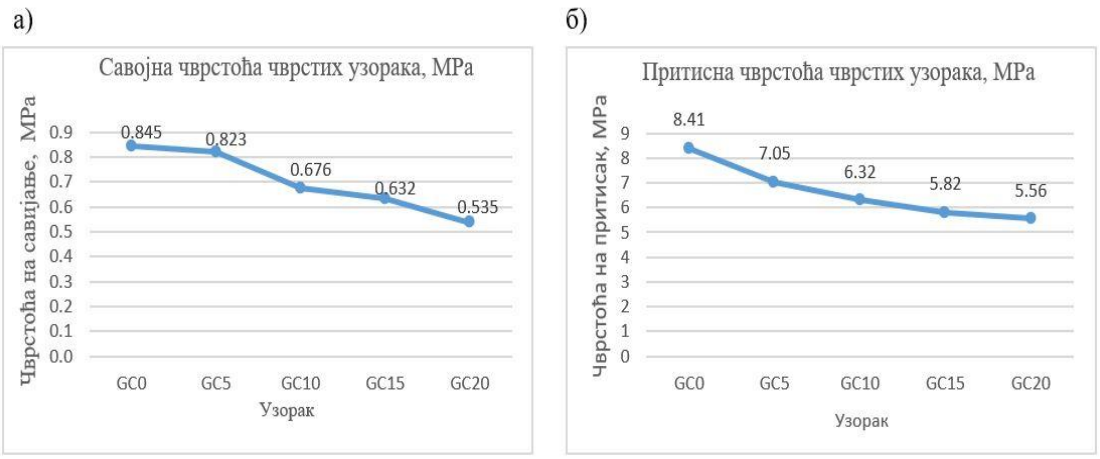
На основу добијених дилатометријских кривих израчунате су вредности коефицијената термичког ширења (CTE), које су приказане на графику (Слика 36). Као што се може видети, вредности овог коефицијента за све испитане узорке налазе се у опсегу од 7 × 10^{-6} K^{-1} до 8 × 10^{-6} K^{-1}, што указује на то да присуство отпада у узорцима не доводи до значајних нити јасно дефинисаних промена вредности овог параметра.



Слика 36. Резултати одређивања коефицијента термичког ширења помоћу дилатометријских кривих.

4.2.6 Резултати испитивања механичких особина синтерованих узорака керамичких лепкова

Као што се може видети са Слике 37а и 37б, најниже вредности чврстоће на савијање и притисак бележе се за узорак са највећим уделом уграђеногг отпадног муља GC_{20}. Осим тога, може се приметити да и чврстоћа на савијање и чврстоћа на притисак чврстих узорака опадају равномерно, са присуством већег садржаја отпадног муља у узорку. Наиме, смањење чврстоће на савијање и притисак чврстих узорака може бити повезано са смањењем коначне густине узорака, као и са већом заступљеношћу микропукотина матрикса услед већег пречника честица отпадног муља.

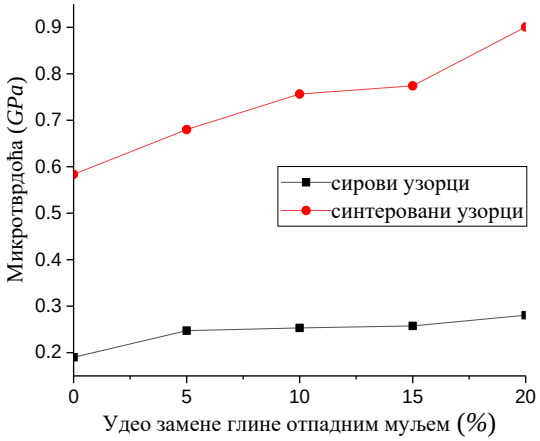


Слика 37. Графички приказ вредности савојне (а) и притисне (б) чврстоће чврстих GC узорака.

Очекивано, резултати Викерсовог теста тврдоће показују да се за синтероване узорке могу запазити много веће вредности микротврдоће у односу на сирове. Нижа Викерсова микротврдоћа (HV) сирових узорака може бити повезана са њиховом мањом густином. Осим тога, HV узорака показује раст у складу са повећањем удела отпада у узорцима, што говори о томе да додавање отпадног муља у састав у овом случају има позитиван утицај на микротврдоћу добијених узорака. HV вредности за сирове и синтероване чврсте GC узорке су представљене у Табели 17. Јединица тврдоће дата овим тестом позната је као број Викерсове пирамиде (HV). Графички приказ добијених вредности изражених у одговарајућој јединици SI система (GPa) приказан је на Слици 38.

Табела 17. Микротврдоћа свих сирових GC узорака и узорака синтерованих 8 h на 800 °C.

Узорак	**Бр.**	**$HV_{0.025}$, HV**	**$[HV_{0.025}]_{sr}$, HV**	**Узорак**	**Бр.**	**$HV_{0.05}$, HV**	**$[HV_{0.05}]_{sr}$, HV**
GC_0 Сиров	1	19,5	19,4	GC_0 синтерован	1	56,8	59,57
	2	19,6			2	59,7	
	3	19,1			3	62,2	
GC_5 Сиров	1	25,2	25,23	GC_5 синтерован	1	66,6	69,37
	2	25,3			2	71,9	
	3	25,2			3	69,6	
GC_{10} Сиров	1	26,2	25,83	GC_{10} синтерован	1	77,0	77,2
	2	25,8			2	79,3	
	3	25,5			3	75,3	
GC_{15} Сиров	1	25,8	26,27	GC_{15} синтерован	1	77	79,0
	2	26,8			2	79,3	
	3	26,2			3	80,7	
GC_{20} Сиров	1	28,4	28,63	GC_{20} синтерован	1	91,7	91,9
	2	28,8			2	90,0	
	3	28,7			3	94,0	

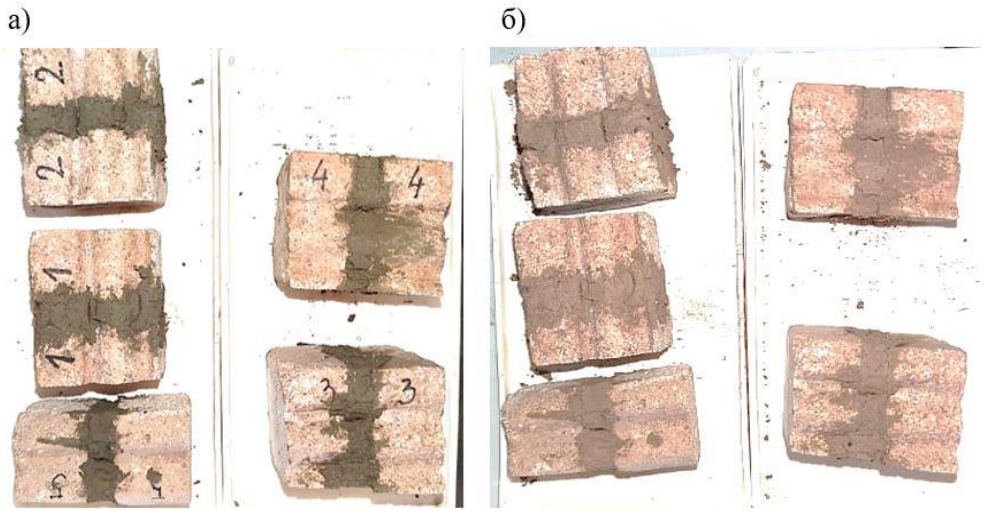


Слика 38. Графички приказ микротврдоће свих сирових и синтерованих GC узорака.

Иако у досадашњим истраживањима нису дефинисане конкретне нормативне вредности механичких својстава високо-температурних индустријских лепкова, неопходно је обезбедити одговарајући механички интегритет споја. На тај начин се омогућава формирање дуготрајних и стабилних веза између компоненти уређаја, способних да издрже механичка и термичка напрезања која настају током рада при високим температурама. У основи, може се очекивати да испитивани материјали буду у стању да обезбеде задовољавајућу робусност и поузданост целокупног система у дугом периоду.

4.2.7 Резултати испитивања термостабилности адхезивних спојева материјала

Након завршетка серије циклуса загревања у трајању од преко 100 h, установљено је да су сви припремљени адхезивни спојеви материјала издржали високе температуре без видљивих пукотина или ломова (Слике 39а и 39б).



Слика 39. Адхезивни спојеви материјала пре (а) и после (б) серије грејних циклуса у трајању од 100 сати у температурном опсегу 200 - 800 °C.

Детаљним визуелним прегледом потврђено је да су сви адхезивни спојеви остали у потпуности неоштећени, уз очувану чврсту везу између глинених цигли. Примењено испитивање јасно потврђује изврсну термичку стабилност и поузданост свих GC узорака на температурама до 800 °C, као и њихову задовољавајућу способност везивања. Наведене особине представљају кључне предуслове за њихову примену у својству термоотпорних лепкова за спајање компонената грејних уређаја. Сходно томе, испитани адхезивни спојеви могу се сматрати потпуно безбедним са аспекта термостабилности.

Међутим, на адхезивном споју где је нанет узорак керамичког лепка GC_{10} (Слика 40) могле су се јасно уочити нешто веће честице отпадног муља због тамније боје, што указује на потребу за просејавањем композитног отпадног муља, као и осталих компоненти у саставу узорака како би се добио уједначенији, финији материјал и хомогена смеса са потпуно дефинисаним карактеристикама. Осим тога, ово је посебно важно, јер вредности механичких својстава материјала лепка имају тенденцију да опадају са повећањем величине честица [185]. У скаду са наведеним, за будућа експериментална испитивања препоручује се да се све компоненте у GC узорцима додатно просеју кроз лабораторијско сито пречника отвора 63 μm, како би се обезбедио хомогени састав керамичких лепкова.

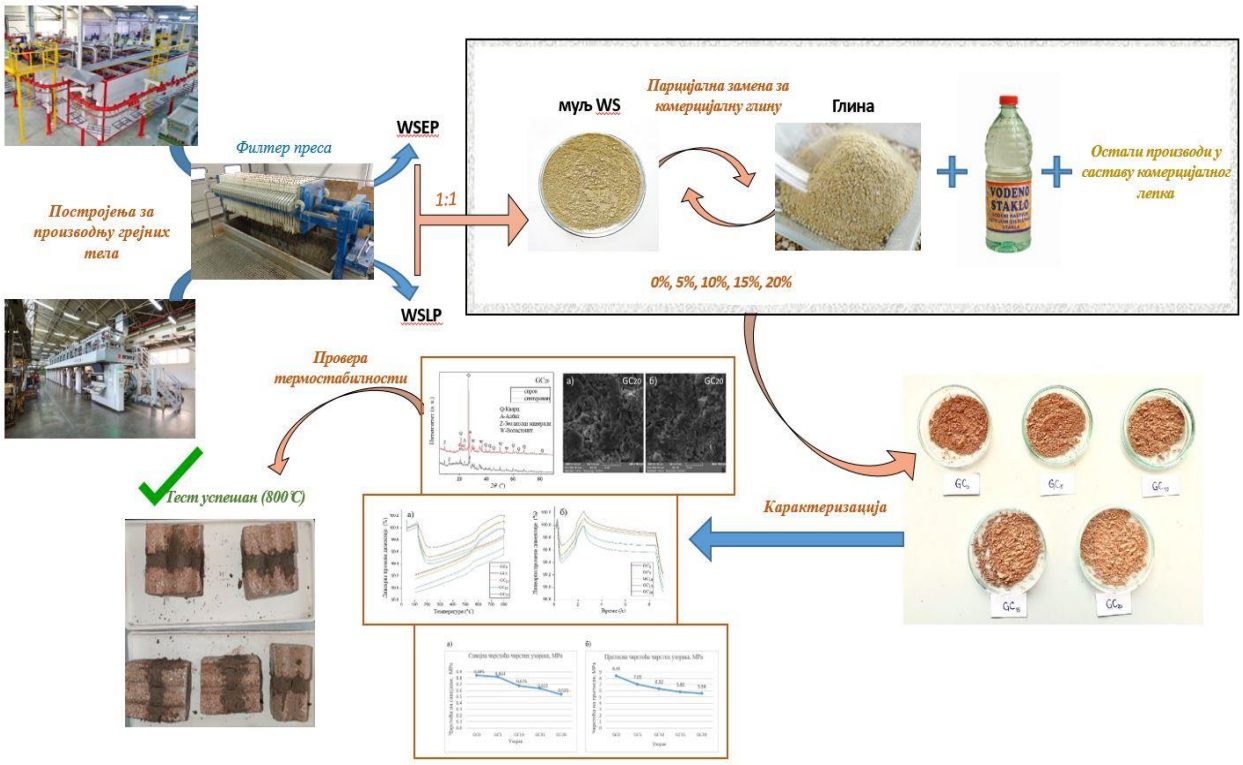


Слика 40. Адхезивни спој материјала са узорком керамичког лепка GC_{10} након теста термостабилности са јасно уочљивим честицама муља на површини.

За потребе везивања, односно испуњавања зазора између конструктивних делова уређаја за грејање, не истичу се изразито строги захтеви у погледу механичких својстава. Такође, не истиче се потреба за великом механичком издржљивошћу, јер се ови материјали обично наносе у веома дебелом слоју. Такав слој може да задржи интегритет и издржи потенцијална термичка напрезања, која по правилу нису велика током оперативних циклуса Претходним испитивањем термостабилности адхезивних спојева током циклуса загревања није утврђена појава значајних оштећења или пукотина. Узимајући у обзир наведене резултате, добијене вредности чврстоће на савијање и притисак могу се сматрати задовољавајућим. Остварени резултати потврђују да испитивани материјали поседују одговарајућа карактеристике за примену у својству високо-температурних керамичких лепкова. Њиховом применом могуће је обезбедити стабилне и поуздане везе између компонената грејних уређаја.

Сумирајући резултате свих спроведених испитивања, може се закључити да анализирани GC узорци показују изузетну термичку и хемијску стабилност, као и повољна физичка и механичка својства. Остварене перформансе указују на њихов потенцијал за обезбеђивање потребне робусности и поузданости високо-температурних система у којима се могу примењивати.

На приложеној шеми (Слика 41) илустрована су сва испитивања која су била обухваћена у оквиру друге истраживачке целине ове докторске дисертације са приказом добијених резултата, где је оправдана примена материјала са садржајем отпадног муља у индустрији ватросталних лепкова.



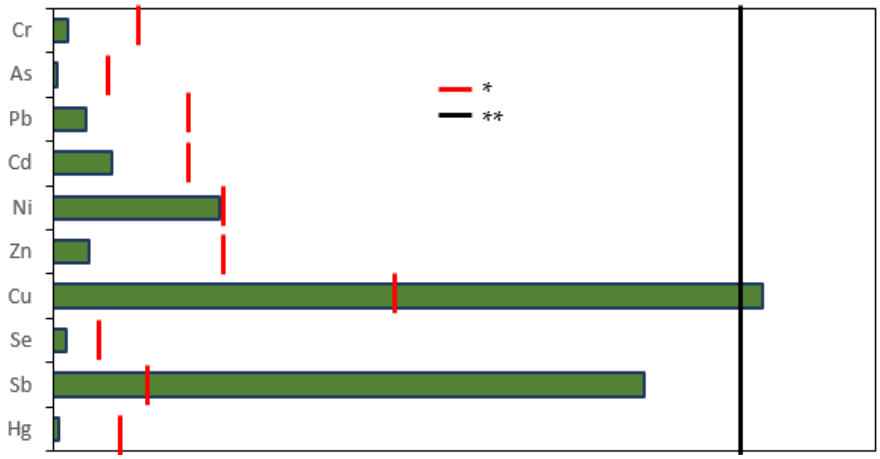
Слика 35. Шематски приказ тока истраживања у оквиру друге експерименталне целине израде докторске дисертације, која је обухватала испитивања примене отпадних муљева за производњу ватросталних керамичких лепкова.

4.3 Резултати испитивања примене отпадних муљева у производњи заптивача за горивне ћелије са чврстим оксидом средње-температурног опсега (IT-SOFC)

4.3.1 Резултати испитивања хемијског састава отпадне мешавине

Садржај тешких метала у испитиваном узорку отпадне мешавине W_{mix} одређен је математичким прорачуном, на основу хемијског састава отпадног муља WS и масених удела свих компонената у мешавини. Добијени резултати графички су приказани на Слици 42, док су њихове нумеричке вредности представљене у Табели 18. Добијене концентрације су упоређене са референтним вредностима које су прописане према Правилнику о категоријама, испитивању и класификацији отпада („Службени гласник РС“, бр. 56/2010, 93/2019, 39/2021 и 65/2024) [149], као и Стандардима SRPS EN 12457-4:2008 [150] и SRPS EN 16192:2013 [151], који се примењују у Републици Србији.

Утврђено је да концентрације Cu и Sb у отпадној мешавини W_{mix} знатно премашују разматране граничне вредности за класификацију отпада као неопасног (Табела 18). Сходно томе, отпадна мешавина W_{mix} мора бити класификована као опасан отпад, Међутим, њен удео у припреми узорка заптивача је релативно низак (10 wt.%), што би могло допринети смањењу концентрација наведених елемената у коначном материјалу. Стога се може претпоставити да заптивач има потенцијал за еколошки прихватљиву примену, што је потребно потврдити додатним испитивањима, посебно у погледу излуживања тешких метала и њиховог потенцијалног утицаја на животну средину.



Слика 36. Графичка репрезентација садржаја тешких метала у отпадној мешавини са означеним граничним вредностима прописаним законом (према Правилнику о категоријама, испитивању и класификацији отпада *„Службени гласник РС“, бр. 56/2010, 93/2019, 39/2021 и 65/2024* [149]).

Табела 18. Хемијски састав отпадне мешавине W_{mix} – садржај тешких метала

Концентрација тешких метала, mg/kg		
Параметар	**Отпадна мешавина W_{mix}**	**Реф. Вредност**
Hg	<0,015	0,2*/ 2**
Sb	4,3175	0,7*/ 5**
Se	<0,135	0,5*/ 7**
Cu	103,525	50*/ 100**
Zn	10,625	50*/ 200**
Ni	9,7	10*/ 40**
Cd	0,425	1*/ 5**
Pb	2,35	10*/ 50**
As	<0,15	2*/ 25**
Cr	1,5	10*/ 70**
Mn	272,75	-
Tl	<0,1275	-
Fe	1600	-
Co	116,675	-

Према Правилнику о категоријама, испитивању и класификацији отпада („Службени гласник РС“, бр. 56/2010, 93/2019, 39/2021 65/2024) [121]:

** вредности које се односе на одлагање нереактивног опасног отпада на депоније за неопасни отпад у касете које се не користе за одлагање биоразградивог отпада,*

*** вредности које се односе на одлагање на депоније опасног отпада.*

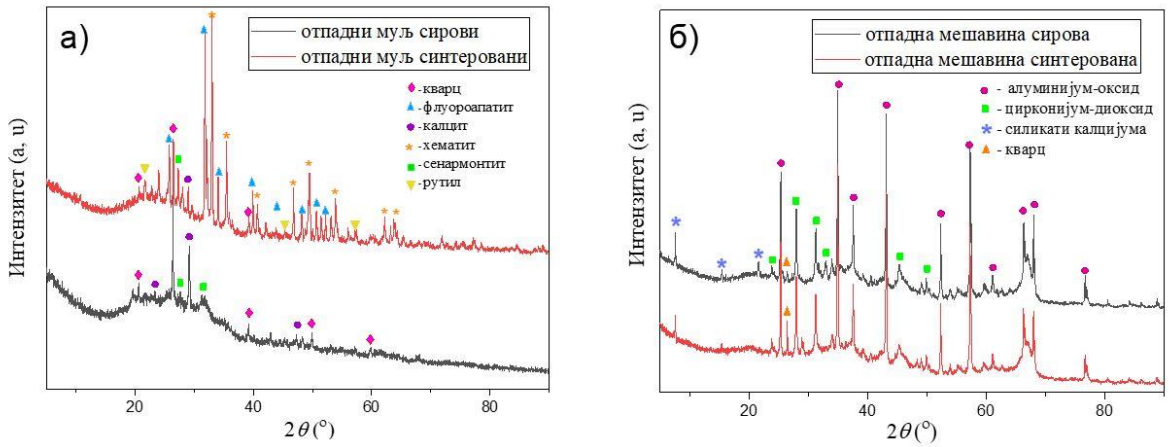
Уз концентрације тешких метала, у Табели 19 представљен је и садржај најзаступљенијих оксида. Из Табеле 19 се јасно запажа да су после оксида алуминијума и цирконијума, који чине већину састава, алкални оксиди присутни у највећој мери (посебно натријум-оксид, Na_2O). Такође се може приметити незанемарљива примеса гвожђе- оксида и силицију-оксида, као и незнатан удео испарљивих органских материја.

