

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Dragana Đ. Radovanović

**PROCES STABILIZACIJE I SOLIDIFIKACIJE  
OPASNOG MULJA OBRAZOVANOG NAKON  
TRETMANA OTPADNE VODE U PRIMARNOJ  
METALURGIJI BAKRA**

Doktorska disertacija

Beograd, 2017

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Dragana Đ. Radovanović

**STABILIZATION AND SOLIDIFICATION  
PROCESS OF HAZARDOUS SLUDGE  
GENERATED DURING WASTEWATER  
TREATMENT PROCESS IN PRIMARY COPPER  
SMELTER**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2017

## **Podaci o mentoru i članovima komisije**

### **Mentor:**

---

Dr Željko Kamberović, redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu  
Tehnološko-metalurški fakultet

### **Članovi Komisije:**

---

Dr Đorđe Veljović, docent  
Univerzitet u Beogradu  
Tehnološko-metalurški fakultet

---

Dr Zoran Anđić, viši naučni saradnik  
Univerzitet u Beogradu  
Inovacioni centar Hemijskog fakulteta

---

Dr Marija Korać, naučni savetnik  
Univerzitet u Beogradu,  
Tehnološko-metalurški fakultet

---

Dr Branislav Marković, naučni saradnik  
Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd

### **Doktorant:**

---

Dipl. inž. Dragana Radovanović, istraživač saradnik  
Univerzitet u Beogradu, Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta

### **Datum odbrane:**

---

## **Zahvalnost**

*Doktorska disertacija je urađena na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu u Laboratoriji za ekstraktivnu metalurgiju.*

*Pre svega, veliku zahvalnost dugujem mentoru Prof. dr Željku Kamberoviću na smernicama za naučno-istraživački rad, savetima, idejama, razumevanju i podršci tokom celokupnog rada na izradi doktorske disertacije.*

*Dr Mariji Korać i dr Zoranu Anđiću posebno se zahvaljujem na sugestijama i stručnim tumačenjima eksperimentalnih rezultata čime su dali značajan doprinos disertaciji.*

*Zahvaljujem se Dr Đorđu Veljoviću i dr Branislavu Markoviću na iskrenoj podršci i stručnim savetima prilikom izrade disertacije.*

*Prof. dr Miloradu Zriliću, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu i Prof. dr Jeleni Rogan, vanrednom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu se zahvaljujem na velikoj pomoći prilikom ispitivanja pritiskne čvrstoće i XRD analize uzoraka.*

*Zahvaljujem se dragim kolegama sa ICTMF-a na podršci i saradnji.*

*Najveću zahvalnost dugujem svojoj porodici, posebno roditeljima, majci Marici i pokojnom ocu Đuri Ivšiću kome posvećujem ovu disertaciju.*

## **Proces stabilizacije i solidifikacije opasnog mulja obrazovanog nakon tretmana otpadne vode u primarnoj metalurgiji bakra**

### ***Rezime***

Proces stabilizacije/solidifikacije (S/S) se smatra najboljom dostupnom tehnikom za tretman industrijskog muljevitog i čvrstog otpada. U okviru disertacije ispitivan je razvoj i optimizacija S/S procesa otpadnog mulja koji nastaje tretmanom otpadne vode iz primarne topionice bakra, kao i stabilizacija klinkera tokom tretmana otpadnih muljeva iz hidrometaluškog procesa dobijanja cinka koji se odlikuju visokim sadržajem osnovnih i toksičnih metala (Cu, Zn, Pb, Ni i As).

Optimizacija S/S procesa otpadnog mulja iz primarne topionice bakra je vršena variranjem odnosa mulj/agens za stabilizaciju i sastava agensa. Kao agens za stabilizaciju ispitivan je leteći pepeo u smešama sa kalcijum(II)-hidroksidom i kompozitnim portland cementom. Efikasnost S/S procesa je određena merenjem pritiskne čvrstoće i stabilnosti solidifikata na luženje kontaminenata upotrebom dva standardna testa: TCLP i EN 12457-4. Kako su primenjeni standardni testovi dali različitu klasifikaciju pojedinih solidifikata kao opasnog ili neopasnog otpada, u disertaciji je predložena i primenjena postavka dugoročnog testa luženja pod realnim uslovima sredine koji se sastoji u izlaganju solidifikata uticaju atmosferalija tokom godinu dana i skupljanju drenažne vode tokom zimskog i letnjeg perioda, a u cilju određivanja realnije ocene stabilnosti tretiranog otpada. Utvrđeno je da nivo izluženja kontaminenata zavisi od puferskog kapaciteta solidifikata, određenog primenom ANC testa. Faze u strukturi solidifikata koje su uzrokovale razlike u pritisknoj čvrstoći i stabilnosti na luženje između dobijenih solidifikata nisu otkrivene tokom mineraloške analize primenom XRD metode usled generalno amorfne strukture solidifikovane matrice. Diferencijalna ANC analiza (d-ANC) predstavlja efikasnu alternativu u ispitivanju strukture solidifikata, a u disertaciji su njeni rezultati upareni sa Eh-pH dijagramima što predstavlja novitet u primeni ove analize. Primena modifikovane d-ANC analize je determinisala prisustvo neizreagovanog kalcijum(II)-hidroksida, dodatog u višku, koji uzrokuje povećanje puferskog kapaciteta i stabilnost na luženje

solidifikata, ali i pad pritisne čvrstoće. Prisustvo ove faze je potvrđeno SEM analizom uzoraka solidifikata.

Utvrđen je optimalni sastav solidifikata koji čine 80% otpadni mulj i 20% agens za stabilizaciju sastava 50% leteći pepeo + 50% kalcijum(II)-hidroksid kojim se postiže preko 99% stabilizacije osnovnih metala (Cu, Zn, Pb, Ni), preko 90% arsena u odnosu na netretirani otpadni mulj i pritisna čvrstoća veća od zahtevanih 0,35 MPa. Solidifikat optimalnog sastava je dalje ispitivan na nivou pilot postrojenja u cilju određivanja krajnjeg scenarija S/S procesa.

U okviru disertacije je ispitivana i mogućnost *in situ* stabilizacije klinkera nastalih tokom pirometalurškog tretmana otpadnih muljeva sa sadržajem bakra iz hidrometalurške proizvodnje cinka koji je primenjen u cilju valorizacije isparljivih metala (Zn, Pb) prisutnih u otpadu. U disertaciji je predložen i primenjen dodatak magnezijum(II)-oksida konvencionalnom topitelju kalcijum(II)-oksidu koji dovodi do stvaranja stabilne amorfne strukture matrice klinkera i time pospešujući imobilizaciju izrazito migratornih elemenata kao što su arsen i antimon. Stabilizacija klinkera je potvrđena upotrebom standardnog testa luženja i SEM analizom strukture klinkera.

Solidifikati i stabilizovani klinkeri optimalnog sastava, dobijeni primenom procesa stabilizacije i solidifikacije koji je razvijen i optimizovan u okviru ove disertacije, poseduju karakteristike neopasnog otpada i pogodni su za bezbedno odlaganje.

**Ključne reči:** Stabilizacija; Solidifikacija; Tretman opasnog otpada; Bakar; Cink; Olovo; Arsen; Antimon; Klinker; Pirometalurški tretman.

**Naučna oblast:** Metalurško inženjerstvo

## **Stabilization and solidification process of hazardous sludge generated during wastewater treatment process**

### *Summary*

Stabilization and solidification process is considered to be the best available technique for the treatment of industrial waste sludge and solid waste. This PhD thesis presents investigations of development and optimization of the S/S process of waste sludge generated during the wastewater treatment in primary copper smelter, as well as the stabilization process of clinker formed during the treatment of waste sludges with copper content from hydrometallurgical zinc processing which are characterized by a high content of base and toxic metals (Cu, Zn, Pb, Ni i As).

The optimization of the S/S process of wastewater treatment sludge from primary copper smelter is done by varying the ratio sludge/binder and the composition of the binder (the agent for stabilization). Fly ash (FA), individually or in mixtures with hydrated lime (HL) and composite Portland cement (PC), was investigated as the stabilization agent. The efficiency of the S/S process is determined by measuring the unconfined compressive strength (UCS) and leaching stability of solidificates by using two standard leaching tests: TCLP and EN 12457-4. The two leaching tests gave different classification of the same treated waste as hazardous or non-hazardous. For that reason the setting of a long-term leaching test under the real environmental conditions is proposed and applied within the PhD thesis. The test includes exposure of solidificates to the effect of atmospheric water during one year and collection of drainage water during the summer and winter season in order to determine a more realistic assessment of the stability of the treated waste. It is determined that the leaching level of contaminants depends on the buffer capacity of the solidificates and it was analyzed by using the ANC test. Phases in the solidified structure that caused the differences in the UCS and leaching stability between the obtained solidificates were not detected in the mineralogical analysis done by the XRD method due to the generally amorphous structure of the solidified matrix. Differential ANC analysis (d-ANC) is an effective alternative in examining the solidified structure, and its results are paired with Eh-pH diagrams, which is a novelty in the application of this analysis presented in the PhD thesis. The application of the modified d-ANC analysis determined the presence of unreacted calcium(II)-hydroxide added in excess, which

caused an increase of the buffer capacity and leaching stability of solidificates, but also a decrease of the UCS.

Over 99% of base metals (Cu, Zn, Pb, Ni) and over 90% of arsenic stabilization, as well as UCS higher than the required 0,35 MPa is achieved by applying the optimal composition of solidificates that consists of 80% of waste sludge and 20% of binder including 50% FA + 50% HL. The optimal solidificate is further investigated at the pilot plant level in order to determine the final scenario of the S/S process.

The PhD thesis also presents the investigations on possibilities of *in situ* stabilization of clinkers formed during the pyrometallurgical treatment of waste sludges with copper content from hydrometallurgical production of zinc applied in order to valorize volatile metals (Zn, Pb) present in the waste. The addition of magnesium(II)-oxide to a conventional flux is proposed and investigated within the PhD thesis, which leads to the formation of a stable amorphous structure of the clinker matrix and results the immobilization of highly migratory metals such as arsenic and antimony. The clinker stabilization is confirmed by using the standard leaching test and SEM analysis of the clinker structure.

The solidificates and stabilized clinkers of optimum composition, obtained by applying the stabilization and solidification process developed and optimized within the PhD thesis, possess the characteristics of non-hazardous waste and are suitable for environmentally safe disposal.

**Keywords:** Stabilization; Solidification; Waste treatment; Copper; Zinc; Lead; Arsenic; Antimony; Clinker; Fuming process.

**Scientific area:** Metallurgy



## Sadržaj

1	Uvod .....	1
2	Teorijski deo .....	5
2.1	Proces stabilizacije/solidifikacije.....	5
2.1.1	Principi implementacije S/S procesa.....	6
2.2	Otpadni mulj iz primarne topionice bakra.....	9
2.2.1	Procesi topljenja i konvertovanja sulfidne rude bakra .....	9
2.2.2	Tretman otpadnih gasova i izvori nastajanja otpadne vode.....	10
2.2.3	Principi tretmana industrijske otpadne vode .....	12
2.2.4	Valorizacija metala iz otpadnih tokova primarne topionice bakra .....	14
2.3	Sinergetske osobine i procesi u obojenoj metalurgiji i tretmanu otpada.....	17
2.4	Muljevi iz hidrometalurške proizvodnje cinka sa sadržajem bakra .....	19
3	Pregled literaturnih rezultata.....	22
3.1	S/S proces otpadnog mulja iz primarne proizvodnje bakra.....	22
3.1.1	Agensi za stabilizaciju/solidifikaciju .....	22
3.1.1.1	Leteći pepeo kao agens za S/S proces .....	25
3.1.2	Uticaj prisustva metala na S/S proces .....	27
3.1.3	Metode ispitivanja efikasnosti S/S procesa .....	28
3.1.3.1	TCLP i EN 12457-4 standardni testovi luženja .....	31
3.1.3.2	ANC test i diferencijalna ANC metoda.....	34
3.2	Tretman otpadnih muljeva sa sadržajem bakra iz primarne proizvodnje cinka .....	35
3.2.1	Pirometalurški tretman .....	35
3.2.2	Pirometalurški tretman otpadnih muljeva .....	37
4	Eksperimentalni deo.....	39
4.1	Cilj eksperimentalnog rada.....	39
4.2	Materijali i hemikalije .....	40
4.2.1	Otpadni mulj iz primarne topionice bakra.....	40
4.2.2	Agensi za S/S proces .....	41
4.2.3	Otpadni muljevi sa sadržajem bakra iz primarne proizvodnje cinka .....	43
4.2.4	Aditivi u procesu tretmana otpadnih muljeva iz proizvodnje cinka .....	44
4.3	Nivoi eksperimentalnog rada.....	45
4.3.1	Simulacije procesa tretmana .....	45
4.3.1.1	Simulacija tretmana otpadnih gasova iz primarne topionice bakra .....	45
4.3.1.2	Simulacija tretmana otpadne vode iz primarne topionice bakra ....	46
4.3.1.3	Simulacija tretmana otpadnih muljeva sa sadržajem bakra iz primarne proizvodnje cinka.....	48
4.3.2	Ispitivanje efikasnosti S/S procesa na laboratorijskom nivou .....	48
4.3.3	Ispitivanje S/S procesa na nivou pilot postrojenja .....	50
4.3.4	Proces tretmana otpadnih muljeva sa sadržajem bakra iz primarne proizvodnje cinka.....	51
4.4	Metode karakterizacije .....	53
4.4.1	Ispitivanje efikasnosti procesa tretmana.....	53
4.4.2	Određivanje hemijskog sastava .....	56
4.4.3	Mineraloška analiza .....	57
5	Analiza rezultata i diskusija.....	59
5.1	Rezultati simulacija .....	59

5.1.1	Tretman otpadnih gasova iz primarne topionice bakra .....	59
5.1.2	Tretman otpadne vode iz primarne topionice bakra.....	63
5.2	Karakteristike otpadnog mulja i vezivnih komponenti.....	69
5.3	Efikasnost S/S procesa .....	70
5.3.1	Hemijski sastav solidifikata.....	70
5.3.2	Rezultati ispitivanja pritiskne čvrstoće .....	72
5.3.2.1	Pepeo kao jedino vezivo .....	72
5.3.2.2	Smeše pepela i kreča .....	73
5.3.2.3	Smeše pepela i cementa .....	77
5.3.2.4	Smeša pepela, kreča i cementa.....	80
5.3.2.4	Uticaj hemijskog sastava uzoraka na razvoj pritiskne čvrstoće.....	83
5.3.3	Rezultati standardnih testova luženja .....	85
5.3.3.1	EN 12457-4.....	85
5.3.3.2	Rezultati standardnog TCLP testa luženja.....	88
5.3.3.3	Poređenje rezultata standardnih testova luženja .....	89
5.3.4	Rezultati testa luženja pod realnim uslovima sredine .....	91
5.3.5	Rezultati ANC testa.....	92
5.4	Rezultati mineraloške analize.....	95
5.4.1	Rezultati XRD analize.....	95
5.4.2	Rezultati SEM analize .....	97
5.4.3	Rezultati d-ANC testa .....	99
5.5	Optimalni sastav solidifikata .....	101
5.6	Rezultati ispitivanja na nivou pilot postrojenja .....	101
5.7	Rezultati stabilizacije otpadnih muljeva sa sadržajem bakra iz proizvodnje cinka.....	105
5.7.1	Klinker .....	105
5.7.2	Uticaj CaO kao topitelja na stabilnost klinkera .....	106
5.7.3	Uticaj dodatka MgO topitelju na stabilnost klinkera .....	109
6	Zaključak .....	115
7	Literatura .....	119
	Biografski podaci o kandidatu .....	132

# 1 Uvod

Ubrzan tehničko-tehnološki razvoj savremenog društva, započet tokom XX veka je intenziviran prelaskom u XXI vek. Ovakav tempo industrijskog rasta za posledicu ima povećanu preradu i upotrebu mineralnih sirovina i drugih prirodnih resursa, što je u proteklim decenijama dovelo do devastacije životne sredine. Zadatak savremenog društva jeste implementacija principa održivog razvoja i očuvanja životne sredine, što svakako uključuje minimizaciju industrijskih otpadnih tokova, reciklažu, kao i tretman otpada u cilju njegovog bezbednog odlaganja.

**Odlaganje otpada predstavlja ekološki sigurno deponovanje sirovina za neke buduće generacije.**

Proces stabilizacije/solidifikacije (S/S) se smatra najboljom dostupnom tehnikom za tretman čvrstog i muljevitog industrijskog otpada koji sadrži toksične metale [1]. Proces S/S predstavlja fizičko-hemijski tretman otpada pri čemu se opasan otpad prevodi u neopasan ili inertan otpad ugrađivanjem kontaminenata u solidifikovanu matricu čime se postiže minimizacija migratornosti otpadnih materija, a sam otpad dobija fizička svojstva pogodna za deponovanje. Tretman uključuje mešanje opasnog otpadnog materijala sa specifičnim vezivom, odnosno, agensom za stabilizaciju [2]. Najviše korišćena veziva su materijali na bazi cementa [3]. Međutim, u cilju poboljšanja ekonomskih i ekoloških efekata S/S procesa, danas se cement sve više zamenjuje otpadnim materijalima na bazi pucolana kao što je leteći pepeo [4]. **Važno je naglasiti da ne postoji univarzalni recept za sastav veziva u S/S procesu.** Svaki industrijski otpad je specifičan po svojim karakteristikama i sastavu u zavisnosti u kom procesu nastaje.

Predmet disertacije jeste razvoj i optimizacija procesa stabilizacije/solidifikacije opasnog industrijskog otpadnog mulja sa visokim sadržajem osnovnih metala i arsena, a u cilju dobijanja inertnog/neopasnog otpada pogodnog za bezbedno odlaganje. U okviru disertacije ispitan je otpadni mulj sa sadržajem bakra koji nastaje: a) nakon tretmana otpadne vode, na primeru nove topionice bakra Rudarsko-topioničarskog basena (RTB) Bor, Srbija; i b) u toku hidrometalurškog dobijanja cinka, na primeru Zorka – Obojena metalurgija, Šabac, Srbija.

Glavni nedostatak pirometalurškog dobijanja bakra iz sulfidne rude je stvaranje otpadnih gasova koji nastaju tokom procesa topljenja i konvertovanja u topionicama sa visokim sadržajem sumpor(IV)-oksida ( $\text{SO}_2$ ) i metala u obliku prašine ili u obliku isparljivih faza [5]. Prečišćavanjem i hlađenjem otpadnih gasova nastaje kisela otpadna voda. Kao rezultat tretmana otpadne vode iz primarne topionice bakra, nastaje otpadni mulj koji se sastoji od gipsa, hidroksida i sulfida metala. Ovaj otpadni mulj se karakteriše kao opasan otpad [6] i zahteva fizički i hemijski tretman pre odlaganja. Kao vezivo za S/S proces mulja nastalog tretmanom otpadne vode iz primarne topionice bakra ispitivan je leteći pepeo, kao individualni agens, a zatim i u smešama sa cementom i hidratisanim krečom variranjem sastava agensa i odnosa otpad/agens.

Efikasnost S/S procesa se definiše pritiskom čvrstoćom i količinom izluženih materija iz nastalih solidifikata. Test pritiskne čvrstoće daje osnovnu informaciju o stabilizaciji kontaminenata, a usvojena minimalna vrednost pritiskne čvrstoće koja je potrebna za bezbedno odlaganje solidifikata iznosi 0,35 MPa [3]. Za procenu S/S procesa i klasifikaciju solidifikovanog otpada kao opasnog ili neopasnog u primeni je više standardnih testova luženja, dok su nacionalnim zakonom propisana dva takva testa [6]. Usled različitih uslova luženja, kao što su pH, redoks potencijal rastvora (Eh), odnos tečno-čvrsto i različiti agensi za luženje, standardni testovi mogu dati različitu klasifikaciju istog otpada [7-9] i možda ne odražavaju stvarni nivo luženja u realnim uslovima [10]. Upravo iz tih razloga, a kao novina u ispitivanju efikasnosti S/S procesa, u okviru disertacije je razvijena postavka dugotrajnog testa luženja pod realnim uslovima sredine. Navedeni test luženja trajao je godinu dana i sastojao se iz izlaganja dobijenih solidifikata uticaju atmosferalija u toku zimskog i letnjeg perioda i skupljanju i analizi nastalih drenažnih voda. Koncentracije osnovnih metala i arsena u uzorcima drenažne vode nakon testa su upoređene sa rezultatima standardnih testova propisanih nacionalnim zakonom.

Pritisna čvrstoća i otpornost tretiranog otpada na izluženje kontaminenata zavisi od razvoja strukture solidifikovane matrice, a primena rendgenske difraktometrijske (XRD) analize je ponekad ograničena usled amorfne hidratisane strukture solidifikovane matrice [11,12]. Rezultati nekoliko studija [11,13-20] su pokazali da diferencijalna ANC (*eng. Acid Neutralization Capacity*) analiza može biti efikasna alternativa za ispitivanje strukture solidifikovanih matrica. Diferencijalna ANC analiza koristi titracione krive dobijene kao rezultat ANC testa, koji se upotrebljava za

određivanje puferskog kapaciteta materijala, i transformiše ih u niz diskretnih pikova primenom određenih matematičkih operacija. Ova procedura omogućava indirektnu mineralošku analizu solidifikovane strukture, a zasniva se na činjenici da svaki dobijeni pik odgovara rastvaranju specifične faze prisutne u solidifikovanoj matrici na određenim pH vrednostima rastvora [13]. Nedostaci diferencijalne ANC metode su da pozicija pikova može da varira u zavisnosti od količina prisutnih hidratiranih faza i njihovih interakcija [13], kao i od sastava veziva i sadržaja nečistoća [14,19]. Kao novina u primeni diferencijalnog ANC testa, a u cilju ispitivanja mineraloškog sastava dobijenih solidifikata, u okviru disertacije je ovaj test kombinovan sa sa Eh-pH dijagramima (Purbeovi dijagrami). Navedeni modifikovani metod analize omogućava detaljniju i tačniju interpretaciju pikova povezanih sa prisustvom određenih faza u solidifikovanoj strukturi, čime se prevazilaze prethodno nabrojani nedostaci diferencijalnog ANC testa. Rezultati su upoređeni sa rezultatima XRD analize i skanirajuće elektronske mikroskopije (SEM).

Nakon optimizacije S/S procesa na laboratorijskom nivou, koja je uključila ispitivanje pritisne čvrstoće, standardne testove luženja i test luženja pod realnim uslovima, kao i ispitivanje strukture solidifikovanih matrica, solidifikat izabranog, optimizovanog sastava je ispitan na nivou pilot postrojenja. Dobijeni rezultati na nivou pilot postrojenja se koriste za izbor scenarija stabilizacije/solidifikacije, a u cilju njene implementacije u proizvodni proces pri kom nastaje mulj iz tretmana otpadne vode.

Pre odlaganja otpada sa visokim sadržajem metala potrebno je ispitati mogućnost tretmana otpada u cilju njihove valorizacije. Idealan tretman industrijskog otpada bi bio onaj pri kome bi vredne komponente iz otpada bile valorizovane, a ostatak stabilan i pogodan za odlaganje ili dalje korišćenje. Takav proces bi mogao da bude termička *in situ* stabilizacija/solidifikacija otpadnih muljeva sa sadržajem bakra iz hidrometalurške proizvodnje cinka tokom pirometalurškog tretmana. Mulj koji nastaje nakon neutralnog luženja (*eng. neutral leaching residue*, NLR) i jarožiti mulj se smatraju najvećim ekološkim problemom u primarnoj proizvodnji cinka usled visokog sadržaja rastvorenih metala kao što su Zn, Cd, Pb, As i Sb [21,22]. U cilju valorizacije metala prisutnih u ovim muljevima može se primeniti pirometalurški tretman, koji uključuje tretman muljeva u rotacionoj peći na temperaturama iznad 1100°C. Međutim, šljaka u obliku klinkera, koja nastaje nakon tretmana ovih muljeva, predstavlja opasan otpad sa izluženjem arsena i antimona iznad maksimalno

dozvoljenih granica (MDK). Predmet disertacije je takođe uključivao i ispitivanje mogućnosti *in situ* stabilizacije klinkera u toku procesa valorizacije muljeva dodatkom magnezijum(II)-oksida (MgO) topitelju u pirometalurškom procesu i variranjem brzine hlađenja dobijenih klinkera. Cilj termičke *in situ* stabilizacije je bilo dobijanje neopasnog otpada (klinkera) tokom samog procesa valorizacije vrednih komponenti, koji se kasnije može bezbedno koristiti kao sirovina u građevinskoj industriji ili bezbedno odložiti.

## 2 Teorijski deo

### 2.1 Proces stabilizacije/solidifikacije

Stabilizacija/solidifikacija (S/S) je važan fizičko-hemijski metod za tretman industrijskog čvrstog i muljevitog otpada i kontaminiranog materijala. Stabilizacijom se menjaju hemijske karakteristike opasnih konstituenata u otpadu tako što se prevode u manje rastvorne, manje mobilne ili manje toksične oblike. Solidifikacijom se menjaju fizičke karakteristike otpada kao što je povećanje pritisne čvrstoće, smanjenje propustljivosti i fizička inkapsulacija opasnih materija. Tokom S/S procesa, otpad ili kontaminirani materijal se meša sa agensom za stabilizaciju (vezivom) pri čemu dolazi do fizičko-hemijskih procesa između njih. Najčešće korišćeni agensi za stabilizaciju su cement (portland cement), razne vrste pucolana (leteći pepeo, šljaka iz visoke peći, prašina iz cementne peći) i kreč [1]. Ovi materijali hemijski reaguju sa vodom stvarajući hidratisanu matricu koja poboljšava fizičke karakteristike otpada. Takođe, povećava se pH vrednost otpada pri čemu dolazi do poboljšanja taloženja metala i njihove imobilizacije [23,24].

Proučavanjem literaturnih podataka čija je tema bila proces stabilizacije/solidifikacije mulja koji nastaje nakon tretmana industrijske otpadne vode, odlučeno je da se kao agens za stabilizaciju mulja iz primarne proizvodnje bakra koristi pepeo (*eng. Fly ash*, FA) i to iz dva razloga: a) pepeo, koji može da se koristi ili kao jedini agens ili u smeši sa portland cementom i krečom, predstavlja odličan stabilizator za veliki broj metala, b) pepeo predstavlja industrijski nus-proizvod koji nastaje prilikom sagorevanja kamenog uglja (npr. u termoelektranama) pa njegova upotreba poboljšava ekološko-ekonomske parametre procesa. Polat i dr. [25] su koristili samo pepeo za tretiranje izuzetno kiselog mulja bogatog metalima pri čemu se pepeo, kao jedini agens, pokazao kao odličan stabilizator metala. Međutim, Qiao i dr. [26] navode da je neophodan dodatak male količine cementa i gašenog kreča da bi se ubrzao proces hidratacije i učvrstio stabilisan mulj. Qian i dr. [27] su dali optimalni sastav veziva koji iznosi 45% pepela, 5% cementa i 50% industrijskog mulja. Kao predmet ove disertacije eksperimentalno je ispitativana mogućnost korišćenja letećeg pepela kao jedinog agensa, kao i uticaj dodatka hidratisanog kreča i/ili cementa na S/S proces

otpadnog mulja iz primarne topionice bakra, na primeru nove topionice bakra RTB Bor, Srbija.

Pre tretmana otpada u cilju njegovog ekološki bezbednog odlaganja potrebno je ispitati mogućnost valorizacije vrednih komponenti prisutnih u otpadu. Za valorizaciju metala iz otpadnih tokova obojene metalurgije obično se koriste pirometalurški i hidrometalurški postupci, tokom kojih opet nastaju opasni otpadi koje je potrebno naknadno tretirati. Idealan postupak tretmana otpada bi bio onaj pri kome bi, pored valorizacije, dolazilo i do *in situ* stabilizacije otpada, odnosno do stabilizacije otpada „na mestu nastanka“. Ovakav proces bi mogao da bude pirometalurški tretman muljeva iz hidrometalurške proizvodnje cinka sa sadržajem bakra, pri kojem bi, uz ponovno dobijanje Zn i Pb u obliku oksida, nastajala stabilna šljaka u obliku klinkera primenom odgovarajuće kombinacije aditiva kao topitelja. Odgovarajući aditivi bi u procesu imali i ulogu agensa za *in situ* stabilizaciju. Proučavanjem literaturnih podataka čija je tema bila pirometalurški tretman otpadnih materijala sa visokim sadržajem Zn i Pb, odlučeno je da se u okviru disertacije ispita uticaj dodatka magnezijum(II)-oksida (MgO) kalcijum(II)-oksidu (CaO) kao konvencionalnom baznom topitelju. Takođe, ispitivanja su uključila i uticaj brzine hlađenja nastalih klinkera na njihovu stabilnost. Predmet ispitivanja je bio jarozitni i NLR mulj sa sadržajem bakra nastao tokom proizvodnje i prerade cinka u fabrici „Zorka – Obojena metalurgija“ Šabac, Srbija.

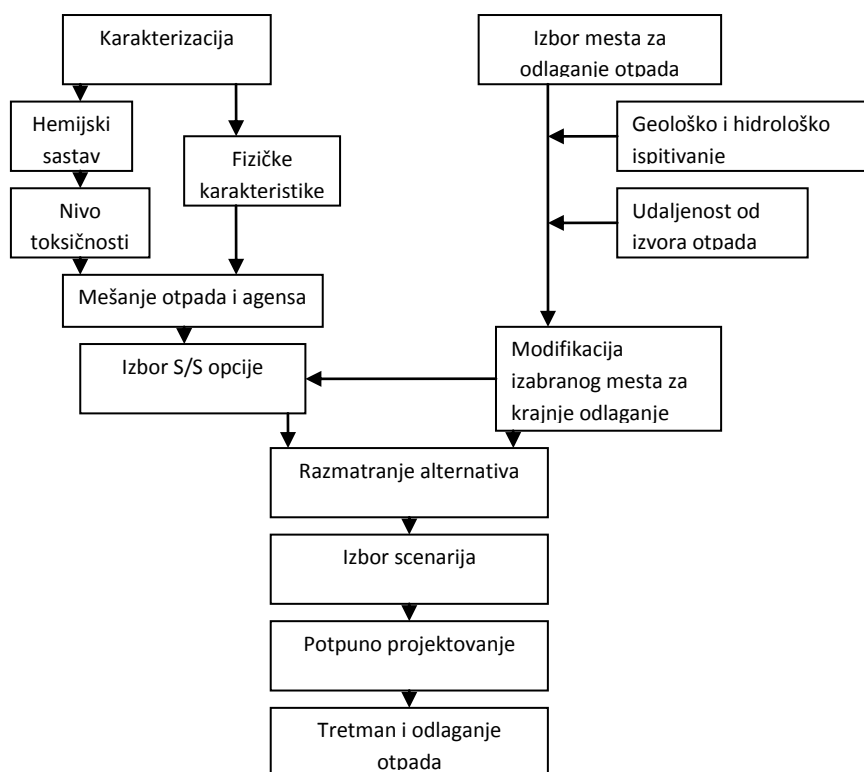
### 2.1.1 Principi implementacije S/S procesa

Američka agencija za zaštitu životne sredine (USEPA) razvila je metod za procenu, izbor i vođenje S/S procesa koji je šematski prikazan na Slici 1 [28].

Određivanje hemijskog sastava i fizičkih karakteristika kako otpada, tako i agensa za stabilizaciju je od izuzetnog značaja za izbor odgovarajućeg S/S tretmana. Fizičke karakteristike kao što su gustina, sadržaj vode i pH vrednost materijala utiču na razvoj procesa i kvalitet tretiranog otpada. Nivo toksičnosti se određuje standardnim testovima luženja. U nacionalnom zakonu to su testovi TCLP i EN 12457-4. Da bi se ispitao uticaj količine i sastava agensa za stabilizaciju (veziva) na kvalitet S/S tretmana potrebno je uraditi eksperimentalna istraživanja na laboratorijskom nivou. Kvalitet solidifikovanog otpada se određuje merenjem pritiskne čvrstoće, a efekti stabilizacije opasnih materija u otpadu standardnim testovima



lužnja. Optimizacija S/S procesa je vršena analizom rezultata navedenih testova pritisne čvrstoće i luženja.



Slika 1. Šematski prikaz razvoja S/S procesa

Posle preliminarne analize S/S procesa na laboratorijskom nivou, izabrani S/S sistem se ispituje na nivou pilot postrojenja kako bi se obezbedile detaljne informacije o mogućnostima mešanja otpada i agensa, njihove homogenizacije i pumpanja. Vreme potrebno za potpunu homogenizaciju se povećava usled povećanja količina otpada i potrebnog agensa za stabilizaciju. Otpad koji ima visok sadržaj vode, kao što su muljevi ili filter pogače, prvo se meša sa agensom za stabilizaciju u cilju dobijanja homogene smeše koja se zatim pumpa na deponiju. Mogućnost pumpanja je bitna karakteristika smeše koja određuje izbor opreme, kao i izbor scenarija S/S procesa. Koliko dugo će materijal moći da se pumpa, odnosno, koliko dugo ostaje tečljiv, zavisi od vremena vezivanja. Ono može biti značajno produženo ili skraćeno u zavisnosti od uticaja materija u otpadu na reakciju hidratacije agensa. Kratko vreme vezivanja će onemogućiti pumpanje smeše, dok dug period vezivanja predstavlja problem pri odlaganju tretiranog otpada. Količina slobodne vode (*eng. Bleeding*

*water*) koja se izdvaja iz sveže umešene smeše otpada i agensa ne sme biti velika jer utiče na mobilnost kontaminenata i drenažni sistem deponije.

Nakon analize karakteristika otpada i agensa za stabilizaciju, izbora S/S opcije i njene provere na nivou pilot postrojenja, vrši se izbor jednog od četiri alternativna scenarija S/S procesa. Scenarija se međusobno razlikuju prema mestu na kome se agens uvodi u sistem i načinu mešanja sa otpadom [29].

Mešanje u kontejnerima je pogodno za tretman izrazito opasnog otpada koji se obično odlaže u specijalne kontejnere. Dodavanje agensa i mešanje se odvija u samom kontejneru. Ova tehnika se takođe može primeniti i na druge vrste otpada malih količina koji se odlažu na isti način. To je najskuplja alternativa kojoj je teško kontrolisati kvalitet procesa.

Mešanje na licu mesta je najjednostavniji scenario pri kojem se koriste uobičajne građevinske mašine, kao što su bageri, za mešanje otpada i agensa. Ova metoda je pogodna za tretman jama sa tečnim otpadom i muljem pri čemu se koristi velika količina agensa male reaktivnosti. Kod ove metode postoje dve mogućnosti: prva je da postojeća jama bude i mesto za mešanje i odlaganje, a druga je da se otpad transportuje na posebno pripremljeno mesto za mešanje ili odlaganje. Tamo gde je primenljiva, ova tehnika predstavlja najjeftiniju alternativu, ali je kvalitet procesa diskutabilan.

Postrojenje za S/S proces, koje može da bude i mobilno, je najbolja alternativa za slučajeve sa velikom količinom tečnog ili muljevitog otpada. Postrojenje čine jedinice za skladištenje agensa, mešanje u prilagođenim mešaćima i pumpe za transport sirovog i tretiranog otpada. Ova metoda daje najbolje rezultate mešanja, što utiče na povećanje kvaliteta tretmana.

Površinsko mešanje podrazumeva prostiranje otpada i agensa za stabilizaciju u naizmeničnim slojevima na mestu za mešanje koje je ujedno i mesto za odlaganje. Nakon toga slojevi se mešaju korišćenjem bagera ili drugih pogodnih mašina. Ova metoda se koristi za tretman čvrstog otpada ili kontaminiranog zemljišta. Kvalitet procesa je niži od onog koji se postiže postrojenjem za S/S proces i mešanjem u kontejnerima.

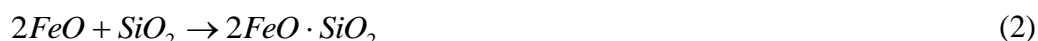
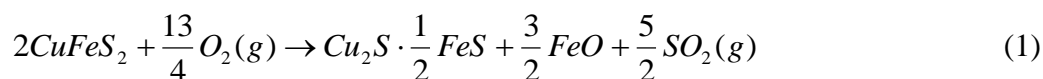
Izbor scenarija zavisi od prirode otpada, njegove količine, udaljenosti i karakteristika lokacije predviđene za odlaganje, kao i izabranog S/S procesa sa jedne strane, a sa druge od ekonomske isplativosti i kvaliteta tretmana koji je potrebno da se postigne.

## 2.2 *Otpadni mulj iz primarne topionice bakra*

### 2.2.1 *Procesi topljenja i konvertovanja sulfidne rude bakra*

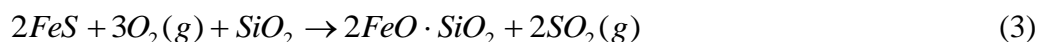
Rudarsko-topioničarski basen (RTB) Bor se smatra jednim od najvažnijih proizvođača katodnog bakra i plemenitih metala u ovom delu Evrope. Aktivna proizvodnja bakra u RTB Bor-u, koja datira od 1903. godine, praćena je devastacijom prirodnih resursa i životne sredine (zagađenje vode, vazduha i zemljišta; nizak nivo energetske efikasnosti) [30]. Značajna redukcija gasovitih i tečnih efluenata je očekivana nakon rekonstrukcije i puštanja u rad nove topionice bakra i fabrike sumporne kiseline u okviru RTB-a Bor [31]. Projekat rekonstrukcije uključuje zamenu stare plamene peći sa novim efikasnijim procesom autogenog topljenja sulfidnog koncentrata u Outokumpu-ovoj fleš peći (*eng. Flash Smelting Furnace, FSF*) [32].

Pirometalurško dobijanje bakra u novoj topionici RTB-a Bor iz sulfidnog koncentrata ( $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  i  $\text{FeS}$ ) se sastoji iz sušenja koncentrata, autogenog topljenja u fleš peći i procesa konvertovanja bakrenca u Pirs-Smit konvertoru (*eng. Pierce- Smith converter, PSC*). Produkti topljenja sulfidnog koncentrata u FSF (Reakcije 1 i 2) su: (i) sulfidni bakrenac (62% Cu), (ii) oksidna šljaka (1,6% Cu) i (iii) otpadni gasovi (32,3%  $\text{SO}_2$ ). Glavne reakcije oksidacije u FSF su prikazane Reakcijama 1 i 2 [33]:



Proces konvertovanja bakrenca u PSC se odvija u toku dva perioda [33]:

(i) period duvanja na šljaku, prema Reakciji 3



(ii) period duvanja na bakar, prema Reakciji 4



Stvaranje  $\text{SO}_2$  gasa tokom procesa topljenja i konvertovanja je glavni nedostatak pirometalurškog dobijanja bakra iz sulfidne rude [5]. Pored  $\text{SO}_2$ , tok otpadnih gasova može da sadrži i značajan nivo bakra i nečistoća iz procesa, kao što su arsen, cink, olovo i železo u obliku prašine (mehanički unete čestice) ili u obliku kondenzovanih i veoma isparljivih komponenti suve šarže.

Neadekvatni tretman otpadnih gasova u RTB Bor-u tokom prethodnog perioda imao je za posledicu značajno zagađenje životne sredine [34,35], kao i potencijalno visok gubitak bakra. U cilju povećanja efikasnosti procesa i smanjenja uticaja na životnu sredinu, u okviru nove topionice RTB-a Bor će se primenjivati efikasniji tretman otpadnih gasova.

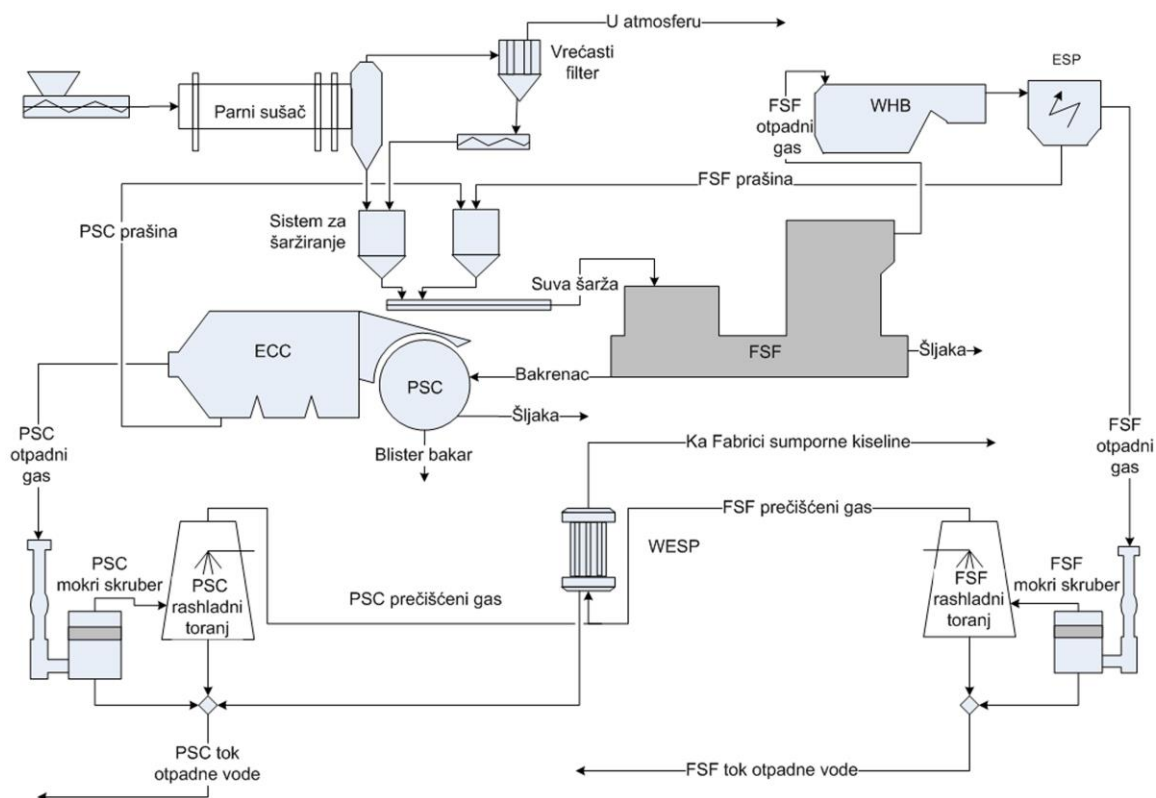
### 2.2.2 Tretman otpadnih gasova i izvori nastajanja otpadne vode

Šema nove topionice bakra RTB Bor sa procesom tretmana otpadnih gasova je prikazana na Slici 2.

Nakon sušenja u parnoj sušnici suva mešavina šarže se transportuje sistemom za šaržiranje u FSF. Proizvodi procesa u FSF su bakrenac, šljaka i otpadni gasovi. Otpadni gasovi izlaze iz FSF na temperaturi od 1100°C i dalje se tretiraju u kotlu-utilizatoru (*eng. Waste Heat Boiler, WHB*) i suvom elektrostatičkom taložniku (*eng. Electrostatic Precipitator, ESP*). Tokom hlađenja u WHB (700-800°C), oksidi prisutni u procesnoj prašini, suspendovani u struji SO<sub>2</sub> gasa, će prelaziti u sulfate, prema Reakciji 5:



Deo prašine će se istaložiti u WHB. Ostatak prašine će se u ESP naelektrisati i deponovati na elektrodama. Sakupljena procesna prašina iz WHB i ESP će se vratiti u proces topljenja. Izlazni gas iz ESP se transportuje ventilatorom u postrojenje za mokro prečišćavanje gasa iz FSF koje se sastoji iz skrubera i rashladnog tornja. U mokrom skruberu otpadni gas dolazi u kontakt sa vodom koja ga istovremeno hladi i prečišćava. Suspendovane čestice iz gasne faze, kondenzovane faze nastale u toku hlađenja, kao i prisutni SO<sub>2</sub> biće zadržani u suspenziji. Zasićeni gasovi odlaze dalje na hlađenje u tornju za hlađenje. Prečišćeni gasovi iz FSF se šalju u vlažni elektrostatički taložnik (*eng. Wet Electrostatic Precipitator, WESP*) Rastvor iz skrubera i tečnost nastala kondenzovanjem vode u tornju za hlađenje FSF gasova predstavlja prvi izvor otpadne vode iz topionice bakra koja će se tretirati u pogonu za tretman otpadne vode.



Slika 2. Šema nove topionice bakra RTB Bor sa procesom prečiščavanja odpadnih gasova

Proizvodi procesa konvertovanja bakrenca u PSC su blister bakar, konvertorska šljaka i gasovi. Izlazni gasovi iz konvertora se preko haube odvede u komoru za hlađenje isparavanjem (*eng. Evaporative Cooling Chamber, ECC*) gde se hlade do 350°C tehnikom prskanja. Prašina koji nastaje u komori se sakuplja i vraća u proces topljenja. Izlazni gas iz komore za hlađenje se sprovodi na tretman gasova u mokrom skruberu i rashladnom tornju. Suspenzija nastala u skruberu i tornju za hlađenje PSC gasova predstavlja drugi izvor otpadne vode iz topionice bakra koja će se tretirati u pogonu za tretman otpadne vode. Prečiščeni PSC gasovi iz tornja za hlađenje se mešaju sa prečiščanim FSF gasovima i šalju u WESP. WESP predstavlja finalnu fazu prečiščavanja gasova radi uklanjanja preostalih nečistoća iz gasovitog toka i obezbeđivanja „optički čistog“ gasa koji se sprovodi u toranj za sušenje fabrike sumporne kiseline. Tečna faza koja se stvara u WESP tokom prečiščavanja predstavlja treći izvor otpadne vode iz Topionice bakra. Tečna faza nastala u tornju za hlađenje PSC gasova, iz WESP i iz PSC skrubera se mešaju. Mešanjem otpadne vode iz procesa prečiščavanja FSF gasova i PSC gasova nastaje kombinovana struja suspenzije koja će se tretirati u pogonu za tretman otpadnih voda.

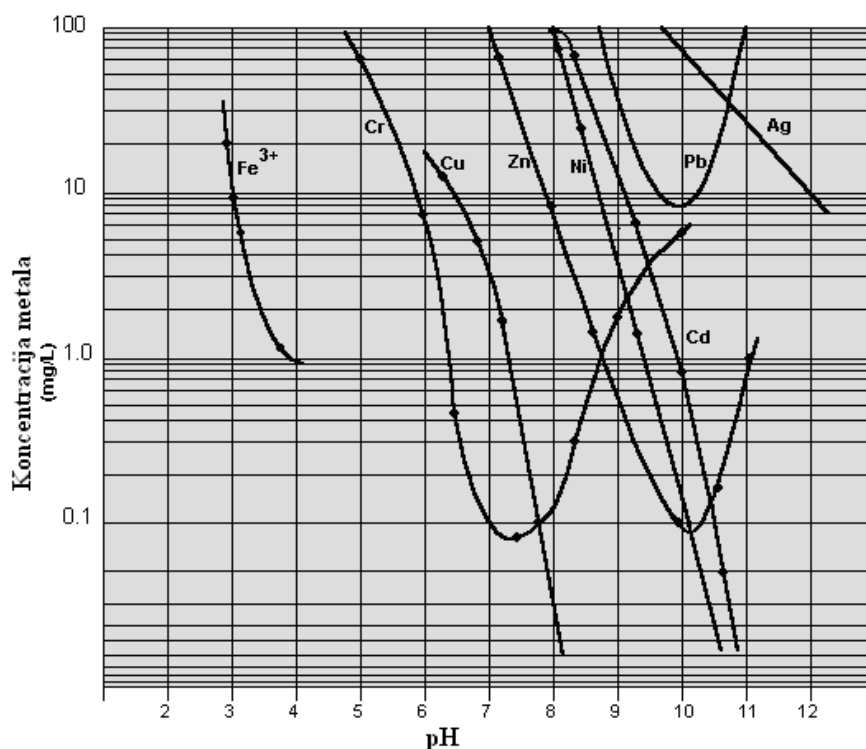
### 2.2.3 Principi tretmana industrijske otpadne vode

Otpadna voda koja nastaje tretmanom otpadnih gasova iz primarne topionice bakra spada u otpadne industrijske vode i karakteriše je negativna pH vrednost i visok sadržaj sumporne kiseline, osnovnih i toksičnih metala (Cu, Zn, Pb, Ni, Cd i As).

Konvencionalni metod za uklanjanje metala iz industrijskih otpadnih voda uključuje proces hemijskog taloženja. Hemijsko taloženje se zasniva na prevođenju rastvorenih metala iz otpadne vode korišćenjem pogodnih reagenasa u nerastvorna jedinjenja, kao što su hidroksidi, sulfidi i karbonati metala, koja se zatim uklanjaju taloženjem ili flotacijom (ukoliko se radi o visokim koncentracijama) ili filtracijom (u slučaju nižih koncentracija). Uobičajni metod za uklanjanje rastvorenih jona metala iz otpadnih voda je njihovo taloženje u obliku hidroksida. Dodavanjem alkalija u rastvor podiže se njegova pH vrednost, metali prelaze u nerastvoran oblik hidroksida i talože se u rastvoru. Rastvorljivost hidroksida metala zavisi od vrste jona metala koji se taloži, pH rastvora i agensa koji se koristi za taloženje. Rastvorljivost većine hidroksida metala opada sa porastom pH vrednosti, što nije slučaj sa amfoternim hidroksidima koji su rastvorni i u kiseloj i u baznoj sredini, kao što su olovo i cink, za koje je potrebno naći optimalni opseg pH. Joni metala koji se efikasno uklanjaju iz rastvora taloženjem u obliku hidroksida su kadmijum, bakar, trovalentni hrom, železo, mangan, nikal, olovo i cink. Najčešće korišćeni agensi za taloženje metala u obliku hidroksida su natrijum(I)-hidroksid ( $\text{NaOH}$ ), kalcijum(II)-hidroksid ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) i magnezijum(II)-hidroksid ( $\text{Mg(OH)}_2$ ). Prečišćavanje otpadnih voda taloženjem hidroksida metala je jednostavna metoda, lako primenljiva u industriji kao ekonomski isplativa tehnologija pogodna za automatsko upravljanje [36,37]. Na Slici 3 je dat dijagram rastvorljivosti hidroksida metala u zavisnosti od pH vrednosti rastvora [36].

Najbolja dostupna tehnika za tretman otpadnih voda iz primarne topionice bakra [38] jeste taloženje metala u obliku hidroksida korišćenjem kreča. Kreč je dostupan u obliku negašenog kreča, kalcijum(II)-oksida ( $\text{CaO}$ ) i gašenog kreča, kalcijum(II)-hidroksida ( $\text{Ca(OH)}_2$ ). Negašeni kreč se u sistem može uvoditi kao suv ili nakon gašenja koje se obično izvodi na temperaturama od 82 do 99°C u toku 10 do 30 min, a dodaje se u obliku suspenzije (krečno mleko) koncentracije od 10 do 35%. Gašeni kreč se, takođe, uvodi ili kao suv ili u obliku krečnog mleka. Sistem za doziranje suvog kreča ili krečnog mleka je obično automatizovan gravimetrijski ili volumetrijski sistem. Iako gravimetrijski sistem dostiže tačnost od 1% u odnosu na

30% tačnosti volumetrijskog sistema, on je dvostruko skuplji i zahteva više održavanja. Taloženje hidroksida korišćenjem kreča se obično izvodi na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku. Ovo je široko korišćena metoda usled niske cene kreča i visoke efikasnosti. Glavni nedostatak ove metode je formiranje velike količine otpadnog mulja [39] koji se karakteriše kao opasan otpad i zahteva tretman pre odlaganja.



Slika 3. Dijagram rastvorljivosti hidroksida metala u zavisnosti od pH [36]

Arsen je uobičajno prisutan u metalurgiji bakra i zlata. U zavisnosti od metalurškog procesa može biti trovalentan  $As^{3+}$  ili petovalentan  $As^{5+}$ , u vodenim rastvorima u obliku arsenitne ( $H_3AsO_3$ ) i arsenatne kiseline ( $H_3AsO_4$ ). Metalurške otpadne vode bogate arsenom zahtevaju tretman pre ispuštanja ili ponovne upotrebe kao procesne vode. Najčešće korišćene metode za uklanjanje arsena iz otpadnih voda uključuju [40]:

- Korišćenje kreča i taloženje As u obliku kalcijum(II)-arsenita ( $Ca_3(AsO_3)_2$ ) i kalcijum(II)-arsenata ( $Ca_3(AsO_4)_2$ ). Ovo je najjednostavnija i ekonomski najisplativija metoda, međutim, nastali talog je nestabilan. U zavisnosti od sistema postignuta koncentracija zaostalog As je između 1 mg/l i 100 mg/l za pH vrednosti iznad 10.

- Kotaloženje arsenata ( $\text{As}^{5+}$ ) sa feri jonom ( $\text{Fe}^{3+}$ ) predstavlja praktičan i najefikasniji način uklanjanja arsena, posebno u metalurgiji u kojoj su velike količine železa i arsena nusprodukti procesa. U zavisnosti od uslova kotaloženja kao talog može nastati:

a) bazni železo(II)-arsenat ( $\text{FeAsO}_4 \cdot x\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) uz Fe:As molarni odnos između 4 i 10, a postignuta koncentracija zaostalog arsena može biti i ispod 1 mg/l uz povećanje Fe:As odnosa i

b) kristalni skorodit ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) uz stehiometrijski Fe:As odnos, ali i kontrolisane uslove taloženja: kompletna oksidacija  $\text{As}^{3+}$  u petovalentni As korišćenjem vodonik peroksida ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), taloženje skorodita se dešava postupno iz prezasićenog rastvora u nizu reaktora uz kontrolisanu pH vrednost [41]. Postignuta koncentracija zaostalog As je ispod 0,5 mg/l. Proces se primenjuje u Codelco Norte (EcoMetales) u Čileu.

- Kotaloženje  $\text{As}^{5+}$  sa  $\text{Al}^{3+}$  jonom prema mehanizmu sličnom feri jonu, ali je proces manje efikasan i izvodljiv u užem opsegu pH.

- Taloženje  $\text{As}^{3+}$  u obliku sulfida  $\text{As}_2\text{S}_3$  je moguće uvođenjem  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NaHS}$  ili  $\text{H}_2\text{S}$  u kiseli rastvor. Dobijeni sulfid je stabilan i relativno nerastvoran u kiselim sredinama, međutim, izuzetno rastvoran u baznoj sredini.

- Adsorpcija na aktivnom uglju i glinici.

- Primena jono-izmenjivačkih smola za uklanjanje arsena iz rastvora je oblast intenzivnog istraživanja. Upotrebom slabo baznih smola postiže se uklanjanje 75% As, a jako baznih preko 99% As iz rastvora.

#### *2.2.4 Valorizacija metala iz otpadnih tokova primarne topionice bakra*

U pogonu za tretman otpadnih voda tretiraće se kombinovani tok otpadne vode iz topionice bakra. Kombinovani tok iz topionice bakra sadrži otpadnu vodu koja nastaje: (1) tretmanom i hlađenjem otpadnih gasova iz fleš peći (FSF), (2) tretmanom i hlađenjem otpadnih gasova iz konvertora (PSC) i (3) u vlažnom elektrostatičkom taložniku. Prašine iz otpadnih gasova fleš peći i konvertora, koje nastaju tokom procesa proizvodnje bakra u primarnim topionicama, sadrže značajne količine vrednih metala. Iz tog razloga potrebno je razmotriti mogućnost valorizacije bakra, a možda i drugih metala kao što su cink, olovo i arsen, iz procesnih prašina.

U novoj topionici već je predviđeno da procesne prašine iz peći budu ponovo vraćene u proces topljenja. Međutim, recirkulacijom prašine direktno u FSF sadržaj



nečistoća (kao što su arsen, cink, olovo i željezo) u ulaznoj šarži se povećava i bitno utiče na kvalitet procesa [42]. Montenegro i dr. [43] su eksperimentalno ispitali uticaj recirkulacije procesne prašine na procese topljenja i konvertovanja. Zaključeno je da količina nečistoća u bakrencu iz peći i blister bakru iz konvertora ne zavisi linearno od njihove količine u ulaznoj šarži. Materijal sa visokim sadržajem arsena se može vratiti u peć, dok će limitirajući uticaj na količinu recirkuliranog materijala u proces topljenja imati sadržaj cinka i olova u prašini. Sa druge strane, sadržaj arsena u blister bakru definiše mogućnost recirkulacije prašine u proces konvertovanja. Rezultati su pokazali da je rastvaranje arsena u šljaci lakše nego olova i cinka ako se prašina vraća u proces topljenja. Međutim, ako se prašina vraća u proces konvertovanja, olovo i cink, koji su prisutni u obliku oksida i sulfida, lakše prelaze u šljaku nego arsen koji ostaje vezan za bakar [43]. U radu Czernecki i dr. [44] opisani su tokovi i dijagrami stabilnosti faza arsena i olova kao nečistoća tokom topljenja koncentrata bakra u FSF peći i mogućnost njihovog izdvajanja iz proizvodnog ciklusa hidrometalurškim i pirometalurškim metodama [44].

Procesne prašine se dodatno mogu tretirati hidrometalurškim putem ili kombinacijom piro i hidrometalurških procesa u cilju izdvajanja bakra od ostalih nečistoća, naročito arsena, i vraćanja u proces prerade.

Hidrometalurške metode tretmana procesnih prašina se zasnivaju na luženju pod različitim uslovima pri kojima bakar ili prelazi u rastvor ili zaostaje u obliku nerastvornog ostataka. Bakar se u procesnim prašinama nalazi u obliku: (1) sulfata rastvornih u vodi, (2) oksida rastvornih u kiselinama i (3) nerastvornih sulfida i metaličnog bakra. Xu i dr. [45] su razvili tehniku luženja procesne prašine sa visokim sadržajem arsena i bakra. Pod povišenim parcijalnim pritiskom kiseonika od 0,7 MPa u rastvoru sumporne kiseline se luži 95% Cu, 99% Zn i 20% As. Potpuno odvajanje arsena je postignuto dodavanjem  $Fe^{2+}$  jona i njegovim taloženjem u obliku arsenata [45]. U patentu Reynolds-a i dr. [46] je opisano selektivno izdvajanje bakra, cinka, kadmijuma i drugih metala iz procesne prašine koja sadrži arsen. U prvom koraku se prašine luže pod parcijalnim pritiskom kiseonika u sumpornoj kiselini. Pod ovim uslovima se luže Cu, Cd, Zn, Ge i In dok u rastvoru ima dovoljno jona železa da dođe do taloženja arsena. Nakon neutralizacije rastvora sa  $CaCO_3$  u njemu ostaje bakar, cink i kadmijum koji se može poslati na elektrolizu [46]. Luženje pod pritiskom, ali bez prisustva kiseonika, su ispitali Ke i dr. [47] pri čemu 80% As odlazi u rastvor dok 90% Cu zaostaje kao nerastvorni ostatak u obliku bakar-sulfida. Arsen i željezo se

izdvajaju iz rastvora daljom oksidacijom i taloženjem u obliku feri-arsenata [47]. Bloom i dr. [48] su razvili patent za potpuno odvajanje arsena iz procesne prašine: 250 g prašine se rastvara u 1 L destilovane vode i zagreva do 95°C. U rastvor se potom uvodi čist gas SO<sub>2</sub> tokom jednog sata. Pri ovim uslovima dolazi do luženja 80% arsena, 87% cinka, dok Cu ostaje potpuno nerastvoran [48].

Morales i dr. [49] u svojim radovima su ispitivali luženje prašina slabom sumpornom kiselinom pod atmosferskim uslovima. Proces potpune valorizacije bakra se sastoji iz sledećih faza: luženje slabom H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pri čemu u nerastvornom ostatku ostaje oko 60% ukupnog bakra u obliku nerastvornog sulfida, dok se luži oko 70% arsena. Čvrst ostatak posle luženja se dalje tretira u hidrociklonu. U krupnijoj fazi pada bakar-sulfid koji se vraća u peć. U finijoj fazi se nalazi arsen koji se zajedno sa otpadnom vodom odvodi na tretman. Arsen u rastvoru nakon luženja se oksiduje do +5 uvođenjem O<sub>2</sub> i obara železo(III)-sulfatom kao železo(III)-arsenat. Čvrsta faza se šalje na tretman otpadne vode. U rastvoru, nakon odvajanja železo(III)-arsenata, ostaje bakar zajedno sa cinkom i niklom. Izdvajanje bakra iz rastvora je moguća elektrolizom ili cementacijom elementarnim železom [49]. U Codelco Norte (EcoMetales) u Čileu, se primenjuje obrada procesne prašine rastvaranjem u sumpornoj kiselini nakon čega se čvrsti ostatak vraća u peć, a rastvor šalje na solvent ekstrakciju i elektrolitičko dobijanje bakra (SX-EW). Tokom 2010. godine ovaj postupak je unapređen zasnivajući se na konceptu stvaranja skorodita, FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O pri atmosferskim uslovima kontrolom superzasićenog rastvora [41]. Koncept se zasniva na sledećem: oksidacija As<sup>3+</sup> i Fe<sup>2+</sup>, kontrolisanje pH vrednosti i uvođenjem železo(III)-sulfata. Arsen se izdvaja iz rastvora kao potpuno nerastvoran kristalni železo(III)-arsenat (skorodit), a rastvor se šalje na solvent ekstrakciju.

Pored solvent ekstrakcije, efikasan način izdvajanja bakra iz rastvora je elektroliza. Korišćenjem elektrode u obliku rotirajućeg diska moguće je izdvojiti 98,2% bakra tokom 20 h uz gustinu struje od 80 A/m<sup>2</sup>. Arsen i ostale nečistoće kao što su nikal, železo i antimon bi trebalo ukloniti iz rastvora pre elektrolize usled mogućnosti stvaranja izuzetno otrovnog arsina i stibina [50]. Međutim, neutralizacija nije selektivna metoda za uklanjanje metala iz otpadnih voda u kaskadnom reaktoru [51].

Gorai i dr. [52] su ispitivali mogućnost da bakar izlužen iz procesne prašine sumpornom kiselinom šalju direktno na elektrorafinaciju. Maksimalno luženje od 75% bakra se dobilo pod sledećim uslovima: 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 4 h na 80°C pri odnosu

tečno/čvrsto 10. Razlog za ovakav rezultat je bio bakar delom prisutan u obliku sulfida nerastvoran u kiselini. Uvođenjem procesa prženja pre luženja, pri čemu dolazi do prevođenja sulfida u oblik sulfata i oksida, povećana je efikasnost na 95%. Međutim, ponašanje arsena u ovom radu nije praćeno [52]. Shibayama i dr. [53] su ispitivali mogućnost uklanjanja arsena i valorizacije bakra iz procesne prašine. Prašina je prvo podvrgnuta pirometalurškom procesu u kome dolazi do isparavanja preko 90% arsena. Ostatak se šalje na dvostepeno luženje sumpornom kiselinom. U prvom koraku luženjem sa  $0,25 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  izdvaja se 90% zaostalog arsena, dok se u drugom koraku luženjem sa  $1,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  izdvaja 85% bakra. Ovaj rastvor se šalje na solvent ekstrakciju [53].

Tretman procesne prašine iz fleš peći i konvertora i mogućnost valorizacije bakra zavisi od njegove koncentracije u prašini kao i koncentracije ostalih pratećih elemenata, pre svih arsena, a zatim i od raspodele bakra između sulfidne, sulfatne i oksidne faze. Sastav procesnih prašina, pa tako i koncentracija bakra u njima, direktno zavisi od kvaliteta korišćenog koncentrata bakra, tako da tehnološki proces za njihov tretman mora biti fleksibilan i prilagodljiv različitim uslovima. Prikazana diskusija o trendovima i praksi u svetu ukazuje da je primenom hidrometalurških procesa, odnosno, luženja u različitim uslovima ili njihovom kombinacijom sa pirometalurškim postupcima moguće efikasno izdvajanje bakra iz ove vrste otpada.

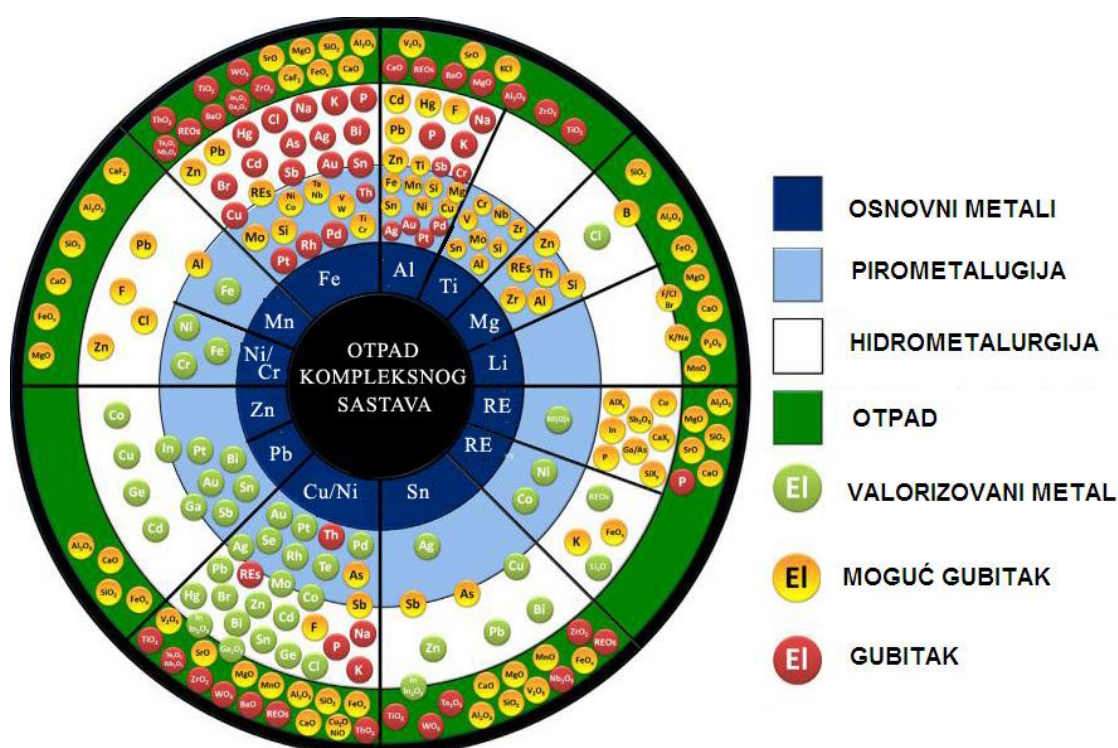
### ***2.3 Sinergetske osobine i procesi u obojenoj metalurgiji i tretmanu otpada***

Tretmanom otpada metali se mogu ponovo dobiti, odnosno valorizovati, u različitim oblicima. Mogu se valorizovati u metaličnom obliku, isparavanjem prevesti u procesnu prašinu ili istaložiti u mulj i sakupiti u cilju dalje prerade. Sa druge strane, metali se mogu deponovati u otpadu ako postupak valorizacije nije ekonomski opravdan. U kom obliku će se metal ponovo dobijati iz otpada zavisi od njegovog valentnog stanja koje je uslovljeno tehnološkim parametrima procesa tretmana [54].

Termodinamičke karakteristike svakog metala i njegovih jedinjenja su od izuzetne važnosti za izbor potencijalnog tretmana otpada. Kada metal ili njegovo jedinjenje poseduje termodinamičke i fizičke karakteristike koje su kompatibilne sa određenom infrastrukturom primarne metalurgije osnovnih metala, onda se takav

metalurški proces može primeniti u ekonomski opravdanom tretmanu otpada u cilju ponovnog dobijanja metala iz različite vrste otpada kao što su muljevi, šljake, talozi, gasovi i procesne prašine. Ovim principom se mogu smanjiti gubici metala kroz otpadne tokove koji su namenjeni odlaganju [54].

Na Slici 4 je prikazano šta se generalno dešava sa metalima koji su prisutni u otpadima kada se taj otpad tretira procesima, hidrometalurškim ili pirometalurškim, koji pripadaju metalurgiji osnovnih metala (Fe, Al, Cu, Zn ili Pb). Svaki krug na Slici 4 ukazuje na krajnje odredište metala prisutnog u otpadu kompleksnog sastava. Idealan sistem bi povezao otpad sa svim procesima osnovnih metala tako da bi komponente iz otpada bile tretirane u procesu određenim na osnovu termodinamike i ekonomije sa daljim vezama između svake tehnologije za međusobnu preradu otpadnih tokova. Metali sadržani unutar otpada kompleksnih sastava se ne tretiraju individualno već prolaskom kroz niz procesa. Primer je tretman muljeva i taloga na visokim temperaturama koji je obično prikladan za prevođenje metala (Fe) u šljaku sa karakteristikama neopasnog otpada, dok bi hidrometalurški postupak ovakvog otpada dovelo do daljeg stvaranja otpada (jarozit) [54].



Slika 4. Termodinamička i ekonomska sinergija metalurgije i tretmana otpada [54]

## 2.4 Muljevi iz hidrometalurške proizvodnje cinka sa sadržajem bakra

Oko 90% svetske proizvodnje cinka se zasniva na hidrometalurškim postupcima. Tradicionalno hidrometalurško dobijanje cinka iz sulfidne rude (sfalerit, ZnS) se sastoji iz prženja koncentrata rude, luženja prženca (cink(II)-oksida, ZnO), prečišćavanja rastvora nakon luženja i elektrolitičkog dobijanja cinka (*eng. Roasting, leaching and electrowinning process*, RLE). Tokom RLE procesa, luženje prženca se sprovodi u nekoliko koraka. Prvi korak je neutralno luženje pri pH 4-4,5 i temperaturi od 50°C. Pri ovim uslovima luženja ne dolazi do rastvaranja železa kao glavne nečistoće prisutne u pržencu, kao i jedinjenja olova i jalovine. Takođe, nerastvoran ostaje i deo cinka prisutan u obliku cink-ferita ( $ZnFe_2O_4$ ) (između 5 i 30% ukupnog Zn). Da bi se rastvorio stabilan cink-ferit potrebni su ekstremniji uslovi luženja koji se sprovode u sledećem koraku: koncentrovana kiselina i temperatura iznad 90°C. Pri ovakvim uslovima dolazi do značajnog izluženja železa kojeg je potrebno ukloniti iz rastvora. Železo se uklanja taloženjem u obliku jarozita, getita i hematita. Jarozitni talog pada uvođenjem amonijum ili nekog drugog monovalentnog jona pri čemu nastaje nerastvorno jedinjenje železa – jarozit ( $MeFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ , gde je  $Me=K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $\frac{1}{2}Pb^{2+}$ ). Procenjuje se da pri proizvodnji 2 t cinka nastaje 1t jarozitnog taloga. Jarozit predstavlja opasan otpad usled sadržaja rastvornih elemenata kao što su Cd, Pb i As. Iz ovih razloga jarozit se smatra najvećim ekološkim problemom u primarnoj proizvodnji cinka [21,22].

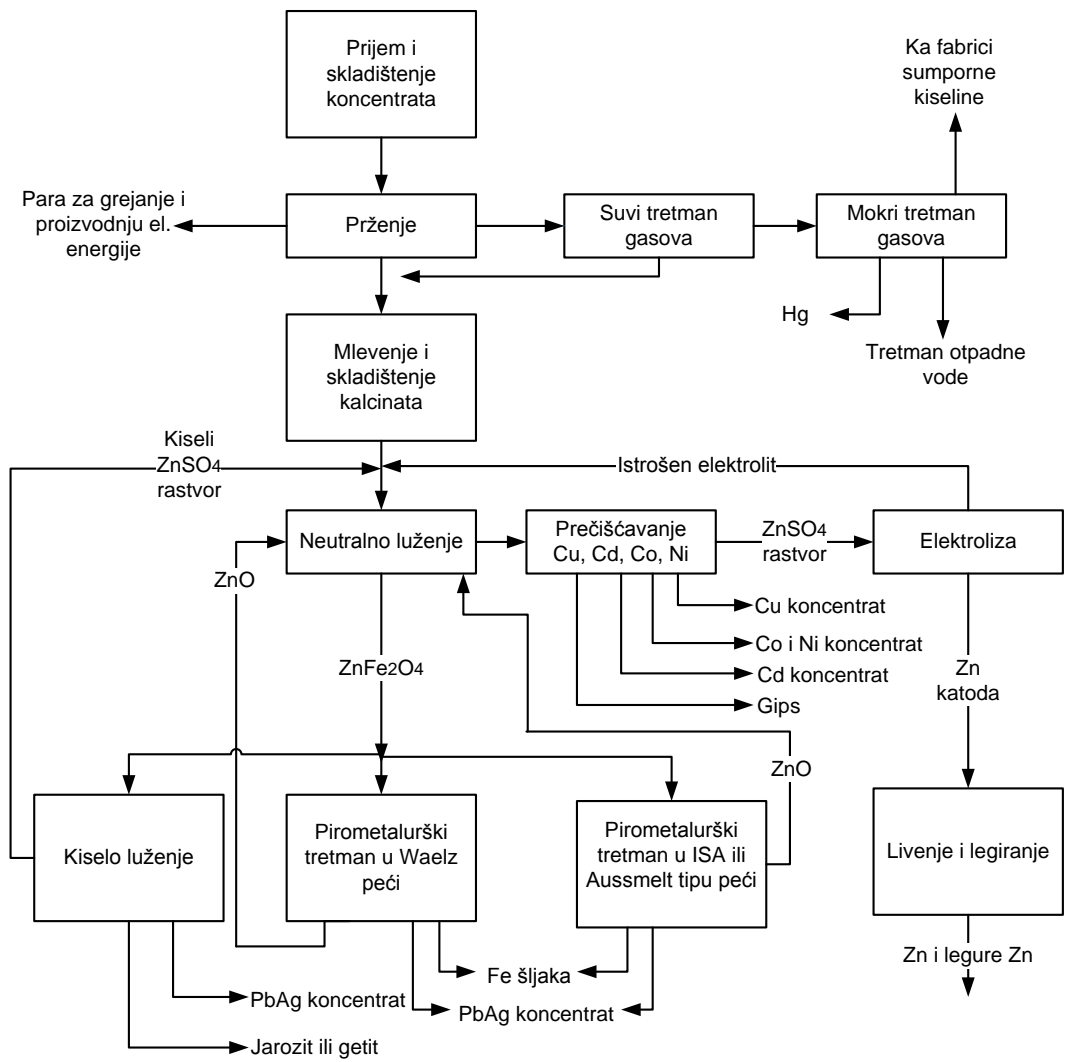
Kao alternativa RLE procesu u nekim kompanijama se primenjuje direktno luženje koncentrata sulfidne rude bez koraka oksidacionog prženja. Direktno luženje se sprovodi na visokim temperaturama uz uduvavanje kiseonika. Direktno luženje na atmosferskim uslovima se primenjuje u kompaniji New Boliden u Kokkola i Odda, Finska, i Zhuzhou u Kini. Direktno luženje pod pritiskom se vrši u kompaniji Korea Zinc, Onsan. Železo zaostaje u rastvoru sve do posebnog koraka gde pada kao talog kao getit („Korea Zinc“) ili jarozit simultano uz luženje sulfida („Boliden Kokkola and Odda“).