Табела 19. Масени садржај оксида у отпадној мешавини W_{mix}.

Садржај оксида (wt.%)		
Параметар	**Отпадни муљ WS [158]**	**Оптадна мешавина W_{mix}**
Al_2O_3	9,675	87,9675
SiO_2	6,3755	0,63755
Fe_2O_3	7,68	0,768
Na_2O	11,425	1,1425
K_2O	3,201	0,3201
CaO	1,811	0,01811
MgO	0,415	0,0415
SO_3	0,475	0,0475
P_2O_5	5,413	0,5423
ZrO_2	-	2,746
Y_2O_3	-	0,264

4.3.2 Резултати испитивања фазног састава отпадног муља, отпадне мешавине и узорака IT-SOFC заптивача

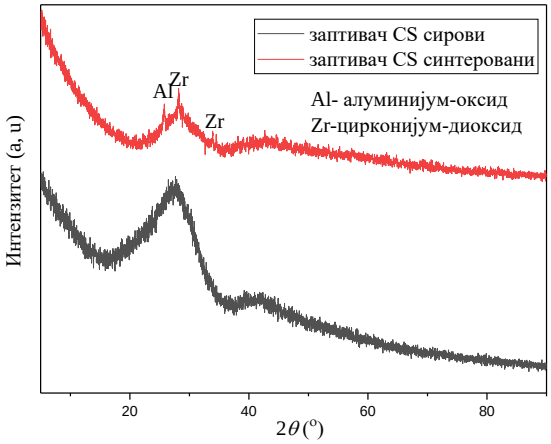
Добијени XRPD спектри за сирови и синтеровани узорак отпадног муља WS приказани су на Слици 43а. Главне фазе идентификоване у узорку сировог отпадног муља WS су кварц (SiO_2) и калцит ($CaCO_3$), а примећују се и поједини нискоинтензитетни пикови сенармонтита. Висока позадина у опсегу од 5 до 30° 2θ указује на присуство аморфне фазе у сировом узорку. Након излагања високој температури процеса синтеровања удео аморфне фазе се смањује што потврђује мање изражена позадина на XRPD спектру синтерованог узорка (Слика 43а), односно равнија основна линија. На спектру синтерованог узорка јављају се оштрији пикови већег интензитета. Дакле, услед термичке обраде долази до већег структурног уређења присутних фаза и појаве нових. Наиме, у синтерованом узорку отпадног муља, поред кварца (SiO_2) и сенармонтита (Sb_2O_3), идентификоване су нове кристалне фазе, као што је флуорапатит ($Ca_5(PO_4)_3((OH))_{0.4}$), хематит (Fe_2O_3) и рутил (TiO_2) [119]. Долази до термичке конверзије током синтеровања узорка, тако да се калцитна фаза идентификована у сировом узорку трансформисала у калцијум-оксид (CaO) изнад температуре од 750 °C [186]. Након тога, калцијум је највероватније изреаговао са прилично високим садржајем фосфора и флуора који су присутни у аморфној фази, што је довело до формирања флуорапатита, чији се пикови јасно уочавају у синтерованом узорку (Слика 43а). Пикови хематита и рутила у синтерованом узорку били су очекивани, с обзиром на хемијски састав анализираног отпадног муља WS, који је приказан у Поглављу 4.2.1.



Слика 37. XRPD спектри отпадног муља WS (а) и отпадне мешавине W_{mix} (б) пре и после термичког третмана на 800 °C.

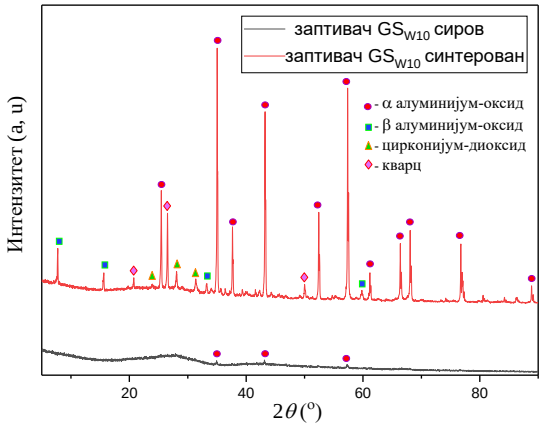
На основу XRPD анализе отпадне мешавине W_{mix}, чији су спектри приказани на Слици 43б може се приметити да и сирови и синтеровани узорак отпадне мешавине W_{mix} поседују висок степен кристаличности, на шта указује присуство оштрих и интензивних дифракционих пикова. Такође, јасно је да је структурна уређеност идентификованих минерала остала готово непромењена услед термичке обраде на 800 °C, што указује на добру термичку стабилност минералних фаза. Најзаступљенија детектована фаза је α алуминијум-оксид, односно корунд (α-Al_2O_3), затим цирконијум-диоксид (ZrO_2), кварц (SiO_2) и силикати калцијума ($Ca_7Si_{16}O_{38}(OH)_2$) [119]. Карактеристичан пик кварца, позициониран на око 27° 2θ јавља се услед присуства отпадног муља доданог у мешавину, при чему калцијум-силикати вероватно настају као резултат реакције између калцијума и силицијум диоксида у отпадној мешавини.

На основу XRPD спектара приказаних на Слици 44, може се уочити да узорци CS заптивача, како у сировом тако и у термички обрађеном облику, показују веома низак степен кристалне уређености. Изузетак представља свега неколико дифракционих пикова ниског интензитета, који одговарају α-алуминијум-оксиду (α-Al_2O_3) и цирконијум-диоксиду (ZrO_2), а који су слабо изражени на спектру термички обрађеног узорка. С обзиром да је састав CS заптивача базиран на оксидима алуминијума и цирконијума, то је сасвим очекивано и оправдано.



Слика 38. XRPD спектри узорка заптивача CS пре и после термичког третмана на температури од 800 °C.

На основу XRPD спектара узорака CS_{W10} заптивача (Слика 45), могу се запазити значајне промене у структурном уређењу, које су настале услед синтеровања на 800 °C. Сирови узорак би се могао окарактерисати као претежно аморфни материјал са само неколико видљивих пикова алуминијум-оксида (α-Al_2O_3). Услед излагања високим температурама, долази до кристализације из аморфне фазе и до постизања доброг уређења кристалне структура узорка. У добијеном синтерованом узорку идентификоване су следеће минералне фазе: α-Al_2O_3, цирконијум-диоксид и кварц, али и β-Al_2O_3 као хексагонални кристалографски облик алуминијум-оксида [119]. Очигледно, α-Al_2O_3 након процеса синтеровања пролази делимичну фазну трансформацију у метастабилну структуру (β-Al_2O_3) и могло би се претпоставити да се у таквим термодинамичким условима може постићи стабилизација α-Al_2O_3 као главне фазе уз присуство мале количине β-Al_2O_3 [186].



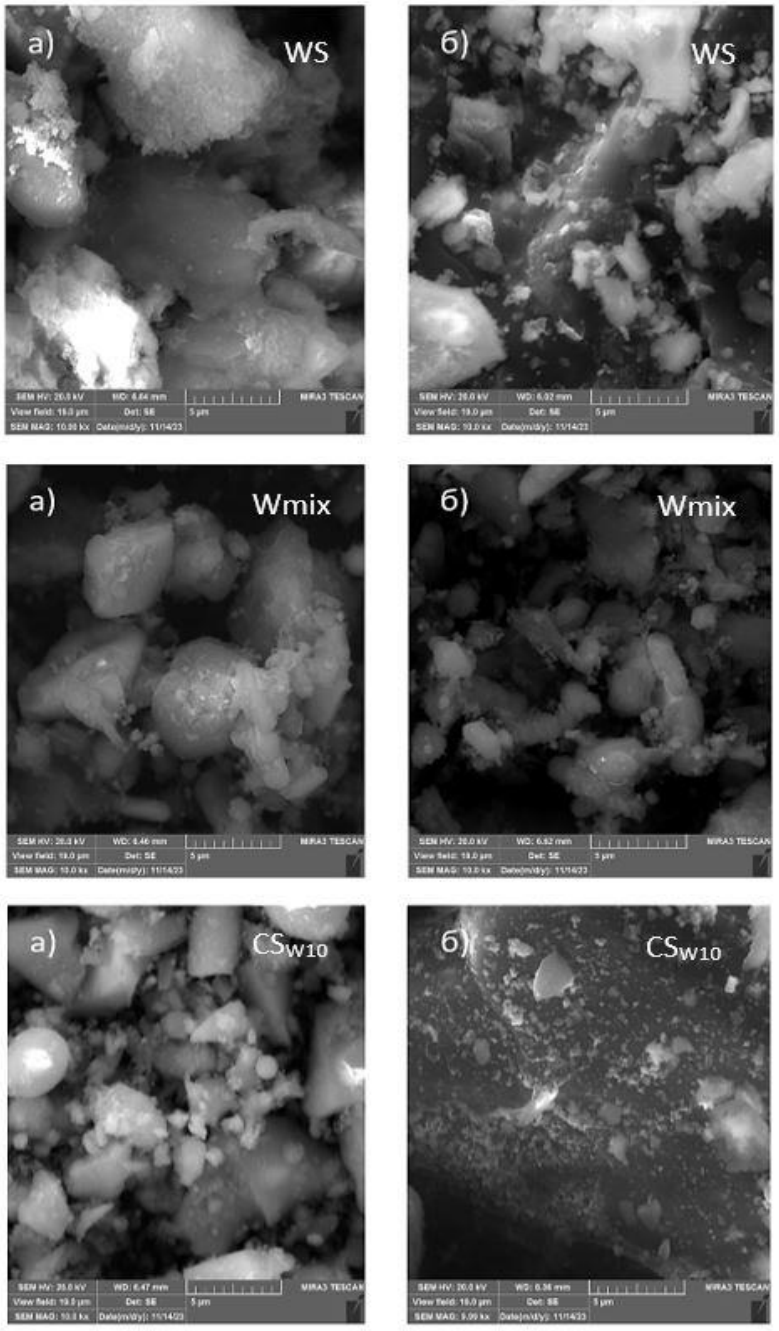
Слика 39. XRPD спектри узорка заптивача CS_{W10} пре и после термичког третмана на 800 °C.

4.3.3 Резултати испитивања морфолошких особина отпадног муља, отпадне мешавине и узорака заптивача

У циљу утврђивања структурних особина отпадног муља WS, отпадне мешавине W_{mix} и припремљеног заптивача CS_{W10} у сировом и синтерованом облику, односно у циљу испитивања потенцијалних ефеката термичке обраде на морфологију ових узорака, извршена је FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) анализа. На основу снимљених FE-SEM микрографија сирових узорака (Слика 46а) и узорака подвргнутих високој температури процеса синтеровања (до 800 °C) (Слика 46б), могу се приметити извесне разлике у погледу величине и облика зрна.

Као што се може уочити, у структури узорака доминирају агломерати пречника око 1-5 μm и зрна неправилног облика од око 0,5-1,5 μm у пречнику. На FE-SEM микрографијама снимљеним за узорак отпадног муља WS и отпадне мешавине W_{mix} може се приметити благо заобљавање зрна током термичке обраде, што се може приписати ефекту термичке обраде на састав отпадног муља, који укључује компоненте на бази алуминосиликата и различите оксиде. Уградња отпадног муља у заптивни материјал може довести до стварања нечистоћа и локализована поља напрезања током термичке обраде, инхибирајући раст зрна и подстичући образовање финијих зрна. Поред тога, присуство одређених адитива у отпадној мешавини W_{mix} може деловати инхибирајуће на угрубљавање зрна ограничавањем ефекта дифузије. Међутим, као што показује Слика 46б на FE--SEM микрографији која се односи на узорак заптивача CS_{W10}, након термичког третмана долази до формирања агломерата у виду кластера финијих честица које се спајају током процеса загревања, што резултира густом и компактном структуром.

У већини узорака, примећена је микропорозност након спроведених тестова. Ипак, без обзира на постојање видљивих пора, ови узорци су показали задовољавајућу чврстоћу и компактност. То указује да су поре првенствено лоциране на површини узорака. Закључује се да су се зрна унутар узорака чврсто повезала, те формирала кохезивну структуру која је допринела укупном механичком интегритету материјала. Површинска порозност није угрозила структурну стабилност узорака, што сугерише да су унутрашње границе зрна биле добро збијене и да је веза између зрна била робусна.



Слика 40. FE-SEM микрографије сировог (а) и синтерованог (б) узорка отпадног муља WS, отпадне мешавине W_{mix} и заптивача CS_{W10}.

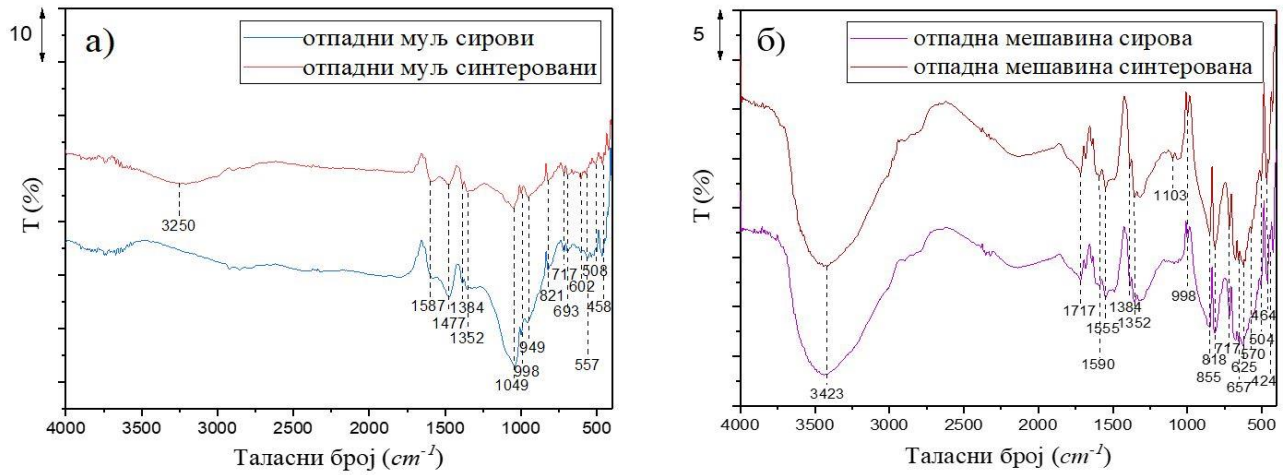
4.3.4 Резултати испитивања структурних особина отпадног муља, отпадне мешавине и узорака заптивача

Како би се потврдили претходно добијени резултати XRPD анализе и одредиле главне функционалне групе присутне у испитиваним материјалима, односно узорцима отпадног муља WS, отпадне мешавине W_{mix} и заптивача CS и CS_{W10}, примењена је спектроскопија дифузне рефлексије инфрацрвене Фуријерове трансформације (DRIFTS-FTIR). Добијени FTIR спектри сваког испитиваног узорка приказани су на дијаграмима на Слици 47а и 47б и Слици 48.

Као што се може приметити из FTIR резултата отпадног муља WS (Слика 47а), није дошло до значајних промена у структурним особинама услед термичке обраде на 800 °C. И у сировом и у синтерованом узорку су забележене следеће спектралне траке: 458, 508, 556, 602, 693, 717, 821, 949, 1049, 1352, 1384, 1477 и 1587 cm^{-1}. Такође, у спектру синтерованог узорка отпадног муља забележена је широка апсорпциона трака од 3000 до 3700 cm^{-1}, највероватније због присуства влаге, односно молекула воде (O–H групе) у узорку приликом извођења FTIR анализе [161].

Присуство силицијума може се идентификовати услед карактеристичних FTIR пикова који одговарају вибрацијама група Si–O–Si и Si–O, позиционираним на 1049 cm^{-1} (Si–O–Si фреквенција истезања), 821 cm^{-1} (Si–O фреквенција савијања) и 458 cm^{-1} (Si–O фреквенција љуљања) [187]. Пик на око 998 cm^{-1} такође може бити повезан са вибрацијама Si-O везе, пошто спада у општи опсег за идентификацију силиката [188]. Треба напоменути да је интензитет ових спектралних трака карактеристичних за силицијум смањен у спектру термички обрађеног узорка отпадног муља, што указује на присуство мање количине (по јединици запремине) функционалних група повезаних са овом молекуларном везом. Апсорпциони пик позициониран на 1384 cm^{-1} може се приписати Al-O вибрационом моду истезања [189]. Штавише, траке на 508 cm^{-1} и 717 cm^{-1} могу се приписати вибрационим модовима истезања Cu-O [190, 191], док се може претпоставити да трака на 603 cm^{-1} може настати услед Sb-O-Sb вибрација, односно због присуства Sb оксида (попут сенармонтита, Sb_2O_3) [187], што се све добро слаже са добијеним резултатима хемијског састава. Такође, на FTIR спектру се могу приметити пикови на 556 cm^{-1} ($\nu 4PO_4^{3-}$ асиметрична вибрација) и 949 cm^{-1} ($\nu 1PO_4^{3-}$ симетрична вибрација истезања), који су компатибилни са природним флуороапатитом [192, 193]. Спектрална трака карактеристична за рутил забележена је на 693 cm^{-1} и вероватно потиче од Ti-O вибрације истезања [189], док је трака на 557 cm^{-1} вероватно последица присуства Fe у облику оксида, односно од Fe–O вибрације истезања [188]. Уочене спектралне траке на 1352 и 1587 cm^{-1} могле би сугерисати присуство C=C вибрација истезања, док би пик на 1477 cm^{-1} могао бити повезан са вибрацијама савијања C-H веза у метиленским групама, што указује да је у овом отпадном муљу присутна и органска компонента у облику алкана [194].

Ипак треба напоменути да је интерпретација FTIR спектра узорка отпадног муља WS у опсегу 500 - 1000 cm^{-1} прилично комплексна и ограничена, јер у овом опсегу, због сложеног хемијског састава, долази до спектралног преклапања које онемогућава поуздано одређивање одређених функционалних група које потичу од различитих једињења.



Слика 41. FTIR спектри отпадног муља WS (а) и отпдне мешавине W_{mix} (б) пре и после синтеровања на 800 °C.

На основу снимљених FTIR спектара отпадне мешавине W_{mix} у сировом и синтерованом облику (Слика 47б), може се приметити да су положаји пикова и интензитети остали практично непромењени, што указује на готово идентичну структуру материјала пре и након термичког третмана на 800 °C. Спектралне траке оба узорка су позиционирane на: 424, 464, 504, 570, 625, 657, 717, 818, 855, 949, 998, 1352, 1384, 1555, 1717 и 3.423 cm^{-1}. У спектру синтерованог узорка се може уочити додатни пик на 1103 cm^{-1}, који вероватно потиче од Si–O–Si вибрационог мода истезања [186]. Интензивна спектрална трака са центром на око 3423 cm^{-1} може се приписати вибрацијама истезања O–H везе, док је апсорпциона трака која се појављује на 1590 cm^{-1} карактеристична за вибрацију савијања O–H молекула воде присутних у узорку [195]. Као што добијени FTIR спектар показује, постоји много пикова Al–O растезних веза (AlO_4 или AlO_6 вибрација) у опсегу 500 - 1000 cm^{-1}, као што су пикови на 504, 625, 657, 818 и 855 cm^{-1}, као и пик на 1384 cm^{-1}, претходно детектован у анализи узорака отпадног муља, који се сви могу односити на прелазне фазе алумине, као и стабилну фазу алфа-алумине (α-Al_2O_3) [189, 196]. Спектралне траке снимљене на 424 и 464 cm^{-1} могу исто тако одговарати O–Al–O функционалним групама [196]. Траке ниског интензитета у спектрима на око 504 и 570 cm^{-1} могу такође да потичу из кубне кристалне фазе ZrO_2 као последица додавања YSZ у отпадну смешу [197].

Међутим, може се претпоставити да је удео додатог YSZ практично незнатан у поређењу са присутном алумином (Al_2O_3), па због преклапања трака остаје нејасно да ли су ови пикови последица присуства глинице (Al_2O_3) или цирконијума (ZrO_2). Спектралне траке на 717 и 998 cm^{-1} највероватније одговарају SiO_2 и минералима Cu пореклом из отпадног муља који је уграђен у узорак отпадне мешавине, пошто се ови пикови могу препознати и у претходно анализираним спектрима отпадног муља.

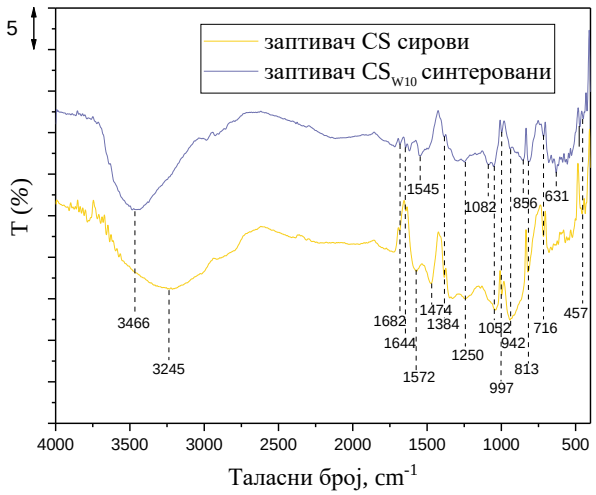
Као што је приказано на Слици 48, снимљени FTIR апсорпциони спектри синтерованих узорака заптивача CS и CS_{W10} су веома слични у погледу положаја пикова, пошто оба деле следеће спектралне траке, позиционирane на: 457, 716, 813, 942, 997, 1052, 1384, 1644 и 1682 cm^{-1}.

Широке апсорпционе траке које се налазе у области 3000 - 3700 (са пиковима на 3466 и 3245 cm^{-1}, за CS и CS_{W10}, тим редом) последица су присуства OH хидроксилне групе молекула воде [161]. Осим тога, траке које се налазе у опсегу од 1600-1700 cm^{-1} (1644, 1682 cm^{-1}) могу се

приписати вибрацијама истезања O–H и савијања H–O–H, које такође указују на присуство воде у испитиваним узорцима [198]. Неколико пикова забележених у опсегу 500-1000 cm^{-1} (813, 942, 997 cm^{-1}), као и пик који се налази на 1384 cm^{-1} највероватније указују на Al-O вибрације истезања које се односе на стабилне или прелазне фазе алумине (Al_2O_3) [189, 196], док пик на око 457 cm^{-1} потиче од O–Al–O функционалне групе [196]. При томе, у литератури се наводи да се трака која се налази на 997 cm^{-1} често појављује због вибрација Al–O и Al–OH као резултат оксидације алуминијума [199]. Такође, спектрална трака, примећена на око 716 cm^{-1}, може бити повезана са Al–O режимом истезања у савијању тетраедра Al–O–H [200]. Осим тога, неки литературни подаци говоре о томе да се траке са позицијом пика на око 1050 cm^{-1} (1052 cm^{-1}) могу приписати модовима површинских вибрација алумине [201].

Међутим, за разлику од спектра CS узорка, неколико додатних пикова може се уочити из FTIR спектра узорка заптивача CS_{W10} (Слика 48), са следећим позицијама: 1545, 1082, 856 и 631 cm^{-1}. Апсорпциони пик на 1082 cm^{-1} могао би бити повезан са модом вибрације истезања Si–O–Si везе у SiO_2 [202]. Присуство пика кварца (SiO_2) само у спектру узорка CS_{W10} а не у CS узорку може се лако објаснити извесним садржајем отпадне мешавине W_{mix} (тј. отпадног муља WS) у узорку CS_{W10}. Осим тога, спектрална трака на око 856 cm^{-1} може се тумачити као типичан апсорпциони пик Si–O–Al везе, што је вероватно сугерисало да су Al_2O_3 и SiO_2 хибридизовани формирањем Si–O–Al веза.[203]. Пик позициониран на 631 cm^{-1} највероватније потиче од Al–O растезљиве везе алфа-алумине (α-Al_2O_3), која има већинско учешће у додатој отпадној мешавини W_{mix} [196], док се пик на приближно 1545 cm^{-1} може приписати вибрацији истезања C=O везе [194].

С друге стране, пикови на 1572 и 1474 cm^{-1} видљиви су само у спектру CS узорка. Пик позициониран на око 1572 cm^{-1} може се приписати асиметричној вибрацији истезања C=C везе, док спектрална трака на 1474 cm^{-1} вероватно одговара вибрацијама савијања C–H везама у метиленским групама, што вероватно указује на присуство алкана у узорку заптивача CS [194].



Слика 42. FTIR спектар узорака заптивача CS и CS_{W10} синтерованих на 800 °C.

4.3.5 Резултати испитивања излуживања отпадне мешавине

На основу резултата ICP-OES анализе приказаних у Табели 20 може се уочити да су концентрације свих испитиваних тешких метала након теста излуживања остале далеко испод законски прописанихограничења, према Правилнику о категоријама, испитивању и класификацији отпада („Службени гласник РС“, бр. 56/2010, 93/2019, 39/2021 и 65/2024) [149]. Самим тим се може констатовати да је испитивана отпадна смеша W_{mix} еколошки безбедна у погледу мобилности тешких метала, без опасности од потенцијалног излуживања, које може загадити и наштетити животној средини. С обзиром да је основни састав заптивача базиран на оксидима алуминијума и цирконијума у виду комерцијалних производа, на чијим се декларацијама произвођача наводи да су потпуно еколошки прихватљиви, односно без било каквих примеса тешких метала, уједно и састав заптивача CS_{W10} се може сматрати потпуно безбедним за употребу са еколошког аспекта.

Добро је познато да је pH кључни параметар који утиче на могућност излуживања тешких метала у околину [204]. Највеће концентрације елемената из групе тешких метала обично имају тенденцију излуживања у киселим условима [204]. Што се тиче приказаних резултата pH мерења, датих и у Табели 20, пре теста је забележен прилично висок, алкални pH, што оправдава мали потенцијал излуживања присутних тешких метала. Благо смањење pH вредности у процедној води који се може уочити након теста, указује на веће присуство киселих радикала.

Табела 20. Резултати теста излуживања за узорак отпадне мешавине W_{mix}.

Концентрација, mg/kg отпадне мешавине W_{mix}					
Параметар	**Отпадна мешавина W_{mix}**	**Реф. Вредност**	**Параметар**	**Отпадна мешавина W_{mix}**	**Реф. Вредност**
Al	25,79	/	Mg	2,76	/
As	0,05123	2* 25**	Mn	0,02978	/
Bi	ИГД	/	Mo	3,522	10* 30**
Ca	14,43	/	Na	1179	/
Cd	ИГД	1* 5**	Ni	0,00942	10* 40**
Co	0,02828	/	P	369,9	/
Cr	0,01743	10* 70**	Pb	0,01062	10* 50**
Cu	0,3086	50* 100**	S	200,9	/
Fe	0,4926	/	Se	0,0794	0,5* 7**
Hg	ИГД	0,2* 2**	V	0,1454	/
K	328,4	/	Zn	ИГД	50* 200*
pH пре теста излуживања		9,32	**pH после теста излуживања**		8,37

[1]*ИГД-испод границе детекције*

Према Правилнику о категоријама, испитивању и класификацији отпада („Службени гласник РС“, бр. 56/2010, 93/2019, 39/2021 65/2024) [149]:

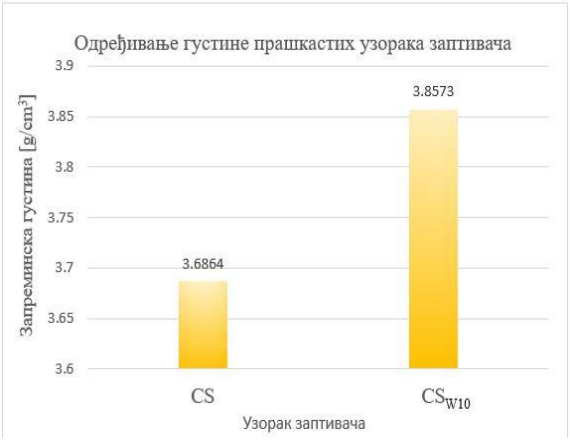
** вредности које се односе на одлагање нереактивног опасног отпада на депоније за неопасни отпад у касете које се не користе за одлагање биоразградивог отпада*

*** вредности које се односе на одлагање на депоније опасног отпада*

4.3.6 Резултати одређивања физичко-механичких особина узорака заптивача

4.3.6.1 Резултати одређивање густине узорака заптивача

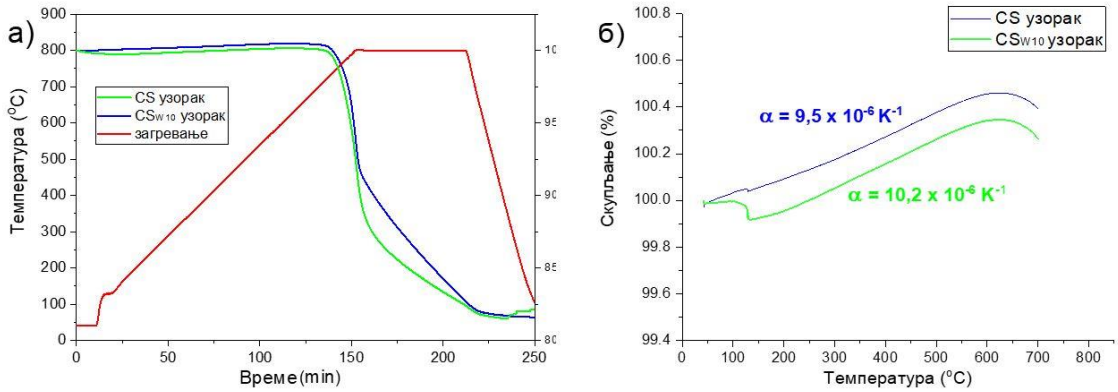
Запреминска густина узорака заптивача са и без додатка отпадне мешавине W_{mix} (CS и CS_{W10}) утврђена је методом пикнометра, при чему су добијене вредности од 3,6864 g/cm^3 и 3,8573 g/cm^3 (Слика 49), тим редом. Као што се може запазити, узорак заптивача CS_{W10} показује већу вредност густине у односу на узорак CS. Ипак, вредности густине оба испитивана узорка налазе се у опсегу од 3 до 4 g/cm³, што је у доброј сагласности са литературним подацима о густини IT-SOFC заптивача различитог састава [205 206], као и са вредностима карактеристичним за комерцијално доступне заптиваче [156].



Слика 43. Резултати одређивања запреминске густине узорака заптивача методом пикнометра.

4.3.6.2 Резултати дилатометријских испитивања узорака заптивача

Дилатометријске криве оба узорка заптивача CS и CS_{W10}, након термичке обраде на 800 °C у дилатометру приказане су на Слици 50а и 50б. Коефицијент термичког ширења (CTE, представљен симболом α) за узорак CS износио је ~9,5×10^{-6} K^{-1}, а за узорак CS_{W10} ~10,2×10^{-6} K^{-1}. Вредности коефицијената прорачунате су на основу дилатационих кривих са дијаграма зависности димензионалних промена од температуре, у опсегу 200-500 °C, у ком криве имају линеарни раст (Слика 50б).



Слика 44. Дилатометријске криве узорака заптивача загреваних до 800 °C у функцији времена загревања (а) и у фунцији температуре (б).

Према бројним литературним подацима, коефицијент топлотног ширења (CTE, α) требало би имати вредности између 8,5 и 12×10^{-6} K^{-1}, да би материјал био погодан за примену у својству заптивача у IT-SOFC уређајима, односно да би се обезбедила добра термичка стабилност система и да би се остварила термомеханичка компатибилност са суседним компонентама у систему, односно електролитом и електродним материјалима [207, 208]. С обзиром на то, CTE узорка CS_{W10} припада опсегу који испуњава горе поменути захтев. Додатно, може се приметити да су криве узорака заптивача веома сличне, с тим што додатак отпадног материјала у основни CS узорак узрокује да новоразвијени узорак заптивача CS_{W10} има нешто вишу вредност коефицијента ширења CTE (~$9,5\times10^{-6}$ K^{-1} на $10,2\times10^{-6}$ K^{-1}), који свакако и даље испуњава услов за употребу у IT-SOFC технологији.

4.3.7 Резултати испитивања непропусности горивне ћелије (Leakage Test)

4.3.7.1 Резултати карактеризације електролита на бази CeO_2

Пре процеса испитивања непропусности горивне ћелије извршена је детаљна карактеризација електролита на бази CeO_2 како бисмо потврдили да је примењени електролит добар јонски проводник. Прва мерења јонске проводљивости извршена су у температурном опсегу од 300 до 700 ºC, уз посебну пажњу посвећену зависности проводљивости од густине и микроструктуре.

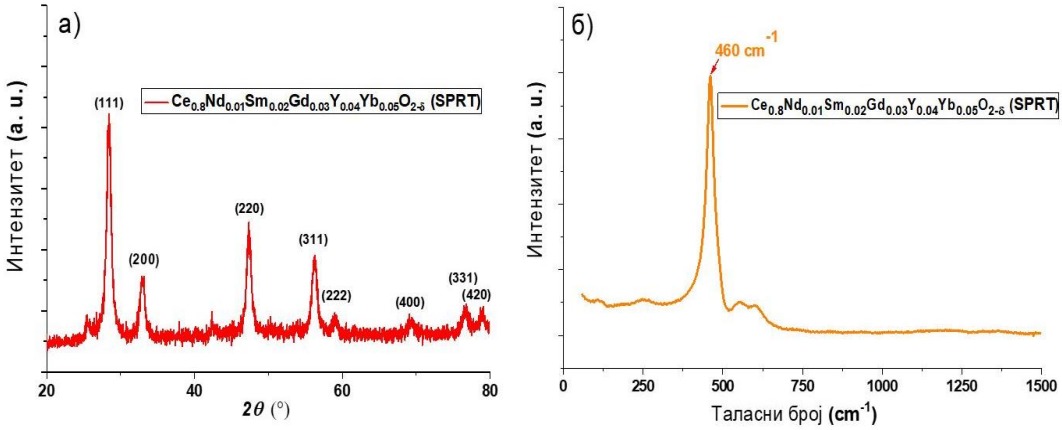
Тек након тога, електролит на бази CeO_2 тестиран је у оквиру технологије чврстих оксидних горивних ћелија средње радне температуре (IT-SOFC) са конфигурацијом Pt/SPRT/Pt. У склопу овог тестирања, као перспективни материјал за заптивање IT-SOFC ћелија коришћен је иновативни керамички везивни материјал на бази алуминијум-оксида са додатком отпадног муља, односно отпадне мешавине (CS_{W10}).

4.3.7.1.1 Резултати XRPD и Раманове спектроскопске анализе електролита

На Слици 51а приказан је XRPD спектар електролита на бази CeO_2 са високим степеном вишеструког допирања састава $Ce_{0.8}Nd_{0.01}Sm_{0.02}Gd_{0.03}Dy_{0.05}Y_{0.04}Yb_{0.05}O_{2-\delta}$, добијен SPRT методом. Према XRPD анализи, сви пикови испитиваног електролита указују на једнофазни церијум-оксид са кубном флуоритном структуром (просторна група *Fm3m*). Будући да нису детектовани друге кристалне фазе, очигледно је да је CeO_2 у потпуности стабилизован оксидима свих допаната ретких земаља (Nd_2O_3, Sm_2O_3, Gd_2O_3, Dy_2O_3, Y_2O_3 и Yb_2O_3), што указује на потпуну замену Ce^{4+} јона јонима допаната у кристалној решетки.

Као корисно средство за указивање на понашање јонске проводљивости, параметар решетке за електролит на бази CeO_2 са високим степеном вишеструког допирања првенствено је одређен експериментално. Наиме, постојање како спољашњих, тако и унутрашњих ваканција унутар наночестица на бази церијум-оксида синтетисаних SPRT методом, потврђено је Рамановом спектроскопијом у постојећој литератури [154, 209]. Сходно томе, модел паковања јона [210], који уводи ефективни полупречник анјонске ваканције, додатно је примењен за израчунавање параметра решетке за нанопрах на бази CeO_2 са високим степеном вишеструког допирања. За одређивање параметра решетке вишеструко допираног праха, уместо појединачних полупречника било ког од допаната уведених у решетку, коришћен је просечни јонски полупречник.

Параметар кристалне решетке израчунат помоћу модела јонског паковања (a_{ipm}) износио је 5,4132 Å, док је параметар решетке добијен експериментално, коришћењем XRPD анализе (a_{XRPD}), за константну концентрацију допаната (x = 0,20) износио 5,4184 Å. Може се приметити да је експериментално добијена вредност параметра кристалне решетке у веома добром слагању са израчунатим вредностима коришћењем XRPD анализе. Величина кристалита (D_{XRPD}) и микронапрезање (e_{XRPD}) израчунати применом XRPD анализе за узорак нанопраха, синтетисаног SPRT методом, износили су 2,33 nm и 0,11 %, тим редом. Осим тога, добијена је и вредност величине честица нанопраха од 3,04 nm.