U poljskoj kompaniji „ZGH Boleslaw“ oko 90% Zn se dobija u koraku neutralnog luženja, dok ostatak cinka zaostaje u obliku ferita (oko 20-25% mase prženca). Talog cink ferita se tretira u dve rotacione peći dužine 40 m i unutrašnjeg prečnika 2,6 m. Punjenje peći se sastoji od ferita uz dodatak 10% peska i 40% koksa ili antracita. Kao proizvod tretman, oksid sadrži do 54% Zn i 15% Pb, a u klinkeru

zaostaje do 3,5% Zn, 1,5% Pb, 30% Fe, 0,1 % As i 14% SiO<sub>2</sub>. Talog nakon neutralnog luženja se takođe može tretirati u Ausmelt/ISA Smelt pećima. Šeme hidrometalurškog dobijanja cinka su prikazane na Slici 5.

Postrojenje „Zorka - obojena metalurgija“ za proizvodnju i preradu cinka, Šabac, Srbija je otvoreno 1956. godine. Jarozitni proces je uveden 1976. godine čime je proizvodnja cinka porasla na 30 000 t/god. Danas je firma u stečaju, sa proizvodnjom daleko ispod mogućih kapaciteta. Deponija sa odloženim jarozitnim muljem i NLR se nalazi u blizini fabrike uz samu obalu reke Save. Količina odloženog jarozita se procenjuje na više od 300 000 t, a NLR na 100 000 t.

Tehnike preporučene za tretman taloga iz hidrometalurške proizvodnje cinka u cilju smanjenja mogućnosti luženja toksičnih elemenata su: a) kompaktiranje (*eng. Compaction*), b) Jarofix proces i c) tretman pirometalurškim procesima [38]. Kompaktiranje uključuje filtriranje taloga pod visokim pritiskom i odlaganje filter kolača u jame. Pri Jarofix procesu jarozit se meša sa portland cementom, krečom i vodom pri čemu nastaje fizički stabilan materijal. Talosi nakon luženja mogu da se tretiraju u ISF (*eng. Ausmelt/ISA Smelt furnace*) ili Velc peći pri čemu se u gasnoj fazi dobijaju cink i olovo oksid, a šljaka je pogodna kao konstrukcioni materijal ili se dalje tretira flotacijom u cilju dobijanja bakra i srebra. Generalna preporuka je da se pirometalurški tretman koristi za taloge koji ne sadrže veću količinu cink ferita i plemenitih metala, dok se za jarozitni talog preporučuje Jarofix i kompaktiranje. Preporučeni tretmani jarozitnog taloga (Jarofix i kompaktiranje) dovode do njegove stabilizacije i bezbednog odlaganja. Međutim, značajne količine metala prisutne u jarozitu (Zn, Pb, Cu i Fe) su na ovaj način zauvek izgubljeni. Pirometalurški procesi bi mogli da se primene za tretman jarozita u cilju valorizacije prisutnih metala. Cilj ispitivanja prikazanog u ovoj disertaciji jeste stabilizacija klinkera koji nastaju pirometalurškim tretmanom jarozitnog taloga i taloga nakon neutralnog luženja (NLR) iz primarne proizvodnje cinka sa sadržajem bakra.



Slika 5. Tehnološke šeme hidrometalurškog dobijanja cinka [22]

### 3 Pregled literaturnih rezultata

#### 3.1 S/S proces otpadnog mulja iz primarne proizvodnje bakra

##### 3.1.1 Agensi za stabilizaciju/solidifikaciju

Proces stabilizacije/solidifikacije sa upotrebom cementa kao agensa (veziva) se smatra najboljom dostupnom tehnologijom za tretman većine toksičnih elemenata od strane Agencije za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Američkih Država (USEPA) [1,23]. Materijali na bazi cementa i pucolani su obično prikladni za tretman neorganskog otpada. Efikasnost ovih veziva u tretmanu organskog otpada varira. Organska veziva, kao što je asfalt, termoplastika i urea-formaldehid se retko komercijalno koriste usled visokih troškova u poređenju sa neorganskim vezivima [24].

Diet i dr. [55] su istraživali S/S proces mulja koji sadrži hidrokside metala (Fe, Zn, Cr, Ni, Cu, Cd, Al) upotrebom portland cementa (*eng. Ordinary Portland cement, OPC*). Mulj je sadržao 65-95% vode i mešan je sa OPC bez dodatka vode. Rezultati su pokazali da je u tretmanu ovakvog otpada neophodna minimalna količina cementa da bi se pospešilo formiranje čvrstog materijala i stabilizacija polutanata. Ruiz i dr. [56] su proučavali upotrebu OPC u S/S tretmanu mulja nastalog tretmanom otpadne vode iz livnice sa visokim sadržajem metala, uglavnom Zn (16,5%) zajedno sa niskim sadržajem organskih zagađivača. Izluženje Zn je bilo ispod propisanih vrednosti kada je odnos cement/mulj u smeši bio 1/4, ali ova količina OPC nije bila dovoljna za efikasnu imobilizaciju fenolnih jedinjenja. U njihovom sledećem radu [57] ispitivan je uticaj dodatka bentonita, kreča i letećeg pepela cementu. Ovi aditivi mogu da imobilišu fenolna jedinjenja, međutim, njihova alkalnost povećava izluženje Zn. S/S proces mulja nastalog tretmanom otpadne vode iz livnice su takođe izučavali Coz i dr. [58]. Oni su koristili OPC i kreč kao veziva u S/S procesu i livački pesak i aktivni ugalj kao aditive. Najbolji rezultati su postignuti korišćenjem kreča kao veziva, a najlošiji upotrebom livačkog peska kao aditiva. Pored dobrih rezultata, nijedan solidifikat ne bi mogao biti odložen na deponiju kao neopasan otpad jer su korišćeni aditivi doprineli samo stabilizaciji organskih zagađivača. Li i dr. [59] su koristili OPC



i leteći pepeo za S/S proces mulja iz proizvodnje štampanih ploča koji sadrži visoke koncentracije Cu, Zn i Pb. Najbolji rezultati su dobijeni korišćenjem OPC bez dodatka FA, a najlošiji korišćenjem samo FA. Uočeno je da luženje metala iz solidifikata izrazito zavisi od pH vrednosti zbog rastvorljivosti hidroksida metala. U radu Salihoglu i dr. [60] OPC je korišćen za S/S proces prašine elektrolučne peći (*eng. Electric arc furnace dust, EAFD*). Rezultati su pokazali da je upotreba OPC kao jedinog veziva nedovoljna za tretman EAFD. Iako su metali ostali zarobljeni u cementnoj matrici, dugoročno se može očekivati izluženje Zn i Pb. U njihovom sledećem radu [61] kao veziva su korišćeni OPC i kreč. Optimalni sastav za postizanje uslova za sigurno odlaganje EAFD je bio 30% EAFD + 35% kreča + 35% OPC u pH intervalu između 8,2 i 9,4. Bulut i dr. [62] su ispitivali kombinaciju OPC sa fero-sulfatom kao vezivo u S/S procesu EAFD koji sadrži 13,9% Cr, 17,18% Mg, 10,13% Si, 5,19% Fe, 2,83% Al i 1,5% Zn kao glavne komponente. Najbolji rezultati su postignuti kada je samo 16% prašine dodato mešavini veziva. Zain i dr. [63] su uspeli da dobiju neopasni otpad dodavanjem 10% OPC otpadu koji je sadržao Cu, Ni, Pb i Zn u S/S procesu.

Leteći pepeo (FA) se sve češće koristi kao vezivo u stabilizaciji/solidifikaciji otpada pošto je nus-proizvod koji nastaje u velikim količinama tokom sagorevanja uglja u termoelektranama. Uglavnom se koristi u mešavinama sa OPC i krečom. U studiji Pereira i dr. [64] FA je korišćen kao glavno vezivo za S/S proces EAFD sa visokim sadržajem Pb, Cd, Cr i Zn. Rezultati su pokazali da pH vrednosti moraju da budu u opsegu 8,0-11,3 za rastvore nakon TCLP (*eng. Toxicity Characteristic Leaching Procedure*) testa luženja i 9,4-10,3 za rastvore nakon DIN (*eng. Dynamic Leach Test*) testa da bi se obezbedilo da koncentracije Pb, Zn, Cr i Cd ne pređu propisane granice. Camacho i dr. [65] su analizirali izluženja Cr, Cd i Al iz otpada stabilisanog/solidifikovanog korišćenjem FA. Rezultati su pokazali da se luženje ovih metala može objasniti rastvorljivošću njihovih hidroksida. Izluženje Cr zavisi od rastvorljivosti jedinjenja koja sadrže Cr(VI) i koja ostaju rastvorna u širokom opsegu pH vrednosti. Izluženje Cd je zavisilo samo od količine prisutnog Cd u otpadu, dok je izluženje Al smanjeno u opsegu pH vrednosti 5,0-7,0. Qiao i dr. [56] su ispitivali mogućnost upotrebe FA kao veziva u S/S procesu sintetičkog otpada sa visokim sadržajem metala (Pb, Cu i Zn). Ispitivali su i uticaj dodatka OPC i hidratisanog kreča pepelu. Zaključili su da je dodatak OPC neophodan za razvoj čvrstoće solidifikata, a kreča za ubrzavanje procesa hidratacije FA. Rezultati dobijeni u studiji Qian i dr. [27]

su pokazala da FA sa dodatkom 5-15% OPC ima veliki kapacitet stabilizacije Zn, Pb, Cu, Ni i Mn u mulju. Optimalni sastav solidifikata koji obezbeđuje sigurno odlaganje je 45% FA, 5% OPC i 50% industrijskog mulja. Polat i dr. [25] su koristili samo FA kao agens za neutralizaciju i S/S proces ekstremno kiselog mulja sa visokim sadržajem metala. FA se pokazao kao odlično vezivo u širokom opsegu pH vrednosti što je objašnjeno mehanizmom koji obuhvata stvaranje kompleksa - elektrostatičku adsorpciju – hidrolizu.

Različite studije su pokazale da se industrijski otpad koji sadrži As može uspešno tretirati S/S procesom koristeći OPC [66,67], FA [68], prašinu cementne peći [69] i kreč ili njihove mešavine [70-72]. Efikasnost procesa stabilizacije/solidifikacije otpada koji sadrži As zavisi od vrste i količine dodatog veziva, vrste jedinjenja arsena prisutnih u otpadu, perioda sušenja solidifikata i pred-tretmana otpada [71]. Arsen je uobičajno prisutan u prirodi u obliku dva oksidaciona stanja, u obliku arsenita ( $As^{3+}$ ) i arsenata ( $As^{5+}$ ). Arseniti su toksičniji od arsenata i do 60 puta mobilniji. Povećanje koncentracije Ca (dodatkom kreča ili FA) je povezano sa smanjenjem izluženja As, tj. veći Ca:As molski odnos rezultira manje izluženje As usled stvaranja nerastvornih jedinjenja kalcijuma i arsena:  $CaHAsO_3$  u otpadu koji sadrži  $As^{3+}$  i  $Ca_3(AsO_4)_2$  ili  $NaCaAsO_4 \cdot 7,5 H_2O$  u otpadima koji sadrže arsenate [69,71,73]. Takođe, Ca se taloži u obliku kalcita ( $CaCO_3$ ) koji zatvara pore u cementnoj matrici i sprečava difuziju  $CO_2$  u unutrašnjost solidifikata smanjujući efekat karbonacije [73,74]. Dodatak materijala koji sadrži Ca značajno smanjuje luženje As, međutim, pod tako visoko alkalnim uslovima (pH oko 12) dolazi do značajnog izluženja amfoternih metala, kao što je Pb. Optimalni dodatak veziva za simultano smanjenje luženja As i Pb mora biti određeno na osnovu sastava otpada. Tri moguća mehanizma mogu biti odgovorni za imobilizaciju As i Pb. Prvi mehanizam može biti taloženje usled formiranja nerastvornih Ca-As jedinjenja i olovo-silicijum-oksida. Drugi može biti inkluzija, ili putem fizičke inkapsulacije stvaranjem solidifikata ili hemijske inkluzije kroz ugrađivanje As i Pb u produkte hidratacije, kao što su kalcijum-silikat-hidrati. Treći mehanizam može biti sorpcija na produkte pucolanske reakcije [68]. Voda je neophodna da inicira reakcije hidratacije, ali odnos vode i veziva mora biti što niži kako se ne bi stvarala drenažna voda sa sadržajem rastvornih komponenata otpada. Optimalan sadržaj vode i odnos veziva i otpada zavisi od hemijskog sastava otpada [73]. Pred-tretman otpada u cilju oksidacije  $As^{3+}$  kako bi se smanjila rastvorljivost i toksičnost As jedinjenja može se izvršiti pre S/S procesa. Vandecasteele i dr. [75] su

uporedili koncentracije izluženog As iz solidifikata sa i bez pred-tretmana. Kada je otpadni materijal iz procesa rafinacije bakra solidifikovan korišćenjem OPC i kreča, koncentracija arsena (uglavnom  $\text{As}^{3+}$ ) je bila 5 mg/L usled formiranja nerastvornog  $\text{CaHAsO}_3$ . Ali, kada je sprovedena oksidacija  $\text{As}^{3+}$  u  $\text{As}^{5+}$  sa  $\text{H}_2\text{O}_2$  pre S/S, koncentracija As je smanjena na 0,5 mg/L. Rezultati su pokazali da do smanjenja izluženja dolazi usled formiranja nerastvornog  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$  u prisustvu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [73].

#### 3.1.1.1 Leteći pepeo kao agens za S/S proces

Leteći pepeo je nus-produkt sagorevanja uglja u termoelektranama koji se sakuplja u sistemima za otprašivanje gasova pre njihovog ispuštanja u atmosferu. Velike termoelektrane, posebno one koje koriste ugalj lignit, proizvode ogromne količine letećeg pepela (od 300 do 500 g za kWh proizvedene električne energije) koji je obično odložen na deponije. Sve veća potražnja za proizvodnjom električne energije za posledicu ima povećanje količine letećeg pepela i problema koje nosi njegovo odlaganje. Deponovanje FA uzrokuje dalje zagađenje zemljišta, vazduha i voda usled izluženja metala i ostalih opasnih materija koje FA sadrži [76]. Samo u Srbiji se godišnje proizvede oko 5 miliona tona letećeg pepela tokom sagorevanja uglja u termoelektranama [77].

Leteći pepeo se sastoji iz finih čestica, uglavnom sferičnog oblika i amorfne strukture [78]. Prema ASTM C618 standardu [79] leteći pepeo koji sadrži preko 70%  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  i mali procenat kalcijuma spada u klasu F, dok FA sa sadržajem  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  između 50 i 70% i visokim sadržajem Ca spada u klasu C. FA klase C nastaje sagorevanjem uglja niže energetske vrednosti (lignita i sub-bitumenskog uglja) i odlikuje se cementnim karakteristikama – samo-očvršćavanje u kontaktu sa vodom. FA klase F nastaje sagorevanjem uglja visoke energetske vrednosti (bitumenski ugalj i antracit) i spada u pucolanske materijale [78]. Sadržaj kalcijuma u FA klase F varira od 1 do 12%, uglavnom u obliku  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  i  $\text{CaSO}_4$ , dok FA klase C sadrži i do 40% CaO. Druga razlika između ove dve klase letećeg pepela je da je sadržaj alkalija (Na i K) i sulfata ( $\text{SO}_4$ ) generalno veći u FA klase C. Leteći pepeo je alkalni materijal koji u vodenim rastvorima dostiže pH vrednost od 10 do 13 [80]. Najvažnije karakteristike FA su sadržaj CaO koji obezbeđuje alkalnost sistemu i  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  sadržaj [81].

Pucolani su materijali koji imaju visok sadržaj  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sa visokom vrednošću specifične površine koja je dostupna za reakciju hidratacije sa alkalnim i zemnoalkalnim hidroksidima u prisustvu vode na sobnoj temperaturi pri čemu nastaju cementni proizvodi: kalcijum-silikat-hidrati (CSH) i kalcijum-aluminat-hidrati (CAH) [82]. Kao što je već rečeno, FA klase F je pucolanski materijal, dok FA klase C, sa visokim sadržajem CaO, može posedovati cementne karakteristike i da bez dodatka alkalija, u prisustvu vode, dođe do samo-očvršćavanja [4,76]. Pri visokim vrednostima pH, oko i iznad 12, dolazi do rastvaranja stabilnih  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  koji reaguju sa CaO u prisustvu vode i stvaranja CSH i CAH. Reakcije 6 – 8 predstavljaju uprošćen prikaz hidratacije pucolana [4]:



Gde je C = CaO, S=  $\text{SiO}_2$  i A=  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Različiti oblici hidratizanih formi mogu nastati u zavisnosti od uslova pod kojima se izvodi hidratacija: količina kalcijuma, vremena i temperature kao i veličina i oblik čestica. Što su čestice sitnije biće veća specifična površina, odnosno, površina slobodna za reakciju hidratacije. To će doprineti razvoju proizvoda hidratacije, a time i pritisne čvrstoće solidifikata. Temperatura utiče na stepen hidratacije materijala, brzinu reakcije, kao i na produkte hidratacije (neki oblici CSH i CAH će se formirati samo na određenim temperaturama). Takođe utiče na brzinu difuzije elemenata u solidifikatu, a usled promene temperature dolazi do širenja ili skupljanja solidifikovanog otpada [12].

Veruje se da formiranje CSH i CAH dovodi do povišene pritisne čvrstoće solidifikata, kao i do imobilizacije metala kroz procese adsorpcije, inkluzije i fizičke inkapsulacije u hidratizanoj matrici. Ako su u sistemu prisutni i sulfatni joni ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) oni mogu da reaguju sa pucolanskim komponentama stvarajući seriju kalcijum – aluminat – sulfat – hidratnih jedinjenja koji na kraju formiraju etringit  $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ . Etringit ima igličastu kristalnu strukturu koja dovodi do povećanja pritisne čvrstoće materijala. Međutim, u kontaktu sa vodom dolazi do njegove ekspanzije i bubrenja materijala što može da rezultira oslobađanje prethodno imobilisanih opasnih komponenti [4].

### 3.1.2 Uticaj prisustva metala na S/S proces

U toku S/S procesa otpada koji sadrži metale, njihovo prisustvo može uticati na reakciju hidratacije pucolana, na razvoj hidratirane strukture, a time i na efikasnost samog tretmana. Chen i dr. u svom preglednom radu [12] navode da metali koji formiraju nerastvorne hidrokside usporavaju reakciju hidratacije, oni metali koji formiraju više rastvorne hidrokside imaju manji uticaj na hidrataciju, dok oni metali koji formiraju rastvorne hidrokside ubrzavaju reakciju hidratacije pucolana. Usporavanje hidratacije se dešava usled smanjenja permeabilnosti što je posledica taloženja nerastvornih jedinjenja metala na površinu proizvoda hidratacije.

Mogući mehanizmi imobilizacije metala mogu biti: (1) adsorpcija, (2) ugrađivanje u hidratiranu strukturu hemijskim putem (stvaranjem kompleksa, taloženjem i ko-taloženjem) i (3) fizička mikro i makro inkapsulacija. Adsorpcija metala na produkte hidratacije može biti fizička i hemijska. Fizička adsorpcija se dešava usled privlačenja različitih naelektrisanja jona metala i površine proizvoda hidratacije. Hemijska adsorpcija se uglavnom ostvaruje putem kovalentne veze koja nastaje između funkcionalnih grupa na površini hidratirane čestice pucolana i jona metala. U većini slučajeva dominantan mehanizam imobilizacije metala je hemijsko taloženje nerastvornih ili slabo rastvornih jedinjenja kao što su hidroksidi, sulfati, silikati ili karbonati metala. Talozenje hidroksida se dešava kada pH dostigne optimalnu vrednost za određeni metal. Optimalna pH vrednost je različita za svaki metal, kao i za svako valentno stanje jona metala. Talozenje karbonata ponekad ima prednost nad taloženjem hidroksida kada je rastvorljivost karbonata manja od odgovarajućeg hidroksida. Joni metala koji uglavnom stvaraju hidrokside i talože se na CSH su  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  i  $Pb^{2+}$ . Metali u obliku svojih jedinjenja mogu biti okruženi proizvodima hidratacije i tako bivaju fizički inkapsulirani, kao što je slučaj sa nikal hidroksidom ili oksidom žive [12].

Minocha i dr. [83] su ispitivali uticaj metala (Zn, Cu i Pb) na razvoj pritisne čvrstoće i gustinu solidifikata. Generalni zaključak je da prisustvo metala ima negativan uticaj na pritisnu čvrstoću materijala. Uticaj je izraženiji sa povećanjem koncentracije metala. Prisustvo metala i povećanje njihove koncentracije povećalo je gustinu finalnog solidifikata. Najveći uticaj je imao Zn, a najmanji Pb. Razlog za ovakve rezultate je bila prekinuta ili usporena reakcija hidratacije. Autori smatraju da

do usporavanja hidratacije dolazi zbog stvaranja kompleksa metala sa hidroksilnom grupom OH<sup>-</sup> iz kalcijum(II)-hidroksida. Qiao i dr. su ispitivali uticaj dodatka hidroksida ova tri metala (Zn(OH)<sub>2</sub>, Cu(OH)<sub>2</sub> i Pb(OH)<sub>2</sub>) na reakciju hidratacije [84]. Rezultati su pokazali da imaju negativan uticaj na razvoj hidratizane strukture, a da Zn(OH)<sub>2</sub> može dovesti do potpune inhibicije reakcije hidratacije usled stvaranja nerastvornih metal aluminat karbonata i metal aluminat sulfata na površini novostvorenih CSH i CAH. Salihoglu i dr. [60] navode da u prisustvu Zn dolazi do stvaranja kalcijum cinkata (CaZn<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O) kao membrane oko proizvoda hidratacije koji sprečava transport vode i jona neophodnih za nastavak reakcije hidratacije. Negativan uticaj prisustva metala (Ni, Zn, Cu i Pb) na razvoj pritisne čvrstoće solidifikata usled usporavanja reakcije hidratacije je potvrđeno i u radu Zain i dr. [63].

Pregledni rad Sullivan i saradnika [73] o odlaganju otpada koji sadrži As navodi da su joni As ravnomerno dispergovani u CSH matrici solidifikata, što je verovatno posledica adsorpcije i ko-taloženja As sa jedinjenjima Ca i Si. Kako su arsenati (As<sup>5+</sup>) manje mobilni, preporučuje se pred-tretman otpada i oksidacija As<sup>3+</sup> u As<sup>5+</sup>. Do imobilizacije As dolazi usled stvaranja kalcijum arsenata (Ca<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) u prisustvu Ca(OH)<sub>2</sub>. Predložena su tri moguća mehanizma stabilizacije As: adsorpcija na površini CSH, zamena SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> grupe sa As u etringitu i formiranje nerastvornih jedinjenja sa kalcijumom, od kojih je najefikasniji mehanizam upravo stvaranje kalcijum arsenata.

### *3.1.3 Metode ispitivanja efikasnosti S/S procesa*

Postoji više metoda koje se mogu primeniti u oceni efikasnosti S/S procesa. Metode koje ispituju fizičke karakteristike obuhvataju merenje gustine solidifikata, poroznost, sadržaj vlage i, najvažnije, merenje pritisne čvrstoće. Metode koje ispituju hemijske karakteristike solidifikata, uključujući testove luženja i merenje kapaciteta za neutralizaciju kiseline, obično se koriste za ocenu rastvorljivosti i reaktivnosti kontaminata u solidifikatu kada su izloženi dejstvu različitih reagenasa i sredine. Ove metode mogu da daju korisne informacije o efikasnosti veziva korišćenog u S/S procesu u stabilizaciji metala [12].

Malviya i Chaudhary u svom preglednom radu [3] navode da merenje pritisne čvrstoće (*eng. Unconfined compressive strength, UCS*) daje osnovnu informaciju da li je otpadni materijal stabilisan ili ne. Minimalna potrebna vrednost UCS bi trebala da se odredi na osnovu daljih radova vezanih za solidifikat. USEPA preporučuje da minimalna potrebna UCS za solidifikat namenjen odlaganju bude 0,35 MPa, kao dovoljna čvrstoća za stabilnu osnovu da izdrži materijal koji se nanosi preko tretiranog otpada na deponijama. Merenje UCS se izvodi u različitim vremenskim intervalima, posle 1, 3, 7, 14, 28, 90 itd. dana, da bi se pratio efekat promene u mineraloškom sastavu tretiranog otpada tokom vremena izlaganja životnoj sredini. Solidifikovani materijali poseduju nisku čvrstoću (tipično  $< 1$  MPa) jer sadrže značajno manje cementnih ili pucolanskih materijala nego npr. beton. Usled dodatka otpada, reakcija hidratacije je usporena, posebno ako otpad sadrži metale, kao što su Zn, Pb i Cd. Dodatak 1% ovih metala neće uticati na razvoj UCS, dok njihov dodatak od samo 3% dovodi do smanjenja od 99% UCS nakon 28 dana [3]. U ovakvim sistemima razvoj faze entringita je od velikog značaja jer obezbeđuje razvoj čvrstoće u prvim danima sušenja i stabilnost tretiranog otpada. Pronađeno je da manji odnos otpad:vezivo dovodi do boljih fizičkih i hemijskih karakteristika solidifikata, dok veći udeo vode u solidifikatu smanjuje UCS. Razlog za to je veća veličina pora i vidljivih rupa u strukturi solidifikata u prisustvu veće količine vode. Generalno se koriste odnosi otpad:vezivo od 0,4 do 0,5 uz odnos voda:čvrsto od 0,4 do 0,6. Vrednost UCS će zavisiti od veličine i strukture pora u solidifikovanoj matrici, ali će razvoj te strukture više zavisiti od vrste i kvaliteta konstituenta koji formira pore, kao što su proizvodi reakcije hidratacije, nego od količine vode. Na UCS takođe utiče i veličina čestica, pa će tako materijal sa česticama različite veličine imati veću UCS jer čestice različite veličine i oblika popunjavaju pore u mešavini otpad/vezivo rezultujući povećanje UCS [3].

Testovi luženja se koriste za ocenu mobilnosti polutanata prisutnih u tretiranom otpadu, odnosno, ocenu mogućnosti njihovog prelaska iz solidifikata u tečnu fazu. Testovi luženja su osmišljeni tako da simuliraju proces luženja otpadnog materijala na deponijama (ili dugi scenario) da bi se odredio potencijalni rizik po ljude i/ili životnu sredinu. Osnovni ciljevi izvođenja testova luženja su [85]:

- Klasifikacija otpada kao opasan ili neopasan.

- Određivanje potencijalnog luženja polutanata iz otpada pod određenim uslovima sredine.
- Merenje efikasnosti tretmana otpada.
- Identifikacija najboljeg odgovajućeg scenarija ili sredine za odlaganje otpada.

Testovi luženja se mogu izvoditi šaržno ili u koloni. Šaržni testovi luženja uključuju mešanje izdrobljenog (tretiranog) otpada sa agensom za luženje i mešanje smeše. Ovi testovi se izvode u kratkom vremenskom intervalu (dani ili sati) i zbog toga se zovu i kratki testovi. Međusobno se razlikuju po agensu za luženje, odnosu tečno/čvrsto, broju ekstrakcija i vremenu luženja. Testovi luženja u koloni se takođe koriste za simulaciju luženja otpada. Ovi testovi uključuju prolazak agensa za luženje kroz kolonu u kojoj se nalazi otpad, pa se iz tog razloga nazivaju i dinamički testovi luženja, i možda bolje reprezentuju situaciju na deponiji. Međutim, kontrola eksperimentalnih uslova u toku ovih testova nije jednostavna. Određeni operativni problemi, kao što je zapušavanje kolone ili stvaranje kanala mogu da daju pogrešne rezultate [85]. Komparacija karakteristika šaržnih i testova luženja u koloni su prikazani u Tabeli 1.

Tabela 1. Poređenje šaržnih i testova luženja u koloni [85]

<b>Parametar</b>	<b>Šaržni test</b>	<b>Test u koloni</b>
Vreme	Dani ili sati	Dani ili meseci
Operativnost	Lako	Teško
Troškovi	Niski	Visoki
L/S odnos	Relativno visok	Relativno nizak
pH vrednost	Postiže se određenim agensom za luženje	Zavisí od materijala

Faktori koji utiču na luženje otpada su pH vrednost tokom luženja, veličina čestica, odnos L/S i vreme luženje. Jedan od najznačajnijih faktora koji utiče na luženje zagađujućih materija iz otpada je pH. Vrednost pH tokom luženja zavisi od više faktora (rastvaranje atmosferskog CO<sub>2</sub>, stvaranje CO<sub>2</sub> kao rezultat biološke aktivnosti, rastvaranje metala iz otpada, itd.). Izluženje mnogih metala se povećava sa smanjenjem pH vrednosti. Veličina čestica u otpadu određuje površinu koja je izložena agensu za luženje. Kako se mnogi testovi luženja sprovode sa usitnjenim otpadom, time je i veća površina za kontakt što za posledicu ima i veće izluženje opasnih materija. L/S odnos se definiše kao količina tečne faze u kontaktu sa određenom količinom otpada. U šaržnim testovima L/S odnos je obično između 10 i

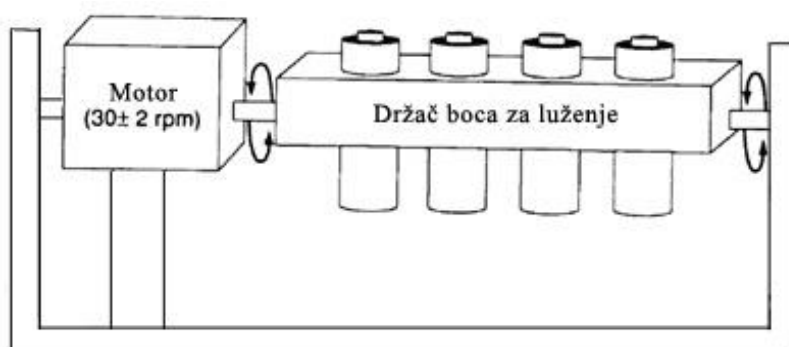


20, dok se relativno mali odnosi koriste u testovima luženja u koloni. Generalno, koncentracije su veće pri nižim L/S odnosima i opadaju kako ovaj odnos raste usled razblaženja. Vreme luženja utiče na količinu izluženih materija sve dok se ne postigne ravnoteža. Testovi luženja podrazumevaju da se dostiglo ravnotežno stanje za vreme trajanja testa [85].

### 3.1.3.1 TCLP i EN 12457-4 standardni testovi luženja

U nacionalnom zakonu Republike Srbije definisan je Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada [6] u kome se za ispitivanje toksičnih karakteristika otpada namenjenog odlaganju propisuje upotreba TCLP (*eng. Toxicity Characteristic Leaching Procedure*) [86] standardnog testa luženja, dok se za ispitivanje otpada i drenažnih voda iz deponija inertnog, neopasnog ili opasnog otpada koristi standardni test luženja EN 12457-4 [87].

TCLP je standardna metoda uvedena od strane USEPA koja se koristi za određivanje mobilnosti i organskih i neorganskih materija prisutnih u tečnom, čvrstom i višefaznom otpadu. Postupak je sledeći [86]: Čvrsti otpad se luži rastvorom količine 20 puta veće od mase čvrstog uzorka. Koji će se rastvor koristiti zavisi od alkaliteta otpada. Aparatura za luženje bi trebalo da omogućava rotiranje boca sa otpadom i rastvorom kao što je prikazano na Slici 6 brzinom  $30 \pm 2$  rpm.



Slika 6: Aparatura za luženje, TCLP standardni test luženja [86]

Kada se ispituje otpad koji ne isparava koriste se obične laboratorijske boce dovoljne zapremine (tako da ostane od 20 do 60% slobodnog prostora) od inertnog materijala. Pored staklenih, za ispitivanje luženja metala mogu se koristiti i plastične boce od polietilena, polipropilena i polivinilhlorida. Nakon luženja tečna faza se odvaja od čvrste filtriranjem kroz filtere sa staklenim vlaknima veličine pora od 0,6

do 0,8  $\mu\text{m}$ . Vakuurno filtracija se može koristiti samo za otpad koji sadrži <10% čvrste materije, za ostale otpade se koristi filtracija na atmosferskom pritisku. Pri ispitivanju mobilnosti metala filteri se pre upotrebe ispiraju sa 1M azotnom kiselinom posle čega sledi tri uzastopna ispiranja sa dejonizovanom vodom (najmanje 1 L po ispiranju). Kao fluidi za luženje se koriste hlorovodonična kiselina (1M), azotna kiselina (1M), glacijalna sirćetna kiselina i dva ekstrakciona fluida. TCLP rastvori bi trebalo da se analiziraju ubrzo posle luženja. Rastvori za analizu mobilnosti metala bi trebalo da se zakisele sa azotnom kiselinom do  $\text{pH} < 2$ . Do analize rastvori se čuvaju u frižideru na  $4^{\circ}\text{C}$ . Pre ispitivanja čvrst otpad bi trebalo usitniti do veličine od oko 1 cm. Otpad i fluid se polako sipaju u bocu nakon čega se boca čvrsto zatvara, postavlja u aparaturu za luženje, obrće brzinom od  $30 \pm 2$  rpm tokom  $18 \pm 2$  h. Temperatura okoline tokom luženja bi trebalo da se održava na  $23^{\circ}\text{C}$ . Tokom luženja boce bi trebalo periodično otvarati (na svakih 15, 30 ili 60 min) kako bi se oslobodili stvoreni gasovi.

Metoda TCLP pokazuje kratkoročne efekte luženja, za dugoročno predviđanje mobilnosti jona metala koristi se standardna EN 12457-4 metoda [87]. Ova metoda je po izvođenju slična TCLP s tim da se kao ekstrakcioni fluid koristi destilovana voda u količini od 10 L/kg čvrstog otpada (na 100 g otpada koristi se 1 L destilovane vode) u toku 24 h pri brzini mešanja (vibriranja) od 0.5 rpm uz veličinu čestica manju od 1 cm. U Tabelama 2 i 3 su dati parametri za ispitivanje toksičnih karakteristika otpada namenjenog odlaganju nakon TCLP testa i parametri za ispitivanje otpada i drenažnih voda iz deponija inertnog, neopasnog ili opasnog otpada nakon EN 12457-4 test, respektivno [6], zajedno sa maksimalno dozvoljenim vrednostima (MDK) koncentracija.

Tabela 2. Parametri za ispitivanje toksičnih karakteristika otpada namenjenog odlaganju

Parametar	MDK, mg/l	Parametar	MDK, mg/l
Antimon, Sb	15	m-krezol	200
Arsen, As	5	p-krezol	200
Barijum, Ba	100	Krezol ukupni	200
Bakar, Cu	25	Lindan	0,4
Vanadijum, V	24	Metil etil keton	200
Živa, Hg	0,2	Metoksihlor	10
Kadmijum, Cd	1	Nitrobenzen	2
Molibden, Mo	350	PCB	5
Nikl, Ni	20	Pentahlorfenol	100
Olovo, Pb	5	Piridin	5
Selen, Se	1	Tetrahlortilen	0,7
Srebro, Ag	5	Trihlortilen	0,5
Hrom ukupni, Cr	5	2,4,5 - Trihlorfenol	400

Parametar	MDK, mg/l	Parametar	MDK, mg/l
Cink, Zn	250	2,4,6 - Trihlorfenol	2
Benzen	0,5	Toxaphen	0,5
Vinil hlorid	0,2	2,4,5 – TP (hlorovane fenoksi kiseline)	1
2,4 – D	10	Ugljentetrahlorid	0,5
DDT	0,1	Heptahlor i epoksidi	0,08
1,4 – Dihlorbenzen	7,5	Heksahlorbenzen	0,13
1,2 – Dihloroetan	0,5	Heksahlor -1,3- butadien	0,5
1,1 – Dihloroetilen	0,7	Heksahloretan	3
2,4 – Dinitrotoluen	0,13	Hlordan	0,03
Endrin	0,02	Hlorbenzen	100
o- krezol	200	Hloroform	6

Tabela 3. Parametri za ispitivanje otpada i drenažnih voda iz deponija inertnog, neopasnog ili opasnog otpada

Parametar	Deponija inertnog otpada	Deponija neopasnog otpada	Deponija opasnog otpada
<b>Parametri koji se odnose na otpad</b>			
pH vrednost		>6	
Ukupni organski ugljenik (m/m %)	3	5	6
Gubitak žarenjem (LOI) (%)			10
BTEX (mg/kg)	6		
PCBs (7 kongenera) (mg/kg)	1		
Mineralna ulja C10-C40 (mg/kg)	500		
PAHs (policiklični aromatični ugljovodonici) (mg/kg)	100		
Kapacitet neutralizacije kiseline (ANC)		Mora se proceniti	Mora se proceniti
<b>Granične vrednosti koncentracija u drenažnoj tečnosti prema testovima izluživanja L/S = 10 l/kg, mg/kg</b>			
Antimon, Sb	0,06	0,7	5
Arsen, As	0,5	2	25
Bakar, Cu	2	50	100
Barijum, Ba	20	100	300
Kadmijum, Cd	0,04	1	5
Molibden, Mo	0,5	10	30
Nikl, Ni	0,4	10	40
Olovo, Pb	0,5	10	50
Selen, Se	0,1	0,5	7
Hrom ukupni ,Cr	0,5	10	70
Cink, Zn	4	50	200
Indeks fenola	1		
Ostatak isparenja na 105°C (TDS)	4000	60000	100000
Rastvorni organski ugljenik (DOC) pri svom pH ili pH 7,5-8,0	500	800	1000
Sulfati, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1000	20000	50000
Fluoridi, F <sup>-</sup>	10	150	500
Hloridi, Cl <sup>-</sup>	800	15000	25000

### 3.1.3.2 ANC test i diferencijalna ANC metoda

Nivo izluženja metala je funkcija pH vrednosti i zavisiće od puferskog kapaciteta solidifikovane matrice, odnosno, njene otpornosti na različite uslove sredine [29]. Test kapaciteta za neutralizaciju kiseline (*eng. Acid Neutralization Capacity test*, ANC) određuje puferski kapacitet solidifikata i sastoji se iz serije luženja solidifikata sa rastvorom u kome povećava koncentracija azotne kiseline i meri pH vrednosti dobijenih rastvora. Titracione krive, dobijene konstruisanjem zavisnosti pH vrednosti od sadržaja kiseline, daju informaciju o kapacitetu za neutralizaciju kiseline solidifikata i njihovu otpornost na različite uslove sredine [88]. Rezultati testa kapaciteta za neutralizaciju kiseline se dalje mogu koristiti u diferencijalnom ANC testu [89]. Ova procedura omogućava indirektnu mineralošku analizu solidifikovane strukture. Analiza se zasniva na činjenici da je plato na titracionoj krivi, koji nastaje na određenim pH vrednostima, povezan sa rastvaranjem specifične hidratizane faze prisutne u solidifikovanoj matrici. Zavisnost apsolutne vrednosti nagiba inverzne titracione krive od izmerenih pH vrednosti je predstavljena nizom diskretnih pikova. Svaki od ovih pikova odgovara određenoj hidratizanoj fazi [13]. Rezultati nekoliko studija [11,13-20] su pokazali da diferencijalna ANC analiza može biti efikasna alternativa rendgenskoj difraktometrijskoj analizi (XRD) za ispitivanje strukture solidifikovanih matrica. Primena XRD metode je ponekad ograničena usled, u suštini, amorfne hidratizane strukture solidifikovane matrice [11,12]. Nedostaci diferencijalne ANC metode su da pozicija pikova može da varira u zavisnosti od količina prisutnih hidratizanih faza i njihovih interakcija [13]. Takođe, sastav veziva i prisustvo nečistoća mogu da uzrokuju variranje pH vrednosti na kojoj se određeni pik pojavljuje [14,19].

## 3.2. *Tretman otpadnih muljeva sa sadržajem bakra iz primarne proizvodnje cinka*

### 3.2.1 *Pirometalurški tretman*

Pirometalurški tretman se može koristiti da se izdvoje cink i olovo isparavanjem iz sekundarnih Zn/Pb materijala kao što su: prašina elektrolučne peći (EAFD), talog nakon neutralnog luženja, kao i ostali talozi iz RLE procesa. Proces se sastoji iz redukcije, isparavanja i oksidacije cinka i olova. Zn/Pb materijal se meša sa reducentom (koks) i topiteljem u određenom odnosu, homogenizuje i u obliku peleta šaržira u peć. U peći se proces odvija na temperaturama od 1200 do 1400°C, u redukcionoj atmosferi pri čemu dolazi do izdvajanja gasovitih Zn i Pb koji prelaze u okside. Proizvodi tretman su oksid i šljaka u obliku klinkera. Oksid sadrži okside cinka i olova uz ostale isparljive elemente šarže, dok u klinkeru zaostaje redukovano železo zajedno sa neisparljivim komponentama, kao što su kalcijum- silikati i aluminati.

Klinker nakon pirometalurškog tretmana se može koristiti kao materijal u građevinskoj industriji. Da bi se klinker definisao kao sirovina bezbedna za dalju upotrebu neophodna je njegova fizičko-hemijska stabilnost, pogotovo u kontaktu sa vodom. Pravilna modifikacija sastava punjenja peći dovodi do optimalnog hemijskog sastava klinkera koji omogućava stabilizaciju toksičnih elemenata (kao što su As, Pb, Cd) [90]. Šljaku hemijski karakteriše njen indeks baziciteta (*eng. Basicity Index, BI*) koji se izračunava kao odnos alkalnih i kiselih oksida, Reakcija 9:

$$BI = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} \quad (9)$$

To bi značilo da se prema sastavu ulazne šarže mogu dobiti dve različite vrste šljake [91]:

- a) šljake bogate krečom, tj. alkalne šljake sa  $BI > 1$ ;
- b) šljake bogate kvarcom, tj. kisele šljake sa  $BI < 1$ .

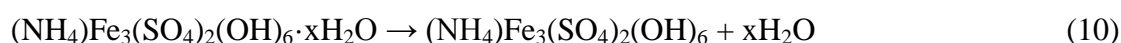
U praksi se preferira rad pri baznim uslovima koji rezultuju formiranje alkalnih šljaka, razlog za to je duži vek trajanja vatrostalnih obloga peći i veći prinos cinka.

Međutim, kisele šljake odlikuje veća hemijska stabilnost i smanjeno izluženje metala. Barna i dr. [91] su ispitali uticaj fizičko-hemijskih i mineraloških karakteristika šljaka nakon pirometalurškog tretmana na luženje polutanata. Alkalne šljake su se pokazale kao osjetljivije na promene pH vrednosti rastvora i manje stabilne. Iako su imale manji kapacitet za neutralizaciju kiseline, koji zavisi od količine baznih oksida u materijalu, kisele šljake su pokazale manji stepen izluženja metala. Mineraloški, alkalne i kisele šljake se značajno razlikuju. Alkalne šljake karakteriše kalcijum-silikatna matrica. Neki kalcijum-silikati poseduju hidrofилna svojstva, reaguju i rastvaraju se u vodi što dovodi do izluženja zagađujućih elemenata. Mombelli i dr. [92] su identifikovali faze kalcijum-silikata: larnit ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ), hatrurit ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ) i bridigit ( $\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4$ ) kao osnovne faze koje reaguju sa vodom i time odgovorne za oslobađanje elemenata. Kako su zagađujući elementi uglavnom vezani za silikate, dva moguća načina da se izbegne njihovo izluženje jeste ili smanjenje količine silikata ili smanjenje njihove rastvorljivosti. Mombelli i dr. [92] su u svom radu ispitali uticaj dodatka kvarca na stabilnost šljake. Kao rezultat veće količine silicijuma u sistemu nastaje gelenit ( $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ) kao stabilna faza koja obezbeđuje inertnost šljake. U radu istih autora iz 2016. [90] se preporučuje sastav MgO (5-7%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (7-10%) i da CaO ne prelazi 30% da bi se obezbedila stabilnost šljake. Daugherty i dr. [93] su pokazali da se pri  $\text{BI} < 1$  (kisele šljake) stvara staklasta, amorfna struktura. Brzo hlađenje vodom može rezultirati amorfnu strukturu šljake koja okružuje, inkapsulira metale i okside smanjujući njihovu rastvorljivost. Formiranje staklaste matrice zavisi i od hemijskog sastava i od načina hlađenja šljake [94]. Mombelli i dr. su u radu iz 2015. [95] pokazali da šljaka hlađena vodom ima iste strukturne konstituente kao i ona hlađena na vazduhu, samo su oni za red veličine manjih dimenzija. Veća brzina hlađenja sprečava nukleaciju kristala kalcijum-silikata obezbeđujući amorfnu strukturu. Time se povećava stabilnost šljake i smanjuje izluženje polutanata. Tossavainen i dr. [94] su utvrdili da i šljake sa  $\text{BI} > 1$  mogu formirati staklastu strukturu pri brzom hlađenju. Razlog za to je veći sadržaj MgO. Kristal magnezijum(II)-oksida ima visoku tačku topljenja, pri temperaturama od  $1400^\circ\text{C}$  samo 38% ukupnog MgO je prisutno u rastopu, dok ostatak zadržava kristalnu strukturu. Time se značajno smanjuje BI rastopa i ostvaruju uslovi za formiranje amorfne, staklaste strukture šljake.

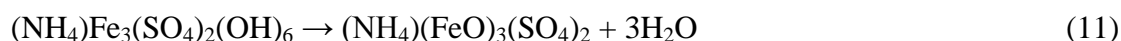
### 3.2.2 Pirometalurški tretman otpadnih muljeva

U ovom radu ispitivana je mogućnost pirometalurškog tretmana jarozita i taloga nakon neutralnog luženja (NLR) u cilju dobijanja stabilnog klinkera, pogodnog za dalju primenu kao građevinski materijal. Ovo predstavlja predlog novog načina tretmana muljeva iz primarne hidrometalurške proizvodnje cinka sa sadržajem bakra. Termička dekompozicije jarozita [96] se sastoji iz Reakcija 10 – 14:

- na 120°C dolazi do uklanjanja vezane vode



- na temperaturama do 200°C odlazi OH<sup>-</sup> grupa



- do 300°C odlaze amonijak i voda



- od 300°C do 550°C sulfat prelazi u oksid

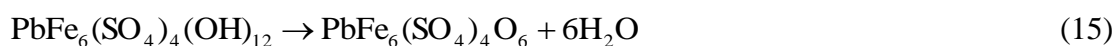


- na 1000°C hematit delom prelazi u magnetit

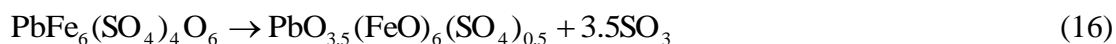


Termička dekompozicija plumbojarozita se takođe sastoji iz više faza, Reakcije 15 – 17, [97]:

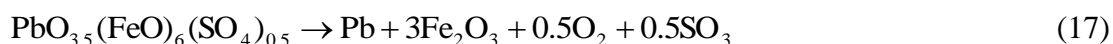
- odlazak OH<sup>-</sup> grupe između 376 i 420°C



-na 600°C



- u temperaturnom opsegu od 844 do 953°C



Ju i dr. [98] su ispitivali tretman jarozitnog taloga koji uključuje i korak prženja. Jarozitni talog se sastojao iz jarozita, cink ferita i anglezita. XRD analiza uzorka nakon prženja na 650°C je pokazala prisustvo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$  i  $\text{SiO}_2$ , što ukazuje na to da dolazi do dekompozicije cink ferita prema Reakciji 18:



U temperaturnom opsegu od 700 do 850°C glavne faze u jarozitnom talogu su bile  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , što znači da na ovim temperaturama dolazi do ponovnog formiranja cink ferita [98]. Stopić i Friedrich [99] su istraživali termičku dekompoziciju taloga nakon neutralnog luženja pri proizvodnji cinka i pokazali da će doći do izdvajanja  $\text{ZnO}$  i  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  iz cink ferita tek na temperaturama višim od 1100°C.

Iz navedenih reakcija i literature se može izvesti preporuka da se tretman jarozita vrši na temperaturama >1200°C kako bi se obezbedilo izdvajanje  $\text{ZnO}$  iz ferita, dok će se olovo izdvajati iz plumbojarozita pri temperaturama >950°C. Mombelli i dr. [92] smatraju da je tretman duži od 1h na temperaturama >1300°C nepravilna praksa. Razlog za to je što može doći do oksidacije sulfida metala zarobljenih u staklastoj matrici. Novonastali oksidi metala nisu fiksirani unutar matrice i mogu biti lako rastvoreni u vodi.



## 4 Eksperimentalni deo

### 4.1 Cilj eksperimentalnog rada

Jedan od ciljeva eksperimentalnog istraživanja u okviru disertacije je razvoj i optimizacija procesa stabilizacije/solidifikacije (S/S) mulja koji je planiran da nastaje tretmanom otpadne vode iz nove Topionice bakra RTB Bor. Da bi se odredio hemijski sastav i fizičke karakteristike budućeg mulja urađena je simulacija predviđenog procesa tretmana otpadnog gasa i otpadne vode. Nakon simulacije, u laboratorijskim uslovima je sintetisan mulj. Ovako dobijen mulj je kasnije korišćen za dalja ispitivanja.

Tokom eksperimentalnog rada analiziran je uticaj vrste i količine agensa za stabilizaciju (veziva) na kvalitet S/S procesa, postignuta pritisna čvrstoća, količine izluženih osnovnih metala i arsena, kao i razvoj strukture nakon stabilizacije otpadnog mulja. U prvom setu eksperimenata kao vezivo je korišćen samo leteći pepeo. U narednim eksperimentima pepeo je mešan sa suvim kalcijum(II)-hidroksidom tako da sastav veziva bude 90% pepeo + 10%  $\text{Ca(OH)}_2$ ; 75% pepeo + 25%  $\text{Ca(OH)}_2$  i 50% pepela + 50%  $\text{Ca(OH)}_2$ . Dodavanje portland cementa, kao skuplje sirovina za vezivo, ispitan je tako što je dodavan pepelu u manjim procentima, 5 i 10%. Na kraju, ispitivana je mogućnost stabilizacije agensom trojnog sastava: 70% pepela + 25% kalcijum(II)-hidroksida + 5% cementa i 45% pepela + 45%  $\text{Ca(OH)}_2$  + 10% cementa. Uticaj količine veziva na stabilizaciju analiziran je dodavanjem veziva svih različitih sastava mulju u količinama od 5, 10, 15, 20 i 25%. Ukupno se izvršilo 40 eksperimenata u cilju određivanja optimalnog sastava veziva i odnosa mulj/vezivo.

Disertacija takođe uključuje ispitivanje mogućnosti formiranja stabilne šljake u obliku klinkera tokom pirometalurškog tretmana muljeva sa sadržajem bakra iz primarne proizvodnje cinka. Kao topitelji u procesu tretman ispitivani su kalcijum(II)-oksid,  $\text{CaO}$ , kao komercijalni topitelj i smeše  $\text{CaO}$  sa 25 i 50% dodatka magnezijum(II)-oksida,  $\text{MgO}$ , kalcijum(II)-oksidu. Klinkeri nastali korišćenjem  $\text{MgO}$  kao topitelja su hlađeni na dva načina: hlađenjem na vazduhu i hlađenjem u vodi 30 min. Na ovaj način ispitan je uticaj brzine hlađenja na stabilnost klinkera. Stabilnost klinkera nastalih tretmanom je ispitivana primenom standardnog EN 12457-4 testa luženja, a efekti variranja sadržaja topitelja i načina hlađenja su objašnjeni

analiziranjem mikrostrukture dobijenih klinkera. Cilj istraživanja je bilo dobijanje klinkera pogodnih za bezbedno odlaganje ili dalju upotrebu variranjem sastava aditiva.

## 4.2 Materijali i hemikalije

### 4.2.1 Otpadni mulj iz primarne topionice bakra

U laboratorijskim uslovima je sintetisan mulj koji bi po svojim karakteristikama i sastavu odgovarao mulju koji nastaje tretmanom otpadne vode u primarnoj topionici bakra. Za sintezu mulja korišćena je prašina iz konvertorskog elektrofiltera i iz elektrofiltera reaktora koji služe za prečišćavanje vazduha u topionici bakra RTB Bor. Sadržaj metala u ova dva tipa prašine data je u Tabeli 4.

Tabela 4. Sadržaj metala u prašini

Element	Elektrofilter reaktora, %	Elektrofilter konvertora, %
Cu	14,78	13,32
Fe	28,73	6,70
S	10,49	12,59
Pb	0,19	3,15
Zn	0,42	3,84
As	1,07	1,20
Hg	1,40	2,00
Cd	0,0025	0,10

Da bi se dobio odgovarajući sastav mulja analiziranim prašinama su dodavane soli metala i određeni oksidi. Kako bi se iskoristila sva dostupna količina, prašine su mešane u odnosu 5:3 (reaktor:konvertor). U Tabeli 5 navedene su količine iskorišćene za dobijanje mulja.

Tabela 5. Količine potrebne za sintetisanje mulja

Materijal	Količine (g)	Materijal	Količine (g)
Prašina (5:3)	8 000,00	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	324,64
Fe/FeO	5 183,37	NiSO <sub>4</sub> ×6H <sub>2</sub> O	143,75
Pb(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ×3H <sub>2</sub> O	494,48	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	391,71
Zn prah	2 188,48	CaO	60,26
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	472,92	SiO <sub>2</sub>	5 393,60

Ovako dobijena suva materija za sintetisanje mulja je mešana sa 50% tehničkom sumpornom kiselinom u masenom odnosu 1:1. Nastala kisela smeša sumporne kiseline i metala je neutralisana sa 25% rastvorom kalcijum(II)-hidroksida. Kako bi se obezbedila reakcija taloženja hidroksida osnovnih metala i neutralizacija kiseline praćena je pH dobijenog mulja koja je iznosila 9,65, što odgovara zadatim uslovima procesa za pH vrednost od 9,5 do 10,0. Na Slici 7 prikazana je kisela smeša pre neutralizacije sa kalcijum(II)-hidroksidom, dok je na Slici 8 prikazan sintetički mulj dobijen ovom neutralizacijom.



Slika 7. Kisela smeša pre neutralizacije



Slika 8. Sintetički mulj

Hemijski sastav i ostale karakteristike otpadnog mulja (*eng. Wastewater treatment sludge, WWTS*) u koje spadaju sadržaj vlage, gustina i alkalitet su prikazani u Tabeli 6, zajedno sa karakteristikama komponenta veziva (agenasa) za S/S proces.

#### 4.2.2 Agensi za S/S proces

Kao glavni agens u procesu stabilizacije/solidifikacije otpadnog mulja korišten je leteći pepeo nastao sagorevanjem uglja u toplani Bor. U daljem istraživanju analiziran je dodatak kalcijum(II)-hidroksida (*eng. Hydrated lime, HL*) i kompozitnog portland cementa (PC), komercijalnog kvaliteta, letećem pepelu kao veziva dvojnog i trojnog sastava za S/S proces.

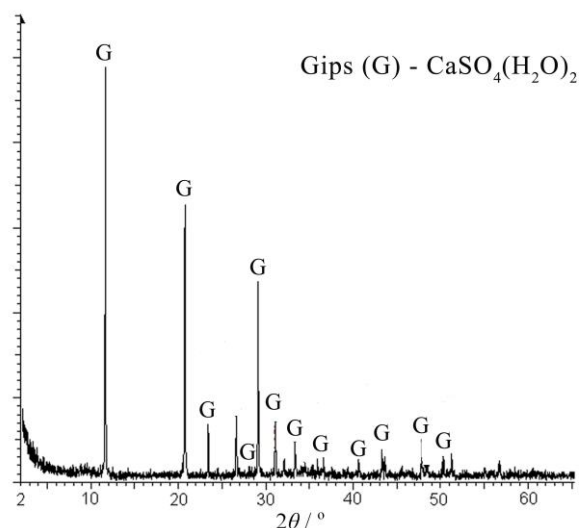
Komponentama veziva u S/S procesu su, pored hemijskog sastava, određeni i sadržaj vlage i alkalitet, a rezultati su prikazani u Tabeli 6, zajedno sa karakteristikama sintetisanog otpadnog mulja (WWTS). Nabavljeni leteći pepeo je, usled uslova skladištenja i transporta, sadržao određeni procenat vlage. Tri uzorka od

po 10 g sušena su u sušnici tipa Memmet 100-800 na temperaturi 105°C do konstantne mase, suvi ostatak je onda izmeren i na osnovu srednje vrednosti u razlikama masa pre i posle sušenja dobijen je procenat sadržaja vlage. Za određivanje alkaliteta uzorak određene mase je prvo sušen 24 h u sušnici na 105°C, zatim je 10 g osušenog uzorka dodato u 50 ml destilovane vode. Nakon intenzivnog mešanja merena je pH vrednost ovako dobijene suspenzije na pH-metru Inolab 720.

Tabela 6. Karakteristike WWTS i komponenata veziva

<b>Karakteristike</b>	<b>WWTS</b>	<b>FA</b>	<b>HL</b>	<b>PC</b>
pH	9,65	11,73	12,40	8,76
Gustina, kg/m <sup>3</sup>	1,55			
<b>Sastav, %</b>				
H <sub>2</sub> O	50,67	21,68	26,60	
CaO	/	18,29	70,90	48,23
SiO <sub>2</sub>	/	44,94	/	31,67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	/	16,33	/	9,22
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	/	14,04	/	4,77
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	27,45	/	/	/
Ca	11,45	/	/	/
Fe	6,59	/	/	/
Zn	2,53	/	/	/
Cu	2,01	/	/	/
Pb	0,42	/	/	/
As	0,32	/	/	/
Ni	0,04	/	/	/
Cd	/	/	/	/

WWTS sadrži oko 50% vode. Ova količina bi trebalo da obezbedi razvoj hidratizane strukture tokom pucolanske reakcije bez naknadnog dodavanja nove količine vode. Hemijski sastav WWTS pokazuje da pored kalcijum(II)-sulfata (gipsa), kao proizvoda neutralizacije kiseline, mulj sadrži visoke koncentracije osnovnih metala (Fe, Zn i Cu), verovatno u obliku hidroksida. XRD analiza WWTS, Slika 8, potvrđuje da je dominantna mineraloška faza u mulju gips (PCPDS standardna kartica br. 16-1623), uz prisustvo ZnSO<sub>4</sub> u tragovima. Hidroksidi metala nisu detektovani.



Slika 8. XRD analiza WWTS

U cilju određivanja granulometrijskog sastava letećeg pepela korišćena je sitovna analiza. I za ovu analizu je pepeo prethodno sušen u sušnici 24 h na 105°C. Kao sita za granulometrijsku analizu korišćena su standardna mikronska sita definisanih radnih otvora i debljine žica na aparaturi Retsch AS200. Izmerena masa uzorka letećeg pepela, koji je podvrgnut analizi, iznosila je 200 g. Vreme trajanja prosejavanja uzorka iznosilo je 15 min, a rezultati su prikazani u Tabeli 7. Po svom hemijskom sastavu korišćeni FA pripada klasi F [79], a radi bolje homogenizacije za dalja istraživanja korišćena je frakcija -100  $\mu\text{m}$ .

Tabela 7. Udeo frakcija letećeg pepela dobijen sitovnom analizom

Frakcija, $\mu\text{m}$	Masa frakcije, g	Udeo frakcije, %
250	4	2
125	26	13
100	14	7
63	52	26
45	32	16
36	16	8
-36	56	28

#### 4.2.3 Otpadni muljevi sa sadržajem bakra iz primarne proizvodnje cinka

Jarozit i NLR (Zn/Pb) materijal korišćen u eksperimentalnom istraživanju potiče iz proizvodnje u fabrici „Zorka - obojena metalurgija“, Šabac, koja se nalazi u severozapadnom delu Republike Srbije, udaljena 90 km od Beograda. Količine Zn/Pb

materijala deponovane u Šapcu se procenjuju na preko 300 000 t jarozita i 100 000 t NLR, koje sadrže značajne količine Zn i Pb, kao i plemenite (Ag) i retke metale (In). Jarozit i NLR su uzorkovani na različitim mestima i dubinama jame za odlaganje. Uzorci su homogenizovani i sušeni do konstantne mase na 105°C pre hemijske i mineraloške analize, urađene na Institutu za obojene metale, Glivice u Poljskoj. U Tabeli 8 su prikazani sastavi Zn/Pb materijala [100]. Kao što je i očekivano, jarozitni talog sadrži jarozit ( $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ ) i/ili plumbojarozit ( $\text{PbFe}_6(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_4$ ), kao i franklinit (zink(II)-ferit,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ). NLR uključuje uglavnom franklinit i anglezit ( $\text{PbSO}_4$ ). Materijal takođe sadrži i kvarc ( $\text{SiO}_2$ ) u manjoj količini.

#### 4.2.4 Aditivi u procesu tretmana otpadnih muljeva iz proizvodnje cinka

CaO je korišćen kao jedini topitelj u procesu pirometalurškog tretmana u preliminarnoj seriji eksperimenata [100]. U toku eksperimentalnog istraživanja u okviru disertacije su, kao topitelji u procesu tretmana jarozita i NLR, ispitivani CaO i MgO (p.a.). Pre mešanja sa Zn/Pb materijalom, CaO i MgO su kalcinirani na 1000°C tokom 1 h. U cilju postizanja maksimalne homogenizacije, svi korišćeni materijali u procesu tretmana Zn/Pb materijala su usitnjeni i prosejani na frakciju -500  $\mu\text{m}$  pre mešanja.

Tabela 8. Sastav jarozita i NLR [97]

Komponenta	Jarozit, %	NLR, %
$\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 / \text{PbFe}_6(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_4$	54,87	
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	29,53	84,19
$\text{PbSO}_4$		5,39
$\text{SiO}_2$	6,89	4,76
CaO	0,84	0,66
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,98	1,09
MgO	0,04	0,13
K	0,26	0,08
Na	0,10	0,03
S	8,96	1,97
Cu	0,52	1,05
As	0,33	0,31
Sb	0,02	0,02
Ag	0,02	0,02
In	0,01	0,02

### 4.3 Nivoi eksperimentalnog rada

#### 4.3.1 Simulacije procesa tretmana

##### 4.3.1.1 Simulacija tretmana otpadnih gasova iz primarne topionice bakra

Predviđa se da će godišnji kapacitet u novoj topionici bakra RTB Bor biti prerada 400 000 t koncentrata rude bakra čime će se proizvoditi 80 000 t anodnog bakra. Projektovani sastav koncentrata i nečistoća u koncentratu za novu topionicu je predstavljen u Tabeli 9 [101]. Produkti topljenja koncentrata rude bakra su bakrenac, šljaka i otpadni gasovi koji sadrže SO<sub>2</sub> i prašinu. Prašina u FSF toku otpadnog gasa se sastoji iz sitnih čestica neproreagovale šarže, kapljica šljake i bakrenca i isparljivih elemenata iz koncentrata [33]. U toku konvertovanja bakrenac se prevodi u blister bakar, šljaku i SO<sub>2</sub>. Pored SO<sub>2</sub>, PSC struja otpadnog gasa nosi suspendovane čestice neproreagovalog bakrenca, nastale šljake i blister bakra u obliku prašine i isparljivih elemenata.

Tabela 9. Sastav koncentrata rude za novu topionicu bakra RTB Bor [101]

Glavne komponente	%
Cu	20,79
Fe	29,76
S	34,70
SiO <sub>2</sub>	7,55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,45
<b>Nečistoće</b>	
Ni	0,01
Co	0,02
As	0,04
Pb	0,08
Sb	0,01
Bi	0,02
Zn	0,27

Ravnotežni sastav faza metala u FSF toku otpadnog gasa koji izlazi iz peći i u toku hlađenja u WHB, kao i ravnotežni sastav faza metala u PSC toku otpadnog gasa u ECC nakon perioda duvanja na šljaku i na bakar su određeni primenom Outotec-ovog HSC chemistry 6.1 softvera [102] na osnovu projektovanih karakteristika ulazne šarže (Tabela 9), projektovanog materijalnog bilansa za Fleš peć (Tabela 10) i temperatura procesa. Cilj ove simulacije je bio da se odrede količine i faze metala u

obliku suspendovanih čvrstih čestica ili isparljivih elemenata u tokovima otpadnih gasova.

Tabela 10. Projektovani materijalni bilans Fleš peći [101], %

	kg/h	Cu	Fe	SiO <sub>2</sub>	S	Zn	Pb	As	Sb
<b>Ulaz</b>									
Koncentrat rude	50505	20,8	29,8	7,6	34,7	0,27	0,08	0,04	0,0
Koncentrat šljake	1934	30,7	27,2	18,4	0,29	7,6	0,22	0,19	0,0
PSC prašina	292	34,7	6,1	9,6	12,1	3,00	3,75	1,78	0,1
FSF prašina	3337	24,4	24,5	5,5	10,4	1,12	0,43	0,54	1,3
Topitelj	5222	0,0	0,4	92,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>Izlaz</b>									
Bakrenac	17353	62,0	13,9	0,0	22,1	0,20	0,21	0,06	0,0
Šljaka	31041	1,4	42,5	29,0	1,2	0,36	0,06	0,03	0,0
Prašina	2446	33,4	33,6	7,5	0,8	0,61	0,68	0,01	0,0

Karakteristike otpadne vode iz Topionice bakra određene su na osnovu rezultata simulacije tretmana otpadnih gasova. Pretpostavljeno je da će metali prisusutni u tokovima otpadnih gasova u metaličnom i sulfidnom obliku ostati nerastvorni u kiseloj otpadnoj vodi, a da će se metali prisutni u obliku sulfata i oksida rastvoriti. U određivanje sastava otpadne vode uključena je i pretpostavka iz projekta [103] da će se rastvoriti 100% svih metala u gasovitoj fazi izuzev bakra koji će se rastvoriti 50%. Takođe, da će se rastvoriti 50% svih suspendovanih metala osim As 100%, Pb 10%, S 50%, SiO<sub>2</sub> 50% i 10% svih ostalih metalnih oksida. Na osnovu ovih pretpostavki određene su karakteristike otpadne vode iz FSF, PSC i kombinovane struje koje su prikazane u Tabeli 11 [103].

#### 4.3.1.2 Simulacija tretmana otpadne vode iz primarne topionice bakra

Termodinamički podaci za moguće reakcije tokom tretmana otpadne vode iz primarne topionice bakra u koje spadaju neutralizacija kiseline i taloženje metala u obliku hidroksida korišćenjem krečnog mleka (rastvor Ca(OH)<sub>2</sub>), kao i reakcije kotaloženja arsena dodatkom železo(III)-sulfata (feri-sulfat, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>), su urađene korišćenjem HSC Chemistry softverskog paketa.

U ovom programu su određeni Eh-pH dijagrami otpadne vode pre i posle tretmana. Kiselost, odnosno koncentracija H<sup>+</sup> jona koja se izražava kao pH vrednost, kao i oksido-redukcioni potencijal, koji se izražava kao Eh vrednost (V) vodenog rastvora određuju oblik u kom se nalaze elementi prisutni u rastvoru. Ove vrednosti se grafički prikazuju Eh-pH dijagramima, poznatim i kao Pourbaix-ovi dijagrami. Bilo



koja tačka na dijagramu prikazuje termodinamički najstabilniji oblik određenog elementa za zadatu Eh i pH vrednost. Na oblik Eh-pH dijagrama utiče koncentracija elemenata u rastvoru kao i temperatura tog rastvora. U cilju određivanja oblika metala i arsena rastvorenih u otpadnoj vodi koja nastaje u novoj topionici bakra RTB Bor i koja će se kao zbirni tok FSF i PSC tokova tretirati u pogonu za tretman otpadne vode, urađeni su Eh-pH dijagrami na osnovu njihovih projektovanih koncentracija. Vrednosti Eh i pH su izmereni na semisintetičkom uzorku koji je dobijen podešavanjem kiselosti i hemijskog sastava prema projektovanom zbirnom toku.

Tabela 11. Karakteristike otpadne vode iz Topionice bakra RTB Bor

	FSF		PSC		Kombinovani tok	
Temp., °C	54,0		57,0		55,0	
Protok, m <sup>3</sup> /h	4,8		3,9		8,66	
Gustina, t/m <sup>3</sup>	1,115		1,022		1,069	
Kiselina, %	18,9		6,12		13,18	
Sadržaj metala, %	Gas	Čvrsto	Gas	Čvrsto	Gas	Čvrsto
Cu		22,6		61,5		47,8
Fe (II)		28,1		0,5		10,3
S	5,8	9,9		1,8	2,0	4,6
Co		1,8		0,0		0,6
Ni		0,0		0,1		0,04
Zn	9,0		7,0	5,4	7,7	3,5
Pb	8,8			7,9	3,1	5,1
As	34,22	0,82	69,0	1,5	56,7	1,3
Sb	0,7	0,02		0,7	0,2	0,4
Bi		17,0	0,1	0,1		6,1
Cd	2,1		4,8		1,8	
SiO <sub>2</sub>		4,1		11,7		9,0
CaO		0,01		0,1		0,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,3		0,8		0,6
MgO		0,01		0,0		0,0

Simulacija tretmana otpadne vode je izvedena u programu SuperPro Designer. Ulazni podaci za simulaciju su bili projektovane karakteristike otpadne vode iz nove topionice bakra RTB Bor, kao i stehiometrijske količine reaktanata. Cilj ove simulacije je bio određivanje izvodljivosti i efikasnosti procesa tretmana otpadne vode korišćenjem krečnog mleka i feri-sulfata, kao i određivanje količine i sastava tretirane vode i, najvažnije, mulja koji nastaje tretmanom otpadne vode. Sastav otpadnog mulja, dobijen kao rezultat ove simulacije je iskorišćen za njegovu sintezu u laboratorijskim uslovima.

#### 4.3.1.3 Simulacija tretmana otpadnih muljeva sa sadržajem bakra iz primarne proizvodnje cinka

U cilju istraživanja luženja pratećih metala prisutnih u klinkeru nakon tretmana Zn/Pb materijala (As i Sb) i interpretacije rezultata testa luženja, ravnotežni sastav klinkera tokom pirometalurškog tretmana je određen korišćenjem HSC Chemistry softvera. Rezultati su predstavljeni u obliku dijagrama zavisnosti ravnotežnog sastava od temperature.

#### *4.3.2 Ispitivanje efikasnosti S/S procesa na laboratorijskom nivou*

Na laboratorijskom nivou ispitivana je efikasnost S/S procesa u cilju optimizacije procesa, odnosno, u cilju određivanja optimalnog sastava solidifikata sa najboljim karakteristikama. Ispitivanje je vršeno variranjem odnosa mulj/vezivo i variranjem sastava veziva (agensa). U prvoj seriji eksperimenata ispitivan je leteći pepeo (FA) kao individualni agens za stabilizaciju, zatim je ispitivan agens dvojnog sastava tj. FA u smešama sa hidratisanim krečom (FA+HL) i kompozitnim portland cementom (FA+PC), dok su poslednje serije eksperimenata obuhvatile uticaj agensa trojnog sastava (FA+HL+PC). Ukupno je ispitano četrdeset uzoraka solidifikata različitog sastava. U Tabeli 12 su navedene oznake i sastavi svih ispitivanih uzoraka.

Smeša mulja, pepela, kreča i cementa u određenim odnosima je mešana mikserom 10 min radi homogenizacije, a dobijena pasta je zatim izlivena u kalupe dimenzija 5×5×5 cm. Prvo je izliven sloj paste do polovine kalupa (do oko 2,5 cm visine) i pritiskan po 8 puta u toku 10 s. To se ponavlja 4 puta tako da je svaki kalup pritiskan 32 puta. Zatim je dolivan ostatak paste i ponavljano pritiskanje od 32 puta. Po završetku izlivanja kalupi su vibrirani 5 min. Kalupi su zatim obloženi mokrim krpama kako bi se ispunio zahtev vlažne atmosfere od 90% i tokom narednih 24 h. Nakon toga, dobijene kocke su izvadjene iz kalupa i sušene na vazduhu na temperaturi 23,2°C. Izgled kalupa je prikazan na Slici 9, a suva kocka solidifikata, izvađena iz kalupa Slici 10.