Слика 45. XRPD спектар (а) и Раманов спектар (б) узорка нанопраха на бази CeO_2 синтетисаног SPRT методом.

Раманова спектроскопија, као веома осетљива метода, коришћена је за потврђивање присуства једнофазног CeO_2, у складу са резултатима XRPD анализе. Ради бољег разумевања резултата Рамановог спектра чврстог електролита састава $Ce_{0.8}Nd_{0.01}Sm_{0.02}Gd_{0.03}Dy_{0.05}Y_{0.04}Yb_{0.05}O_{2-\delta}$ (Слика 51б), дат је преглед општих карактеристика. Наиме, идентификација Раманових спектара, а посебно Раманових модова карактеристичних за O^{2-} ваканције у CeO_2, игра важну улогу у процени јонске проводљивости. За чист и стехиометријски CeO_2 са флуоритном структуром карактеристичан је само један дозвољени Раманов мод првог реда (симетрије F_{2g}) на 465 cm^{-1} [154, 209], који настаје као последица симетричног „дишућег" мода (breathing mode) атома кисеоника који окружују сваки катјон (CeO_8, вибрација кристалне решетке).

Међутим, са смањењем димензија нанокристалног CeO_2 услед допирања, F_{2g} мод се помера ка нижим фреквенцијама, док се ширина мода повећава уз одређену асиметрију [154, 209]. Резултати показују да је додавање допаната довело до смањења величине честица праха, при чему су се положај Рамановог мода првог реда померио ка нижим фреквенцијама, уз промену његовог облика (испод 465 cm^{-1}), уз повећану ширину линије и изражену асиметрију пика на страни нижих енергија (Слика 51б).

Поред Рамановог мода првог реда (симетрије F_{2g}), у спектру се могу уочити и три додатна, широка Раманова мода другог реда индукована поремећајем структуре, на приближно 250 cm^{-1} (2TA), 550 cm^{-1} (2LA) и 600 cm^{-1} (2TO) (Слика 51б). Ови модови су карактеристични за спектар допираног CeO_2 и могу се приписати спољашњим и унутрашњим кисеоничким ваканцијама насталим у кристалној решетки CeO_2 услед нестехиометрије која се јавља приликом допирања,

односно смањења величине честица [209]. Отпуштање јона кисеоника из кристалне решетке, као последица повећања укупне слободне површине праха и смањења величине честица, оставља за собом ваканцију и два електрона локализована на атомима церијума. Наиме, појава Рамановог мода на око 600 cm^{-1} узрокована је снижавањем валенце Ce^{4+}, чиме се, ради одржавања електронеутралности, формирају јони Ce^{3+}.

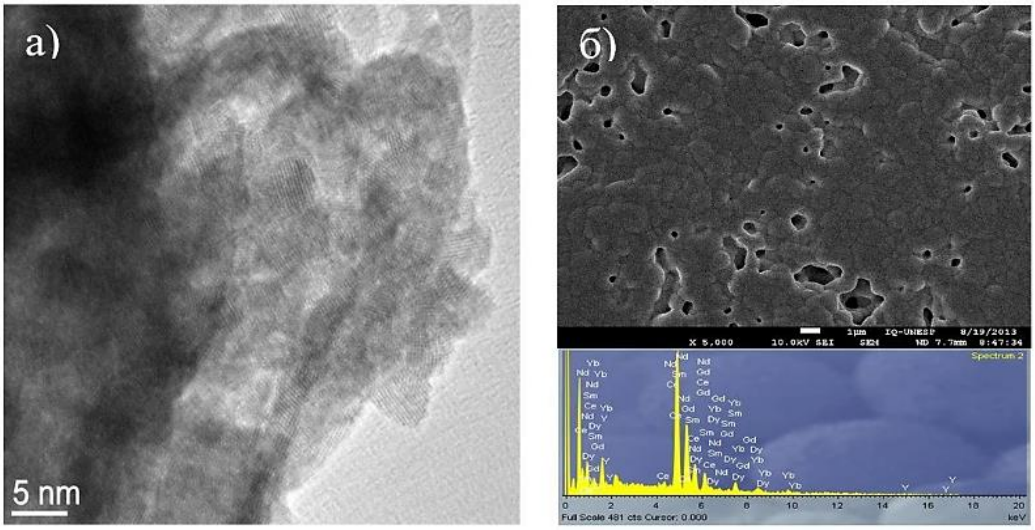
С друге стране, Раманов мод на око 550 cm^{-1} јавља се услед кисеоничких ваканција које настају у решетки када се јони Ce^{4+} замене катјонима допанта нижег валентног стања (3+), чиме је потврђена успешна замена Ce^{4+} јона тровалентним допантима Nd^{3+}, Sm^{3+}, Gd^{3+}, Dy^{3+}, Y^{3+} и Yb^{3+} [154, 209, 211]. Појава наведеног мода указује на додатни структурни ефекат који доприноси повећању концентрације O^{2-} ваканција у структури допираног SPRT узорка, што је доведено у везу са јонском проводљивошћу.

Поред тога, у спектру (Слика 51б) је уочен још један мод на око 250 cm^{-1} (Слика 51б), који се може приписати вибрационој активности изазваној дефектима, посебно онима повезаним са кисеоничким ваканцијама [154]. Прецизније, наведени мод одговара трансверзалном акустичком (2TA) фононском моду другог реда, што је карактеристично својство CeO_2 услед његове кристалне структуре типа флуорита [154]. Наведени резултат указује на то да уградња допаната изазива формирање деформисаних REO_6 јединица са октаедарском координацијом на површини CeO_2. Истовремено, то олакшава успостављање RE–O–Ce веза и подстиче стварање значајне концентрације O^{2-} ваканција, што представља додатни структурни утицај на јонску проводљивост [154]. Појава 2TA вибрационог мода у спектру повезана је са формирањем дефеката у кристалној решетки током процеса синтеровања. Наиме, добро је познато да и трансверзални акустички (TA) и лонгитудинални акустички (LA) модови могу скратити дужину ланца дуж правца преноса наелектрисања када су термички активирани [212]. Међу њима, TA мод има израженији утицај на стварање O^{2-} ваканција у поређењу са LA модом, услед трансверзалних померања атома која су укључена у тај процес [212]. Наведени резултати указују на то да су структурне модификације и формирање O^{2-} ваканција на повишеним температурама првенствено последица промена у вибрационим својствима узорака изазваних температуром, а не микроструктурне еволуције. Све наведено јасно указује на то да 2TA вибрациони мод доприноси укупној концентрацији O^{2-} ваканција, што игра кључну улогу у обезбеђивању високе јонске проводљивости.

Дакле, Рамановом спектроскопијом потврђено је да појава додатних пикова у спектру електролита састава $Ce_{0.8}Nd_{0.01}Sm_{0.02}Gd_{0.03}Dy_{0.05}Y_{0.04}Yb_{0.05}O_{2-\delta}$ одражава повећану концентрацију O^{2-} ваканција, које заузврат побољшавају јонску проводљивост примењеног чврстог јонског проводника у IT-SOFC горивној ћелији.

4.3.7.1.2 Резултати TEM, SEM, EDS анализе и густине електролита

TEM микрографија (Слика 52а) заједно са резултатима добијеним XRPD методом, указује на опсег нанометарских димензија електролита састава $Ce_{0.8}Nd_{0.01}Sm_{0.02}Gd_{0.03}Dy_{0.05}Y_{0.04}Yb_{0.05}O_{2-\delta}$. Резултати TEM анализе веома су важни за даљи процес згушњавања и бољи распоред честица, како би се добили синтеровани узорци велике густине. Наиме, ови подаци су уско повезани са степеном агломерације честица. TEM микрографија показује да кристалити имају тенденцију да се агломеришу у агрегате, што је у складу са подацима из литературе [213]. Заправо, наночестице имају природну склоност ка агломерацији из два главна разлога. Прво, агломерација представља енергетски стабилнију конфигурацију. Друго, агломерација омогућава раст кристалита. С обзиром на то да су нанопрашкови добијени SPRT методом у одређеној мери агломерисани, сматрамо да ефекат агломерације такође утиче на добијање синтерованих узорака велике густине.



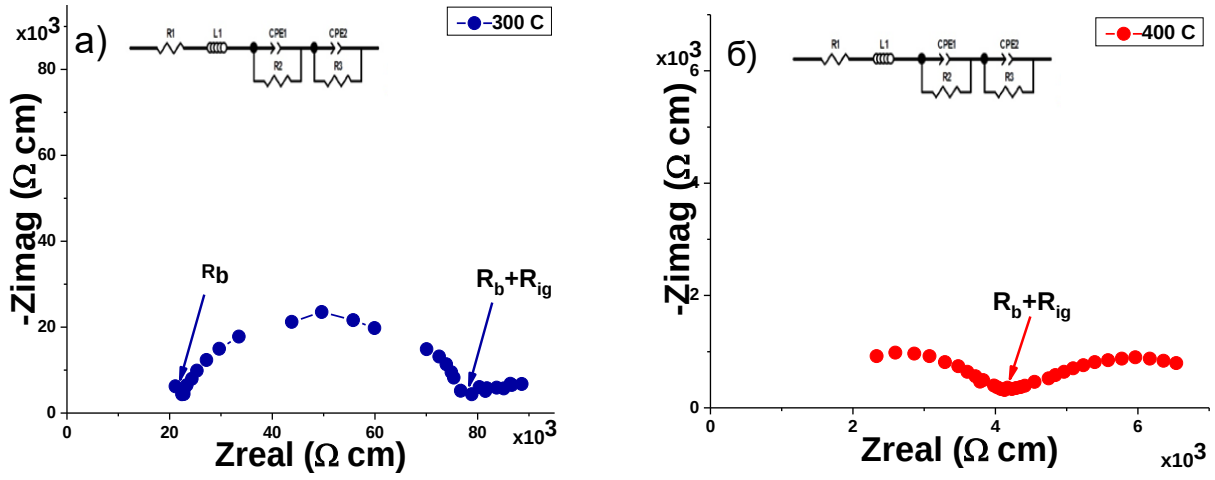
Слика 46. ТЕМ микрографија (а) и SEM микрографија са EDS спектром (б) синтерованог узорка електролита састава $Ce_{0.8}Nd_{0.01}Sm_{0.02}Gd_{0.03}Dy_{0.05}Y_{0.04}Yb_{0.05}O_{2-\delta}$.

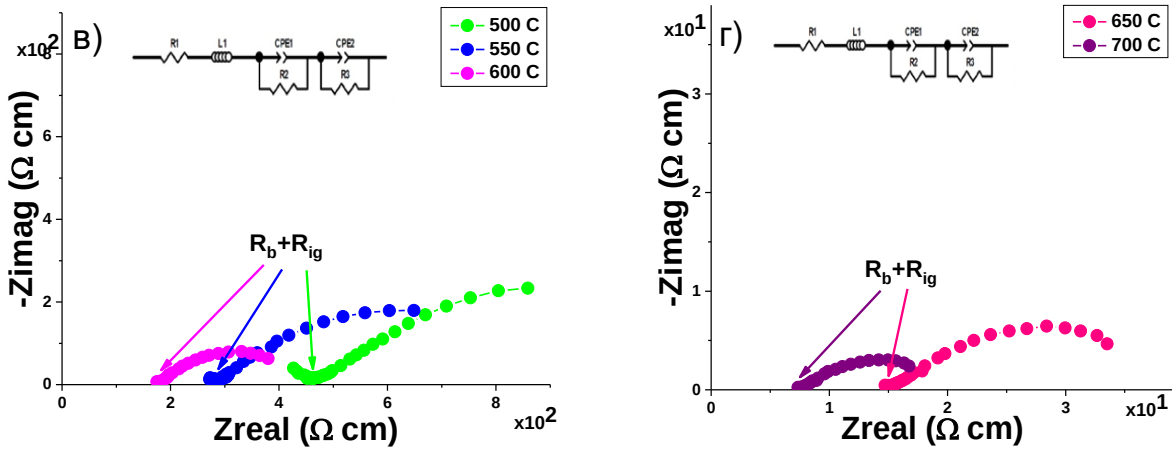
На основу добијене SEM микрографије уочена је бимодална структура са приметним степеном порозности и величином зрна од око 1 μm (Слика 52б). Добро је познато да је ефикасност консолидације нанопрахова у директној вези са контролом надметања између процеса збијања (денсификације) и гранулације (грубљења честица) [214]. Вредност добијене густине може се објаснити различитом расподелом величина пора и честица. Прецизније, параметри као што су расподела величина пора и величина честица, односно карактеристике „зелене" структуре, играју кључну улогу у постизању велике густине. Наиме, с обзиром на прилично уједначене честице SPRT узорака након процеса калцинације на 600 °C, које садрже само мезопоре (што указује на добро уређену структуру), као и на боље паковање и мању унутрашњу активност, било је очекивано да ће се након синтеровања постићи задовољавајућа густина. Међутим, иако се SPRT прахови подвргавају синтеровању на високој температури (1550 ºC), присуство ситнијих зрна око крупнијих указује на то да је механизам Оствалдовог сазревања одговоран за већи део уоченог раста зрна. Присуство закривљених граница зрна, видљиво на Слици 50б, указује на то да процес синтеровања на појединим местима још увек није завршен. Теоријска густина SPRT електролита, синтерованог током 2 h на температури од 1550 ºC у атмосфери ваздуха, износила је 7,3 g/cm^3, док је густина добијена експериментално Архимедесовом методом износила 6,5 g/cm^3. Сходно томе, резултати указују да је приликом синтеровања постигнуто 89 % теоријске густине узорка. Све наведено је у складу са чињеницом да различита морфологија честица може довести до различитог начина њиховог паковања, а тиме и до различите густине при изради узорака. Наведени резултати испитивања густине у складу су са микроструктурним запажањима.

Ради потврђивања хемијског састава извршена је EDS микроанализа (Слика 52б - уметак). Утврђено је да узорак електролита има хемијски састав веома сличан номиналном. Средње вредности хемијских односа елемената ретких земаља у саставу $Ce_{0.8}Nd_{0.01}Sm_{0.02}Gd_{0.03}Dy_{0.05}Y_{0.04}Yb_{0.05}O_{2-\delta}$ износе 79.55/1.09/1.98/2.86/5.06/3.92/5.54. Добијени резултати потврђују претпоставку да електролит на бази CeO_2, синтерован на високој температури (1550 ºC), остаје структурно стабилан и задржава готово номинални хемијски састав.

4.3.7.1.3 Резултати EIS мерења

Метода комплексне импедансе, као добро развијена аналитичка техника, омогућава добијање информација о електричним својствима чврстих електролита [154, 209]. Поред укупне јонске проводљивости, ова метода пружа податке о појединачним доприносима отпорности унутрашњости зрна и граница зрна, као и о електродним процесима. Познато је да се Никвистов дијаграм (зависност негативне вредности имагинарне компоненте импедансе ($-Z_{imag}$) од реалне компоненте импедансе (Z_{real}) чврстог електролита) генерално састоји од три узастопна полукруга у различитим фреквентним опсезима, при чему број тих полукругова зависи од природе електролита, температуре и опсега фреквенција [215]. За полукруг у области високих и средњих фреквенција карактеристична је веза два редно повезана RC кола, од којих свако садржи по један отпорни и један капацитивни елемент који су повезани паралелно, при чему је капацитивни елемент дистрибуираног типа (зависан од фреквенције). Овакво еквивалентно коло, са константним или дистрибуираним капацитивним елементима, широко је примењивано у литератури која се бави синтерованом керамиком [216]. Високофреквентни полукруг се може приписати паралелној вези отпорности унутрашњости зрна (R_b) и геометријске капацитивности (C_g) узорка. Уколико су полукругови импедансе јасно раздвојени, односно ако важи $R_bC_g << R_{gb}C_{gb}$, вредности R_b и R_{gb} се могу одвојено очитати као тачке пресека полукругова са реалном осом у области ниских фреквенција. Коришћењем фреквенције која одговара максимуму високофреквентног полукруга ($\omega_{max,b}$), геометријска капацитивност се може израчунати помоћу једначине $\omega max,b = 1/(R_b \cdot C_b)$. Нискофреквентни полукруг се може приписати отпорности граница зрна (R_{ig}) у паралелној вези са капацитивношћу граница зрна (C_{ig}). У том случају, капацитивност граница зрна се може израчунати помоћу фреквенције која одговара максимуму тог полукруга, коришћењем познате једначине $\omega max,ig = 1/(R_{ig} \cdot C_{ig})$.





Слика 47. Дијаграми комплексне импедансе синтерованог SPRT узорка, измерени на температурама: а) 300 ºC, б) 400 ºC, в) 500 - 600 ºC и г) 650 - 700 ºC, у атмосфери ваздуха; стрелице означавају тачке на реалној оси које одговарају очитавањима R_b и R_b+R_{ig}.

У оквиру наведених истраживања, оригинални Никвистови дијаграми снимљени у доступном фреквентном опсегу (1 Hz – 100 kHz) приказани су на Слици 53. Ради потенцијалне примене у појединачној ћелији IT-SOFC типа, најпре су извршена мерења јонске проводљивости електролита у температурном опсегу од 300 до 700 ºC, са кораком од 50 ºC. Као што се може видети (Слике 53а и 53б), са порастом температуре полукругови који одговарају високим и средњим фреквенцијама нестају. Дакле, са порастом температуре, обе отпорне компоненте (R_b и R_{gb}) опадају, што доводи до повећања вредности ω_{max}. У овом случају, читава област тачака импедансе помера се ка полукругу ниских фреквенција. На вишим температурама, временске константе повезане са импедансом масе материјала и граница зрна знатно су мање од оних повезаних са међуповршином електроде. Као резултат тога, полукругови који потичу од масе материјала и граница зрна нестају (Слике 53б и 53г), па се може уочити само један полукруг који потиче од процеса на међуповршини електроде [209].

Стога, на вишим температурама, уместо појединачних вредности R_b и R_{gb}, у доступном фреквентном опсегу постаје могуће одредити само збир R_b+R_{ig}, као вредност укупне отпорности процењену на основу тачке пресека експериментално добијеног полукруга са реалном компонентом импедансе (Z_{real}) [209]. Тај пресек је означен стрелицама на Слици 53. Нови полукругови који се формирају у области ниских фреквенција – посебно уочљиви на температурама од 650 и 700 ºC (Слика 53г) – највероватније потичу од реакција на кисеоничкој електроди (O_2/O^{2-}) [209], што излази из оквира овог истраживања.

Према подацима из литературе [217, 154, 209], концентрација допаната у опсегу од 10–20 mol. % омогућава највећу јонску проводљивост. Вредност јонске проводљивости електролита састава $Ce_{0.8}Nd_{0.01}Sm_{0.02}Gd_{0.03}Dy_{0.05}Y_{0.04}Yb_{0.05}O_{2-\delta}$ на температури од 700 ºC (Табела 21) износи $2{,}88\times10^{-2}$ $\Omega^{-1}cm^{-1}$. Поређењем горе наведеног резултата за јонску проводљивост са подацима из литературе [218, 219], може се уочити да је овде измерена вредност виша за читав ред величине. Прецизније, вредности јонске проводљивости забележене на 700 ºC у овом истраживању сличне су онима које су у литератури добијене тек на 800 ºC [218, 219].

Табела 21. Температурна зависност укупне јонске проводљивости (к) узорка добијеног од SPRT нанопрахова.

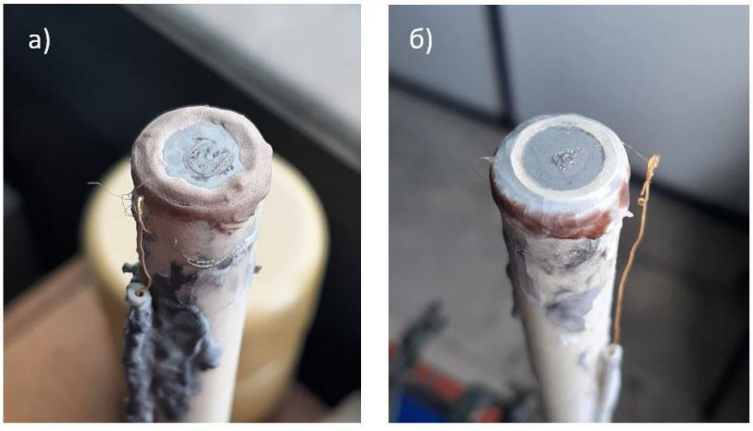
Узорак $Ce_{0.8}Nd_{0.01}Sm_{0.02}Gd_{0.03}Dy_{0.05}Y_{0.04}Yb_{0.05}O_{2-\delta}$								
Temperature (°C)								
300	**350**	**400**	**450**	**500**	**550**	**600**	**650**	**700**
Проводљивост к ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)								
$\times 10^{-5}$	**$\times 10^{-5}$**	**$\times 10^{-4}$**	**$\times 10^{-3}$**	**$\times 10^{-3}$**	**$\times 10^{-3}$**	**$\times 10^{-3}$**	**$\times 10^{-2}$**	**$\times 10^{-2}$**
1,05	4,95	2,04	0,98	1,12	1,29	4,04	1,39	2,88

Дакле, испитивани електролит састава $Ce_{0.8}Nd_{0.01}Sm_{0.02}Gd_{0.03}Dy_{0.05}Y_{0.04}Yb_{0.05}O_{2-\delta}$ показује задовољавајуће вредности јонске проводљивости (Табела 21), на основу чега је његова примена у формирању IT-SOFC горивне ћелије са конфигурацијом Pt/SPRT/Pt потпуно оправдана.

4.3.7.2 Резултати мерења напона отвореног кола

На основу електричних мерења у температурном опсегу од 300 до 700 °C, анализирани материјал састава $Ce_{0.8}Nd_{0.01}Sm_{0.02}Gd_{0.03}Dy_{0.05}Y_{0.04}Yb_{0.05}O_{2-\delta}$ се може применити као електролити за IT-SOFC горивне ћелије. Ипак, да би се применио као електролит за IT-SOFC технологију, неопходна су детаљна електрична мерења на појединачној IT-SOFC ћелији. Истраживања укључују одређивање напона отвореног кола (OCV), коришћенем иновативног керамичког везивног материјала на бази алуминијум-оксида са додатком отпадног муља (CS_{W10}) као перспективног материјал за заптивање IT-SOFC ћелија, што је приказано у наставку.

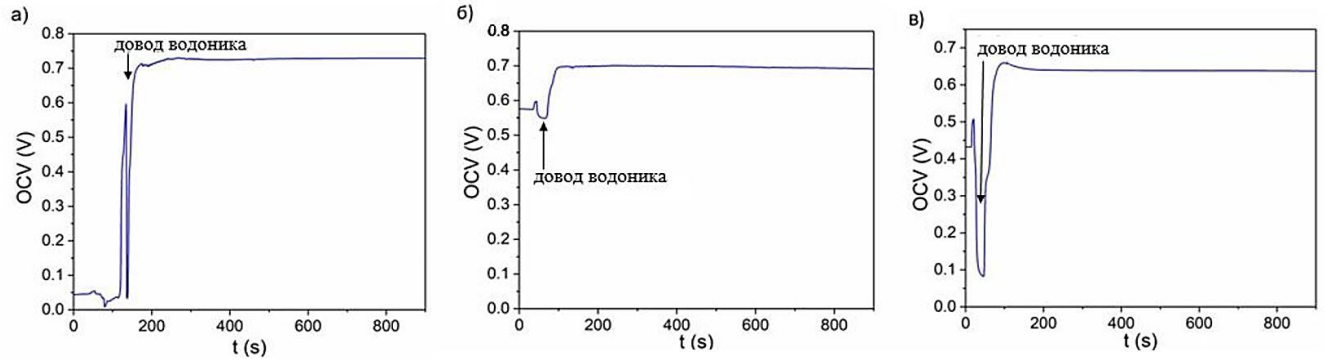
OCV тест спроведен је у лабораторијској горивној ћелији (Слика 54) са циљем испитивања функционалности заптивача CS_{W10} и процене могућности његове примене у технологији горивних ћелија са чврстим оксидом средње-температурног опсега (IT-SOFC). Испитивање је изведено коришћењем склопа Pt/SPRT/Pt, у којем је платина (Pt) коришћена као електродни материјал, а електролит синтетисан методом самопропагирајуће реакције на собној температури (енгл. Self-Propagating Room Temperature, SPRT).



Слика 48. Лабораторијска горивна ћелија са нанетим заптивачем CS_{W10} пре (а) и после (б) OCV теста.

Струјно-напонске (I-V) карактеристике Pt/SPRT/Pt ћелије су одређене у температурном опсегу 500-700 °C. На Слици 54, приказана је лабораторијска горивна ћелија са примењеним узорком заптивача, пре (а) и после (б) спровођења OCV теста. Као што се јасно примећује, испитивани склоп ћелије задржао је структурни интегритет након третмана с обзиром на одсуство било каквих евидентних пукотина или оштећења у области где је нанет заптивач. Дакле, на основу визуелних посматрања може се рећи да је постигнуто херметичко заптивање између керамичких компоненти ћелије, односно електролита и цеви самог уређаја.

Наведена мерења су извршена у систему горивне ћелије са водоником као горивом у ваздушној атмосфери, уз примену чврстог електролита дебљине приближно 0,55 mm. Циљ експеримента био је да се процене електрохемијске перформансе развијеног заптивача CS_{W10} у условима средње-температурног опсега рада горивних ћелија (500-700 °C). Забележени напон отвореног кола (OCV) износио је око 0,73 V на 500 °C, уз благо смањивање вредности на ~0,7 V на 600 °C и ~0,65 V на 700 °C (Слика 55).



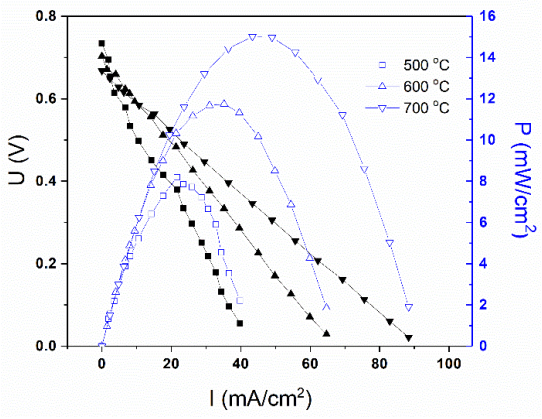
Слика 49. Резултати OCV тестирања горивне ћелије на 500 °C (а), 600 °C (б) и 700 °C (в).

Иако су ове вредности OCV знатно испод теоријске термодинамичке вредности (~1,1 V на 700 °C за систем H_2-O_2; Слика 55), оне остају прилично стабилне у тестираном температурном опсегу. Ова конзистентност сугерише да је цурење гаса било минимално и да је заптивач одржавао адекватну херметичност током целог рада. Благо смањене вредности OCV-а могу се приписати неколицини фактора, као што су:

- несавршено микроструктурно заптивање због површинске порозности у керамичком заптивачу;
- делимична електронска проводљивост или ограничена јонска проводљивост електролита на бази CeO_2 у примењеним условима;
- неидеални интерфејси електрода/електролит, што може довести до повећаног међуповршинског отпора;
- ограничења у подешавањима мерења, укључујући тачност потенциостата под условима високе температуре.

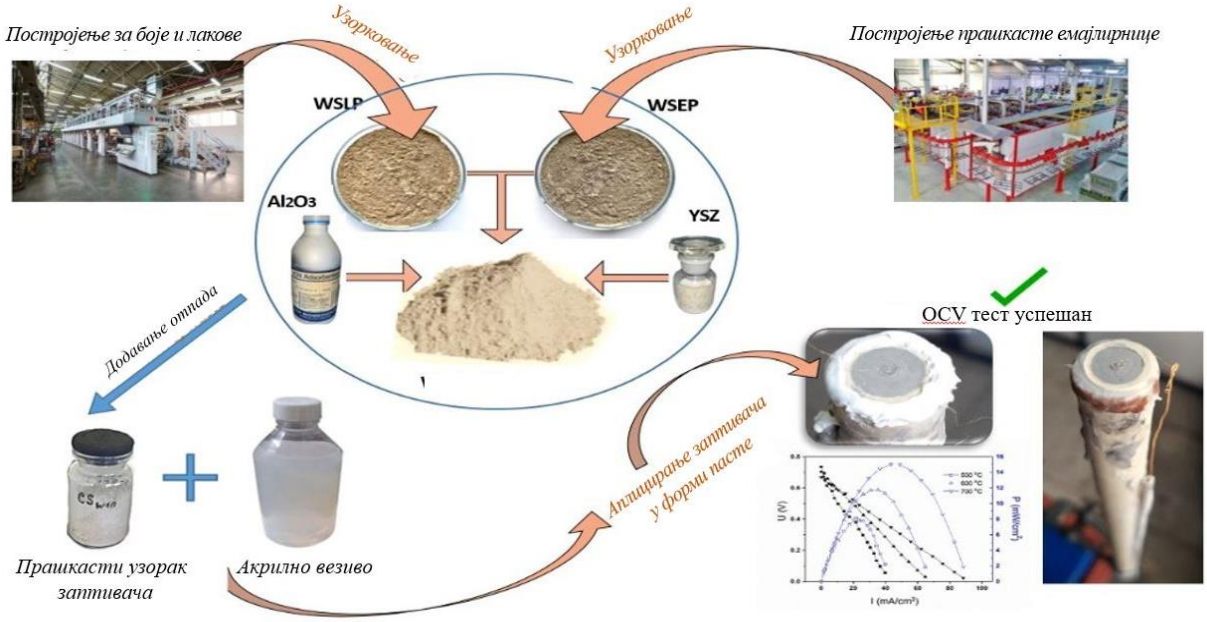
Упркос неоптималним вредностима напона, механички интегритет склопа горивне ћелије остао је нетакнут, без видљивих оштећења или деламинације примећених након тестирања. Ово указује да је заптивач CS_{W10} обезбедио довољну термомеханичку компатибилност и чврстоћу везивања, потврђујући његов потенцијал за даљи развој и оптимизацију за примену у IT-SOFC технологији.

Слика 56 илуструје забележену излазну густину снаге, са максималном густином снаге забележеном на 700 °C. Максимална постигнута густина снаге била је око 15 mW/cm^2. Иако ова вредност није изузетно висока и указује на простор за побољшање укупне ефикасности горивне ћелије, она показује да је она оперативна и да заптивач може да одржи неопходне услове за функционисање горивих ћелија. Стабилне перформансе и структурни интегритет склопа горивне ћелије сугеришу да развијени стаклокерамички заптивач пружа поуздану и ефикасну баријеру против цурења гаса, доприносећи укупној стабилности и функционалности горивне ћелије.



Слика 50. I-V криве и густина излазне снаге Pt/SPRT/Pt ћелије са нанетим заптивачем CS_{W10} измерена у лабораторијској горивној ћелији са водоником као горивом.

Датом графичком шемом (Слика 57) представљен је сажетак експерименталних радова и добијених резултата у оквиру треће истраживачке целине докторске дисертације, која се базирала на испитивању примене материјала са садржајем отпадног муља у технологији IT-SOFC горивних ћелија.



Слика 51. Шематски приказ тока истраживања у оквиру треће експерименталне фазе израде докторске дисертације, која се тицала испитивања примене отпадних муљева у производњи заптивача за горивне ћелије са чврстим оксидом средње-температурног опсега (IT-SOFC).

Резултати ове истраживачке целине показују да иновативни стаклокерамички заптивач са уграђеним муљем отпадних вода на бази алуминосиликата није само еколошки прихватљив, већ испуњава и основне захтеве за примену у IT-SOFC технологији. Будући истраживања се могу фокусирати на оптимизацију састава заптивача како би се побољшале његове перформансе и повећала излазна снага, као и истраживање његове дугорочне издржљивости у различитим оперативним условима.

4.4 Верификација постављених научних хипотеза

У оквиру ове докторске дисертације постављене су полазна (нулта) хипотеза и четири радне хипотезе, чија валидност је проверена кроз експериментални рад, реализован у три истраживачке целине. Верификација хипотеза извршена је на основу резултата детаљне физичко-хемијске, структурне, механичке, термичке и функционалне карактеризације развијених материјала, као и на основу тестова еколошке безбедности и применљивости у реалним или симулираним радним условима.

Резултати спроведених истраживања показали су да се индустријски отпадни муљеви настали у процесима пречишћавања отпадних вода хемијске индустрије могу успешно трансформисати у функционалне материјале различите намене. Њихова примена у производњи грађевинских материјала, високо-температурних керамичких лепкова и IT-SOFC заптивача може допринети смањењу потрошње примарних сировина, као и количина отпада намењеног за одлагање. На основу добијених резултата, потврђена је полазна (нулта) хипотеза у погледу могућности валоризације индустријског отпадног муља, док су истовремено указани потенцијални еколошки и економски бенефити оваквог приступа, у складу са принципима циркуларне економије и одрживог развоја.

Детаљном карактеризацијом хемијског и минералног састава, као и структуре отпадних муљева, потврђено је да они поседују алумосиликатну основу и физичко-хемијска својства погодна за даљу материјалну валоризацију. Сумирани експериментални резултати у оквиру све три истраживачке целине показали су да се отпадни муљеви могу успешно инкорпорирати у различите материјалне системе, уз очување функционалности добијених производа. Тиме је потврђена њихова употребна вредност као алтернативних индустријских сировина. На основу наведених резултата, потврђена је прва хипотеза докторске дисертације.

Резултати испитивања пуцоланске активности, обрадивости, механичких чврстоћа, трајносних параметара, као и својстава самоуграђујућих бетона показали су да малтери и бетони са контролисаним уделом отпадног муља остварују упоредиве или прихватљиве перформансе у односу на референтне смеше. Тестови излуживања додатно су потврдили да уграђивање отпадног муља у цементну матрицу може обезбедити стабилизацију потенцијално штетних елемената, чиме је потврђена и еколошка безбедност развијених материјала. На основу наведеног у потпуности је проверена валидност и друге наведене хипотезе доктората.

Потом, у оквиру друге целине експерименталног рада, спроведена испитивања показала су да развијени керамички лепкови са додатком композитног отпадног муља поседују задовољавајућу термичку стабилност, отпорност на термичке циклусе и механичку чврстоћу, чиме је потврђена могућност њихове примене у високо-температурним условима. Иако су при већим уделима отпадног муља уочена одређена ограничења у погледу микроструктуре и механичких својстава, добијени резултати потврђују могућност успешне примене отпадног муља у производњи ватросталних керамичких лепкова. Наведена ограничења могу представљати

предмет даље оптимизације састава и усавршавања процеса синтеровања у оквиру будућих истраживања. Постизањем максималне ефикасности лепљења може се обезбедити стварање услова за комерцијализацију и конкурентност развијених материјала на тржишту. Сходно томе, може се закључити да је основна поставка треће хипотезе докторске дисертације потврђена, док додатна оптимизација представља наредни корак ка њеној потпуној верификацији и практичној примени добијених материјала.

Финално, у оквиру треће целине експерименталног рада, спроведена испитивања показала су да се отпадни муљ може успешно применити као компонента у производњи керамичких заптивача намењених SOFC технологији средње-температурног опсега (IT-SOFC). Развијени заптивач са додатком отпадног муља показао је задовољавајућу термичку и хемијску стабилност, као и одговарајућа физичко-механичка својства. Резултати испитивања у лабораторијској горивној ћелији додатно су потврдили његову функционалност и потенцијал за примену у условима рада IT-SOFC система. Иако су добијени резултати показали висок потенцијал развијеног заптивача, постоји простор за даљу оптимизацију његовог састава и услова производње, са циљем додатног унапређења ефикасности заптивања и дугорочне поузданости. Сходно томе, може се закључити да је основна поставка четврте хипотезе докторске дисертације потврђена, док будућа истраживања могу допринети даљем усавршавању IT-SOFC заптивача и стварању услова за његову практичну примену и комерцијализацију.

5 ЗАКЉУЧАК И ПРАВЦИ БУДУЋИХ ИСТРАЖИВАЊА

Током последњих 30 година, са све већом применом принципа циркуларне економије и одрживог развоја, интересовање научне заједнице се усмерава ка рециклирању отпадних материјала и њиховој поновној употреби као полазних сировина за различите намене. Овакав приступ доприноси развоју одрживих стратегија у индустријској производњи и ефикаснијем коришћењу расположивих ресурса. Главне предности поновне употребе отпада односе се на смањење трошкова управљања отпадом и његовог одлагања, смањење трошкова који произилазе из захтева еколошког законодавства, као и на остваривање позитивних еколошких ефеката услед смањеног загађења. Осим тога, уградњом отпада као замене за скупље сировине може се постићи снижење цене финалних производа и очување примарних ресурса. Све наведено објашњава зашто последњих година значајно расте интересовање научне заједнице за развој нових, алтернативних начина искоришћавања отпада и његовог поновног укључивања у производни ланац. Управо таква настојања представљају основну мотивацију и полазиште за истраживања спроведена у оквиру докторске дисертације. У складу са јасно дефинисаним циљевима докторске дисертације, кроз три целине спроведена су истраживања усмерена на утврђивање могућности и услова за искоришћење отпадних муљева из процеса пречишћавања индустријских отпадних вода у различитим областима примене.