Efikasnost S/S procesa na laboratorijskom nivou je određena merenjem pritiskne čvrstoće (UCS) solidifikata i koncentracije izluženih kontaminenata u uzorcima nakon testova luženja. Pored standardnih testova luženja, primenjen je i dugotrajni test

luženja pod realnim uslovima sredine, kao i test puferskog kapaciteta solidifikata (ANC test). Ispitivanja su takođe uključila i mineralošku analizu solidifikata.

Tabela 12. Oznake i sastavi uzoraka za S/S proces

oznaka	odnos, %		udeli u agensu, %			masa, g	masa komponenti, g			
	mulj	agens	FA	HL	PC		mulj	FA	HL	PC
WWTS	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1162,5	1162,5	0,0	0,0	0,0
S95F100	95,0	5,0	100,0	0,0	0,0	1219,9	1158,9	61,0	0,0	0,0
S90F100	90,0	10,0	100,0	0,0	0,0	1277,3	1149,5	127,7	0,0	0,0
S85F100	85,0	15,0	100,0	0,0	0,0	1334,6	1134,4	200,2	0,0	0,0
S80F100	80,0	20,0	100,0	0,0	0,0	1392,0	1113,6	278,4	0,0	0,0
S75F100	75,0	25,0	100,0	0,0	0,0	1449,4	1087,0	362,3	0,0	0,0
S95F90L10	95,0	5,0	90,0	10,0	0,0	1216,6	1155,8	54,7	6,1	0,0
S90F90L10	90,0	10,0	90,0	10,0	0,0	1270,7	1143,7	114,4	12,7	0,0
S85F90L10	85,0	15,0	90,0	10,0	0,0	1324,8	1126,1	178,9	19,9	0,0
S80F90L10	80,0	20,0	90,0	10,0	0,0	1379,0	1103,2	248,2	27,6	0,0
S75F90L10	75,0	25,0	90,0	10,0	0,0	1433,1	1074,8	322,4	35,8	0,0
S95F75L25	95,0	5,0	75,0	25,0	0,0	1211,7	1151,1	45,4	15,1	0,0
S90F75L25	90,0	10,0	75,0	25,0	0,0	1261,0	1134,9	94,6	31,5	0,0
S85F75L25	85,0	15,0	75,0	25,0	0,0	1310,2	1113,7	147,4	49,1	0,0
S80F75L25	80,0	20,0	75,0	25,0	0,0	1359,4	1087,5	203,9	68,0	0,0
S75F75L25	75,0	25,0	75,0	25,0	0,0	1408,6	1056,5	264,1	88,0	0,0
S95F50L50	95,0	5,0	50,0	50,0	0,0	1203,6	1143,4	30,1	30,1	0,0
S90F50L50	90,0	10,0	50,0	50,0	0,0	1244,7	1120,2	62,2	62,2	0,0
S85F50L50	85,0	15,0	50,0	50,0	0,0	1285,7	1092,9	96,4	96,4	0,0
S80F50L50	80,0	20,0	50,0	50,0	0,0	1326,8	1061,5	132,7	132,7	0,0
S75F50L50	75,0	25,0	50,0	50,0	0,0	1367,9	1025,9	171,0	171,0	0,0
S95F95C05	95,0	5,0	95,0	0,0	5,0	1217,0	1156,2	57,8	0,0	3,0
S90F95C05	90,0	10,0	95,0	0,0	5,0	1271,6	1144,4	120,8	0,0	6,4
S85F95C05	85,0	15,0	95,0	0,0	5,0	1326,1	1127,2	189,0	0,0	9,9
S80F95C05	80,0	20,0	95,0	0,0	5,0	1380,6	1104,5	262,3	0,0	13,8
S75F95C05	75,0	25,0	95,0	0,0	5,0	1435,1	1076,3	340,8	0,0	17,9
S95F90C10	95,0	5,0	90,0	0,0	10,0	1214,2	1153,5	54,6	0,0	6,1
S90F90C10	90,0	10,0	90,0	0,0	10,0	1265,9	1139,3	113,9	0,0	12,7
S85F90C10	85,0	15,0	90,0	0,0	10,0	1317,5	1119,9	177,9	0,0	19,8
S80F90C10	80,0	20,0	90,0	0,0	10,0	1369,2	1095,4	246,5	0,0	27,4
S75F90C10	75,0	25,0	90,0	0,0	10,0	1420,9	1065,7	319,7	0,0	35,5
S95F70L25C05	95,0	5,0	70,0	25,0	5,0	1208,9	1148,4	42,3	15,1	3,0
S90F70L25C05	90,0	10,0	70,0	25,0	5,0	1255,3	1129,7	87,9	31,4	6,3
S85F70L25C05	85,0	15,0	70,0	25,0	5,0	1301,6	1106,4	136,7	48,8	9,8
S80F70L25C05	80,0	20,0	70,0	25,0	5,0	1348,0	1078,4	188,7	67,4	13,5
S75F70L25C05	75,0	25,0	70,0	25,0	5,0	1394,4	1045,8	244,0	87,1	17,4
S95F45L45C10	95,0	5,0	45,0	45,0	10,0	1199,5	1139,5	27,0	27,0	6,0
S90F45L45C10	90,0	10,0	45,0	45,0	10,0	1236,5	1112,9	55,6	55,6	12,4
S85F45L45C10	85,0	15,0	45,0	45,0	10,0	1273,5	1082,5	86,0	86,0	19,1
S80F45L45C10	80,0	20,0	45,0	45,0	10,0	1310,5	1048,4	117,9	117,9	26,2
S75F45L45C10	75,0	25,0	45,0	45,0	10,0	1347,6	1010,7	151,6	151,6	33,7



Slika 9. Kalupi za izlivanje solidifikata



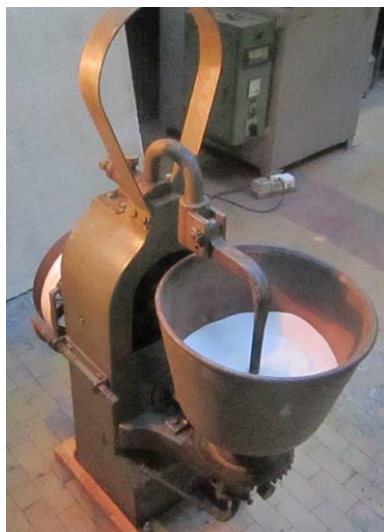
Slika 10. Izgled kocke solidifikata

#### 4.3.3 Ispitivanje S/S procesa na nivou pilot postrojenja

Cilj eksperimentalnog istraživanja na nivou pilot postrojenja procesa stabilizacije/solidifikacije otpadnog mulja je bilo određivanje sledećih karakteristika solidifikata koji nastaje mešanjem otpadnog mulja i agensa za stabilizaciju u optimalnom odnosu:

- Vreme potrebno za potpunu homogenizaciju;
- Količina slobodne vode prema standardu SRPS EN 480-4:2010 [104]
- Tečljivost prema standardu SRPS EN 1015-3:2008 [105];
- Vreme sleganja pomoću Vikatove igle, standard SRPS EN 196-3:2010 [106] i
- Hidraulična konduktivnost, standard ASTM D 5084-03 [107]

Sintetisani mulj (8 kg), 1 kg letećeg pepela i 1 kg hidratisanog kreča, prema optimalnom sastavu solidifikata, su mešani (homogenizovani) u mešaču prikazanom na Slici 11.



Slika 11. Mešač u procesu solidifikacije/stabilizacije

Postupak eksperimentalnog istraživanja se sastojao iz više faza:

1. sintetisanje otpadnog mulja u laboratorijskim uslovima;
2. simulacija procesa stabilizacije/solidifikacije mešanjem otpadnog mulja i agensa za stabilizaciju na nivou pilot postrojenja i određivanje vremena potrebnog za potpunu homogenizaciju;
3. određivanje količine slobodne vode, tečljivosti i vremena sleganja svežeg, tek umešenog solidifikata,
4. određivanje hidraulične konduktivnosti solidifikata nakon 28 dana starenja uzoraka.

#### *4.3.4 Proces tretmana otpadnih muljeva sa sadržajem bakra iz primarne proizvodnje cinka*

Otpadni muljevi koji nastaju tokom hidrometalurškog procesa dobijanja cinka (jarozitni mulj i NLR) sa sadržajem bakra su tretirani pirometalurškim procesom. Pored valorizacije korisnih komponenti sadržanih u ovim muljevima, kao što su Zn i Pb, cilj ovog tretmana je i stabilizacija šljake u obliku klinkera koja nastaje u ovom procesu, koja se može ili dalje koristiti (npr. kao materijal u građevinskoj industriji) ili bezbedno odložiti. Istraživanja u okviru disertacije obuhvataju ispitivanje uticaja dodatka magnezijum(II)-oksida (MgO) kalcijum(II)-oksidu (CaO) kao konvencionalnom baznom topitelju na stabilnost klinkera.

U preliminarnoj seriji eksperimenata, koja je prethodila istraživanju, CaO je korišćen kao jedini topitelj u pirometalurškom tretmanu Zn/Pb materijala [100], sa ciljem da se odrede optimalni uslovi procesa (sadržaj topitelja i reducenta, temperatura i vreme), pri kojima se dobijaju najviši prinosi Zn i Pb. U Tabeli 13 su sumirani rezultati ove preliminarne serije eksperimenata. Rezultati pokazuju da povećanje temperature od 1000 do 1200°C, kao i povećanje dodatka CaO od 0 do 12% smanjuju sadržaj Zn i Pb u klinkeru, tj. dovode do većeg prinosa Zn i Pb u oksidu. Dodatak od 12% CaO kao topitelja i 30% koksa kao reducenta u smešu 75% jarozita i 25% NLR su izabrani kao optimalni za tretman koji je izvođen tokom 1 h na konstantnoj temperaturi od 1200°C.

Tabela 13. Određivanje optimalnih uslova pirometalurškog tretmana jarozita i NLR [100]

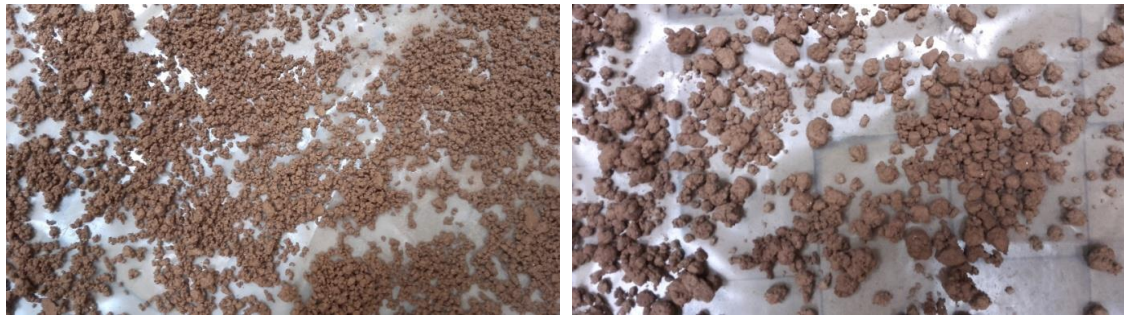
Zn/Pb materijal, %		Aditivi, %			Temperatura, °C	Prinos u oksidu, %		BI
Jarozit	NLR	CaO	Koks			Zn	Pb	
			peleti	peč				
75	25	0	10	20	1100	79,1	89,0	0,21
75	25	3	10	20	1100	91,8	97,3	0,26
75	25	6	10	20	1100	94,0	95,7	0,46
75	25	9	10	20	1000	89,0	83,3	1,45
75	25	9	10	20	1100	97,8	97,3	1,45
75	25	9	10	20	1200	97,8	99,7	1,45
75	25	12	10	20	1100	99,4	99,9	1,90

Navedeni optimalni uslovi su prihvaćeni za ispitivanje dodatka MgO. Mešavine Zn/Pb materijala (75% jarozita i 25% NLR) sa 12% topitelja i 30% koksa u obliku peleta su tretirane u kratkoj rotacionoj laboratorijskoj peći. Klinkeri dobijeni tokom preliminarne serije eksperimentalnih istraživanja su označeni kao referentni za dalja istraživanja. U cilju dobijanja stabilnijih klinkera ispitivani su uticaji dodatka MgO (25% i 50% u smeši sa CaO) i brzine hlađenja (na vazduhu i u vodi). Oznake uzoraka i eksperimentalni uslovi su predstavljeni u Tabeli 14.

Tabela 14. Oznake uzoraka i eksperimentalni uslovi

Uzorak	Zn/Pb materijal, %		Topitelj, %		Koks, %		Brzina hlađenja
	Jarozit	NLR	CaO	MgO	peleti	peč	
Ca100	75	25	100		10	20	na vazduhu
Mg25A	75	25	75	25	10	20	na vazduhu
Mg25W	75	25	75	25	10	20	u vodi, 30 min.
Mg50A	75	25	50	50	10	20	na vazduhu
Mg50W	75	25	50	50	10	20	u vodi, 30 min.

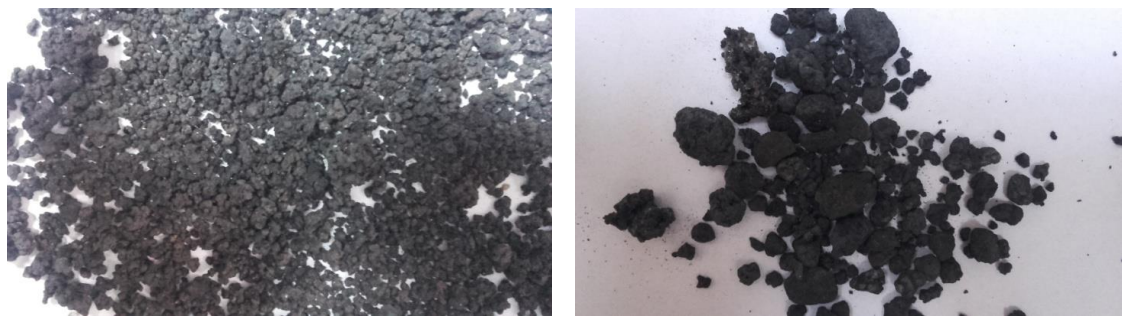
Izgled peleta pre tretmana i klinkera (šljake) nakon pirometalurškog procesa su prikazani na Slikama 12 i 13. Stabilnost dobijenih klinkera je ocenjivana ispitivanjem njihove stabilnosti na luženje i mineraloškom analizom.



a)

b)

Slika 12. Izgled peleta pre tretmana, smeše topitelja a) CaO:MgO=75:25, b) CaO:MgO=50:50



a)

b)

Slika 13. Izgled klinkera posle tretmana, smeše topitelja a) CaO:MgO=75:25, b) CaO:MgO=50:50

## 4.4 Metode karakterizacije

### 4.4.1 Ispitivanje efikasnosti procesa tretmana

- Pritisna čvrstoća

Pritisna čvrstoća (UCS) daje osnovnu informaciju o stabilizaciji muljevitog otpada. UCS je svojstvo koje se odnosi na otpornost materijala prema dejstvu sile po površini uzorka. Određuje se na osnovu maksimalnog opterećenja u trenutku pucanja materijala i površine na koju je izvršen pritisak. Pritisna čvrstoća zavisi od sastava i strukture uzorka. Ispitivanje UCS je odrađeno prema standardu ASTM C109-2001 [108] na uzorcima oblika kocke dimenzija 5×5×5 cm postupnim opterećenjem do loma u servo hidrauličkoj presi tipa ISTRON 1332 retrofitted Fast track 8800 na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu sa maksimalnim opterećenjem od 5

kN. Na ovom uređaju je moguće na uzorak postaviti pritisnu ploču, zglobno vezanu za klip, radi kompenzacije uticaja neravnina uzoraka na rezultate merenja. Uređaj je povezan sa računarom i naprezanja u uzorku se direktno očitavaju tokom ispitivanja. Rezultati merenja predstavljaju srednju vrednost iz tri merenja.

Postoje više preporuka za potrebnu minimalnu pritisnu čvrstoću koja je dovoljna za sigurno odlaganje stabilisanog otpada na deponije. Prema USEPA (*eng. US Environmental Protection Agency*) to je 0,35 MPa [3] i 0,30 MPa prema RCRA (*eng. Resource Conservation&Recovery Act's*) [27].

- Standardni testovi luženja

Test EN 12457-4 [87] je standardna metoda propisana od strane EU, takođe usvojena i u nacionalnom zakonu, koja se koristi za određivanje mobilnosti i organskih i neorganskih materija prisutnih u tečnom, čvrstom i višefaznom otpadu. Rezultati ovog testa pokazuju dugoročne efekte luženja. Čvrsti otpad se luži rastvorom količine 10 puta veće od mase čvrstog uzorka. Kao rastvor za luženje koristi se destilovana voda (na 100 g otpada koristi se 1 L destilovane vode). Aparatura za luženje bi trebalo da omogućava mućkanje boca sa otpadom i rastvorom brzinom 0,5 rpm uz veličinu čestica manju od 1 cm.

TCLP [86] test je standardni test luženja prihvaćen od strane USEPA. Ovom metodom određuju se izluženje pri najgorem scenariju (*eng. Worst case scenario*). Čvrsti otpad, izdrobljen do veličine od 1 cm, se luži rastvorom količine 20 puta veće od mase čvrstog uzorka. Koji će se ekstrakcioni rastvor koristiti za luženje zavisi od alkaliteta otpada. Aparatura za luženje bi trebalo da omogućava rotiranje boca sa otpadom i rastvorom brzinom od  $30 \pm 2$  rpm, tokom  $18 \pm 2$  h, na sobnoj temperaturi. Kao fluid za luženje korišćen je ekstrakcioni fluid br. 2, koji se priprema tako što se 5,7 ml glacijalne sirćetne kiseline rastvori u destilovanoj vodi do zapremine od 1 L. Kada je dobro napravljen, rasvor ima pH vrednost od  $2,88 \pm 0,05$ .

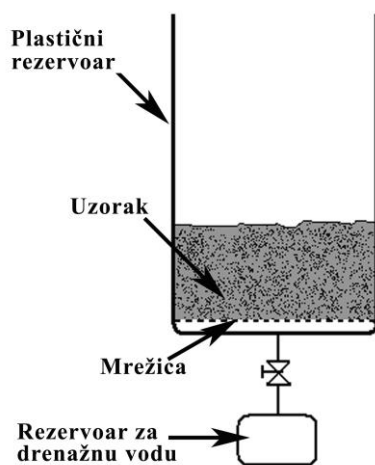
Rastvori nakon luženja su filtrirani kroz filter „plava traka“. Uzorci su zakiseljeni azotnom kiselinom (p.a.  $\text{HNO}_3$ ) do  $\text{pH} < 2$  pre određivanja koncentracije metala.

- Dugotrajni test luženja pod realnim uslovima sredine

U cilju određivanja stvarnog stepena luženja metala iz dobijenog solidifikata pod realnim uslovima sredine, solidifikati su izloženi atmosferalijama, kvašenju i



sušenju, kao i promenama temperature tokom jedne godine. Postavka eksperimenta je prikazana na Slici 14.



Slika 14. Postavka eksperimenta za dugotrajni test luženja pod realnim uslovima sredine

Komadi solidifikata, veličine od 5 mm do 5 cm, ukupne težine od 24,08 kg su postavljeni u plastični rezervoar zapremine 30 dm<sup>3</sup>, povezan sa manjim rezervoarom zapremine 5 dm<sup>3</sup> koji služi za prikupljanje drenažne vode. Rezervoar je snažno protresen da bi se komadi solidifikata složili i popunili praznine u materijalu. Na dno rezervoara, ispod uzorka, postavljena je plastična mrežica (veličine otvora 1 mm) da omogući protok drenažne vode, ali spreči odnošenje uzorka. Eksperiment je postavljen u blizini planirane deponije, oko 1 km od RTB Bor-a. Ukupna masa uzorka je određena na osnovu ukupne količine padavina u borskom okrugu. Cilj je bio da se obezbedi L/S odnos 1 za zadato vreme trajanja eksperimenta. Uzorkovanje drenažne vode je planirano dva puta u toku godinu dana: period jesen/zima (od oktobra do aprila, zimski period) i period proleće/leto (od aprila do oktobra, letnji period).

Dobijeni uzorci drenažne vode takođe su filtrirani kroz filter „plava traka“, zakiseljeni do pH<2 pre određivanja koncentracije metala.

- Kapacitet za neutralizaciju kiseline (puferski kapacitet) solidifikata, ANC test

ANC test [88] je metod koji daje informaciju o puferskom kapacitetu (kapacitetu za neutralizaciju kiseline) stabilisanog/solidifikovanog materijala, a time i njegovu otpornost na različite uslove sredine na deponijama.

Test se izvodi tako što se, u seriji luženja, količina azotne kiseline povećava od 0 (destilovana voda) do 2M HNO<sub>3</sub> tokom 11 jednakih intervala. Rezultati se prikazuju

kao pH vrednost rastvora posle luženja u funkciji od dodatih ekvivalenata kiseline po kilogramu suvog otpada. Ovi dijagrami su poznati kao titracione krive. Što više kiseline materijal može da neutrališe, to je veći njegov puferski kapacitet. Puferski kapacitet se na dijagramu pH-dodata kiselina očitava kao plato na određenoj pH vrednosti, a izražava se kao ekvivalent azotne kiseline po kilogramu otpada potrebnih da se pH vrednost rastvora redukuje na 9.

Uzorci su sušeni u sušnici na 60°C do konstantne mase, izdrobljeni i prosejani, a za testiranje se koristila frakcija -125 µm. Po 3 g uzoraka je stavljano u bočice od 50ml sa rastvorima različitih količina kiseline u odnosu od 10 L/S. Bočice su obrtane 48 h. Rastvori su zatim centrifugirani u cilju odvajanja faza, posle čega je merena pH vrednost na uređaju inoLab pH 720-WTW.

#### 4.4.2 *Određivanje hemijskog sastava*

- Rendgensko fluorescentna spektrometrija (XRF)

Hemijski sastav čvrstih uzoraka je određen rendgensko fluorescentnom spektrometrijom (XRF) na uređaju Thermo Scientific Niton XL3t. Ova metoda koristi emisiju karakterističnih sekundarnih (fluorescentnih) X-zraka iz materijala koji je pobuđen bombardovanjem sa visoko energetskim X ili gama zracima. Na osnovu analize sekundarnih X-zraka može se vršiti hemijska analiza čvrstih materijala kao što su metali, staklo, keramika i građevinski materijal.

Uzorci stabilisanog mulja su se za ovu analizu sušili na 105°C do konstantne mase, drobili i prosejavali. Merenje se vršilo na prahu uzoraka frakcije -125µm.

- Optička emisiona spektrometrija sa indukovano kuplovanom plazmom (ICP-OES)

Pobuđivanje uzoraka kod optičke emisione spektrometrije sa indukovano kuplovanom plazmom (ICP-OES) ostvaruje se u plazmi argona, pri čemu se emituje zračenje karakterističnih talasnih dužina. Kvalitativni i kvantitativni podaci se dobijaju na osnovu veoma izražene specifičnosti emitovanog zračenja i njegovog intenziteta. Uzorak se unosi u ICP-OES instrument aspiracijom i mora biti u tečnom stanju, a elementi se mogu određivati simultano. ICP-OES metodom određene su koncentracije metala u uzorcima nakon testova luženja na uređaju Varian Vista 715.

- Energetska disperziona spektroskopija (EDS)

Energetska disperzivna spektroskopija izvršena je korišćenjem uređaja kuplovanog sa skenirajućim elektronskim mikroskopom i multikanalnim analizatorom u oblasti X zračenja 0-20 keV. Ova metoda se koristi za kvalitativno i kvantitativno određivanje sastava posmatrane faze u mikrostrukturi uzorka. Izborom adekvatnog napona i jačine elektronskog snopa moguće je obezbediti pobuđivanje prisutnih elemenata što dalje obezbeđuje adekvatne rezultate analize. EDS analiza je rađena na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu na uređaju Jeol SEM JSM 5800 sa Oxford sistemom.

#### 4.4.3 Mineraloška analiza

- Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Mineraloška struktura solidifikovanih matrica otpadnog mulja nakon S/S tretmana i dobijenih stabilizovanih klinkera su analizirane skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM). SEM se koristi za kvantitativnu analizu veličine i oblika čestica polaznog uzorka i za praćenje morfoloških promena tretiranih uzoraka pri povećanjima od 35 do 50 000×. Elektroni iz volframovog vlakna (filamenta) pobuđuju atome uzorka, pri čemu dolaze do međusobne razmene energije, usled čega atomi uzorka oslobađaju sekundarne elektrone. Uzorci su izdrobljeni i unutrašnji delovi su dalje ispitivani. Površine uzoraka su fino ispolirane sitnozrnim šmirglom (veličine od 100 do 2000), nakon čega su uzorci intezivno sušeni kako bi se uklonila vezana voda. Dobijene slike struktura uzoraka su međusobno upoređene. Mikrostrukture su analizirane na JEOL JSM-5800 skenirajućem elektronskom mikroskopu na 20kV. Pre SEM analize uzorci su napareni (POLARON SC502). Analiza je urađena na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu.

- Rendgensko-difraktometrijska analiza (XRD)

Rendgensko-difraktometrijska analiza se koristi za određivanje faznog sastava polaznih i tretiranih uzoraka. XRD krive se karakterišu pomoću baza podataka standarda sa talasnim dužinama za svaki metal, odnosno jedinjenje. Upoređivanjem standarda sa dobijenim krivama može se izvršiti fazna analiza ispitivanog uzorka. XRD analiza je rađena na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu na uređaju APD 2000 proizvođača Ital structures.

Uzorci su sprášeni i sušeni na 60°C do konstantne mase, a potom su ispitani pod sledećim uslovima: napon  $U = 40$  kV, jačina struje  $I = 30$  mA, rendgensko zračenje sa Cu-anode, talasna dužina  $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1,54178$  Å, Ni-filter, opseg snimanja 5 – 60  $2\theta$ , korak 0,02  $2\theta$ , vreme zadržavanja 0,5 s. Prisutne faze identifikovane su na osnovu eksperimentalnih vrednosti intenziteta i međupljosnih rastojanja,  $d$ , upoređivanjem sa PCPDS karticama.

- Diferencijalni ANC test

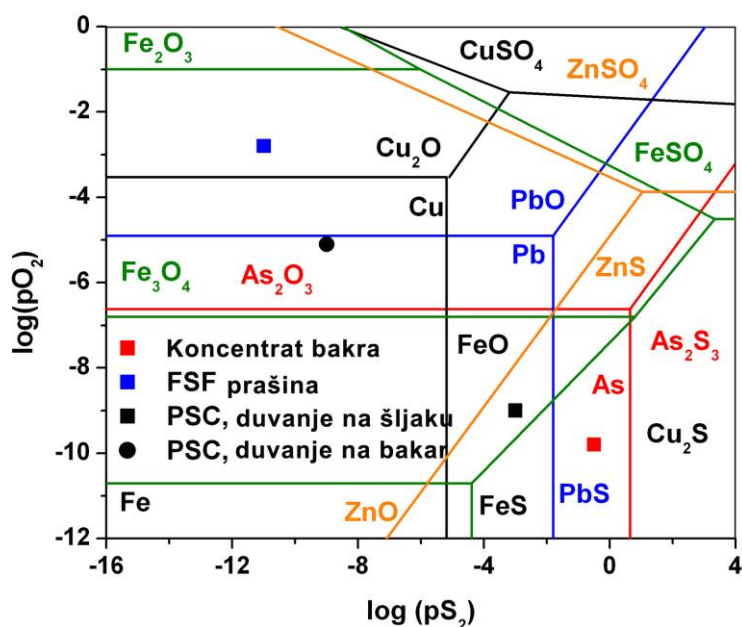
Diferencijalni ANC test se bazira na selektivnom rastvaranju minerala na osnovu njihove pH oblasti stabilnosti. Pri dodavanju kiseline minerali prisutni u solidifikovanoj matrici počinju da se selektivno rastvaraju u zavisnosti od njihovog puferskog kapaciteta. Vrednost pH ostaje stabilna sve dok se puferski kapacitet određene mineralne faze ne istroši. Zatim se pH vrednost spušta sve dok ne postane stabilna u oblasti puferskog kapaciteta sledeće mineralne faze. Broj promena pH vrednosti odgovara broju faza u matrici koje nose puferski kapacitet. Shodno tome, vrednosti pH u odnosu na količinu dodate kiseline (titracione krive) otkrivaju rastvaranje uzastopnih mineralnih faza prema odgovarajućim uzastopnim platoima pH. Glass i Buenfeld [29] su razvili matematički metod da transformišu titracione krive dobijene tokom ANC testa u seriju pikova na različitim pH vrednostima. Metoda se sastoji u određivanju količine dodate kiseline potrebne da se pH vrednost promeni za 1 (jedan). Vrednosti se izračunavaju pomoću apsolutne vrednosti nagiba inverzne titracione krive ( $dH^+/dpH$ ). Nagibi se računaju za svake dve tačke tokom ANC testa i crta se grafik dobijene diferencijalne vrednosti u zavisnosti od pH [11,19]. Dobijeni grafik prikazuje pikove na različitim pH vrednostima koji otkrivaju moguće prisutne mineralne faze u matrici. Ova metoda predstavlja efikasnu alternativu XRD analizi.

## 5 Analiza rezultata i diskusija

### 5.1 Rezultati simulacija

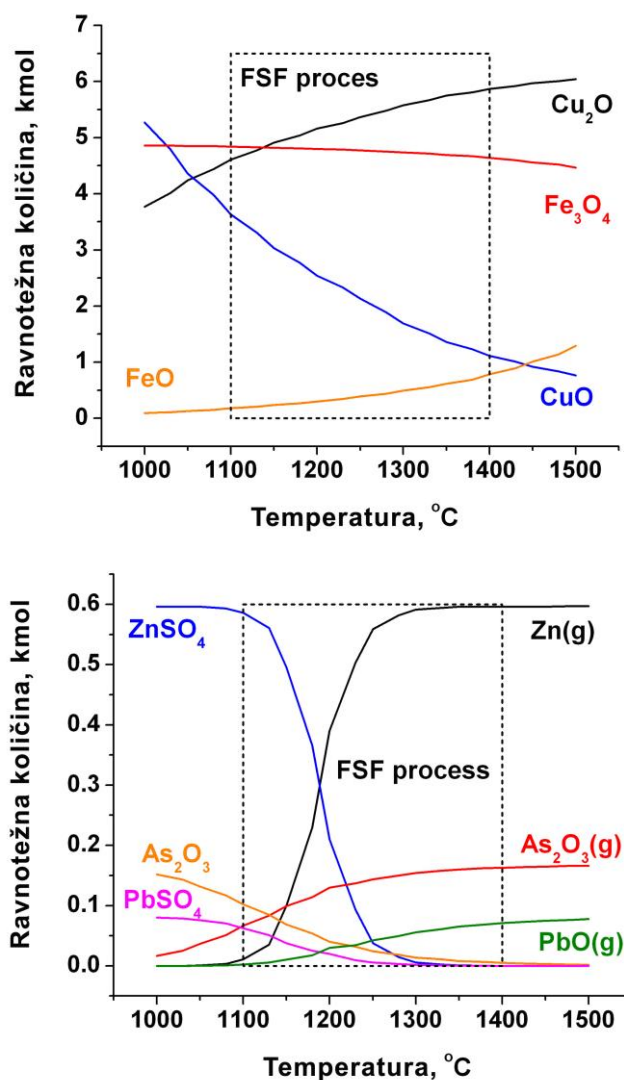
#### 5.1.1 Tretman otpadnih gasova iz primarne topionice bakra

Dijagram parcijanih pritisaka sumpora i kiseonika za Cu, Fe, Zn, Pb, As – O – S sistem na 1300°C, dobijen termodinamičkom analizom u HSC programskom paketu, je prikazan na Slici 15. Uslovi koji odgovaraju procesima topljenja (FSF) i konvertovanja (PSC) su takođe obeleženi na dijagramu.



Slika 15. Dijagram parcijanih pritisaka sumpora i kiseonika u sistemu Cu, Fe, Zn, Pb, As – O – S na 1300°C

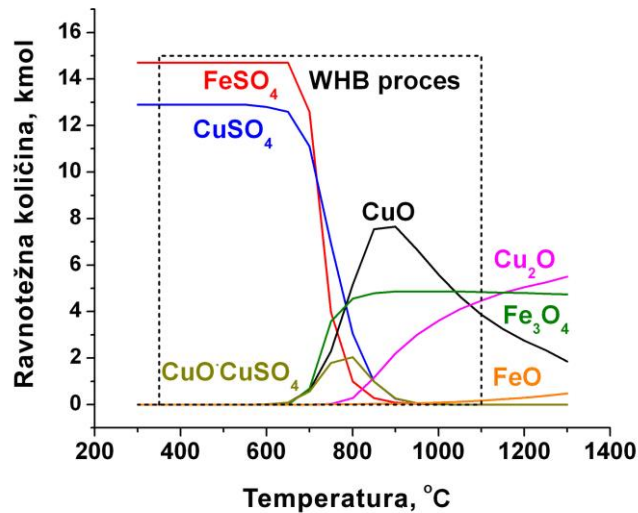
Metali ulaze u proces topljenja u obliku sulfida. Prašina suspendovana u otpadnom gasu iz FSF, kao produkt topljenja, se uglavnom sastoji iz metalnih oksida. Ravnotežni sastav metala u FSF otpadnom gasu na izlazu iz peći dat je na Slici 16.



Slika 16. Ravnotežni sastav metala u FSF otpadnom gasu na izlazu iz peći

U otpadnom gasu na izlazu iz peći bakar će biti prisutan u obliku Cu<sub>2</sub>O i CuO, željezo kao oksidi Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i FeO. Arsen, cink i olovo će delom biti prisutni u obliku gasne faze, gde započinje i sulfatizacija Pb i Zn. Proces sulfatizacije se nastavlja u WHB gde se bakar i željezo takođe prevode u sulfate, Slika 17.

Preko 99% prašine iz FSF otpadnog gasa će biti sakupljeno u WHB i ESP. Projektovani FSF gas ka mokrom skruberu za FSF sadrži 6 kg/h prašine i 22 kg/h isparljivih materija.

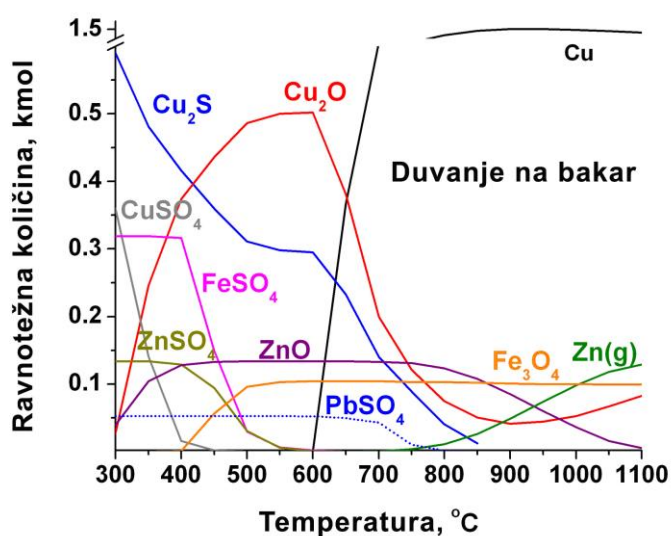
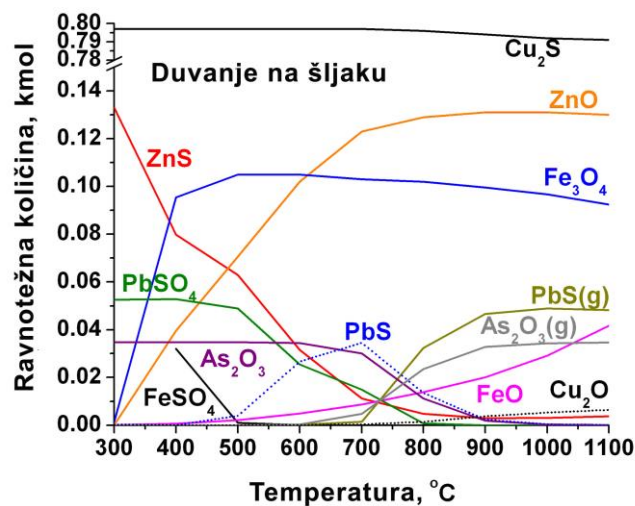


Slika 17. Ravnotežni sastav Cu i Fe u WHB

Bakrenac ( $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \frac{1}{2}\text{FeS}$ ) se konvertuje u blister bakar i šljaku tokom oksidacionih procesa u PSC: FeS se oksiduje u FeO i  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (period duvanja na šljaku) i  $\text{Cu}_2\text{S}$  u metalni bakar (Cu) tokom intenzivnije oksidacije u periodu duvanja na bakar. PSC otpadni gas koji sadrži čestice prašine i isparljive komponente se šalje u ECC na otprašivanje i hlađenje. Ravnotežni sastav metala u ECC nakon perioda duvanja na šljaku i bakar je predstavljen na Slici 18. Faze čija količina je manja od 0,05 kmol nakon perioda duvanja na bakar nisu prikazane.