На основу резултата добијених у првој целини истраживања, испитивања пуцоланске активности отпадних муљева, као и њиховог утицаја на читав низ физичко-механичких карактеристика цементне пасте, малтера и бетона може се закључити следеће:

- Отпадни муљ WSEP показује пуцоланска својства, задовољава критеријуме према стандарду EN 450-1 везане за могућност примене као додатка типа II за производњу бетона у складу са EN 206 и може се применити као замена за цемент у производњи малтера и бетона. Међутим, због веће порозности и упијања воде, потребно је повећати садржај хемијског додатка типа суперпластификатора за побољшање конзистенције цементних композита. Такође, додавање отпадног муља WSEP одлаже време везивања цемента, те је неопходна нешто дужа нега цементних композита у оплати;
- Испитивања физичко-хемијских и механичких својстава отпадног муља WSEP указују на то да се наведени муљ може користити као замена за цемент при производњи малтера и бетона, при чему се препоручује максимални удео замене цемента од 20 %. Замена цемента отпадним муљем WSEP у износу до 20 % при справљању малтера или бетона не доводи до значајних промена њихових физичких и механичких карактеристика у односу на еталонске узорке припремљене са 100 % цемента. Такође, наведени удео замене не утиче значајно на чврстоћу при притиску, као једну од најважнијих механичких карактеристика малтера и бетона, нити угрожава њихову трајност;
- Генерално, имајући у виду да се коришћењем отпадног муља WSEP решава проблем његовог депоновања, а уједно се може користити као замена за цемент, оправдава се његова употреба у производњи малтера и бетона чији би квалитет био за нијансу слабији од цементних композита справљених само са цементом као везивом;
- Отпадни муљ WSLP нема пуцоланска својства и не задовољава критеријуме према стандарду EN 450-1 везане за могућност примене као додатка типа II за производњу бетона у складу са EN 206, те се не може користити као замена цемента у малтеру и бетону. Међутим, с обзиром на његову хемијску инертност и финоћу, као и то да продужава време везивања, отпадни муљ WSLP се може применити као замена за камени

филер (или неки други прашкасти минерални додатак као што су електрофилтерски пепео, црвени муљ, млевена гранулисана згура из високих пећи, силикатна прашина итд.) у производњи самоуграђујућих бетона (SCC). Испитивања физичко-хемијских својстава указују да примена отпадног муља WSLP у SCC бетону доприноси благом смањењу механичких особина, али не угрожава трајност бетона. Отпадни муљ WSLP се може користити као замена за прашкасти минерални додатак у производњи самоуграђујућих бетона у износу чак до 100 %, у максималној количини до 100 kg/m^3.

Свеукупно гледано, резултати представљени у првој истраживачкој целини потврђују да се отпаду из постројења за пречишћавање отпадних вода (WSLP и WSEP у форми отпадних муљева) може успешно пронаћи употребна вредност у виду нових грађевинских производа. Отпадни муљ WSEP може се ефикасно применити као делимична замена за цемент у производњи малтера и бетона, док се отпадни муљ WSLP може користити као замена за минерално пунило у производњи самоуграђујућег бетона. Доказано је да отпадни муљеви поседују захтеване особине и значајан потенцијал за дати вид примене, као и да у потпуности задовољавају критеријуме прописане Правилницима за употребу у цементној индустрији у Републици Србији. Њихова уградња у наведене грађевинске материјале може допринети значајном смањењу трошкова производње, уз истовремено задржавање задовољавајуће ефикасности и поузданости материјала. Додатна предност оваквог приступа огледа се у његовој еколошкој оправданости, будући да се отпадни материјал поново користи као ресурс, чиме се смањује количина отпада намењена одлагању на депоније и последично ублажавају негативни утицаји на животну средину.

Резултати добијени у другој истраживачкој целини доводе до следећих закључака:

- Анализе фазног састава (XRPD) и микроструктуре (SEM) додатно сведоче о термостабилности испитиваних узорака материјала с обзиром на то да и након излагања високим температурама, до 700 °C, степен кристалне уређености и морфологија узорака лепка остају готово непромењени;
- Испитивањем механичких чврстоћа и микротврдоће утврђено је да су физичко-механичка својства узорака задовољавајућа за примену у производњи индустријских керамичких лепкова с обзиром на то да се може обезбедити изузетно добра робусност и поузданост система, као што је већ потврђено претходно спроведеним термоцикличким тестом.
- Изведени тестови излуживања потврђују да су испитивани материјали безбедни са еколошког аспекта судећи по прихватљивим вредностима концентрација тешких метала, које су испод законски дозвољених;
- Одличне перформансе припремљених адхезивних спојева материјала током испитивања термостабилности, односно извођења термичких циклуса, указују на велики потенцијал ових материјала за високотемпературне примене с обзиром на одличну термичку постојаност и способност доброг везивања керамичких компонената (глинених цигли) на температурама и до 800 °C;

На основу резултата завршне (треће) истраживачке целине може се закључити следеће:

- Применом метода карактеризације (ICP-OES, XRPD, FE-SEM и FTIR), уз одређивање густине и анализу дилатометријских кривих, потврђено је да развијени керамички заптивач, са додатком отпадног муља, поседује повољне структурне, микроструктурне и

физичке карактеристике за примену у IT-SOFC технологији. Резултати су указали на одговарајућу структурну стабилност, компактну и кохезивну микроструктуру, као и задовољавајућу термичку отпорност развијеног материјала. Поред тога, утврђене вредности густине и коефицијента топлотног ширења у доброј су сагласности са литературним подацима и захтевима за заптиваче исте намене. Значајно је нагласити и то да су изведени тестови излуживања показали да заптивач испуњава еколошке стандарде, односно ограничења у погледу концентрација тешких метала

- На основу резултата испитивања структурних, микроструктурних и електричних својстава, потврђено је да вишеструко допирани електролит на бази церијум-оксида, састава $Ce_{0,8}Nd_{0,01}Sm_{0,02}Gd_{0,03}Dy_{0,05}Y_{0,04}Yb_{0,05}O_{2-\delta}$, синтетисан SPRT методом, поседује повољне карактеристике за примену у чврстим оксидним горивним ћелијама средње радне температуре (IT-SOFC). Након синтеровања на температури од 1550 °C у трајању од 2 h, постигнута је густина од 6,5 g/cm³, односно 89 % теоријске густине, уз очување готово номиналног хемијског састава. Испитивањем електричних својстава методом електрохемијске импедансне спектроскопије (EIS), у температурном опсегу од 300 до 700 °C, утврђена је укупна јонска проводљивост. Највећа вредност јонске проводљивости од $2,88 \times 10^{-2}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$ забележена је на 700 °C. Добијени резултати потврђују оправданост примене испитиваног електролита у IT-SOFC горивној ћелији конфигурације Pt/SPRT/Pt, у оквиру које је испитивана функционалност иновативног керамичког заптивача $CS_{W10,}$ израђеног са додатком индустријског отпадног муља.
- Постигнута вредност напона отвореног кола (OCV) од приближно 0,7 V у испитиваном температурном опсегу указује на то да развијени заптивач може обезбедити задовољавајућу непропусност и структурни интегритет система, упркос релативно малој густини снаге од 15 mW/cm². Међутим, задовољавајуће понашање испитаног заптивача у IT-SOFC оперативним условима током OCV теста, којим је успешно демонстрирана функционалност ћелије с обзиром на одсуство било каквих видљивих пукотина и оштећења склопа лабораторијске горивне ћелије (склоп: електролит - заптивна маса - зид ћелије) по завршетку тестирања, као и одлични резултати физичко-механичких експеримената стављају у други план недовољну електричну изолативност оваквог система. Наведеним применама испитаних отпадних материјала (муљева), процес производње бројних компанија које поседују постројења за пречишћавање индустријских отпадних вода, могао би бити унапређен и регулисан готово по принципу „zero waste“ концепта, као оптималне индустријске стратегије. Такође, укупна ефикасност и продуктивност производње, као и резултати пословања, могли би бити побољшани. Постигло би се значајно смањење трошкова рада, одржавања система за пречишћавање вода и количине одложеног отпада, уз значајно смањење загађења животне околине.

Основни научни допринос овог доктората огледа се у следећим кључним постигнућима:

- Усвајање интегрисаног концепта материјалне ревалоризације индустријских отпадних муљева из хемијске индустрије;
- Повезивање састава отпада са функционалним својствима материјала;
- Прва примена овакве врсте отпада у IT-SOFC заптивним материјалима и генерално, технологији горивних ћелија као чистог вида производње енергије;
- Подстицање развоја напредних материјала заснованих на секундарним сировинама, чији се квалитет задржава упркос смањењу цене.

Дакле, највећи значај докторске дисертације суштински лежи у доприносу очувању животне средине и ублажавању или решавању бројних еколошких проблема путем савременог приступа CE модела, односно кружења материјала у природи. Отпадни материјали се враћају у употребу као корисне сировине с применом у различитим индустријским областима, првенствено грађевини и енергетици, уз значајан осврт на еколошке и економске предности. Конкретно, дисертацијом се исказује тежња ка проналажењу практичних решења за адекватно финално управљање отпадом у сагласности са важећом законском регулативом. Тиме се смањују негативни еколошки ефекти и обезбеђују одређене економске користи у виду смањења енергетске потрошње и потребе за одлагањем отпада. Сходно поменутим иницијативама, спроведено је једно успешно и иновативно еколошки оријентисано истраживање које се води кључним принципима CE и подржава тзв. „zero waste“ стратегију развоја индустријске производње у Републици Србији.

5.1 Правци будућих истраживања

Будућа истраживања у области примене, односно поновне употребе отпадних муљева из постројења за пречишћавање индустријских отпадних вода, треба надовезати на темеље постављене овом докторском дисертацијом. Посебну пажњу треба посветити побољшању перформанси испитиваних грађевинских материјала, као и унапређењу физичко-механичких својстава ватросталних керамичких лепкова и заптивача за IT-SOFC ћелије. Поред тога, даља истраживања треба усмерити на повећање ефикасности, издржљивости и поузданости развијених материјала у условима њихове предвиђене примене. На тај начин створили би се услови за постизање њихове пуне конкурентности у односу на комерцијално доступне производе исте намене. Тиме би се уједно отворили могућности за комерцијализацију и ширу индустријску примену развијених материјала, као економски исплативијих и еколошки прихватљивијих алтернатива постојећим производима на домаћем и светском тржишту.

Највише простора за оптимизацију свакако имају заптивни материјали намењени IT-SOFC ћелијама из последње истраживачке целине дисертације. Оно што је неопходно постићи будућим испитивањима у оквиру ове области јесте, пре свега, побољшање електрохемијских особина и отклањање свих недостатака рада ћелије под веома захтевним оперативним условима. Циљ и будућа перспектива треба да се заснивају на постизању вишег излазног напона, односно веће укупне ефикасности заптивања, самим тим и ћелије. Такође се намеће и потреба за детаљнијом карактеризацијом физичко-механичких својстава заптивача како би се осигурала његова погодност за дугорочну примену у IT-SOFC уређајима.

Осим тога, будућа истраживања требало би усмерити и на проналажење нових потенцијалних примена отпадних муљева, односно других индустријских материјала у које би се муљеви датих особина могли ефикасно инкорпорирати.

Докторска дисертација суштински утире пут даљем истраживању економичних и ефикасних приступа развоју и унапређењу савремених и иновативних технологија уз примену отпада. Посебан акценат стављен је на еколошки прихватљива решења у складу са актуелним тенденцијама савремене научне заједнице, у чему се огледа најзначајнији научни допринос ове докторске дисертације.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Saxena V. Water quality, air pollution, and climate change: investigating the environmental impacts of industrialization and urbanization. Water Air Soil Pollut. 2025;236(2):73.

[2] Usman M, Balsalobre-Lorente D. Environmental concern in the era of industrialization: Can financial development, renewable energy and natural resources alleviate some load? Energy Policy. 2022;162:112780.

[3] Mohajan HK. Impacts of construction and demolition waste on environment: An overview. Studies in Social Science & Humanities. 2025;4(3):1-5.

[4] Almansour M, Akrami M. Towards zero waste: An in-depth analysis of national policies, strategies, and case studies in waste minimisation. Sustainability. 2024;16(22):10105.

[5] Trivedi G, Tripathi S, Barot P, Modhia CY. Zero waste manufacturing: A case study of circular and sustainable economy practices. Journal of Informatics Education and Research. 2025;5(1):3364-3386.

[6] Madaan G, Singh A, Mittal A, Shahare P. Reduce, reuse, recycle: circular economic principles, sustainability and entrepreneurship in developing ecosystems. Journal of Small Business and Enterprise Development. 2024;31(6):1041-1066.

[7] Morseletto P. Sometimes linear, sometimes circular: States of the economy and transitions to the future. J Clean Prod. 2023;390:136138.

[8] Vukadinović P. Ekologija između linearne i cirkularne ekonomije. Ecologica. 2018;24(90):231-236.

[9] Soni A, Gupta SK, Rajamohan N, Yusuf M. Waste-to-energy technologies: a sustainable pathway for resource recovery and materials management. Mater Adv. 2025;6(14):4598-4622.

[10] Basu D, Pal P, Prakash A. Utilization of waste sludge in cementitious matrix: A feasibility study. Mater Today Proc. 2022;65(Pt 2):1375-1381.

[11] Nguyen MD, Thomas M, Surapaneni A, Moon EM, Milne NA. Beneficial reuse of water treatment sludge in the context of circular economy. Environ Technol Innov. 2022;28:102651.

[12] Dunn JB, Greene K, Vasquez-Arroyo E, Awais M, Gomez-Sanabria A, Kyle P, Palatnik RR, Schaeffer R, Zhou P, Aissaoui B, De Cian E. Toward enhancing wastewater treatment with resource recovery in integrated assessment and computable general equilibrium models. Environ Sci Technol Lett. 2024;11(7):654-663.

[13] Abouelela AR, Mussa AA, Talhami M, Das P, Hawari AH. Industrial sludge valorization and decontamination via lipid extraction and heavy metals removal using low-cost protic ionic liquid. Sci Total Environ. 2022;835:155451.

[14] Al-Mutair M, Kumar R, Al-Mur BA, Mohamed OA, Barakat MA. An overview of metals extraction and recovery from industrial wastewater sludge. Can J Chem Eng. 2024;102(8):2892-2908.

[15] Awino FB, Apitz SE. Solid waste management in the context of the waste hierarchy and circular economy frameworks: An international critical review. Integr Environ Assess Manag. 2024;20(1):9-35.

[16] Ivanova S, Lisina N. Municipal and industrial urban waste: Legal aspects of safe management. Laws. 2023;12(3):48.

[17] Borisov P, Petkov G. The role of circular economy in the management of enterprises profitability-theoretical formulations and limitations. Journal of Management Sciences and Applications. 2024;3(1):4-21.

[18] Sauvé S, Bernard S, Sloan P. Environmental sciences, sustainable development and circular economy: Alternative concepts for trans-disciplinary research. Environ Dev. 2016;17:48-56.

[19] Naamane S, Saidi Hassani Alaoui M, Taleb M, Haboubi K, Rais Z. Leachability of cement mortars containing sewage sludge ash. Mater Today Proc. 2022;58(Pt 4):1098-1103.

[20] Gagg CR. Cement and concrete as an engineering material: An historic appraisal and case study analysis. Eng Fail Anal. 2014;40:114-140.

[21] Lavagna L, Nisticò R. An insight into the chemistry of cement—a review. Appl Sci. 2023;13(1):203.

[22] Burns B. Cyanoacrylates: Towards high temperature resistant instant adhesives. A critical review. In: Mittal KL, editor. Progress in Adhesion and Adhesives. Vol. 3. Beverly (MA): Scrivener Publishing/Wiley; 2018. p. 341-368.

[23] Wang J, Guo Q, Liu L, Song J. The preparation and performance of high-temperature adhesives for graphite bonding. Int J Adhes Adhes. 2005;25(6):495-501.

[24] Nišić N, Žunić M, Kragović M, Gulicovski J, Nišić D, Milićević S, Stojmenović M. Development of novel high-temperature alumina-based ceramic adhesive as a sealing material for IT-SOFC with the addition of wastewater sludge. J Alloys Compd. 2025;1040:183202.

[25] Talukdar A, Chakrovorty A, Sarmah P, Paramasivam P, Kumar V, Yadav SK, Manickkam S. A review on solid oxide fuel cell technology: An efficient energy conversion system. Int J Energy Res. 2024;2024(1):6443247.

[26] Taft CA, Canchaya JGS. Overview: Fuel cells, hydrogen energy, science, materials, nanotechnology, artificial intelligence and state of the art. In: Taft CA, de Lazaro SR, editors. Progress in Hydrogen Energy, Fuel Cells, Nano-Biotechnology and Advanced, Bioactive Compounds. Cham: Springer; 2024. p. 49-81.

[27] Singh K, Walia T. Review on silicate and borosilicate-based glass sealants and their interaction with components of solid oxide fuel cell. Int J Energy Res. 2021;45(15):20559-20582.

[28] Zarabi Golkhatmi S, Asghar MI, Lund PD. A review on solid oxide fuel cell durability: Latest progress, mechanisms, and study tools. Renew Sustain Energy Rev. 2022;161:112339.

[29] Ndubuisi A, Abouali S, Singh K, Thangadurai V. Recent advances, practical challenges, and perspectives of intermediate temperature solid oxide fuel cell cathodes. J Mater Chem A. 2022;10(5):2196-2227.

[30] Meng J, Xu N, Wang X, Yao F, Tian C, Liu X, Zhao L, Xu Z. Highly efficient and stable intermediate-temperature solid oxide fuel cells using Bi-deficient perovskite cathode. Int J Hydrogen Energy. 2023;48(86):33620-33632.

[31] Kumar RV, Khandale AP. A review on recent progress and selection of cobalt-based cathode materials for low temperature-solid oxide fuel cells. Renew Sustain Energy Rev. 2022;156:111985.

[32] Закон о водама („Службени гласник РС“, бр. 30/2010, 93/2012, 101/2016, 95/2018 и 95/2018 – др. закон).

[33] Уредба о граничним вредностима загађујућих материја у површинским и подземним водама и седименту и роковима за њихово достизање („Службени гласник РС“, бр. 50/2012).

[34] Уредба о категоризацији водотока („Службени гласник СРС“, бр. 5/1968).

[35] Правилник о опасним материјама у водама („Службени гласник СРС“, бр. 31/1982).

[36] Правилник о начину и условима за мерење количине и испитивање квалитета отпадних вода и њиховог утицаја на реципијент и садржини извештаја о извршеним мерењима („Службени гласник РС“, бр. 18/2024).

[37] Републички завод за статистику. Коришћење и заштита вода од загађивања, 2022. Београд: Републички завод за статистику; 2023.

[38] Антић НН. Развој и примена HPLC-MS/MS методе за одређивање трагова пестицида у узорцима воде [докторска дисертација]. Београд: Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет; 2018.

[39] Презбургер Улниковић В, Цибулић В, Ваиси Х, Момчиловић Н. Квалитет воде реке Јужне Мораве. У: Ђукић Д, уредник. 49. конференција о актуелним темама коришћења и заштите воде „Вода 2020“. Београд: Српско друштво за заштиту вода; 2020. стр. 155-166.

[40] Китановић РН, Шуштершич ВМ. Третман отпадних вода. Војнотехнички гласник. 2013;61(3):122-140.

[41] Ћалић Н. Теоријски основи припреме минералних сировина. Београд: Рударско-геолошки факултет, Универзитет у Београду; 1990.

[42] Jiangxi Shicheng Mine Machinery Factory. Filter press [Интернет]. Доступно на: https://www.jxscmachine.com/dewatering-machine/filter-press/ (приступљено: 18.08.2026).

[43] Деушић С, Лазић П. Машине и уређаји у припреми минералних сировина. Београд: Рударско-геолошки факултет, Универзитет у Београду; 2013.

[44] Met-Chem Inc. What is a membrane filter press? [Интернет]. Доступно на: https://metchem.com/what-is-a-membrane-filter-press/ (приступљено: 18.08.2026).

[45] Закон о управљању отпадом („Службени гласник РС“, бр. 109/2025).

[46] Нишић ДД, Цвјетић АС, Кнежевић ДН. Рударски отпад. Техника. 2019;74(1):47-55.

[47] Благојев Н. Моделовање и оптимизација континуалне биосорпције јона тешких метала из воде [докторска дисертација]. Нови Сад: Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет Нови Сад; 2019.