Tokom hlađenja PSC gasova u ECC nakon duvanja na šljaku, bakar ostaje u sulfidnoj formi, arsen kao oksid, dok su železo i olovo prešli u sulfate. Na  $700^\circ\text{C}$ , arsen i olovo će delom biti prisutni u gasovitoj fazi. Tokom hlađenja nakon duvanja na bakar, metalni bakar prelazi u sulfide i sulfatne, železo, cink i olovo oksidi će sulfatizirati, dok arsen ostaje kao  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Gasna faza na  $700^\circ\text{C}$  će takođe sadržati cink uz arsen i olovo. Projektovano uklanjanje prašine iz PSC toka otpadnog gasa u ECC je 66%. Kombinovani tok PSC nakon duvanja na šljaku i bakar sadrži 95 kg/h prašine i 4 kg/h isparljivih materija.

Tabela 15 pokazuje ravnotežne faze metala na  $700^\circ\text{C}$  u WHB za FSF tok i u ECC za PSC tok otpadnih gasova pre i posle uklanjanja prašine. Dobijeni rezultati raspodele metala između čvrste i gasovite faze i između rastvorljive sulfatne/oksidne i nerastvorne metalne/sulfidne faze su korišćene za predviđanje sastava otpadne vode iz primarne topionice bakra.



Slika 18. Ravnotežni sastav metala u ECC PSC toku otpadnih gasova

Tabela 15. Ravnotežni sastav metala u WHB i ECC pre i posle uklanjanja prašine, %

Metal	FSF			PSC						
	Oblik	Pre	Posle	Duvanje na šljaku			Duvanje na bakar			
				Oblik	Pre	Posle	Oblik	Pre	Posle	
Cu	CuSO <sub>4</sub>	100	100	Cu <sub>2</sub> S	100	100	Cu	57,3	57,3	
							Cu <sub>2</sub> S	17,6	17,6	
							Cu <sub>2</sub> O	25,1	25,1	
Fe	FeSO <sub>4</sub>	100	100	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	97,2	97,2	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	97,2	97,2	
							FeO	2,8	2,8	
							FeO	2,8	2,8	
Zn	Zn (g)	5,9	96,2	ZnS	8,3	8,3	Zn (g)	0,6	0,8	
	ZnSO <sub>4</sub>	94,1	3,8	ZnO	91,7	91,7	ZnO	99,4	99,2	
Pb	PbO (g)	12,8	99,1	PbS (g)	2,8	4,1	Pb (g)	0,5	0,7	
							PbSO <sub>4</sub>	87,2	0,9	PbSO <sub>4</sub>
					PbS	65,3	64,4	Pb	4,1	4,0
								PbO	3,7	3,6
As	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	39,5	99,9	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	13,6	19,3	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	11,3	16,2	
	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60,5	0,1	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	86,4	80,7	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	88,7	83,8	



Na osnovu rezultata simulacije tretmana otpadnih gasova iz procesa topljenja (FSF) i konvertovanja (PSC) određen je sastav zbirnog toka otpadnih voda koji nastaje mešanjem FSF i PSC tokova otpadne vode iz mokrih skrubera. Pretpostavljeno je da će se metali u obliku oksida i sulfata potpuno rastvoriti, dok će metalni i sulfidni oblici metala ostati nerastvorni u kiseljoj otpadnoj vodi. Predviđene karakteristike otpadne vode iz primarne topionice bakra date su u Tabeli 16.

Tabela 16. Karakteristike otpadne vode iz primarne topionice bakra, zbirni tok

Parametar		Vrednost	
Temperatura, °C		55	
Protok, m <sup>3</sup> /h		8,66	
Gustina, kg/m <sup>3</sup>		1069	
Sadržaj čvrstog, %		1,36	
Sadržaj kiseline (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), g/L		142,7	
pH		-0,464	
Rastvoreni metali, g/L		Nerastvoreni metali, kg/h	
Cu	0,53	Cu	18,88
Fe <sup>2+</sup>	0,38	Fe	3,55
Zn	0,54	Zn	3,00
Pb	0,45	Pb	7,71
As	1,37	As	0,00

### 5.1.2 Tretman otpadne vode iz primarne topionice bakra

#### Eh-pH dijagrami metala u netretiranoj vodi

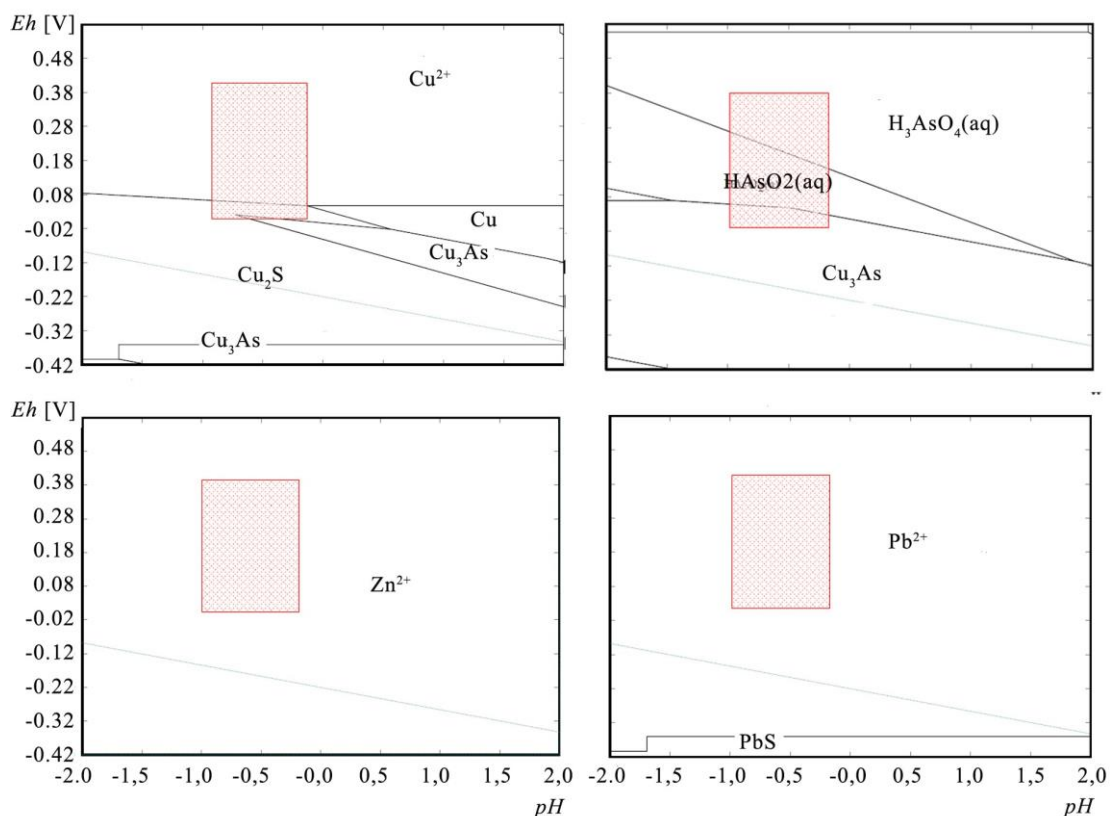
U cilju određivanja oblika metala i arsena rastvorenih u otpadnoj vodi koja nastaje u novoj topionici bakra RTB Bor i koja će se kao zbirni tok FSF i PSC tokova tretirati u pogonu za tretman otpadne vode, urađeni su Eh-pH dijagrami na osnovu njihovih projektovanih koncentracija. Vrednosti Eh i pH su izmereni na semisintetičkom uzorku koji je dobijen podešavanjem kiselosti i hemijskog sastava prema projektovanom zbirnom toku. Dobijeni dijagrami su predstavljeni na Slici 19 zajedno sa oblašću termodinamičke stabilnosti za date uslove.

Na osnovu analize Eh-pH dijagrama može se zaključiti da će metali rastvoreni u otpadnoj vodi biti u obliku M<sup>2+</sup> jona (M-metal). Arsen će pri oksidacionim uslovima biti prisutan u obliku arsenatne kiseline (H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>), dok će pri više redukcionim uslovima u rastvoru biti prisutan u obliku meta-arsenitne kiseline (HAsO<sub>2</sub>).

## Moguće reakcije tokom tretmana otpadne vode

Za neutralizaciju kiseline i taloženje rastvorenih metala u obliku hidroksida korišćen je kalcijum(II)-hidroksid u obliku 13% krečnog mleka. Očekivane reakcije u procesu tretmana otpadne vode i njihove termodinamičke veličine (promena entalpije ( $\Delta H$ ), entropije ( $\Delta S$ ) i Gibsove energije ( $\Delta G$ )) na temperaturi od 50°C, dobijene primenom HSC Chemistry programa, su prikazane u Tabeli 17.

Iz navedenih termodinamičkih vrednosti se vidi da će primarna reakcija tj. reakcija sa najnižom promenom Gibsove energije biti reakcija neutralizacije (Reakcija 19), a zatim taloženje hidroksida bakra (Reakcija 20), cinka (Reakcija 22), pa olova (Reakcija 21). Za taloženje arsena razmatrano je više mehanizama. Očekuje se da će u sistemu As biti istaložen u obliku kalcijum(II)-arsenata (Reakcija 23) i kalcijum(II) meta-arsenita (Reakcija 24), takođe, zajedno sa  $\text{Fe}^{3+}$  jonima kotaloženjem u obliku železo(III)-arsenata i kao bazni železo(III)-arsenat (Reakcije 25 i 26). U sistemu je moguće i stvaranje skorodita (Reakcija 27) u tragovima.



Slika 19. Eh-pH dijagrami za Cu, As, Zn i Pb u netretiranoj vodi

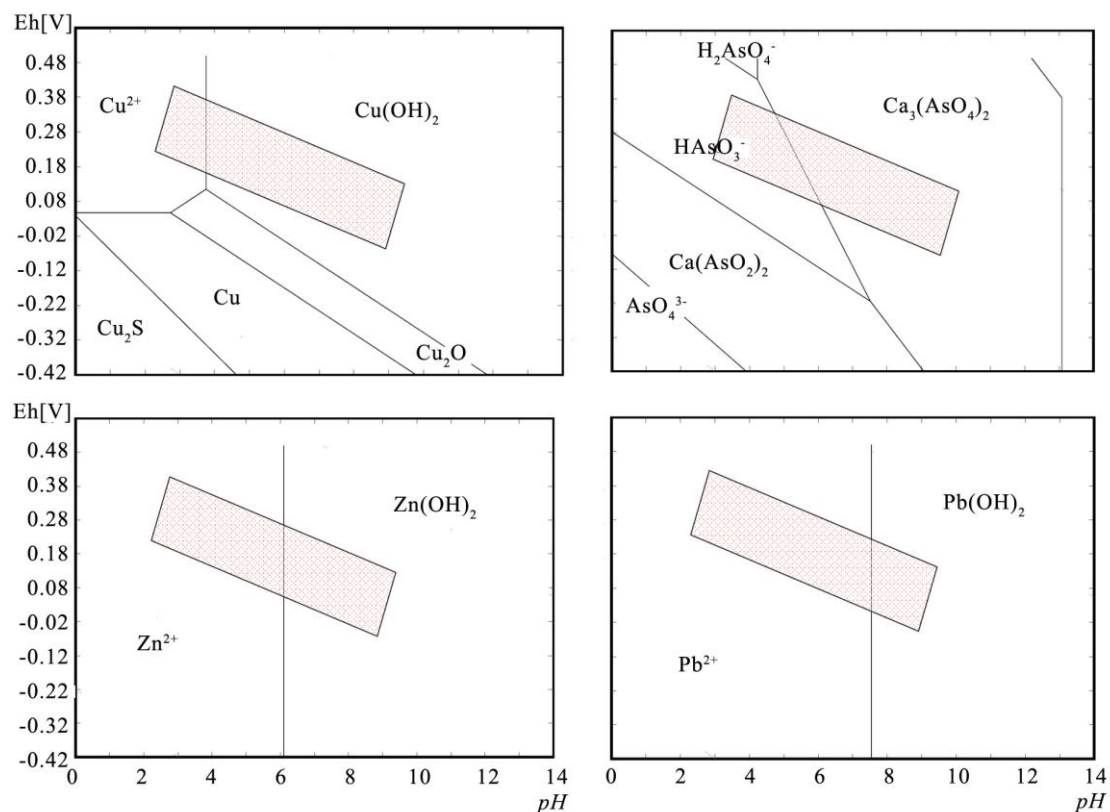
Tabela 17. Moguće reakcije tokom tretmana otpadne vode

Broj	Reakcija	$\Delta H$ , kJ	$\Delta S$ , J/K	$\Delta G$ , kJ
19	$H_2SO_4 + Ca(OH)_2 = CaSO_4 + 2H_2O$	-105,29	171,098	-160,58
20	$CuSO_4 + Ca(OH)_2 = CaSO_4 + Cu(OH)_2$	-55,214	218,676	-125,87
21	$PbSO_4 + Ca(OH)_2 = CaSO_4 + Pb(OH)_2$	-53,271	88,356	-81,823
22	$ZnSO_4 + Ca(OH)_2 = CaSO_4 + Zn(OH)_2$	-24,903	214,455	-94,204
23	$2H_3AsO_4 + 3Ca(OH)_2 = Ca_3(AsO_4)_2 + 6H_2O$	-58,606	10,991	-62,158
24	$2HAsO_2 + Ca(OH)_2 = Ca(AsO_2)_2 + 2H_2O$	-183,39	-23,594	-175,76
25	$2H_3AsO_4 + Fe_2(SO_4)_3 = 2FeAsO_4 + 3H_2SO_4$	158,369	544,573	-17,610
26	$Fe_2(SO_4)_3 + 3Ca(OH)_2 = 2Fe(OH)_3 + 3CaSO_4$	-187,99	874,118	-470,46
27	$2H_3AsO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O = 2FeAsO_4 \times 2H_2O + 3H_2SO_4$	158,369	544,573	-17,610

Reakcije neutralizacije, taloženja hidroksida metala, kao i taloženje As u obliku kalcijum(II)-arsenata i meta-arsenata su egzotermne reakcije ( $\Delta H < 0$ ), koje se odvijaju uz oslobađanje toplote, dok je kotaloženje As u obliku železo(III)-arsenata endotermna reakcija.

#### Eh-pH dijagrami metala nakon tretmana otpadne vode

Na osnovu stehiometrijske količine potrebnog kalcijum(II)-hidroksida i železo(III)-sulfata urađeni su Eh-pH dijagrami metala nakon tretmana otpadne vode za posmatrane metale, Slika 20.



Slika 20. Eh-pH dijagrami za Cu, As, Zn i Pb u tretiranoj vodi

Eh-pH dijagrami pokazuju da će rastvoreni metali Cu, Zn i Pb preći u hidrokside tokom tretmana, dok će As biti prisutan kao kalcijum(II)-arsenat u tretiranoj vodi. Ovi elementi se talože zajedno sa gipsom, kao proizvodom neutralizacije kiseline i formiraju WWTS. Količina i sastav WWTS je dobijen kao rezultat simulacije tretmana otpadne vode.

### Tretman otpadne vode

Ulaz u sistem su FSF i PSC otpadni tokovi. Oni se mešaju u rezervoaru i iz njega izlaze kao jedna zbirna struja otpadne vode. Karakteristike ove dve struje i zbirnog toka su prikazane u Tabeli 18.

Struja zbirnog toka odlazi na tretman u četiri reaktora, Slika 21. U sva četiri reaktora postupno se dodaje krečno mleko za neutralizaciju kiseline i taloženje hidroksida, tako što se u prvi reaktor dodaje 50% potrebnog reaktanta, u drugi 35%, u treći 14% i u poslednji četvrti reaktor 1% projektovanog protoka krečnog mleka kako bi se u reaktorima održavale projektovane pH vrednosti. Kako bi se obezbedili oksidacioni uslovi u prvi reaktor se dodaje rastvor vodonik peroksida. Železo(III)-sulfat se dodaje u drugi (75%) i treći reaktor (25%) za kotaloženje arsena koje se očekuje na pH 4,5 - 5,0 a završava do pH 7.

Tabela 18. Karakteristike FSF, PSC i kombinovane zbirne struje otpadne vode

Tok	FSF		PSC		Zbirni tok	
	L/h		L/h		L/h	
Protok	4800		3900		8700	
	kg/h	%	kg/h	%	kg/h	%
H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	13,24	0,25	10,80	0,27	24,04	0,26
Cu			6,45	0,16	6,45	0,07
Cu <sub>2</sub> S			33,14	0,83	33,14	0,35
CuSO <sub>4</sub>	3,57	0,07	7,06	0,18	10,62	0,11
FeSO <sub>4</sub>	3,89	0,07	15,40	0,39	19,29	0,21
Pb			0,42	0,01	0,42	0,00
PbO			1,69	0,04	1,69	0,02
PbSO <sub>4</sub>	4,38	0,08	14,31	0,36	18,69	0,20
PbS			7,08	0,18	7,08	0,08
SiO <sub>2</sub>	0,33	0,01	0,33	0,00		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1008,00	18,83	243,75	6,11	1251,75	13,41
H <sub>2</sub> O	4313,66	80,60	3630,00	91,06	7942,99	85,06
ZnSO <sub>4</sub>	4,94	0,09	16,00	0,40	20,94	0,22
ZnS			0,37	0,01	0,37	0,00

Voda iz četvrtog reaktora izlazi na pH 9,5-10,0 kada se očekuje da je došlo do potpune neutralizacije kiseline, taloženja hidroksida metala i kotaloženja arsena. Ovako tretirana voda se šalje u zgušnjivač gde se dodaje organski polimer kao sredstvo za koagulaciju/flokulaciju.

Potrebne količine reaktanata za neutralizaciju i koagulaciju prikazani su u Tabeli 19. Iz zgušnjivača kao izlaz iz tretmana dobijaju se prelivna voda i mulj sa 25-30% čvrste materije. Karakteristike izlaznih tokova su prikazane u Tabeli 20. Na Slici 21 prikazana je šema simulacije tretmana otpadne vode.

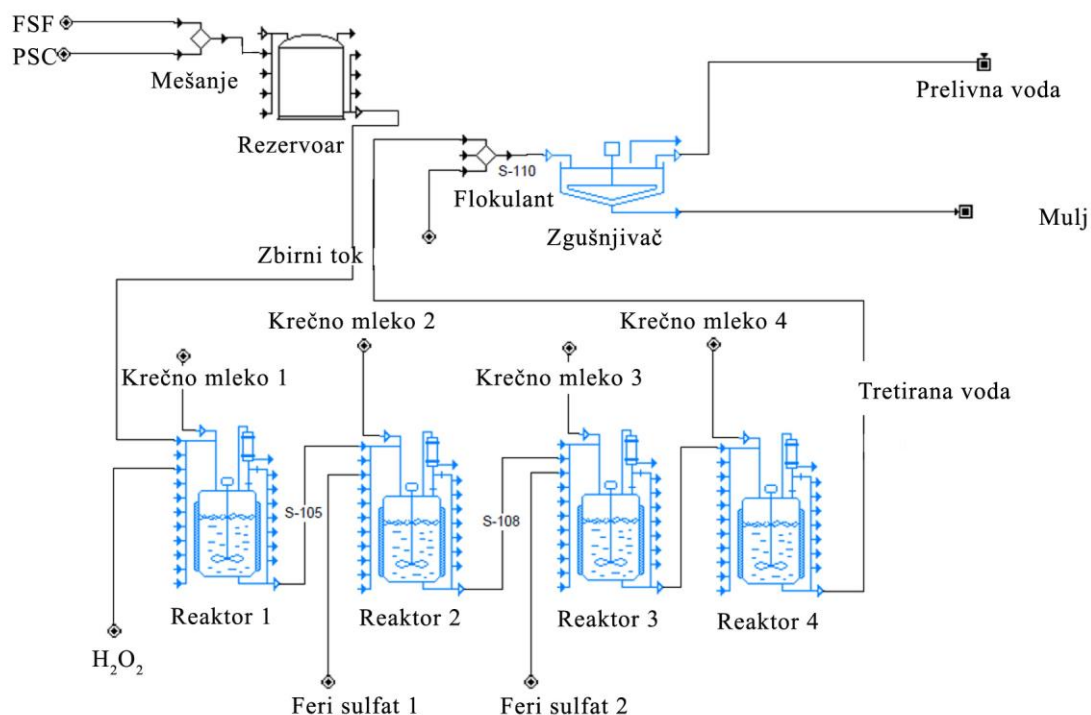
Tabela 19. Ulazni tokovi u simulaciji

<b>Ulazni tokovi</b>	<b>Protok</b>	<b>Vrednost</b>
Otpadne voda	m <sup>3</sup> /h	8,66
Vodonik peroksid kao 36% rastvor		
U 1. reaktor	kg/h	47,0
Krečno mleko kao 13% rastvor		
U 1. reaktor	kg/h	4.340,7
U 2. reaktor	kg/h	3.125,3
U 3. reaktor	kg/h	347,2
U 4. reaktor	kg/h	86,8
Feri sulfat kao 46,6% rastvor		
U 2. reaktor	kg/h	150,1
U 3. reaktor	kg/h	50,0
Organski polimer kao 0,15% rastvor		
U zgušnjivač	kg/h	8,7

Tabela 20. Izlazni tokovi iz simulacije

<b>Izlazni tokovi</b>	<b>Protok</b>	<b>Vrednost</b>
Prelivna voda	m <sup>3</sup> /h	7,21
Otpadni mulj	kg/h	10.281,6

Hemijski sastav WWTS, dobijen simulacijom, je predstavljen u Tabeli 21. Više od 75% mulja čini voda, kao rezultat performansi zgušnjivača. Glavna komponenta WWTS je gips zajedno sa hidroksidima metala. Pored hidroksida i gipsa u mulju će se taložiti i nerastvorne čestice prašine iz otpadnih gasova FSF i PSC tokova, tj metali u sulfidnom i metaličnom obliku koji su ostali nerastvorni u kiseljoj otpadnoj vodi.



Slika 21. Šema simulacije tretmana otpadne vode

Tabela 21. Sastav mulja nakon tretmana otpadne vode dobijen simulacijom

WWTS	Protok, kg/h	%
Ca(OH) <sub>2</sub>	1,08	0,01
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2.384,06	23,19
Cu	6,45	0,06
Cu(OH) <sub>2</sub>	6,49	0,06
Cu <sub>2</sub> S	33,14	0,32
Fe(OH) <sub>2</sub>	11,41	0,11
FeAsO <sub>4</sub>	32,98	0,32
Fe(OH) <sub>3</sub>	31,74	0,31
Pb	0,42	0,00
Pb(OH) <sub>2</sub>	14,86	0,14
PbO	1,69	0,02
PbS	7,08	0,07
SiO <sub>2</sub>	0,33	0,00
H <sub>2</sub> O	7.719,71	75,08
Zn(OH) <sub>2</sub>	12,89	0,13
ZnS	0,37	0,00

Materijalni bilans simulacije prikazan je u Tabeli 22.

Tabela 22. Materijalni bilans simulacije tretmana otpadne

Ulaz	kg/h	Izlaz	kg/h
FSF	5352,0	Mulj	10281,6
PSC	3985,8	Prelivna voda	7212,00
Vodonik peroksid	47,0	Ukupno	17493,6
Krečno mleko 1	4340,7		
Krečno mleko 2	3125,3		
Krečno mleko 3	347,2		
Krečno mleko 4	86,8		
Feri sulfat 1	150,1		
Feri sulfat 2	50,0		
Flokulant	8,7		
Ukupno	17493,6		

## 5.2 Karakteristike otpadnog mulja i vezivnih komponenti

Klasifikacija sintetičanog WWTS i FA kao opasnog ili neopasnog otpada i analiza njihovog potencijalnog izluženja metala analizirana je primenom EN 12457-4 i TCLP standardnih testova luženja. Rezultati su prikazani u Tabeli 23 i upoređeni sa maksimalno dozvoljenim koncentracijama (MDK) za neopasan otpad. Rezultati EN 12457-4 testa pokazuju izluženje metala ispod MDK za neopasan otpad i u slučaju WWTS i za FA. Razlog za ovakve rezultate je da su metali prisutni u obliku hidroksida, slabo rastvornih u vodi. Međutim, rezultati TCLP testa, standardnog testa koji se koristi za klasifikaciju otpada, pokazali su izluženje Cu iznad MDK i luženje Zn značajno iznad MDK, što karakteriše WWTS kao opasan otpad. Rezultati TCLP testa za FA su ostali ispod MDK, kao i u slučaju EN 12457-4 testa, što potvrđuje da se FA može bezbedno koristiti kao vezivo u S/S procesu.

Tabela 23. Rezultati ispitivanja izluženja metala iz WWTS i FA

	EN 12457-4, mg/kg			TCLP, mg/L		
	WWTS	FA	MDK	WWTS	FA	MDK
Fe	<0,1	<0,1	---	3,9	<0,1	---
Ca	604,2	638,9	---	951,4	1784,7	---
Zn	16,0	0,1	50	1232,6	0,05	250
Cu	<0,1	<0,1	50	26,2	<0,1	25
Pb	<0,3	<0,3	10	3,45	<0,3	5
As	0,14	<0,1	2	2,6	<0,1	5
Ni	0,42	<0,2	10	7,4	<0,2	20
Sb	0,27	<0,1	0,7	3,1	<0,1	15

### 5.3 *Efikasnost S/S procesa*

U disertaciji je ispitivan uticaj veziva različitog sastava na efikasnost S/S procesa otpadnog mulja iz primarne topionice bakra. U prvoj seriji eksperimenata ispitivan je uticaj FA kao jedinog veziva. U drugoj seriji ispitivan je uticaj dodatka HL letećem pepelu u količinama od 5, 10, 25 i 50%. U sledećem setu eksperimenata ispitivan je uticaj dodatka PC letećem pepelu u količinama od 5 i 10%, a u poslednjem ispitivan je uticaj veziva trojnog sastava 70% FA + 25% HL + 5% PC i 45% FA + 45% HL + 10% PC. Vezivo svih sastava je dodavano WWTS u količinama od 5, 10, 15, 20 i 25%.

Uticaj sastava i količine veziva na efikasnost S/S procesa ispitivan je merenjem pritisne čvrstoće i različitim testovima luženja.

#### 5.3.1 *Hemijski sastav solidifikata*

Hemijski sastav solidifikata dobijenih S/S procesom WWTS korišćenjem veziva različitog sastava i količine urađen je XRF metodom.

XRF analiza je urađena na izabranim uzorcima kako bi se pratio njihov hemijski sastav u odnosu na sastav i udeo agensa koji je korišćen. Rezultati su prikazani u Tabeli 24. XRF analiza je pokazala da su glavni elementi u stabilisanom mulju železo, kalcijum, sumpor, cink i bakar, što se moglo očekivati uzimajući u obzir prirodu procesa iz koje nastaje mulj. Sledeći po sadržaju su olovo (od 0,50 do 1,00%) i arsen (od 0,30 do 0,70%). U tragovima su prisutni nikal, mangan, stroncijum i selen.

Železo, kalcijum i sumpor se nalaze i u početnom mulju i u pepelu. To potvrđuje i promene njihovih koncentracija za različite udele agensa. Kod uzoraka sa manjim sadržajem pepela kao agensa, Fe, Ca i S potiču iz mulja i to u oblicima sulfata i svojih hidroksida. U uzorcima sa većim sadržajem pepela kao agensa očekuje se i porast sadržaja ovih elemenata iz pepela koji se nalaze u obliku svojih oksida.



Tabela 24. Koncentracija metala u solidifikatima određena XRF analizom, %

Udeo agensa	Fe	Ca	S	Zn	Cu	Pb	As	Ni	Mn	Sr	Se
100% pepeo											
5	13,06	10,06	6,85	5,61	4,60	0,90	0,69	0,08	0,08	0,02	0,02
10	11,79	9,40	6,30	4,44	3,93	0,75	0,58	0,07	0,06	0,04	0,01
15	12,03	8,59	4,62	4,07	3,67	0,69	0,53	0,05	0,07	0,05	0,01
20	10,64	8,66	4,80	3,38	2,90	0,58	0,45	0,06	0,07	0,06	0,01
25	11,53	10,74	5,52	3,23	2,80	0,57	0,44	0,05	0,07	0,08	0,01
90% pepeo + 10% kreč											
20	10,94	11,03	6,00	3,49	3,13	0,61	0,46	0,05	0,06	0,06	0,01
75% pepeo + 25% kreč											
20	10,06	13,03	5,60	3,77	3,18	0,61	0,50	0,05	0,06	0,04	0,01
50% pepeo + 50% kreč											
20	8,00	13,53	5,64	3,57	2,81	0,57	0,47	0,05	0,05	0,03	0,01
95% pepeo + 5% cement											
5	8,00	13,53	5,64	3,57	2,81	0,57	0,47	0,05	0,05	0,03	0,01
25	10,23	12,13	5,31	2,08	2,04	0,49	0,34	0,04	0,09	0,07	0,01
90% pepeo + 10% cement											
5	11,67	11,03	8,95	3,53	3,63	0,78	0,54	0,06	0,07	0,02	0,01
25	9,84	12,50	7,41	2,21	2,29	0,51	0,36	0,05	0,08	0,07	0,01
70% pepeo + 25% kreč + 5% cement											
5	9,49	12,97	7,99	2,93	2,80	0,59	0,42	0,05	0,07	0,04	0,01
25	8,35	14,57	7,34	2,37	2,06	0,47	0,34	0,05	0,06	0,05	0,01
45% pepeo + 45% kreč + 10% cement											
5	10,66	14,47	10,94	3,64	3,59	0,74	0,52	0,06	0,07	0,02	0,01
25	6,90	16,35	9,94	2,26	1,95	0,46	0,34	0,04	0,06	0,04	0,01

Kada su u pitanju koncentracije ostalih elemenata: cink, bakar, olovo, arsen, nikal i mangan, evidentno je da oni potiču iz mulja i da im se sadržaj smanjuje sa povećanjem udela agensa. Ovo znači da kvalitet S/S procesa nije poboljšán samo povećanjem udela veziva već i zato što se ukupna koncentracija jona koji potiču iz mulja time smanjuje.

Koncentracija stroncijuma, iako mala, raste sa porastom udela agensa, odnosno pepela.

Koncentracija selena je u uzorcima niska i konstantna, ali obrzirom na njegovu toksičnost, trebalo bi ispitati u kom delu procesa u RTB Bor on prelazi u otpadnu vodu, a kasnije i u mulj.

Čisti selenidni minerali su retki, umesto toga selen delimično zamenjuje sumpor u sulfidnim rudama. Stepén supstitucije sumpora selenom je komercijalno značajno samo u sulfidnim rudama bakra [109]. Tokom prerade bakra iz sulfidnih ruda, selen u obliku selenida prolazi procese topljenja u plamenoj peći, konvertovanja, plamene rafinacije i koncentriše se u bakarnim anodama [110]. Iz ovih razloga Se možemo očekivati u prašini elektrofiltera reaktora, plamene peći i konvertora i to,

najverovatnije, u obliku  $\text{SeO}_2$ . XRF analize elektrofilterske prašine iz konvertora i reaktora topionice bakra Bor su pokazale koncentraciju 0,416 i 0,045% Se, respektivno.

Tokom rastvaranja bakarne anode pri elektrolizi, selenidi ostaju nerastvorni i zajedno sa plemenitim metalima prelaze u anodni mulj. Anodni mulj se dalje tretira u fabrici plemenitih metala. Sastav mulja je različit i može da sadrži od 2,0 do 28,0% Se [110]. Selen se odvaja iz anodnog mulja procesom sulfatizacionog prženja.

Sulfatizaciono prženje se izvodi tako što se mulj, nakon uklanjanja bakra iz njega, zagreva zajedno sa  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na 500-600°C, tokom čega se izdvajaju  $\text{SeO}_2$  i  $\text{SO}_2$  koji se skupljaju u vodenom skruberu. Reagujući sa vodom stvaraju se  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  i  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . Selenasta kiselina polako oksiduje  $\text{H}_2\text{SO}_3$  do sumporne kiseline, dok se sama redukuje do elementarnog selena koji pada u obliku amorfne crvene faze [111].

Na osnovu opisanog procesa, može se zaključiti da će se selen u otpadnim vodama iz procesa prečišćavanja gasova u topionici bakra Bor javljati u obliku  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  usled visoke kiselosti otpadnih voda ili u obliku redukovanog selena koji će se taložiti u mulju otpadnih voda.

### 5.3.2 Rezultati ispitivanja pritiskne čvrstoće

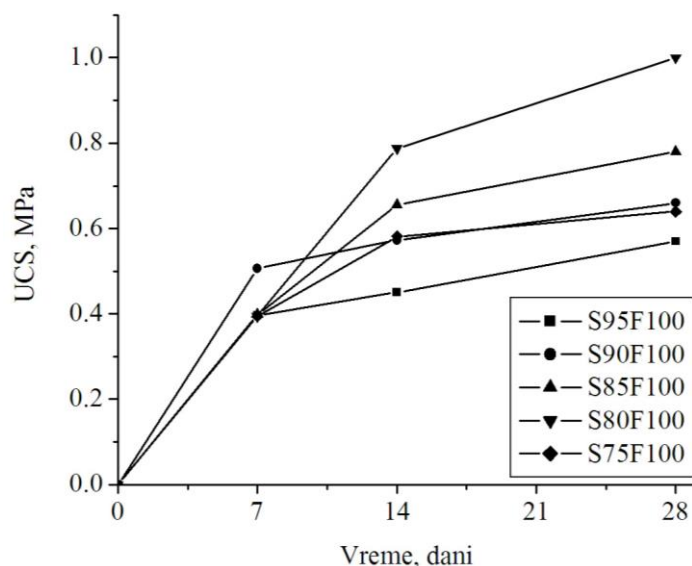
#### 5.3.2.1 Pepeo kao jedino vezivo

U toku prvog seta eksperimenata ispitivan je uticaj pepela kao jedinog veziva. Pepeo je dodavan mulju u udelima od 5, 10, 15, 20 i 25%, a oznake uzoraka su S95F100, S90F100, S85F100, S80F100 i S75F100, respektivno. Pritisna čvrstoća je ispitivana nakon 7, 14 i 28 dana. U Tabeli 25 date su vrednosti pritiskne čvrstoće za različite udele pepela.

Tabela 25. Vrednosti pritiskne čvrstoće za različite udele pepela, MPa

Dan / Uzorak	S95F100	S90F100	S85F100	S80F100	S75F100
7	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
14	0,45	0,57	0,65	0,79	0,58
28	0,57	0,66	0,78	1,00	0,67

Na Slici 22 je grafički prikazan razvoj pritiskne čvrstoće tokom 28 dana za različite odnose mulj/pepeo.



Slika 22. Razvoj pritisne čvrstoće za sistem sa FA kao jedinim vezivom

Iz prikazanih rezultata se može videti da svi stabilisani muljevi različitih udela pepela prelaze pritisnu čvrstoću propisanu datim standardima (0,35MPa US EPA i 0,30MPa RCRA) već tokom prvih sedam dana. Tokom tog prvog perioda nema značajne razlike u pritisnoj čvrstoći između različitih odnosa mulj/agens. Nakon ovog perioda vrednost UCS naglo raste za sastav 80% mulja – 20% pepela (veziva) i do kraja 28. dana ovaj sastav dostiže i najveću pritisnu čvrstoću od 1,00 MPa. Sa porastom udela pepela od 5% do 20% srazmerno raste i pritisna čvrstoća, dok za najveći udeo pepela od 25% opada i bliska je vrednostima od 10%. Ovo se može pripisati uticaju udela vode u mulju koji opada pri porastu udela agensa i ukazuje na potrebu da se ova vrednost optimizuje.

#### 5.3.2.2 Smeše pepela i kreča

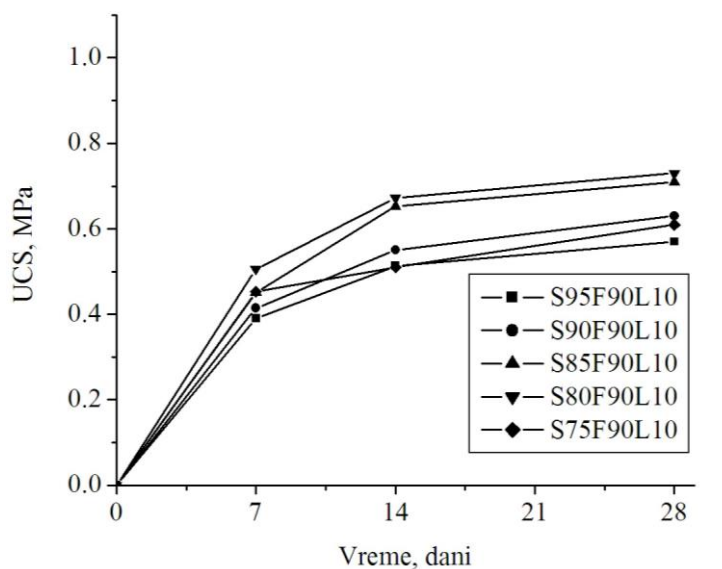
- Smeša 90% pepela i 10% kreča

U toku drugog seta eksperimenata ispitivan je uticaj dodatka hidratisanog kreča (HL) pepelu (FA). U prvom delu ispitivan je sastav veziva 90% FA i 10% HL na razvoj pritisne čvrstoće. Vezivo ovog sastava je dodavano mulju u odnosima 5, 10, 15, 20 i 25%, a oznake uzoraka su S95F90L10, S90F90L10, S85F90L10, S80F90L10 i S75F90L10, respektivno. U Tabeli 26. date su vrednosti pritisne čvrstoće za različite udele veziva (90%FA + 10%HL)

Tabela 26. Vrednosti pritisne čvrstoće za različite udele veziva (90%FA + 10%HL), MPa

Dan / Uzorci	S95F90L10	S90F90L10	S85F90L10	S80F90L10	S75F90L10
7	0,39	0,41	0,45	0,51	0,45
14	0,51	0,55	0,65	0,67	0,51
28	0,57	0,63	0,71	0,73	0,6

Na Slici 23 je grafički prikazan razvoj pritisne čvrstoće pri različitim odnosima mulj/vezivo (90%FA + 10%HL) u toku 28 dana.