[48] Закон о заштити животне средине („Службени гласник РС“, бр. 135/2004, 36/2009, 36/2009 – др. закон, 72/2009 – др. закон, 43/2011 – одлука УС, 14/2016, 76/2018, 95/2018 – др. закон и 94/2024 – др. закон).

[49] Правилник о техничким захтевима и другим посебним критеријумима за поједине врсте отпада који престају да буду отпад („Службени гласник РС“, бр. 78/2019).

[50] Правилник о критеријумима за одређивање нуспроизвода и обрасцу извештаја о нуспроизводима, начину и роковима за његово достављање („Службени гласник РС“, бр. 76/2019, 95/2022 и 29/2024).

[51] Уредба о одлагању отпада на депоније („Службени гласник РС“, бр. 92/2010).

[52] Агенција за заштиту животне средине, Министарство заштите животне средине, Република Србија. Каталог отпада [Интернет]. Доступно на: https://www.sepa.gov.rs/download/Otpad/1KatalogOtpada.pdf (приступљено: 19.01.2024).

[53] Министарство заштите животне средине Републике Србије. Полазна основа за припрему Нацрта закона о изменама и допунама Закона о управљању отпадом [Интернет]. Београд: Министарство заштите животне средине; 27.08.2026. Доступно на интернет страници Министарства заштите животне средине (приступљено: 10.09.2026).

[54] Програм управљања отпадом у Републици Србији за период 2022–2031. године („Службени гласник РС“, бр. 12/2022).

[55] Програм развоја циркуларне економије у Републици Србији за период 2026–2030. године („Службени гласник РС“, бр. 41/2026).

[56] Програм Уједињених нација за развој (UNDP). ЕУ за Зелену агенду у Србији [Интернет]. Београд: UNDP Србија. Доступно на интернет страници UNDP Србија (приступљено: 10.09.2026).

[57] Програм Уједињених нација за развој (UNDP). Нови јавни позив за убрзање зелене транзиције: Доступна подршка за зелене инвестиције и локално стратешко планирање [Интернет]. Београд; 02.09.2026. Доступно на интернет страници пројекта „ЕУ за Зелену агенду у Србији“ (приступљено: 10.09.2026).

[58] Pradel M, Aissani L. Environmental impacts of phosphorus recovery from a “product” Life Cycle Assessment perspective: Allocating burdens of wastewater treatment in the production of sludge-based phosphate fertilizers. Sci Total Environ. 2019;656:55-69.

[59] Chen YH, Ngo TNLT, Chiang KY. Enhanced hydrogen production in co-gasification of sewage sludge and industrial wastewater sludge by a pilot-scale fluidized bed gasifier. Int J Hydrogen Energy. 2021;46(27):14083-14095.

[60] Quan LM, Kamyab H, Yuzir A, Ashokkumar V, Hosseini SE, Balasubramanian B, Kirpichnikova I. Review of the application of gasification and combustion technology and waste-to-energy technologies in sewage sludge treatment. Fuel. 2022;316:123199.

[61] Nkuna SG, Olwal TO, Chowdhury SD. Assessment of thermochemical technologies for wastewater sludge-to-energy: An advance MCDM model. Cleaner Engineering and Technology. 2022;9:100519.

[62] Hussain CM, Paulraj MS, Nuzhat S. Source reduction and waste minimization. Amsterdam: Elsevier; 2021.

[63] Detho A, Kadir AA, Ahmad S. Utilization of wastewater treatment sludge in the production of fired clay bricks: An approach towards sustainable development. Results Eng. 2024;21:101708.

[64] Simón D, Battistessa CP, Arduzzo DC, Gass S, Cristóbal A. Valorization of sludge from the effluent treatment of the dairy industry as clay substitutes in building bricks. Constr Build Mater. 2021;307:124955.

[65] Heniegal AM, Ramadan MA, Naguib A, Agwa IS. Study on properties of clay brick incorporating sludge of water treatment plant and agriculture waste. Case Stud Constr Mater. 2020;13:e00397.

[66] Limami H, Manssouri I, Cherkaoui K, Khaldoun A. Recycled wastewater treatment plant sludge as a construction material additive to ecological lightweight earth bricks. Cleaner Engineering and Technology. 2021;2:100050.

[67] Santos P, Martins C, Julio E. Enhancement of the thermal performance of perforated clay brick walls through the addition of industrial nano-crystalline aluminium sludge. Constr Build Mater. 2015;101:227-238.

[68] Trang NTM, Ho NAD, Babel S. Reuse of waste sludge from water treatment plants and fly ash for manufacturing of adobe bricks. Chemosphere. 2021;284:131367.

[69] Meda SR, Sharma SK, Tyagi GD. Utilization of waste sludge as a construction material – a review. Mater Today Proc. 2021;46:4195-4202.

[70] Rodrigues LP, de Holanda JNF. Valorization of municipal waterworks sludge to produce ceramic floor tile. Recycling. 2018;3(1):10.

[71] Rabie GM, Abd El-Halim H, Rozaik EH. Influence of using dry and wet wastewater sludge in concrete mix on its physical and mechanical properties. Ain Shams Eng J. 2019;10(4):705-712.

[72] Ottosen LM, Thornberg D, Cohen Y, Stiernström S. Utilization of acid-washed sewage sludge ash as sand or cement replacement in concrete. Resour Conserv Recycl. 2022;176:105943.

[73] Ching CY, Bashir MJK, Ng CA, Aldahdooh MAA. Sustainable production of concrete with treated alum sludge. Constr Build Mater. 2021;282:122703.

[74] Sogancioglu M, Yel E, Aksoy S, Unal VE. Enhancement of concrete properties by waste physicochemical treatment sludge of travertine processing wastewater. J Clean Prod. 2016;112:575-580.

[75] Zdeb T, Tracz T, Adamczyk M. Physical, mechanical properties and durability of cement mortars containing fly ash from the sewage sludge incineration process. J Clean Prod. 2022;345:131055.

[76] Varinder K, Siby J. Use of electroplating industry sludge as a construction material. MOJ Civ Eng. 2017;2(1):28-34.

[77] Central Statistics Office. Wholesale Price Index November 2022. Dublin: Central Statistics Office; 2022.

[78] CEMBUREAU. Energy Prices – CEMBUREAU Statement. Brussels: The European Cement Association; 2022.

[79] Li X, Qin D, Hu Y, Ahmad W, Ahmad A, Aslam F, et al. A systematic review of waste materials in cement-based composites for construction applications. J Build Eng. 2022;45:103447. doi:10.1016/j.jobe.2021.103447.

[80] Adhikari BB, Chae M, Bressler DC. Utilization of slaughterhouse waste in value-added applications: Recent advances in the development of wood adhesives. Polymers (Basel). 2018;10(2):176.

[81] Luo J, Zhou Y, Gao Q, Li J, Yan N. From wastes to functions: A new soybean meal and bark-based adhesive. ACS Sustain Chem Eng. 2020;8(29):10767-10773.

[82] Sharma G, Singh K. Agro-waste ash and mineral oxides derived glass-ceramics and their interconnect study with Crofer 22 APU for SOFC application. Ceram Int. 2019;45(16):20501-20508.

[83] Ercenk E, Yasar T, Demirkiran AS, Yilmaz S. Glass-ceramic sealant with different alkali contents made from natural and waste materials for SOFC. J Therm Anal Calorim. 2023;148(10):4015-4031.

[84] Farias MB, Araújo AJ, Medeiros VS, Macedo DA, de Miranda A, Paskocimas CA, Nascimento RM. Use of coffee husk ash for preparation of glass-ceramics as potential sealants for solid oxide cells. Ceram Int. 2022;48(16):23145-23150.

[85] Ribeiro MJ, Tulyaganov DU, Ferreira JMF, Labrincha JA. Recycling of Al-rich industrial sludge in refractory ceramic pressed bodies. Ceram Int. 2002;28(3):319-326.

[86] Ewais EMM, Elsaadany RM, Ahmed AA, Shalaby NH, Al-Anadouli BEH. Insulating refractory bricks from water treatment sludge and rice husk ash. Refract Ind Ceram. 2017;58(2):136-144.

[87] Singh K, Kaur P, Danewalia SS. Designing glass sealants for intermediate- and low-temperature solid oxide fuel cells: challenges and prospects. J Power Sources. 2026;671:239579.

[88] Ramalingam G, Priya AK, Gnanasekaran L, Rajendran S, Hoang TKA. Biomass and waste derived silica, activated carbon and ammonia-based materials for energy-related applications – A review. Fuel. 2024;355:129490.

[89] Tabakh M, Attarzadeh R, Yarahmadi R, Amanati M, Momeny M, Maleki H, Najafi AM, Zandifar A, Mukhitdinov O, Jumanazarov D. From waste to functional materials: A review on innovations in waste management for environmental remediation applications. Coord Chem Rev. 2026;549:217379.

[90] Katakam LNR, Aboul-Enein HY. Elemental impurities determination by ICP-AES/ICP-MS: A review of theory, interpretation of concentration limits, analytical method development challenges and validation criterion for pharmaceutical dosage forms. Curr Pharm Anal. 2020;16(4):392-403.

[91] Sneddon J, Vincent MD. ICP-OES and ICP-MS for the determination of metals: application to oysters. Anal Lett. 2008;41(8):1291-1303.

[92] Khan SR, Sharma B, Chawla PA, Bhatia R. Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES): a powerful analytical technique for elemental analysis. Food Anal Methods. 2022;15(3):666-688.

[93] de Mello ML, Pinheiro FC, Carnaroglio D, Nóbrega JA. Evaluation of partial digestion as a strategy for elemental analysis of inorganic samples by inductively coupled plasma–optical emission spectrometry (ICP OES)—a proof of concept study. Anal Lett. 2022;55(3):505-515.

[94] Bunaciu AA, Udriştioiu EG, Aboul-Enein HY. X-ray diffraction: instrumentation and applications. Crit Rev Anal Chem. 2015;45(4):289-299.

[95] Ali A, Chiang YW, Santos RM. X-ray diffraction techniques for mineral characterization: A review for engineers of the fundamentals, applications, and research directions. Minerals. 2022;12(2):205.

[96] Raman CV, Krishnan KS. A new type of secondary radiation. Nature. 1928;121:501-502.

[97] Bagheri M, Komsa HP. High-throughput computation of Raman spectra from first principles. Sci Data. 2023;10(1):80.

[98] Pasieczna-Patkowska S, Cichy M, Flieger J. Application of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy in characterization of green synthesized nanoparticles. Molecules. 2025;30(3):684.

[99] Tkachenko Y, Niedzielski P. FTIR as a method for qualitative assessment of solid samples in geochemical research: a review. Molecules. 2022;27(24):8846.

[100] Јовић Б. Инфрацрвена спектроскопија [е-књига]. Нови Сад: Природно-математички факултет, Департман за хемију, биохемију и заштиту животне средине; 2021.

[101] Jiménez-Desmond D, Pozo-Antonio JS. Fourier Transform Infrared (FTIR) Database of historical pigments: A comparison between ATR-FTIR and DRIFT modalities. Appl Sci. 2025;15(7):3941.

[102] Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. J Am Chem Soc. 1938;60(2):309-319.

[103] Barrett EP, Joyner LG, Halenda PP. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. J Am Chem Soc. 1951;73(1):373-380.

[104] Ii S. Quantitative characterization by transmission electron microscopy and its application to interfacial phenomena in crystalline materials. Materials (Basel). 2024;17(3):578.

[105] Akhtar K, Khan SA, Khan SB, Asiri AM. Scanning electron microscopy: Principle and applications in nanomaterials characterization. In: Sharma SK, editor. Handbook of Materials Characterization. Cham: Springer; 2018. p. 113-145.

[106] Koraboyevna AS. Electron microscopes. International Journal of Artificial Intelligence. 2024;4(3):139-144.

[107] Li C, Wang D, Kong L. Application of machine learning techniques in mineral classification for scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS) images. J Pet Sci Eng. 2021;200:108178.

[108] Makhtar SNNM, Abd Hamed NK, bin Hamdan MAH. Morphological analysis of photocatalytic membrane (SEM, FESEM, TEM). In: Othman MHD, Rahman MA, Matsuura T, Adam MR, Mohd Makhtar SNN, editors. Advanced Ceramics for Photocatalytic Membranes. Amsterdam: Elsevier; 2024. p. 221-238.

[109] Matney SM. Literature Review of Thermomechanical Analysis (TMA). Los Alamos (NM): Los Alamos National Laboratory; 2024. Report No.: LA-UR-24-22990.

[110] Vázquez-Gómez O, Gallegos-Pérez AI, López-Martínez E, Vergara-Hernández HJ, Barrera-Godínez JA. Criteria for the dilatometric analysis to determine the transformation kinetics during continuous heating. J Therm Anal Calorim. 2019;135:2985-2993.

[111] Shardakov IN, Trufanov AN. Identification of the temperature dependence of the thermal expansion coefficient of polymers. Polymers (Basel). 2021;13(18):3035.

[112] Magar HS, Hassan RYA, Mulchandani A. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS): Principles, construction, and biosensing applications. Sensors (Basel). 2021;21(19):6578.

[113] Wang S, Zhang J, Gharbi O, Vivier V, Gao M, Orazem ME. Electrochemical impedance spectroscopy. Nat Rev Methods Primers. 2021;1(1):41.

[114] Zhang J, Yu S, Lei L, Shen S, Zheng K, Han M. Experimental detection of fuel leakage in solid oxide fuel cells based on voltage signals. Int J Hydrogen Energy. 2024;77:575-581.

[115] Cammarata A, Mastropasqua L. Theoretical analysis of mixed open-circuit potential for high temperature electrochemical cells electrodes. Front Energy Res. 2023;11:1120343.

[116] Cai Y. Open circuit voltage of polymer electrolyte membrane fuel cells [doctoral dissertation]. Aachen: RWTH Aachen University; 2019.

[117] U.S. Environmental Protection Agency. Method 3051A (SW-846): Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Revision 1. Washington (DC): U.S. Environmental Protection Agency; 2007.

[118] Rigaku Corporation. PDXL integrated X-ray powder diffraction software. Tokyo: Rigaku Corporation; 2011.

[119] International Centre for Diffraction Data (ICDD). PDF-4+/Web 2023 [database]. Newtown Square (PA): International Centre for Diffraction Data; 2023.

[120] SRPS EN 206:2021, Бетон – Спецификација, перформансе, производња и усаглашеност, Институт за стандардизацију Србије, Београд, 2021

[121] SRPS B.C1.018:2015. Неметаличне минералне сировине — Пуцолански материјали — Састојци за производњу цемента — Класификација, технички услови и испитивање. Београд: Институт за стандардизацију Србије; 2015.

[122] SRPS EN 450-1:2014, Летећи пепео за бетон — Део 1: Дефиниција, спецификације и критеријуми усаглашености, Институт за стандардизацију Србије, Београд, 2014.

[123] SRPS EN 1015-3:2008. Методе испитивања малтера за зидање — Део 3: Одређивање конзистенције свежег малтера (помоћу потресног стола). Београд: Институт за стандардизацију Србије; 2008.

[124] SRPS EN 196-3:2017. Методе испитивања цемента — Део 3: Одређивање времена везивања и сталности запремине. Београд: Институт за стандардизацију Србије; 2017.

[125] SRPS EN 1015-10:2008/A1:2008. Методе испитивања малтера за зидање — Део 10: Одређивање запреминске масе сувог очврслог малтера. Београд: Институт за стандардизацију Србије; 2008.

[126] SRPS EN 196-1:2017. Методе испитивања цемента — Део 1: Одређивање чврстоће. Београд: Институт за стандардизацију Србије; 2017.

[127] SRPS EN 1015-11:2019. Методе испитивања малтера за зидање — Део 11: Одређивање чврстоће при савијању и притиску очврслог малтера. Београд: Институт за стандардизацију Србије; 2019.

[128] SRPS EN 13755:2009. Методе испитивања природног камена — Одређивање упијања воде при атмосферском притиску. Београд: Институт за стандардизацију Србије; 2009.

[129] SRPS EN 1015-18:2008. Методе испитивања малтера за зидање — Део 18: Одређивање коефицијента упијања воде услед капиларног дејства очврслог малтера. Београд: Институт за стандардизацију Србије; 2008.

[130] SRPS B.C8.029:1979. Цемент — Скупљање цементног малтера при сушењу. Београд: Институт за стандардизацију Србије; 1979.

[131] ASTM C596-23. Standard Test Method for Drying Shrinkage of Mortar Containing Hydraulic Cement. West Conshohocken (PA): ASTM International; 2023.

[132] SRPS EN 1015-12:2016. Методе испитивања малтера за зидање — Део 12: Одређивање адхезионе чврстоће очврслих малтера за спољашње и унутрашње малтерисање на подлогама. Београд: Институт за стандардизацију Србије; 2016.

[133] SRPS EN 12457-2:2008. Карактеризација отпада — Излуживање — Испитивање усаглашености за излуживање зрнастих отпадних материјала и муљева — Део 2: Једностепено шаржно испитивање при односу течно–чврсто од 10 l/kg за материјале са величином честица мањом од 4 mm (са смањењем величине честица или без смањења). Београд: Институт за стандардизацију Србије; 2008.

[134] SRPS EN 12350-2:2019. Испитивање свежег бетона — Део 2: Испитивање слегања. Београд: Институт за стандардизацију Србије; 2019.

[135] SRPS EN 12350-6:2019. Испитивање свежег бетона — Део 6: Запреминска маса. Београд: Институт за стандардизацију Србије; 2019.

[136] SRPS EN 12350-7:2019. Испитивање свежег бетона — Део 7: Садржај ваздуха — Методе под притиском. Београд: Институт за стандардизацију Србије; 2019.

[137] SRPS EN 12390-7:2019. Испитивање очврслог бетона — Део 7: Запреминска маса очврслог бетона. Београд: Институт за стандардизацију Србије; 2019.

[138] SRPS EN 12390-5:2019. Испитивање очврслог бетона — Део 5: Чврстоћа узорака при савијању. Београд: Институт за стандардизацију Србије; 2019.

[139] SRPS EN 12390-3:2019. Испитивање очврслог бетона — Део 3: Чврстоћа узорака при притиску. Београд: Институт за стандардизацију Србије; 2019.

[140] SRPS EN 12390-6:2012. Испитивање очврслог бетона — Део 6: Затезна чврстоћа узорака цепањем. Београд: Институт за стандардизацију Србије; 2012.

[141] SRPS EN 12390-13:2021. Испитивање очврслог бетона — Део 13: Одређивање секантног модула еластичности при притиску. Београд: Институт за стандардизацију Србије; 2021.

[142] SRPS EN 12390-8:2019. Испитивање очврслог бетона — Део 8: Дубина продирања воде под притиском. Београд: Институт за стандардизацију Србије; 2019.

[143] SRPS CEN/TS 12390-9:2017. Испитивање очврслог бетона — Део 9: Отпорност на замрзавање/одмрзавање — Љуштење. Београд: Институт за стандардизацију Србије; 2017.

[144] SRPS EN 12504-2:2012. Испитивање бетона у конструкцијама — Део 2: Испитивање без разарања — Одређивање броја одскока. Београд: Институт за стандардизацију Србије; 2012.

[145] SRPS EN 12504-4:2008. Испитивање бетона — Део 4: Одређивање брзине ултразвучног импулса. Београд: Институт за стандардизацију Србије; 2008.