Slika 23. Razvoj pritisne čvrstoće za sistem sa vezivom sastava 90% FA + 10% HL

Iz Tabele 26, se može videti da i pri ovom sastavu veziva vrednosti pritisne čvrstoće prelaze zadate vrednosti od 0,30 i 0,35 MPa. Za razliku od slučaja kada je pepeo bio jedini agens, u toku prvih 7 dana čvrstoća se brže razvijala i imala različite vrednosti u zavisnosti od sastava. Na Slici 23 se uočava da se najviša vrednost čvrstoće ponovo dostiže pri sastavu 80% mulj + 20% agens koja i ostaje najveća nakon 28 dana.

Ovakvi rezultati pri različitim odnosima mulj/agens se opet mogu pripisati uticaju udela vode u mulju. Voda, iako ne učestvuje u hemijskoj reakciji stabilizacije, predstavlja prenosni medijum za rastvorene silikate i aluminate koji su odgovorni za razvoj pritisne čvrstoće [77]. Nedovoljna količina vode (kao što je to slučaj sa 25% veziva) ima za rezultat nisku vrednost čvrstoće, dok veća količina vode (5% veziva) ima za rezultat sporije sušenje uzoraka i dovodi do stvaranja pukotina u uzorcima tokom sušenja.

- Smeša 75% pepela i 25% kreča

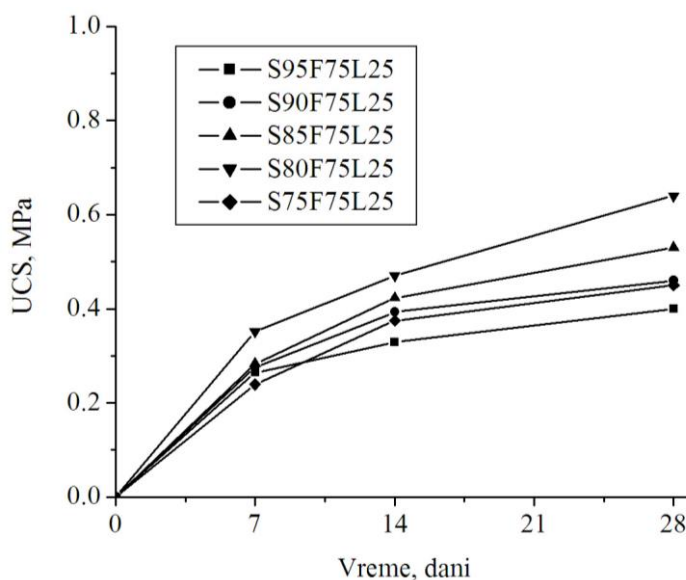
U toku sledećeg dela drugog seta eksperimenata ispitivan je uticaj veziva koje se sastoji iz 75% FA i 25% HL na razvoj pritisne čvrstoće. Vezivo ovog sastava je dodavano mulju u odnosima 5, 10, 15, 20 i 25%, a oznake uzoraka su S95F75L25, S90F75L25, S85F75L25, S80F75L25 i S75F75L25, respektivno. Rezultati su prikazani u Tabeli 27.

Tabela 27. Vrednosti pritisne čvrstoće za različite udele veziva (75%FA + 25%HL), MPa

Dan / Uzorci	S95F75L25	S90F75L25	S85F75L25	S80F75L25	S75F75L25
7	0,26	0,28	0,28	0,35	0,24
14	0,33	0,39	0,42	0,47	0,38
28	0,40	0,46	0,53	0,64	0,45

Na osnovu vrednosti za pritisnu čvrstoću prikazanih u Tabeli 27 može se videti da u toku prvih 7 dana samo sastav sa 20% veziva ima čvrstoću veću od zahtevanih 0,30 i 0,35 MPa. Ovaj sastav veziva će i nakon 28 dana imati najvišu pritisnu čvrstoću od 0,64 MPa za sastav 75% pepela i 25% kreča.

Na Slici 24 je grafički prikazan razvoj pritisne čvrstoće pri različitim odnosima mulj/agens u toku 28 dana.



Slika 24. Razvoj pritisne čvrstoće za sistem sa vezivom sastava 75% FA + 25% HL

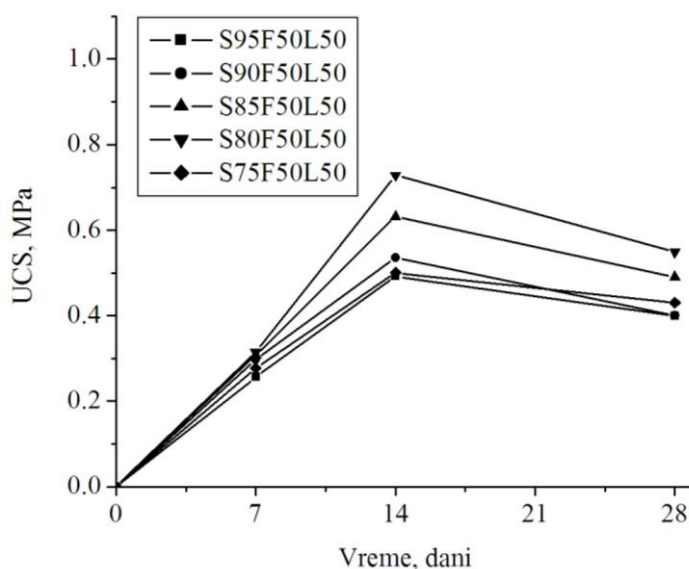
- Smeša 50% pepela i 50% kreča

U toku sledećeg dela eksperimenata ispitivan je uticaj veziva koji se sastoji iz 50% pepela i 50% kreča na razvoj pritiskne čvrstoće. Agens ovog sastava je dodavan mulju u odnosima 5, 10, 15, 20 i 25%, uzorci S95F50L50, S90F50L50, S85F50L50, S80F50L50 i S75F50L50, respektivno. Rezultati su prikazani u Tabeli 28.

Tabela 28. Vrednosti pritiskne čvrstoće za različite udele veziva (50%FA + 50%HL), MPa

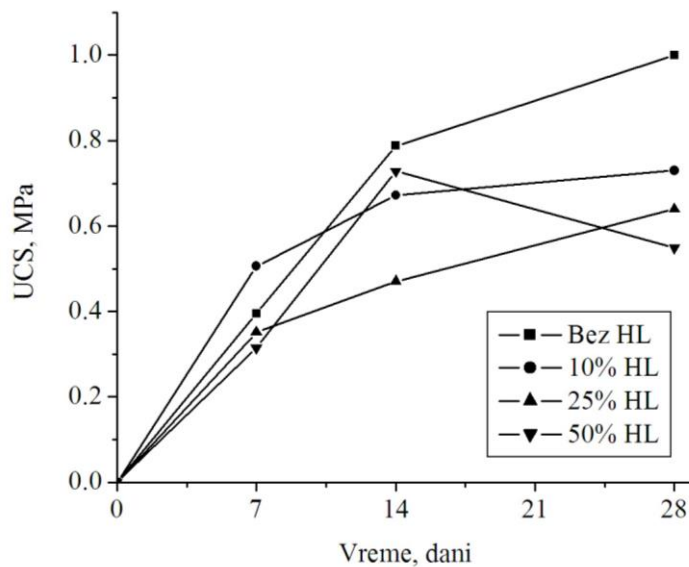
Dan / Uzorci	S95F50L50	S90F50L50	S85F50L50	S80F50L50	S75F50L50
7	0,26	0,30	0,31	0,32	0,28
14	0,49	0,54	0,63	0,73	0,50
28	0,40	0,40	0,49	0,55	0,43

Razvoj pritiskne čvrstoće za sistem sa vezivom sastava 50% FA + 50% HL u toku 28 dana je grafički prikazan na Slici 25.



Slika 25. Razvoj pritiskne čvrstoće za sistem sa vezivom sastava 50% FA + 50% HL

Iz navedenih rezultata može se videti da pritiskna čvrstoća opada sa porastom udela kreča u vezivu. Na Slici 26 je prikazano poređenje razvoja pritiskne čvrstoće tokom 7, 14 i 28 dana za stabilisan mulj sa 20% veziva koji pri svim sastavima daje najbolje rezultate.



Slika 26. Poređenje razvoja pritisne čvrstoće za različite udele kreča u vezivu

Sa Slike 26 se može videti da se pritisna čvrstoća uzoraka sa 10 i 25% kreča razvija na sličan način i, generalno gledano, njena vrednost za 7, 14 i 28 dana opada sa povećanjem količine kreča. Pritisna čvrstoća uzorka sa 50% kreča naglo raste sa najmanje vrednosti za 7 dana od 0,32 MPa na najveću vrednost posle 14 dana od 0,73 MPa. Nakon ovog vremena vrednost opada, što nije u skladu sa očekivanim rezultatima. Razlog za ovakav razvoj pritisne čvrstoće kod uzoraka sa krečom bi mogao da bude višak hidratisanog kreča  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  koji nije izreagovao tokom reakcije hidratacije. Ovaj neizreagovani hidratisani kreč oslabljuje solidifikovanu matricu [112,113]. Za razliku od uzoraka sa krečom, pritisna čvrstoća uzorka sa pepelom kao jedinim aditivom, iako manja posle prvih 7 dana od uzorka sa 10% kreča, je nakon 14 i 28 dana najveća. Može se zaključiti da dodatak kreča u ovom sistemu rezultira manjom pritisnom čvrstoćom.

### 5.3.2.3 Smeše pepela i cementa

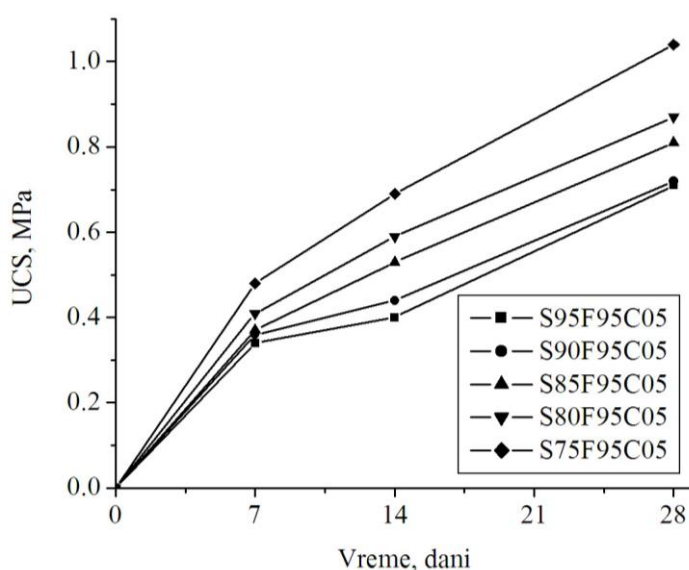
- Smeša 95% pepela i 5% cementa

U toku trećeg seta eksperimenata ispitivan je uticaj dodatka cementa (PC) na razvoj pritisne čvrstoće. U prvom delu ispitivan je sastav veziva 95% FA i 5% PC na razvoj pritisne čvrstoće. Vezivo ovog sastava je dodavano mulju u odnosima 5, 10, 15, 20 i 25%, a oznake uzoraka su S95F95C05, S90F95C05, S85F95C05, S80F95C05 i S75F95C05, respektivno. Rezultati su prikazani u Tabeli 29.

Tabela 29. Vrednosti pritisne čvrstoće za različite udele veziva (95%FA + 5%PC), MPa

Dan / Uzorci	S95F95C05	S90F95C05	S85F95C05	S80F95C05	S75F95C05
7	0,34	0,36	0,37	0,41	0,48
14	0,40	0,44	0,53	0,59	0,69
28	0,71	0,72	0,81	0,87	1,04

Razvoj pritisne čvrstoće pri različitim odnosima mulj/vezivo (95%FA + 5%PC) u toku 28 dana je grafički prikazan na Slici 27.



Slika 27. Razvoj pritisne čvrstoće za sistem sa vezivom sastava 95% FA + 5% PC

Iz prikazanih rezultata se može videti da pritisna čvrstoća za uzorke sa 5% cementa raste sa vremenom i nakon 28 dana još nije dostigla plato za šta je razlog prisustvo hidroksida osnovnih metala koji usporavaju razvoj pritisne čvrstoće [12,83,84]. Takođe, vrednost čvrstoće raste sa porastom udela veziva odnosno udela cementa. Najveća je za 25% dodatog agensa i nakon 28 dana iznosi 1,04, što je neznatno više nego 1,00 za uzorak sa 20% veziva koji čini samo pepeo.

- Smeša 90% pepela i 10% cementa

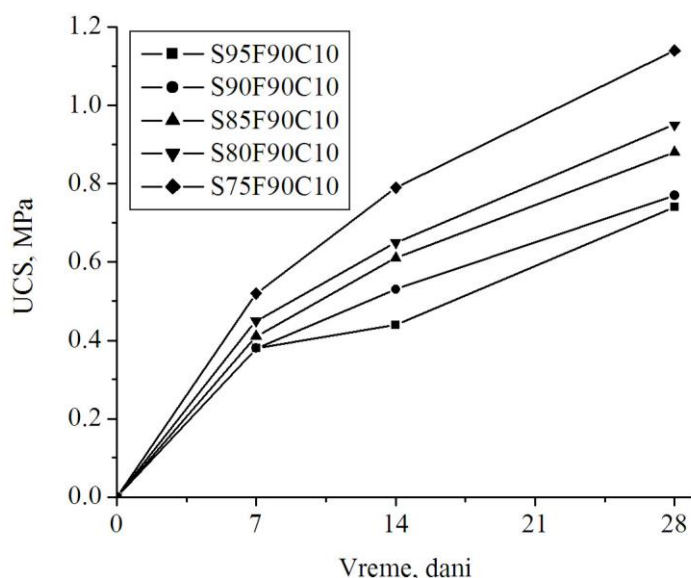
U toku trećeg seta eksperimenata ispitivan je uticaj veziva koje se sastoji iz 90% pepela i 10% cementa na razvoj pritisne čvrstoće. Vezivo ovog sastava je dodavano mulju u odnosima 5, 10, 15, 20 i 25%, a oznake uzoraka su S95F90C10, S90F90C10, S85F90C10, S80F90C10 i S75F90C10, respektivno. Rezultati su prikazani u Tabeli 30.



Tabela 30. Vrednosti pritisne čvrstoće za različite udele veziva (90%FA + 10%PC), MPa

Dan / Uzorci	S95F90C10	S90F90C10	S85F90C10	S80F90C10	S75F90C10
7	0,38	0,38	0,41	0,45	0,52
14	0,44	0,53	0,61	0,65	0,79
28	0,74	0,77	0,88	0,95	1,14

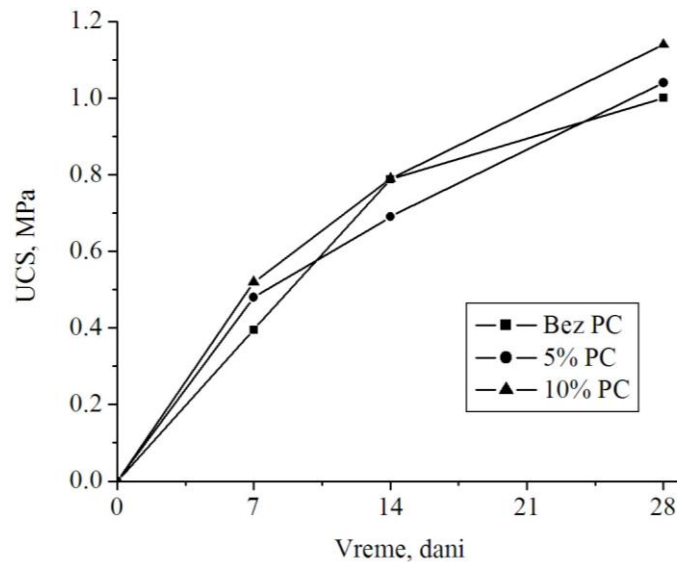
Razvoj pritisne čvrstoće pri različitim odnosima mulj/vezivo (90% FA + 10% PC) u toku 28 dana je grafički prikazan na Slici 28.



Slika 28. Razvoj pritisne čvrstoće za sistem sa vezivom sastava 90% FA + 10% PC

Iz prikazanih rezultata se može videti da pritisna čvrstoća raste tokom vremena i sa porastom udela agensa. Vrednost pritisne čvrstoće je najveća nakon 28 dana za uzorak sa 25% agensa i iznosi 1,14 MPa. Pritisna čvrstoća uzoraka sa ovim sastavom agensa, takođe, ne dostiže plato vrednosti nakon 28 dana.

Na Slici 29 je prikazano poređenje razvoja pritisne čvrstoće uzorka sa 20% veziva koji čini samo pepeo sa razvojem pritisne čvrstoće uzorka sa 25% veziva sa 5 i 10% cementa u toku vremena. Ovi uzorci su imali najvišu vrednost pritisne čvrstoće od 1,00; 1,04 i 1,14 MPa respektivno.



Slika 29. Poređenje razvoja pritisne čvrstoće za različite udele PC u vezivu

#### 5.3.2.4 Smeša pepela, kreča i cementa

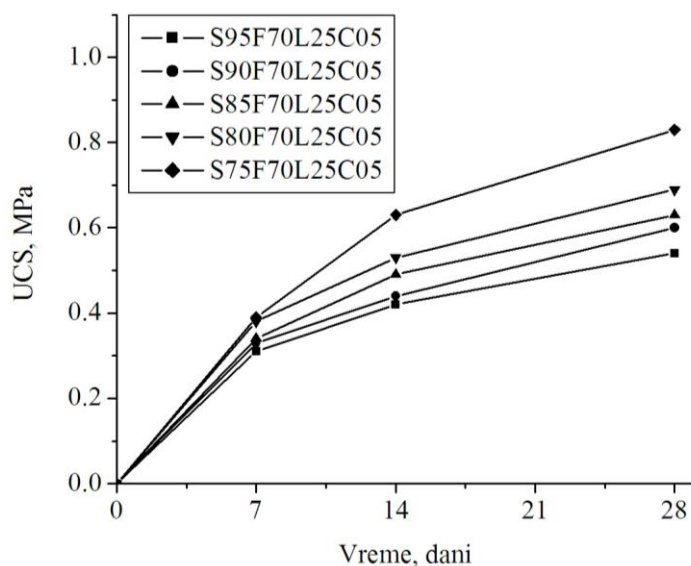
- 70% pepela, 25% kreča i 5% cementa

U toku četvrtog seta eksperimenata ispitivan je uticaj veziva koje se sastoji iz 70% pepela, 25% kreča i 5% cementa na razvoj pritisne čvrstoće. Vezivo ovog sastava je dodavan mulju u odnosima 5, 10, 15, 20 i 25%, a oznake uzoraka su S95F70L25C05, S90F70L25C05, S85F70L25C05, S80F70L25C05 i S75F70L25C05. Rezultati su prikazani u Tabeli 31.

Tabela 31. Vrednosti pritisne čvrstoće za različite udele veziva (70%FA + 25% HL + 5%PC), MPa

Dan	S95F70L25C05	S90F70L25C05	S85F70L25C05	S80F70L25C05	S75F70L25C05
7	0,31	0,33	0,34	0,38	0,39
14	0,42	0,44	0,49	0,53	0,63
28	0,54	0,60	0,63	0,69	0,83

Razvoj pritisne čvrstoće pri različitim odnosima mulj/vezivo (70%FA + 25% HL + 5%PC) u toku 28 dana je grafički prikazan na Slici 30.



Slika 30. Razvoj pritisne čvrstoće za vezivo sastava 70% pepela + 25% kreča + 5% cementa

Iz prikazanih rezultata se može videti da kod uzoraka sa vezivom trojnog sastava pritisna čvrstoća raste sa vremenom i nakon 28 dana još nije dostigla plato za šta je razlog prisustvo hidroksida osnovnih metala koji usporavaju razvoj pritisne čvrstoće [12,83,84]. Takođe, vrednost čvrstoće raste sa porastom udela agensa. Najveća je za 25% dodatog veziva i nakon 28 dana iznosi 0,83. Ova vrednost je manja od pritisne čvrstoće uzoraka sa pepelom kao jedinim vezivom i u serijama sa smešom pepela i cementa kao vezivom. Rezlog za ovo je udeo kreča koji nije do kraja proreagovao u reakcijama hidratacije i kao takav narušava čvrstoću cementne matrice [112, 113].

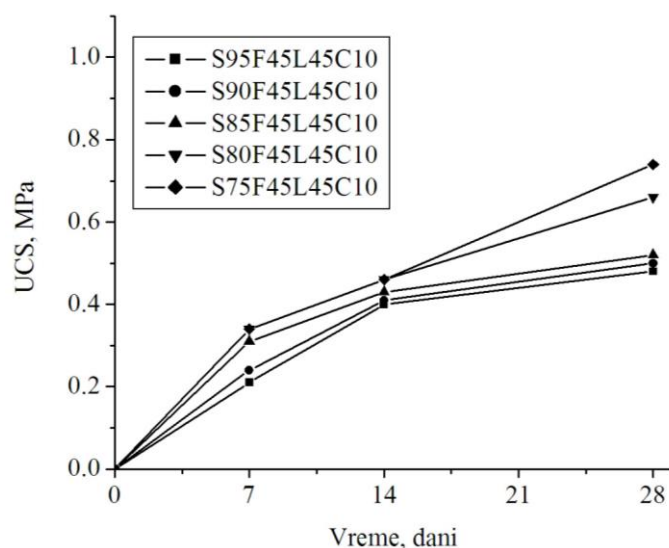
- Smeša 45% pepela, 45% kreča i 10% cementa

U toku četvrtog seta eksperimenata ispitivan je uticaj veziva koje se sastoji iz 45% pepela, 45% kreča i 10% cementa na razvoj pritisne čvrstoće. Vezivo ovog sastava je dodavan mulju u odnosima 5, 10, 15, 20 i 25%, a oznake uzoraka S95F45L45C10, S90F45L45C10, S85F45L45C10, S80F45L45C10 i S75F45L45C10. Rezultati su prikazani u Tabeli 32.

Tabela 32. Vrednosti pritisne čvrstoće za različite udele veziva (45%FA + 45% HL + 10%PC), MPa

Dan	S95F45L45C10	S90F45L45C10	S85F45L45C10	S80F45L45C10	S75F45L45C10
7	0,21	0,24	0,31	0,34	0,34
14	0,40	0,41	0,43	0,46	0,46
28	0,48	0,50	0,52	0,66	0,74

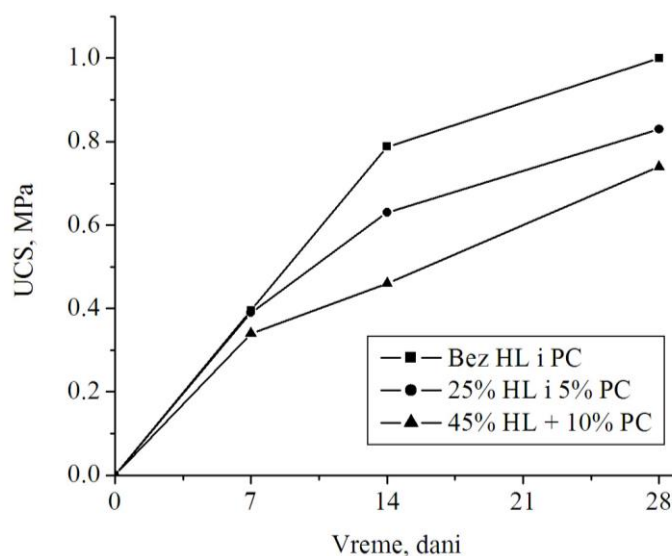
Razvoj pritisne čvrstoće pri različitim odnosima mulj/vezivo (45%FA + 45% HL + 10%PC) u toku 28 dana je grafički prikazan na Slici 31.



Slika 31. Razvoj pritisne čvrstoće za vezivo sastava 45% pepela + 45% kreča + 10% cementa

Iz prikazanih rezultata za ovaj set eksperimenata može se videti da i kod ovog trojnog sastava veziva pritisna čvrstoća raste zajedno sa porastom udela veziva u toku vremena i najveća iznosi 0,74 MPa za uzorak sa udelom veziva od 25%.

Na Slici 32 je prikazano poređenje razvoja pritisne čvrstoće uzorka sa 20% veziva koji čini samo pepeo sa razvojem pritisne čvrstoće uzorka sa 25% veziva trojnog sastava u toku vremena. Ovi uzorci su imali najveću vrednost pritisne čvrstoće od 1,00; 0,83 i 0,74 MPa, respektivno.



Slika 32. Poređenje razvoja pritisne čvrstoće za različite udele HL i PC u vezivu

Sa Slike 32 se može videti da oba uzorka sa vezivom trojnog sastava imaju nižu vrednost pritisne čvrstoće nego uzorak sa pepelom kao jedinim vezivom. Opet je razlog za to povećanje količine kreča u vezivu koji kao neproreagovani  $\text{Ca(OH)}_2$  ima negativan efekat na pritisnu čvrstoću.

#### 5.3.2.4 Uticaj hemijskog sastava uzoraka na razvoj pritisne čvrstoće

Razvoj pritisne čvrstoće u stabilisanom materijalu zavisi od produkata reakcije hidratacije pucolanskih materijala iz veziva. Sa druge strane, reakcija hidratacije zavisi od hemijskog sastava otpada, prisutnih jona metala, kao i od količine pucolana dostupnih za reakciju [82].

Joni metala prisutni u otpadu utiču na reakciju hidratacije tako što se talože u obliku nerastvornih soli na novoobrazovane hidrate, oblažu ih i time usporavaju, ili čak potpuno prekidaju dalji tok reakcije. U radu Salihoglu i dr. [60] je potvrđeno taloženje Zn u obliku kalcijum-cinkata ( $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ); a u radu Trussell and Spence [114] da se Pb taloži na površinu kalcijum-silikata i aluminata u obliku nerastvornih sulfata i karbonata. Minocha i dr. [83] su ispitivali uticaj Cu, Zn i Pb i pretpostavili da je uzrok njihovog inhibitoriskog efekta na reakciju hidratacije stvaranje nerastvornih soli između jona metala i rastvorenih jona kalcijuma. U preglednom radu Malviya i Chaudhary [3] se napominje da dodatak samo 3% metala kao što su Zn, Ni i Pb može smanjiti pritisnu čvrstoću i do 99%. Ovo je, takođe, potvrđeno i u drugim radovima [55,59,63].

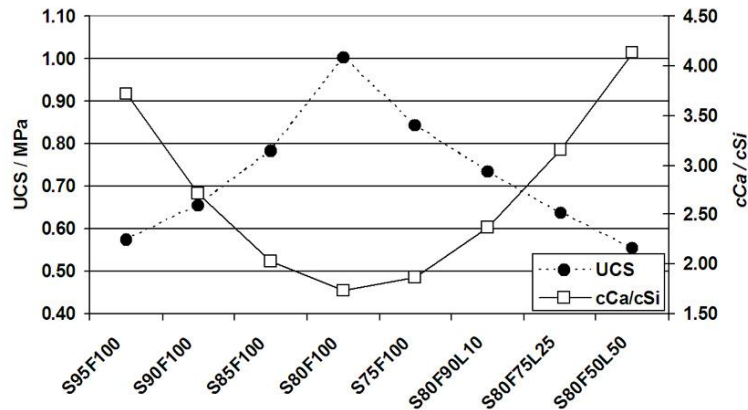
Uticaj  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i CaO je ispitivan u radovima A. Nazari i S. Riahi [113,115-119]. Oni su dokazali da dodatak ovih oksida u optimalnoj količini ubrzava reakciju hidratacije, što za posledicu ima povećanje čvrstoće materijala. Međutim, napomenuto je da dodatak jednog od oksida u većoj meri ima negativan uticaj na mehanička svojsva. Ovo je potvrđeno i od strane S. Antiohos i S. Tsimas [120] u čijem radu dodatak kreča preko 5% dovodi do smanjenja pritisne čvrstoće. Ovo je objašnjeno time da u materijalu nije bilo dovoljno aktivnog  $\text{SiO}_2$  potrebnog da reaguje sa dodatim  $\text{Ca(OH)}_2$ . Sam kreč, bez prisustva potrebnih silikata i aluminata, nema pucolanska svojsva. Iz ovog razloga velika količina neproreagovalog  $\text{Ca(OH)}_2$  u sistemu dovodi do smanjenja čvrstoće. Isti zaključak je naveden i u radovima Konsta-Gdoutos i Shah [112] i Shi [121].

U Tabeli 33 date su koncentracije Ca i Si u uzorcima iz serija sa pepelom i mešavinom pepela i kreča, odnos Ca/Si i vrednosti pritisne čvrstoće uzoraka nakon 28

dana starenja. Pretpostavka o uticaju dodatka  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  u višku za pucolansku reakciju je potvrđena računanjem odnosa Ca/Si u uzorcima određenim XRF metodom. Ovaj odnos daje informaciju o dostupnim pucolanima za formiranje hidratiranih faza u otpadu. Korelacija između UCS nakon 28 dana starenja i odgovarajućeg odnosa Ca/Si je data na Slici 33. Povećanje odnosa Ca/Si u sistemu dovodi do smanjenja UCS usled veće količine neizreagovanog  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Najviša vrednost UCS u sistemima sa pepelom i smešom pepela i kreča je postignuta za uzorak solidifikata sa dodatkom 20% FA (S80F100) čiji je odnos Ca/Si najmanji, 1,73. Odnos sadržaja Ca i sadržaja drugih elemenata je takođe ispitivan, međutim nije bilo slaganja sa rezultatima UCS. Ovo potvrđuje značajnu ulogu koncentracije  $\text{SiO}_2$  u razvoju UCS tretiranog otpada [122].

Tabela 33. Uticaj sadržaja Ca i Si na pritisnu čvrstoću

<b>Veživo, %</b>	<b>Ca, %</b>	<b>Si, %</b>	<b>Ca/Si</b>	<b>Pritisna čvrstoća, MPa</b>
100% pepeo kao vezivo				
5	10,06	2,71	3,71	0,57
10	9,40	3,47	2,71	0,66
15	8,59	4,23	2,03	0,78
20	8,66	4,99	1,73	1,00
25	10,74	5,75	1,87	0,64
90% pepeo + 10% kreč kao vezivo				
5	12,81	2,63	4,88	0,57
10	11,98	3,30	3,63	0,63
15	10,93	3,98	2,75	0,71
20	11,03	4,65	2,37	0,73
25	13,68	5,32	2,57	0,61
75% pepeo + 25% kreč kao vezivo				
5	15,13	2,50	6,06	0,40
10	14,15	3,04	4,65	0,46
15	12,91	3,59	3,60	0,53
20	13,03	4,14	3,15	0,64
25	16,16	4,68	3,45	0,45
50% pepeo + 50% kreč kao vezivo				
5	15,72	2,28	6,89	0,40
10	14,70	2,61	5,62	0,40
15	13,42	2,95	4,55	0,49
20	13,53	3,28	4,13	0,55
25	16,79	3,61	4,65	0,43



Slika 33. Odnos Ca/Si i pritiska čvrstoća za uzorke sa FA i mešavinom FA i HL

Svi ispitivani uzorci su imali vrednost UCS iznad 0,35 MPa nakon 28 dana starenja. Merenje razvoja UCS je pokazalo sledeći odnos uticaja veziva različitog sastava: FA+PC > FA > FA+HL+PC > FA+HL. Povećenje udela HL u vezivu uzrokovalo je značajno smanjenje UCS (poređenje sistema S80F100 sa S80F90L10, S80F75L25 i S80F50L50). Razlog je HL dodat u višku koji ostaje neizreagovan i nedovoljno SiO<sub>2</sub> u sistemu za pucolansku reakciju. Dodatak PC koji sadrži SiO<sub>2</sub> dovodi do povećanja UCS (uzorci S75F95C05 i S75F90C10 sa uzorkom S80F100, S75F70L25C05 sa S80F75L25 i S75F45L45C10 sa S80F50L50) što potvrđuje dominantnu ulogu SiO<sub>2</sub> u razvoju UCS [122]. Najveća vrednost UCS je postignuta u sistemu S75F90C10 (1,14 MPa) dok je najniža vrednost pritiskne čvrstoće izmerena za sistem sa 50% HL u vezivu (od 0,40 do 0,55 MPa).

### 5.3.3 Rezultati standardnih testova luženja

#### 5.3.3.1 EN 12457-4

Uticaj procesa stabilizacije/solidifikacije na imobilizaciju jona osnovnih metala i arsena je ispitivan standardnim testom luženja EN 12457-4 u skladu sa Pravilnikom o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada [6]. Uzorci su luženi nakon 7, 14 i 28 dana kako bi se pratio uticaj S/S procesa tokom starenja uzoraka. Analizirane su koncentracije jona metala: Bi, Cu, Fe, Ca, Cd, Ni, Pb, Zn i Hg, kao i As i Sb.

U rastvorima nakon luženja svih uzoraka koncentracije jona Bi, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn i Hg su bile ispod granice detekcije koja iznosi 0,5 mg/l za Bi, 0,1mg/l za Cu i Fe, 0,2 mg/l za Ni, 0,3 mg/l za Pb i 0,01 mg/l za Zn. U Tabeli 34 date su koncentracije As i Sb za 7, 14 i 28 dana za sve ispitivane uzorke.

Tabela 34. Rezultati standardnog testa luženja EN 12457-4

Uzorak	As, mg/kg			Sb, mg/kg		
	Dan	7	14	28	7	14
100% FA						
S95F100	0,10	0,12	0,11	0,10	0,14	0,12
S90F100	0,15	0,17	0,18	0,17	0,16	0,16
S85F100	0,11	0,19	0,17	0,24	0,21	0,19
S80F100	0,16	0,21	0,15	0,20	0,20	0,24
S75F100	<0,1	0,11	0,13	0,27	0,24	0,29
90% FA + 10% HL						
S95F90L10	0,18	0,13	0,14	n,d,	0,10	0,14
S90F90L10	n,d,	n,d,	0,10	0,20	0,10	n,d,
S85F90L10	n,d,	n,d,	n,d,	0,25	0,16	n,d,
S80F90L10	0,14	n,d,	n,d,	0,25	0,24	0,14
S75F90L10	0,2	0,16	0,16	n,d,	n,d,	0,21
75% FA + 25% HL						
S95F75L25	0,13	0,20	0,11	0,16	n,d,	n,d,
S90F75L25	0,17	0,21	0,17	n,d,	n,d,	0,16
S85F75L25	0,10	0,16	0,18	0,22	n,d,	0,10
S80F75L25	0,12	0,2	0,17	n,d,	n,d,	n,d,
S75F75L25	n,d,	0,21	0,16	0,13	n,d,	n,d,
50% FA + 50% HL						
S95F50L50	0,19	0,13	0,10	0,15	0,12	0,13
S90F50L50	0,19	0,21	0,15	n,d,	n,d,	n,d,
S85F50L50	n,d,	0,21	0,16	n,d,	n,d,	n,d,
S80F50L50	0,45	n,d,	0,11	n,d,	0,25	n,d,
S75F50L50	n,d,	0,17	n,d,	n,d,	n,d,	0,23
95% FA + 5% PC						
S95F95C05	0,15	0,13	0,12	0,11	0,14	0,16
S90F95C05	0,16	0,19	0,14	0,20	0,13	0,18
S85F95C05	0,20	0,21	0,19	0,24	0,16	0,21
S80F95C05	0,12	0,21	0,20	0,20	0,26	0,21
S75F95C05	0,33	0,15	0,19	0,68	0,64	0,20
90% FA + 10% PC						
S95F90C10	0,12	0,43	0,60	0,38	0,65	0,34
S90F90C10	0,54	0,28	0,67	0,57	0,28	0,66
S85F90C10	0,52	0,69	0,58	0,60	0,68	0,17
S80F90C10	0,59	0,65	0,60	0,45	0,58	0,62
S75F90C10	0,78	0,55	0,58	0,35	0,49	0,51
70% FA + 25% HL + 5% PC						
S95F70L25C05	0,46	0,42	0,21	0,43	0,64	0,18
S90F70L25C05	0,21	0,30	0,45	0,55	0,63	0,45
S85F70L25C05	0,36	0,36	0,37	0,29	0,18	1,2
S80F70L25C05	0,22	0,43	0,33	0,13	0,31	0,14
S75F70L25C05	0,36	0,52	0,30	0,10	0,17	0,15
45% FA + 45% HL + 10% PC						
S95F45L45C10	0,18	0,45	0,20	0,60	0,40	0,39
S90F45L45C10	0,16	0,25	0,36	0,21	0,28	0,07
S85F45L45C10	0,11	0,17	0,29	0,08	0,15	0,15
S80F45L45C10	0,13	0,10	0,17	0,11	0,11	0,10
S75F45L45C10	0,10	0,10	0,10	n,d,	n,d,	n,d,



Iz Tabele 34 se može videti da koncentracije As i Sb tokom vremena starenja, u okviru jednog seta eksperimenata, ostaju bliske. Varijacije u rezultatima se mogu pripisati greškama merenja usled jako niske koncentracije As i Sb u rastvorima. Detektovane koncentracije As u sistemima sa pepelom i mešavinom pepela i hidratisanog kreča se kreću u intervalu od 0,10 do 0,21 mg/kg, što je manje od maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) za odlaganje na deponiju inertnog otpada (0,5 mg/kg). U sistemima sa PC koncentracije su nešto više i kreću se od 0,13 do 0,67 mg/kg što je nešto iznad MDK za deponije inertnog otpada, ali svakako ispod MDK za neopasan otpad (2 mg/kg). Dodatak HL u trojnim sistemima dao je bolje rezultate u odnosu sa sistemom koji sadrži samo FA i PC kao vezivo. U ovim trojnim sistemima koncentracije As se kreću od 0,10 mg/kg u sistemu sa 45% HL u vezivu, do 0,52 u sistemu sa 25% HL u vezivu.