[146] SRPS EN 12350-8:2019. Испитивање свежег бетона – Део 8: Самоуграђујући бетон – Испитивање распростирања слегањем. Београд: Институт за стандардизацију Србије; 2019.

[147] SRPS EN 12350-10:2010. Испитивање свежег бетона — Део 10: Самоуграђујући бетон — Испитивање L-кутијом. Београд: Институт за стандардизацију Србије; 2010.

[148] SRPS EN 12350-11:2010. Испитивање свежег бетона — Део 11: Самоуграђујући бетон — Испитивање сегрегације ситом. Београд: Институт за стандардизацију Србије; 2010.

[149] Правилник о категоријама, испитивању и класификацији отпада („Службени гласник РС“, бр. 56/2010, 93/2019, 39/2021 и 65/2024).

[150] SRPS EN 12457-4:2008. Карактеризација отпада – Излуживање – Испитивање усаглашености за излуживање зрнастих отпадних материјала и муљева – Део 4: Једностепено шаржно испитивање при односу течно-чврсто од 10 L/kg за материјале са величином честица мањом од 10 mm (са смањењем величине честица или без смањења). Београд: Институт за стандардизацију Србије; 2008.

[151] SRPS EN 16192:2013. Карактеризација отпада – Анализа елуата. Београд: Институт за стандардизацију Србије; 2013

[152] Chen Y, Wang X, Yu C, Ding J, Deng C, Zhu H. Properties of inorganic high-temperature adhesive for high-temperature furnace connection. Ceram Int. 2019;45(7):8684-8689.

[153] DIN 38414-4:1984-10. German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; sludge and sediments (group S); determination of leachability by water (S 4). Berlin: DIN Deutsches Institut für Normung; 1984.

[154] Stojmenović M, Nišić N, Kragović M, Gulicovski J, Basoli F, Bajuk-Bogdanović D, Žunić M. Multidoped CeO2 single-phase as electrolyte for IT-SOFC. Solid State Ionics. 2024;414:116645.

[155] Arabacı A, Gürel DG, Sarıboğa V, Öksüzömer MAF. Self-propagating room temperature synthesis of Ce0.8SmxM0.2−xO1.9 (M = Gd, Nd, 0≤x≤0.2) co-doped ceria oxide-ion conductor ceramics for solid oxide fuel cells. J Power Sources. 2024;613:234936.

[156] Aremco Products, Inc. High temperature ceramic adhesives [Интернет]. Доступно на: https://www.aremco.com/wp-content/uploads/2020/07/A02_S1_20.pdf (приступљено: 13.01.2024).

[157] Правилник о ограничењима и забранама производње, стављања у промет и коришћења хемикалија („Службени гласник РС“, бр. 90/2013, 25/2015, 2/2016, 44/2017, 36/2018, 9/2020, 57/2022, 29/2024 и 90/2025).

[158] Nišić N, Kragović M, Gulicovski J, Žunić M, Basoli F, Gordić M, Stojmenović M. The incorporation of waste sludge into the production of high-temperature-resistant adhesive ceramic materials. Appl Sci. 2023;13(16):9044.

[159] Rouquerol F, Rouquerol J, Sing K. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. London: Academic Press; 1999.

[160] SIST EN 13263-1:2005+A1:2009. Silica fume for concrete – Part 1: Definitions, requirements and conformity criteria. Ljubljana: Slovenian Institute for Standardization; 2009.

[161] Saravanan S, Dubey RS. Synthesis of SiO2 nanoparticles by sol-gel method and their optical and structural properties. Rom J Inf Sci Technol. 2020;23(1):105-112.

[162] Kaviyarasu K, Sajan D, Devarajan PA. A rapid and versatile method for solvothermal synthesis of Sb2O3 nanocrystals under mild conditions. Appl Nanosci. 2013;3:529-533.

[163] Fard GC, Mirjalili M, Najafi F. Preparation of nano-cellulose/α-Fe2O3 hybrid nanofiber for the cationic dyes removal: Optimization characterization, kinetic, isotherm and error analysis. Bulg Chem Commun. 2018;50(Special Issue L):251-261.

[164] Al-Amin M, Dey SC, Rashid TU, Ashaduzzaman M, Shamsuddin SM. Solar assisted photocatalytic degradation of reactive azo dyes in presence of anatase titanium dioxide. Int J Latest Res Eng Technol. 2016;2(3):14-21.

[165] Varughese A, Kaur R, Singh P. Green synthesis and characterization of copper oxide nanoparticles using Psidium guajava leaf extract. IOP Conf Ser Mater Sci Eng. 2020;961(1):012011.

[166] Zahir MH, Rahman MM, Irshad K, Rahman MM. Shape-stabilized phase change materials for solar energy storage: MgO and Mg(OH)2 mixed with polyethylene glycol. Nanomaterials (Basel). 2019;9(12):1773.

[167] University of Tartu. Database of ATR-FT-IR spectra of various materials: Quartz [Интернет]. Доступно на: https://spectra.chem.ut.ee/paint/fillers/quartz/ (приступљено: 06.11.2023).

[168] Organic Chemistry at CU Boulder. IR Spectroscopy Tutorial: Alkanes [Интернет]. Доступно на: https://orgchemboulder.com/Spectroscopy/irtutor/alkanesir.shtml (приступљено: 06.11.2023).

[169] EAG Laboratories. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) [Интернет]. Доступно на: https://www.eag.com/techniques/spectroscopy/fourier-transform-infrared-spectroscopy-ftir/ (приступљено: 06.11.2023).

[170] SRPS EN 450-1:2014 – Летећи пепео за бетон – Део 1: Дефиниција, спецификације и критеријуми усаглашеност

[171] Balasubramanian J, Sabumon PC, Lazar JU, Ilangovan R. Reuse of textile effluent treatment plant sludge in building materials. Waste Manag. 2006;26(1):22-28.

[172] Begum BS, Gandhimathi R, Ramesh ST, Nidheesh PV. Utilization of textile effluent wastewater treatment plant sludge as brick material. J Mater Cycles Waste Manag. 2013;15(4):564-570.

[173] Rahman MM, Khan MR, Uddin MT, Islam MA. Textile effluent treatment plant sludge: characterization and utilization in building materials. Arab J Sci Eng. 2017;42(4):1435-1442.

[174] Patel H, Pandey S. Evaluation of physical stability and leachability of Portland Pozzolona Cement (PPC) solidified chemical sludge generated from textile wastewater treatment plants. J Hazard Mater. 2012;207-208:56-64.

[175] Gervais C, Ouki SK. Performance study of cementitious systems containing zeolite and silica fume: effects of four metal nitrates on the setting time, strength and leaching characteristics. J Hazard Mater. 2002;93(2):187-200.

[176] Cubukcuoglu B, Ouki SK. Solidification/stabilisation of electric arc furnace waste using low grade MgO. Chemosphere. 2012;86(8):789-796.

[177] Правилник о дозвољеним количинама опасних и штетних материја у земљишту и води за наводњавање и методама њиховог испитивања („Службени гласник РС“, бр. 23/1994).

[178] Spinosa L. From sludge to resources through biosolids. Water Sci Technol. 2004;50(9):1-8.

[179] Latosińska J, Czapik P. The ecological risk assessment and the chemical speciation of heavy metals in ash after the incineration of municipal sewage sludge. Sustainability. 2020;12(16):6517.

[180] Zhang S, Zhang Y, Wu S, Zhao Z, Wu Y. Long-term leaching mechanism of chromium-containing slag after vitrification and heat treatment. Ceram Int. 2022;48(9):13366-13378.

[181] SICO Technology GmbH. Thermal properties of fused quartz [Интернет]. Доступно на: https://www.qsiquartz.com/thermal-properties-fused-quartz/ (приступљено: 16.06.2023).

[182] Zilles JU. Wollastonites. In: Rothon R, editor. Fillers for Polymer Applications. Cham: Springer; 2017. p. 203-230.

[183] Feng D, Provis JL, van Deventer JSJ. Thermal activation of albite for the synthesis of one-part mix geopolymers. J Am Ceram Soc. 2012;95(2):565-572.

[184] Cruciani G. Zeolites upon heating: Factors governing their thermal stability and structural changes. J Phys Chem Solids. 2006;67(9-10):1973-1994.

[185] Siviour CR, Gifford MJ, Walley SM, Proud WG, Field JE. Particle size effects on the mechanical properties of a polymer bonded explosive. J Mater Sci. 2004;39(4):1255-1258.

[186] Karunadasa KSP, Manoratne CH, Pitawala HMTGA, Rajapakse RMG. Thermal decomposition of calcium carbonate (calcite polymorph) as examined by in-situ high-temperature X-ray powder diffraction. J Phys Chem Solids. 2019;134:21-28.

[187] Herth E, Zeggari R, Rauch JY, Remy-Martin F, Boireau W. Investigation of amorphous SiOx layer on gold surface for Surface Plasmon Resonance measurements. Microelectron Eng. 2016;163:43-48.

[188] Launer PJ, Arkles B. Infrared analysis of organosilicon compounds: spectra-structure correlations. In: Arkles B, Larson GL, editors. Silicon Compounds: Silanes & Silicones. 3rd ed. Morrisville (PA): Gelest Inc.; 2013. p. 175-178.

[189] Wang X, Tian Y, Zhang Y, Tang D, Li B, Zhang J, Xu S. Effect of Al(PO3)3, NaF, and SrF2 on structure and properties of fluorophosphate glass. J Non Cryst Solids. 2023;602:122089.

[190] Pauldurai J, Perumal AM, Jeyaraja D, Amal PVR. Facile synthesis of spherical flake-shaped CuO nanostructure and its characterization towards solar cell application. Walailak J Sci Technol. 2021;18(18):9944.

[191] Nivetha R, Sajeev A, Paul AM, Gothandapani K, Gnanasekar S, Bhardwaj P, Jacob G, Sellappan R, Raghavan V, Krishna Chandar N, Pitchaimuthu S, Jeong SK, Nirmala Grace A. Cu based Metal Organic Framework (Cu-MOF) for electrocatalytic hydrogen evolution reaction. Mater Res Express. 2020;7(11):114001.

[192] Graziani G, Ghezzi D, Nudelman F, Sassoni E, Laidlaw F, Cappelletti M, Boi M, Borciani G, Milita S, Bianchi M, Baldini N, Falini G. A natural biogenic fluorapatite as a new biomaterial for orthopedics and dentistry: antibacterial activity of lingula seashell and its use for nanostructured biomimetic coatings. J Mater Chem B. 2024;12(8):2083-2098.

[193] Jastrzębski W, Sitarz M, Rokita M, Bułat K. Infrared spectroscopy of different phosphates structures. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc. 2011;79(4):722-727.

[194] Chemistry LibreTexts. Structure determination – Mass spectrometry and infrared spectroscopy [Интернет]. 2024. Доступно на: https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Organic_Chemistry_(Morsch_et_al.)/12%

3A_Structure_Determination_-_Mass_Spectrometry_and_Infrared_Spectroscopy (приступљено: 09.04.2024).

[195] Uhlmann DR, Zelinski BJJ, Wnek GE. The ceramist as chemist—opportunities for new materials. MRS Online Proc Libr. 1984;32:59.

[196] Dhawale VP, Late DJ, Kulkarni SD. Synthesis, characterization of α-Al_2O_3 nanoparticles and its application in decolorization of methyl orange azo dye in the presence of UV light. J Nanosci Technol. 2019;5(1):580-583.

[197] Tõnsuaadu K, Zalga A, Beganskiene A, Kareiva A. Thermoanalytical study of the YSZ precursors prepared by aqueous sol-gel synthesis route. J Therm Anal Calorim. 2012;110(1):77-83.

[198] Mallakpour S, Khadem E. A green route for the synthesis of novel optically active poly(amide–imide) nanocomposites containing N-trimellitylimido-L-phenylalanine segments and modified alumina nanoparticles. High Perform Polym. 2014;26(4):392-400.

[199] Öhman M. An in situ spectro-electrochemical study of aluminium/polymer interfaces: development of ATR-FTIR and its integration with EIS for corrosion studies [licentiate thesis]. Stockholm: KTH Royal Institute of Technology; 2006.

[200] Djebaili K, Mekhalif Z, Boumaza A, Djelloul A. XPS, FTIR, EDX, and XRD analysis of Al_2O3 scales grown on PM2000 alloy. J Spectrosc. 2015;2015:868109.

[201] Lavalley JC, Benaissa M. Infrared study of surface modes on alumina. In: Che M, Bond GC, editors. Adsorption and Catalysis on Oxide Surfaces. Amsterdam: Elsevier; 1985. p. 251-261.

[202] Luna-López JA, Carrillo-López J, Aceves-Mijares M, Morales-Sánchez A, Falcony C. FTIR and photoluminescence of annealed silicon rich oxide films. Superficies y Vacío. 2009;22(1):11-14.

[203] Damayanti NP. Preparation of superhydrophobic PET fabric from Al2O3–SiO2 hybrid: Geometrical approach to create high contact angle surface from low contact angle materials. J Sol-Gel Sci Technol. 2010;56(1):47-52.

[204] Król A, Mizerna K, Bożym M. An assessment of pH-dependent release and mobility of heavy metals from metallurgical slag. J Hazard Mater. 2020;384:121502.

[205] Pascual MJ, Guillet A, Durán A. Optimization of glass–ceramic sealant compositions in the system MgO–BaO–SiO2 for solid oxi00de fuel cells (SOFC). J Power Sources. 2007;169(1):40-46.

[206] Safarzadeh Kermani P, Ghatee M, Yazdani A. Synthesis and characterization of barium aluminosilicate glass as the sealant for solid oxide fuel cell application. Adv Ceram Prog. 2020;6(3):25-30.

[207] Wang SF, Lu HC, Liu YX, Hsu YF, Liu ZY. Characteristics of glass sealants for intermediate-temperature solid oxide fuel cell applications. Ceram Int. 2017;43(Suppl 1):S613-S620.

[208] Ghosh S, Das Sharma A, Kundu P, Mahanty S, Basu RN. Development and characterizations of BaO–CaO–Al2O3–SiO2 glass–ceramic sealants for intermediate temperature solid oxide fuel cell application. J Non Cryst Solids. 2008;354(34):4081-4088.

[209] Stojmenović M, Nišić N, Žunić M, Basoli F, Gulicovski J, Ristović I, Kragović M. Development of a new system of solid ionic conductors based on multi-doped ceria for application in IT-SOFCs. Process Appl Ceram. 2022;16(4):391–401.

[210] Stojmenović M, Žunić M, Gulicovski J, Dodevski V, Prekajski M, Radulović A, Mentus S. Structural, morphological and electrical properties of $Ce_{1-x}Ru_xO_{2-\delta}$ (x = 0.005–0.02) solid solutions. Ceram Int. 2016;42(12):14011–14020.

[211] Chemura S, Schrumpf T, Günter C, Kumke MU. Ceria nanomaterials containing ytterbium: low and high concentration – luminescence analyzed in the near infrared region. RSC Adv. 2023;13(50):35445–35456.

[212] Liang E, Sun Q, Yuan H, Wang J, Zeng G, Gao Q. Negative thermal expansion: Mechanisms and materials. Front Phys. 2021;16(5):53302.

[213] Stojmenović M, Pagnacco MC, Dodevski V, Gulicovski J, Žunić M, Bošković S. Studies on structural and morphological properties of multidoped ceria $Ce_{0.8}Nd_{0.0025}Sm_{0.0025}Gd_{0.005}Dy_{0.095}Y_{0.095}O_{2-\delta}$ (x = 0.2) as solid solutions. J Spectrosc. 2016;2016:5184542.

[214] Chen IW, Wang XH. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. Nature. 2000;404(6774):168–171.

[215] Bauerle JE. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. J Phys Chem Solids. 1969;30(12):2657–2670.

[216] Barsoukov E, Macdonald JR, editors. Impedance spectroscopy: Theory, experiment, and applications. 2nd ed. Hoboken (NJ): John Wiley & Sons; 2005.

[217] Dönmez G, Sarıboğa V, Gürkaynak Altınçekiç T, Öksüzömer MAF. Polyol synthesis and investigation of $Ce_{1-x}RE_xO_{2-x/2}$ (RE = Sm, Gd, Nd, La, $0 \leq x \leq 0.25$) electrolytes for IT-SOFCs. J Am Ceram Soc. 2015;98(2):501–509.

[218] Sandhya K, ChitraPriya NS, Aswathy PK, Rajendran DN. Electrical properties of rare earth doped ceria electrolyte for solid oxide fuel cell applications. Mater Today Proc. 2019;10:112–120.

[219] Kirkgeçit R, Torun HÖ. Synthesis and characterization of $CeLaMO_2$ (M: Sm, Gd, Dy) compounds for solid ceramic electrolytes. Process Appl Ceram. 2020;14(4):314–320.

Биографија

Неда Нишић је основне академске студије завршила 2019. године, а мастер студије 2020. године, оба пута са просечном оценом 10,00 (десет) на Рударско-геолошком факултету, Универзитета у Београду, на студијском програму Рударско инжењерство, модул Припрема минералних сировина. Одбранивши мастер рад под називом,,Третман муља из процеса чишћења угља рудника Зеница“ стекла је звање мастер инжењер рударства. Од стране Универзитета у Београду награђена је за најбољег студента генерације 2018/19 на Рударско-геолошком факултету. По завршетку основних, али и мастер академских студија била је носилац Доситејеве стипендије. Докторске студије уписала је школске 2020/21. године, на студијском програму Рударско инжењерство. У априлу 2021. године је стекла звање истраживач приправник и запослила се у Лабораторији за материјале (170) Института за нуклеарне науке „Винча“, Института од националног значаја за Републику Србију Универзитета у Београду.У јануару 2024. године добија звање истраживач сарадник. Приликом истраживачког рада у Лабораторији за материјале Института за нуклеарне науке „Винча“ ангажована је на спровођењу истраживања која су подразумевала синтезу и карактеризацију иновативних, еколошки прихватљивих и економичних материјала, који у свом саставу имају извесни удео отпадних сировина као и на проналажењу употребне вредности и примене оваквих материјала у различитим индустријским гранама, првенствено енергетици и грађевини. Била је учесник на бројним међународним стручним конференцијама и симпозијумима, као и члан организационог одбора на конференцији MEP23. Према SCOPUS бази, њен број цитата без самоцитата је 31, а њен Хиршов индекс је 3. До сада је објавила 7 радова у часописима међународног значаја (M20) и још укупно 23 радова у категоријама M60, M50 и M30.

.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора___Неда Д. Нишић_____

Број индекса ___Р703/2020_____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Мултифункционална примена отпадних муљева из постројења за пречишћавање отпадних муљева из постројења за пречишћавање отпадних вода хемијске индустрије_____

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, 12.10.2026. _____

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора___Неда Д. Нишић_____

Број индекса___Р703/2020_____

Студијски програм _Рударско инжењерство_____

Наслов рада Мултифункционална примена отпадних муљева из постројења за пречишћавање отпадних муљева из постројења за пречишћавање отпадних вода хемијске индустрије_____

Ментори___проф. др Ивица Ристовић_____

_____др Марија Стојменовић_____

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду.**

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, 12.10.2026. _____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Мултифункционална примена отпадних муљева из постројења за пречишћавање отпадних муљева из постројења за пречишћавање отпадних вода хемијске индустрије

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис аутора

У Београду, 12.10.2026. _____

1. Ауторство - Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално - без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство - без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.