U sistemima sa FA i mešavinom FA i HL koncentracija Sb se kreće u sličnom intervalu od 0,10 do 0,25 mg/kg. Ova koncentracija je manja od MDK koja iznosi 0,7 mg/kg za odlaganje na deponije neopasnog otpada. MDK antimona u rastvorima nakon luženja testom EN 12457-4 za odlaganje na deponije inertnog otpada iznosi 0,06 mg/kg, međutim, ova koncentracija je ispod granice detekcije korišćenog mernog uređaja (0,10 mg/kg). Slično kao i As, u sistemima sa PC dolazi do povećanja izluženja Sb (od 0,11 do 0,64 mg/kg), da bi se u trojnim sistemima, opet sa povećanjem udela HL, izluženje neznatno smanjilo (od ispod granice detekcije (n.d.) do 0,64 mg/kg).

Iz prikazanih rezultata u Tabeli 34 može se zaključiti da test EN 12457-4 nije prikladan za ocenjivanje tretiranog otpadnog mulja koji sadrži hidrokside i gips nerastvorne u vodi, što je agens za luženje u ovom testu. Koncentracije svih osnovnih metala su bili ispod granice detekcije, dok su detektovani toksični As i Sb bili sa izrazito niskim koncentracijama.

### 5.3.3.2 Rezultati standardnog TCLP testa luženja

Rezultati EN 12457-2 testa pokazuju da su u rastvorima nakon luženja koncentracije jona osnovnih metala ispod granica detekcije i njihovu stabilizaciju je time nemoguće pratiti. Razlog za to je što su soli ovih metala nerastvorne ili slabo rastvorne u destilovanoj vodi koja se koristi kao agens za luženje u ovom testu. Iz ovih razloga je za proveru kvaliteta S/S i koncentracije izluženih jona metala korišćen još jedan test luženja, takođe prihvaćen i u nacionalnom zakonu [6], TCLP.

TCLP test je rađen na izabranim uzorcima kako bi se pratio uticaj količine i sastav veziva. TCLP test pokazuje kratkoročne efekte luženja i iz tog razloga rađen je nakon 180 dana starenja uzoraka. Uticaj količine agensa na izluženje metala je praćen kroz seriju sa pepelom kao jedinim vezivom, dok se uticaj sastava veziva pratio kroz uzorke koje su imali najveći pritisnu čvrstoću u svojim serijama. Rezultati su prikazani u Tabeli 35.

Tabela 35. Rezultati TCLP testa, mg/L

Uzorak	As	Cu	Ca	Ni	Pb	Sb	Zn
100% pepela							
S95F100	0,12	14,85	678,2	4,34	1,58	n.d.	621
S90F100	0,18	10,6	723,0	3,46	1,34	n.d.	405,7
S85F100	0,33	8,52	1127,5	3,13	0,96	n.d.	385,6
S80F100	0,30	7,05	1221,7	2,76	0,87	0,50	279,3
S75F100	0,19	4,07	1337,2	1,97	0,32	0,20	148,9
90% pepela + 10% kreča							
S80F90L10	0,20	2,00	1598,2	1,30	0,2	0,27	71,46
75% pepela + 25% kreča							
S80F75L25	0,25	0,78	1676,5	0,43	0,12	n.d.	43,44
50% pepela + 50% kreča							
S80F50L50	0,20	n.d.	1558,9	n.d.	n.d.	n.d.	1,79
95% FA + 5% PC							
S75F95C05	0.129	0.239	1260	1.25	0.23	0.194	19.3
90% FA + 10% PC							
S75F90C10	0.258	0.132	1260	1.25	0.23	0.194	19.3
70% FA + 25% HL + 5% PC							
S75F70L25C05	0.161	0.063	1278	0.83	0.26	0.183	16.8
45% FA + 45% HL + 10% PC							
S75F45L45C10	0.248	0.205	1316	0.45	0.260	0.269	24.600

Koncentracije izluženog As u uzorcima su varirale između 0,15 i 0,30mg/L bez izraženog uticaja različitog sastava veziva. Međutim, luženje As je bilo značajno ispod MDK za neopasan otpad definisanih za TCLP test (5 mg/L). Tretman WWTS korišćenjem samo FA dovodi do redukcije luženja Cu ispod MDK za neopasan otpad (25 mg/L), ali koncentracija izluženog Zn je ostala iznad MDK od 250 mg/L.

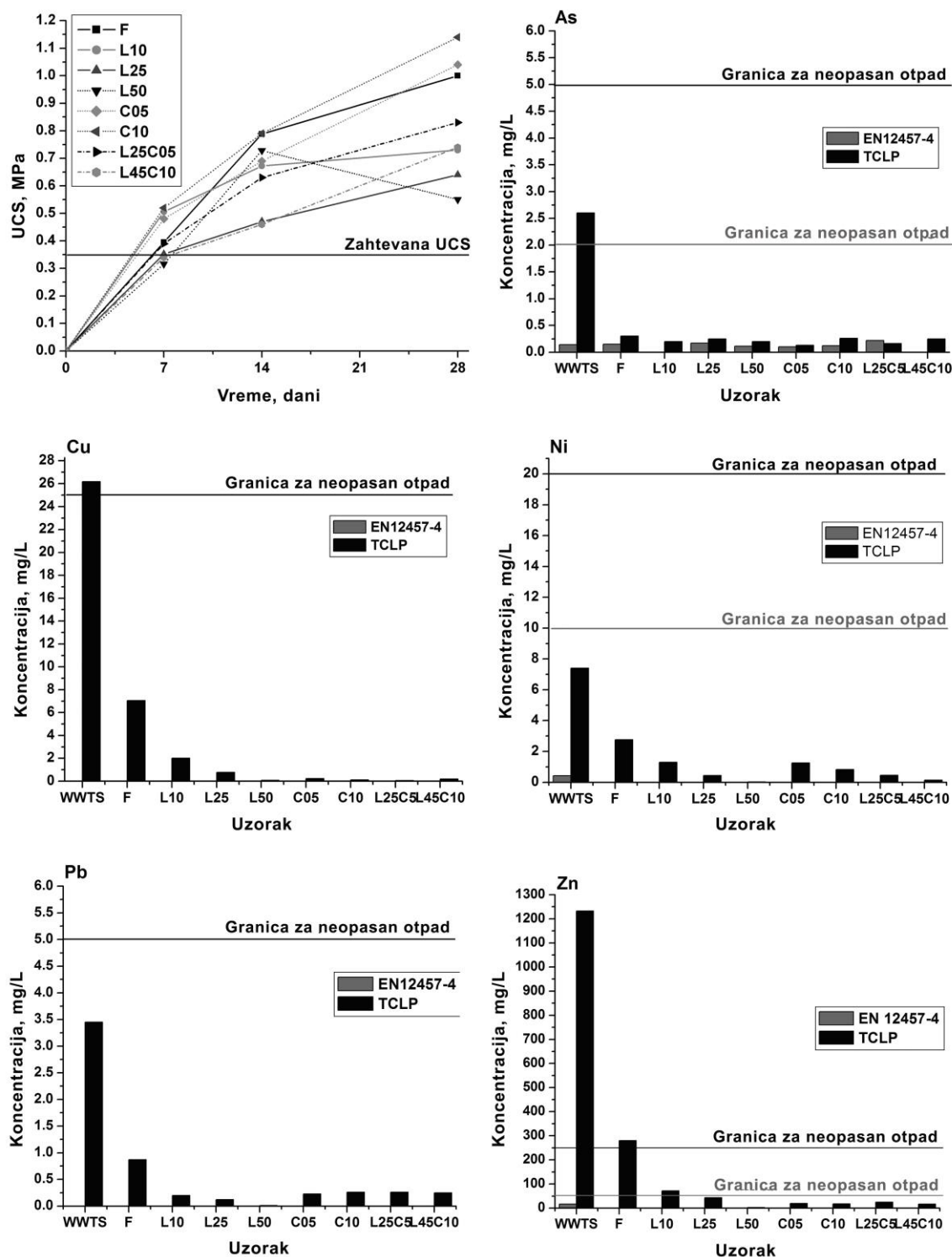
Povećana količina dodatog HL u vezivu rezultira smanjenje koncentracija izluženih Cu, Ni, Pb i Zn. Dodatak HL u velikom višku, iako smanjuje pritisnu čvrstoću dovodi do značajnog smanjenja luženja metala. Stabilizacija od preko 99% osnovnih metala (Cu, Zn, Pb, Ni) i preko 90% As je postignuta u sistemu sa najvećim sadržajem HL (uzorak S80F50L50) u poređenju sa netretiranim WWTS. Dodatak PC letećem pepelu takođe dovodi do smanjenja luženja metala uz povećanje UCS, u poređenju sa sistemom koji sadrži samo FA. Ako se uporede uticaji dodatka HL i PC (uzorci S80F90L10 i S75F90C10) može se videti da PC dovodi do bolje stabilizacije Cu, Ni i Zn, dok su bolji rezultati za Pb postignuti u sistemu sa HL. Dodatak PC sistemu sa FA i HL (vezivo trojnog sastava) dovodi do smanjenja luženja Cu i Zn, povećanog luženja Pb i nije imalo efekta na luženje Ni. Dodatak PC sistemu sa HL u višku (uzorak S75F45L45C10) je doveo do blagog povećanja luženja svih metala. Generalno, uticaj sastava veziva na stabilizaciju metala se može prikazati sledećim odnosom: FA+HL (u višku) > FA+HL+PC > FA+PC > FA+HL > FA.

#### 5.3.3.3 Poređenje rezultata standardnih testova luženja

Testovi EN 12457-4 i TCLP su dali različitu klasifikaciju netretiranog WWTS i sistema sa FA kao jedinog veziva (sistemi sa najvećim izluženjem metala). TCLP test je potvrdio klasifikaciju otpadnog mulja kao opasnog otpada. Koncentracija izluženog Cu je bila nešto iznad MDK, dok je koncentracija izluženog Zn bila nekoliko puta veća od MDK za neopasan otpad. Za isti otpadni mulj rezultati EN 12457-4 testa su pokazali koncentraciju izluženog Cu čak ispod granice detekcije, a koncentraciju izluženog Zn znatno ispod definisane MDK za neopasan otpad (50 mg/kg). Rezultati EN 12457-4 testa za uzorke sa FA kao jedinim vezivom su pokazali koncentraciju As malo iznad granice detekcije, dok su koncentracije Cu, Ni, Pb i Zn bile ispod granice detekcije, što karakteriše ove uzorke kao neopasan otpad. Pod uslovima TCLP testa, uzorci sa FA se karakterišu kao opasan otpad usled luženja Zn iznad MDK. Macías i dr. [123] su zaključili da su TCLP i EN 12457-4 testovi neprikladni za klasifikaciju otpada sa visokim sadržajem metala, a Voglar i Leštan [67] da TCLP test značajno umanjuje efikasnost S/S procesa. Jing i dr. [124] su preporučili paralelnu upotrebu testa sa destilovanom vodom i TCLP testa kako bi se ispitala stabilnost tretiranog otpada pod kiselim i neutralnim uslovima. Li i dr. [10] su naglasili da su različiti

testovi razvijeni za ispitivanje različitih uslova, a ne za upoređivanje i da rezultati ovakvih testova možda ne daju stvarni nivo izluženja pod realnim uslovima.

Na Slici 34 je dat grafički prikaz merenja UCS i rezultata standardnih testova luženja za uzorke sa najvišom UCS u svojim serijama. Slika 34 prikazuje razlike u rezultatima ova dva testa.

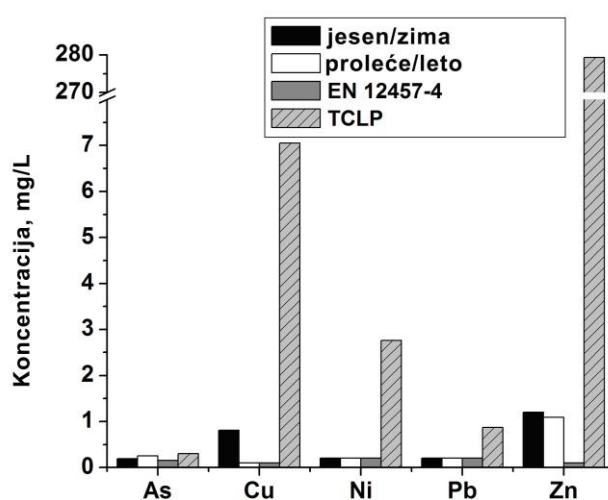


Slika 34. Rezultati UCS i testova luženja EN 12457-4 i TCLP za izabrane uzorke

### 5.3.4 Rezultati testa luženja pod realnim uslovima sredine

U cilju određivanja koji standardni test je dao realniju ocenu stabilnosti tretiranog WWTS i izluženja metala, uzorci sa FA kao jedinim vezivom su korišćeni za dugoročni test luženja pod realnim uslovima sredine (*eng. Leaching under real environmental conditions*, LEC) tokom godinu dana. Rezultati testa nakon perioda jesen/zima i proleće/leto su upoređeni sa rezultatima EN 12457-4 i TCLP testova. Poređenje je prikazano na Slici 35.

Koncentracije izluženog As posle sva tri testa su u opsegu od 0,15 do 0,30 mg/L. Male razlike se mogu uočiti u luženju Pb: 0,87 mg/L posle TCLP testa i koncentracija ispod granice detekcije (0,20 mg/L) posle EN 12457-4 i LEC testa. Veća razlika se može uočiti za luženje Cu i Ni. Koncentracija izluženog Cu posle perioda proleće/leto i EN 12457-4 i koncentracija Ni posle oba perioda LEC testa i EN 12457-4 su bili ispod granice detekcije (0,10 mg/L za Cu i 0,20 mg/L za Ni). Koncentracije Cu i Ni posle TCLP testa su bile značajno veće: 7,05 mg/L i 2,76 mg/L respektivno. Najveća razlika između testova luženja se uočava u koncentracijama izluženog Zn. Iako rezultati TCLP testa karakterišu uzorak sa FA kao opasan otpad usled visoke koncentracije izluženog Zn (279,3 mg/L) iznad MDK, koncentracije izluženog Zn posle LEC testa (1,20 mg/L u periodu jesen/zima i 1,09 mg/L nakon perioda proleće/jesen) su bile znatno ispod MDK za oba standardna testa (250 mg/L za TCLP test i 50 mg/L za EN 12457-4 test).



Slika 35. Poređenje rezultata testova luženja: EN 12457-4, TCLP i LEC

Za sve ispitivane metale rezultati EN 12457-4 testa su bili bliži koncentracijama nakon LEC testa. Razlog za ovakve rezultate je slična pH vrednost atmosferske i destilovane vode koje se koriste kao agensi za luženje u LEC i EN 12457-4 testu, respektivno. Ovo potvrđuje ulogu EN 12457-4 testa za određivanje dugoročnog efekata luženja na deponijama. TCLP test koristi rastvor sirćetne kiseline kao agresivniji agens za luženje za simulaciju kiselih uslova na deponijama i simulaciju najgoreg scenarija. Iako su rezultati TCLP testa pokazali veće izluženje metala nego što je dobijeno LEC testom, ovaj test je omogućio ocenu efikasnosti S/S procesa i upoređivanje efikasnosti veziva različitog sastava u okviru disertacije.

Nakon testova luženja primenjenih u okviru disertacije može se zaključiti da svi primenjeni agensi za stabilizaciju rezultuju stvaranje stabilne matrice sa koncentracijama izluženih metala ispod MDK u rastvorima nakon EN 12457-4 testa, i svi sem FA kao individualni agens u rastvorima nakon TCLP testa.

#### *5.3.5 Rezultati ANC testa*

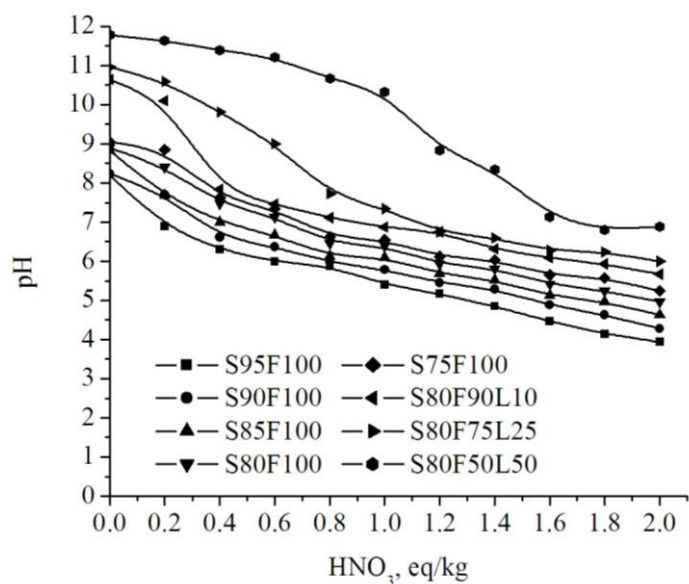
Efikasnost stabilizacije/solidifikacije otpada najviše zavisi od kiselosti, odnosno pH vrednosti sredine [25,59,64,69,71], što pokazuju i različite vrednosti izluženih metala pri korišćenju različitih ekstrakcionih fluida pri EN 12457-4 i TCLP testu [124,125]. Iz tog razloga određen puferski kapacitet tretiranog materijala je neophodan za dobru stabilizaciju metala. Ovaj puferski kapacitet je ispitan primenom ANC testa. Test je rađen na određenim uzorcima kako bi se pratio uticaj količine i sastava veziva. Uticaj količine veziva je ispitan serijom uzoraka sa pepelom kao jedinim vezivom, a uticaj sastava veziva sa uzorcima koji su imali najveću pritisnu čvrstoću u svojim serijama. Rezultati ovog testa su prikazani u Tabeli 36. Rezultati su prikazani u funkciji količine dodate kiseline koja se definiše kao ekvivalent kiseline po kilogramu suvog otpada, tj. mulja.

Tabela 36. Rezultati ANC testa, izmerene pH vrednosti

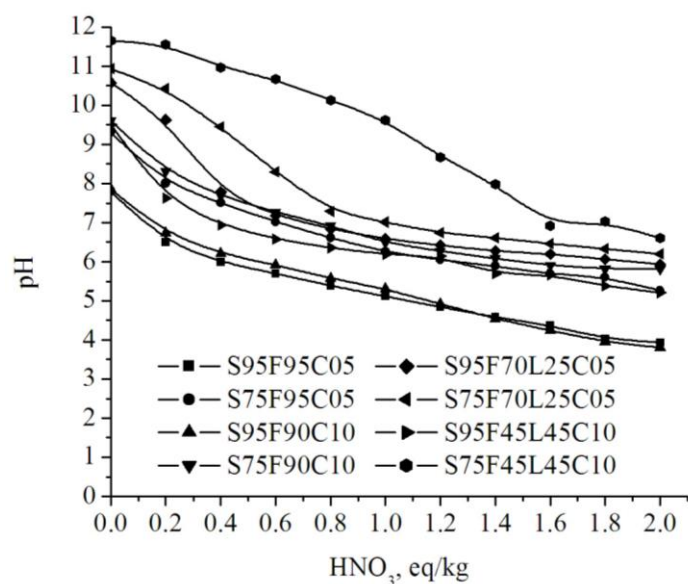
Kiselina (eq/kg)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
100% pepeo											
5%	8,2	6,9	6,3	6,00	5,9	5,4	5,2	4,8	4,5	4,1	3,9
10%	8,2	7,7	6,6	6,4	6,0	5,8	5,4	5,3	4,9	4,6	4,3
15%	8,8	7,7	7,0	6,7	6,1	6,1	5,7	5,5	5,1	5,0	4,6
20%	8,9	8,4	7,5	7,1	6,5	6,4	5,9	5,8	5,4	5,2	5,0
25%	9,0	8,8	7,6	7,3	6,6	6,5	6,1	6,0	5,6	5,6	5,2
90% pepeo + 10% kreč											
20%	10,6	10,1	7,8	7,5	7,1	6,9	6,7	6,3	6,1	5,9	5,7
75% pepeo + 25% kreč											
20%	11,0	10,6	9,9	9,00	7,7	7,3	6,7	6,6	6,3	6,2	6,0
50% pepeo + 50% kreč											
20%	11,8	11,6	11,4	11,2	10,7	10,3	8,8	8,3	7,1	6,8	6,9
95% pepeo + 5% cement											
5%,	7,80	6,5	5,99	5,7	5,39	5,12	4,84	4,58	4,37	4,03	3,93
25%,	9,31	8,01	7,51	7,02	6,61	6,25	6,05	5,89	5,69	5,61	5,26
90% pepeo + 10% cement											
5%,	7,86	6,73	6,21	5,92	5,58	5,31	4,92	4,54	4,24	3,95	3,8
25%,	9,61	8,31	7,69	7,27	6,93	6,49	6,27	6,08	5,91	5,82	5,82
70% pepeo + 25% kreč + 5% cement											
5%,	10,58	9,63	7,78	7,18	6,84	6,58	6,42	6,27	6,2	6,07	5,94
25%,	10,94	10,42	9,45	8,3	7,29	7,01	6,74	6,61	6,46	6,33	6,2
45% pepeo + 45% kreč + 10% cement											
5%,	9,51	7,62	6,94	6,58	6,36	6,19	6,14	5,69	5,67	5,38	5,21
25%,	11,65	11,56	10,97	10,67	10,13	9,63	8,67	7,99	6,92	7,03	6,6

Zbog velikog broja uzoraka grafički prikaz rezultata je predstavljen na dve slike. Na Slici 36 dati su rezultati ANC testa uzoraka sa pepelom i sistema sa dodatkom HL. Na Slici 37 su dati rezultati sistema sa PC i veziva trojnog sastava.

Krive prikazane na Slikama 36 i 37 su poznate kao titracione krive. Što je više ekvivalenata kiseline koje materijal može da neutrališe, to je veći njegov puferski kapacitet. Plato na određenoj pH vrednosti opisuje puferski kapacitet materijala. Ovaj kapacitet zavisi od količine alkalnih komponenata u stabilisanom/solidifikovanom otpadu. U alkalne komponente pre svega spadaju  $\text{Ca(OH)}_2$  i jedinjenja kalcijuma [3,58,126], što dovodi do zaključka da što je veća koncentracija  $\text{Ca}^{2+}$  jona to će biti veći i puferski kapacitet [127]. To je u skladu i sa rezultatima prikazanim na Slikama 36 i 37 gde se vidi da uzorci koji sadrže višak kreča imaju i veću pH vrednost pri određenoj količini kiseline nego uzorci koji sadrže samo pepeo. Kao što je već rečeno, i leteći pepeo sadrži pucolanske komponente ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) koje sa vodom hidratišu tokom pucolanske reakcije, međutim, oni se nalaze u staklastim fazama [128] i imaju negativan efekat na puferski kapacitet materijala jer ove komponente sa azotnom kiselinom stvaraju kisele okside [58].



Slika 36. Rezultati ANC testa uzoraka sa pepelom i iz sistema sa dodatkom HL



Slika 37. Grafički prikaz rezultata ANC testa, uzorci sa PC i trojnog sastava veziva

Početne pH vrednosti uzoraka sa pepelom su između 8 i 9, a blagi zastoj nastaje oko pH vrednosti 6. Razlog za ovo je pre svega prisustvo gipsa koji čini preko 30% mulja i drugih sulfata koji imaju puferski kapacitet oko 5-6 pH [12]. Takođe, i veliki sadržaj železa i cinka u mulju čiji je puferski kapacitet takođe oko pH vrednosti 5-6 [58]. Količina kiseline koju materijal može da neutrališe i zadrži pH vrednost iznad 6 je za 5, 10, 15, 20 i 25% veziva (pepeo) 0,6; 0,8; 1,0; 1,2 i 1,4 eq/kg respektivno, što znači da se puferska sposobnost sa dodatkom pepela kao veziva povećava skoro



linearno. Razlog za ovo je sa jedne strane povećanje količine Ca-jedinjenja iz pepela, a sa druge strane smanjenje količine mulja koji sadrži gips i metale.

Uzorci sa 10 i 25% kreča u vezivu mogu da neutrališu 1,8 i 2,0 eq kiseline/kg materijala, a pH vrednost uzorka sa 50% kreča je oko 7 za krajnju tačku. Razlog za ovakvo ponašanje je, opet, količina  $\text{Ca(OH)}_2$  koji ima puferski kapacitet između 10 i 12 pH [12].

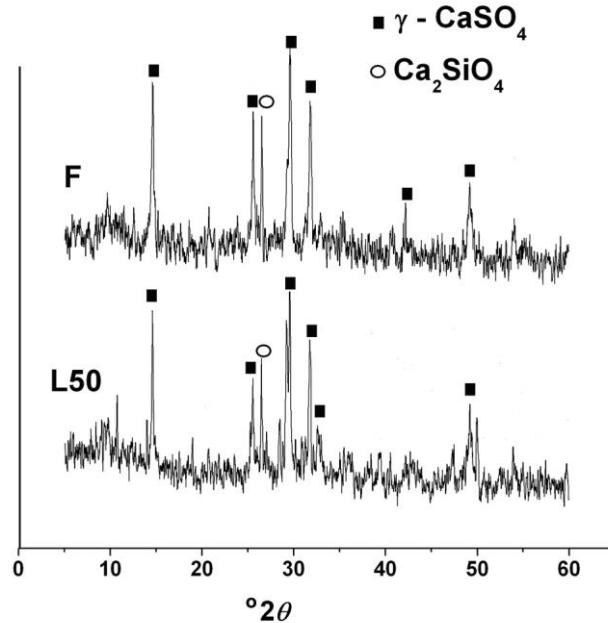
Rezultati ANC testa su pokazali da u serijama sa PC i trojnog sastava veziva veća količina veziva (25%) utiče na povećanje puferskog kapaciteta solidifikata. Najmanji kapacitet za neutralizaciju kiseline ima serija sa vezivom sastava 95% pepeo + 5% cement. Razlog je sadržaj  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u pepelu i cementu koje sa vodom hidratišu tokom pucolanske reakcije. Međutim, kao što je već rečeno, one se nalaze u staklastim fazama [128] i imaju negativan efekat na puferski kapacitet materijala jer sa azotnom kiselinom stvaraju kisele okside [58]. U uzorcima sa vezivom trojnog sastava dolazi do povećanja puferskog kapaciteta. Razlog je dodatak hidratisanog kreča,  $\text{Ca(OH)}_2$  koji ima puferski kapacitet između 10 i 12 pH [12]. Najveći puferski kapacitet u ovoj seriji ima uzorak sa 25% veziva sastava 45% pepeo + 45% kreč + 10% cement.

Uticaj sastava veziva na ANC solidifikata može se predstaviti odnosom:  $\text{FA+HL} > \text{FA+HL+PC} > \text{FA+PC} > \text{FA}$ .

## ***5.4 Rezultati mineraloške analize***

### *5.4.1 Rezultati XRD analize*

U cilju potvrde relacije između rezultata ANC testa i faza prisutnih u solidifikovanoj strukturi, uzorci su poslani na XRD i SEM analizu. Uzorci S80F100 i S80F50L50 su izabrani za XRD analizu, kao solidifikati sa najnižim i najvišim kapacitetom za neutralizaciju kiseline. Difraktogrami su prikazani na Slici 38.



Slika 38. XRD analiza uzoraka S80F100 i S80F50L50

U uzorcima su sa sigurnošću identifikovane dve faze:  $\gamma$ -CaSO<sub>4</sub> (standardne kartice PCPDF br. 89-1458) i Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (standardne kartice PCPDF br. 31-0302). Dominantno je prisutna  $\gamma$ -CaSO<sub>4</sub> faza, dok se Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> nalazi u tragovima u oba uzorka. Jedina dva uočljiva maksimuma koja potiču od Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> faze nalaze se na vrednostima 26,6 °2θ ( $d = 3,35\text{Å}$ ) i 29,7 °2θ ( $d = 3,01\text{Å}$ ), i to su upravo pikovi na osnovu kojih je izvršena identifikacija te faze.

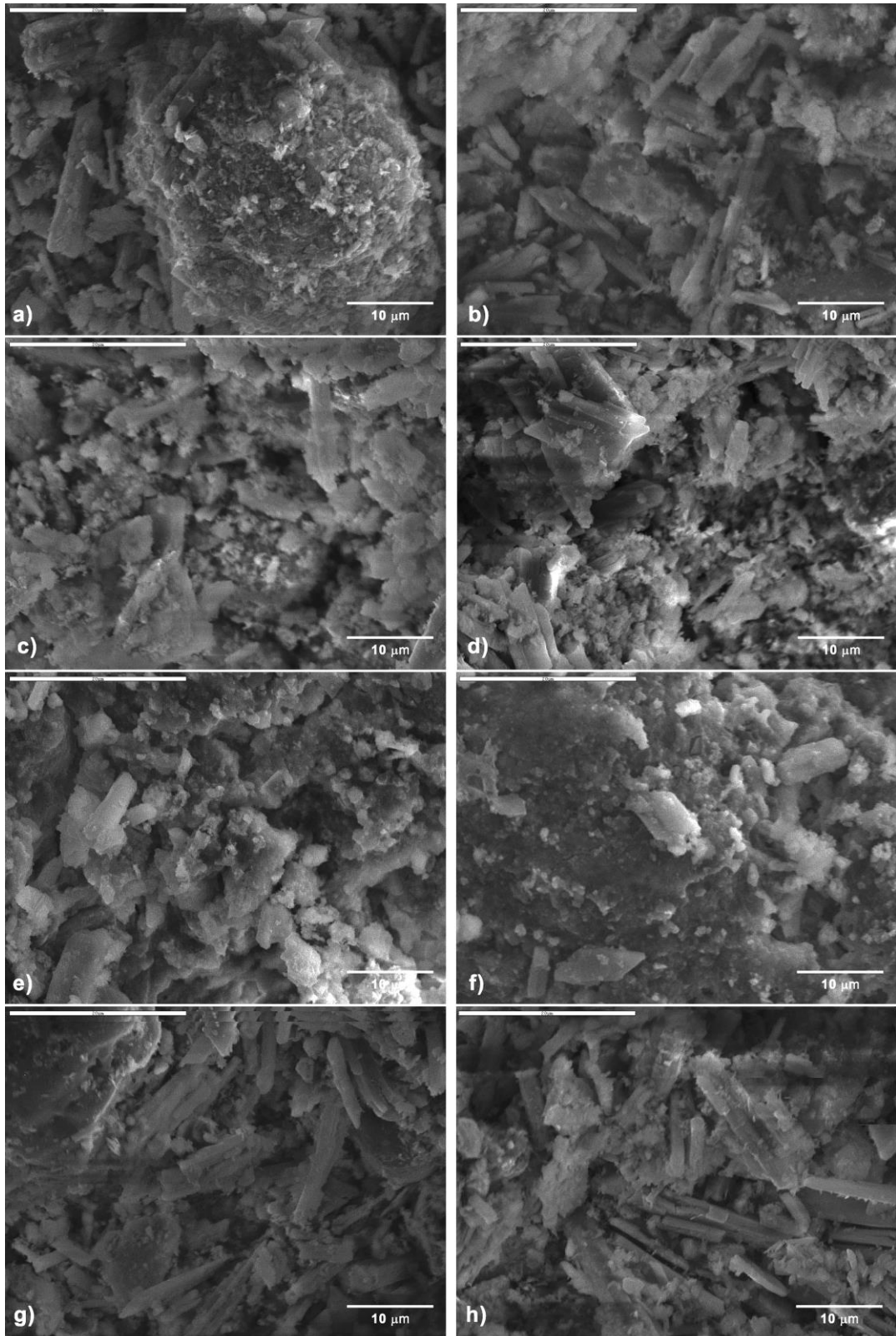
Mada su za obe prisutne faze nađeni uski difrakcioni maksimumi, što pokazuje da imaju visok stepen kristaliniteta, pikovi su relativno malog intenziteta. Približni maseni odnos dve faze u uzorku iznosi 95 : 5 =  $m(\gamma\text{-CaSO}_4) : m(\text{Ca}_2\text{SiO}_4)$ .

S obzirom da se na difraktogramima za oba uzorka uočavaju difrakcioni maksimumi na istim 2θ-vrednostima, zaključeno je da oba uzorka imaju isti fazni sastav. Jedine uočljive razlike na difraktogramima javljaju se u intenzitetima dva pika i to na: 29,16 2θ ( $d = 3,06\text{Å}$ ) i 49,96 °2θ ( $d = 1,82\text{Å}$ ). Intenziteti oba navedena pika duplo su veći kod uzorka S80F50L50 nego kod S80F100, što ukazuje na eventualno postojanje preferentne orijentacije.

Rezultati XRD analize nisu ukazali na razliku u faznom sastavu između ispitivanih uzoraka S80F100 i S80F50L50. Razlog bi mogao da bude amorfni Ca(OH)<sub>2</sub> koji se ne može detektovati X-zracima [130], koji je prisutan u višku u uzorku S80F50L50 i uzrokuje nisku vrednost UCS i visoku ANC.

#### 5.4.2 Rezultati SEM analize

Slike SEM analize različitih solidifikata su prikazani na Slici 39 a-h. Slika mikrostrukture uzorka S80F100, Slika 39 a, pokazuje strukturu sa kristalima gipsa i masivni produkt hidratacije u centru. Slike SEM analize uzoraka sa dodatkom HL (S80F90L10, S80F75L25 i S80F50L50), Slike 39 b-d, prikazuju kristale gipsa zajedno sa produktima hidratacije i jedinjenja kalcijuma usled HL dodatog u višku. Uz gips, produkti hidratacije su dominantni u S80F90L10 uzorku, Slika 39 b, sa malom količinom Ca jedinjenja prisutnih u matrici. Sa povećanjem količine HL u uzorcima, više Ca jedinjenja se može uočiti na slikama mikrostrukture uz smanjenje prisutnih produkata hidratacije, Slike 39 c i d. Porozna struktura, nastala usled nepotpune hidratacije i HL prisutnog u višku, uslovlila je smanjenje UCS ovih uzoraka (S80F90L10, S80F75L25 i S80F50L50). Gušća struktura, sa dobro razvijenim želatinastim produktima hidratacije oko kristala gipsa se može videti na slikama mikrostrukture uzoraka S75F95C05 i S75F90C10, Slike 39 e i f. Razvijena hidratizovana struktura ovih solidifikata je razlog povećane UCS uzoraka S75F95C05 i S75F90C10. Slike mikrostrukture uzoraka S75F70L25C05 i S75F45L45C10, prikazani na Slikama 39 g i h, takođe pokazuju poroznu strukturu sličnu uzorku S80F90L10 sa većim kristalima gipsa, manje razvijenom hidratizovanom strukturom sa Ca jedinjenjima. Inhibitorski efekat viška HL na reakciju hidratacije letećeg pepela, što se može videti na slikama mikrostrukture uzoraka S80F90L10, S80F75L25, S80F50L50, S75F70L25C05 i S75F45L45C10, je u skladu sa radovima Antiohos i dr. [130] koji su zaključili da čestice FA okruženi neproreagovanim HL imaju smanjenu reaktivnost.



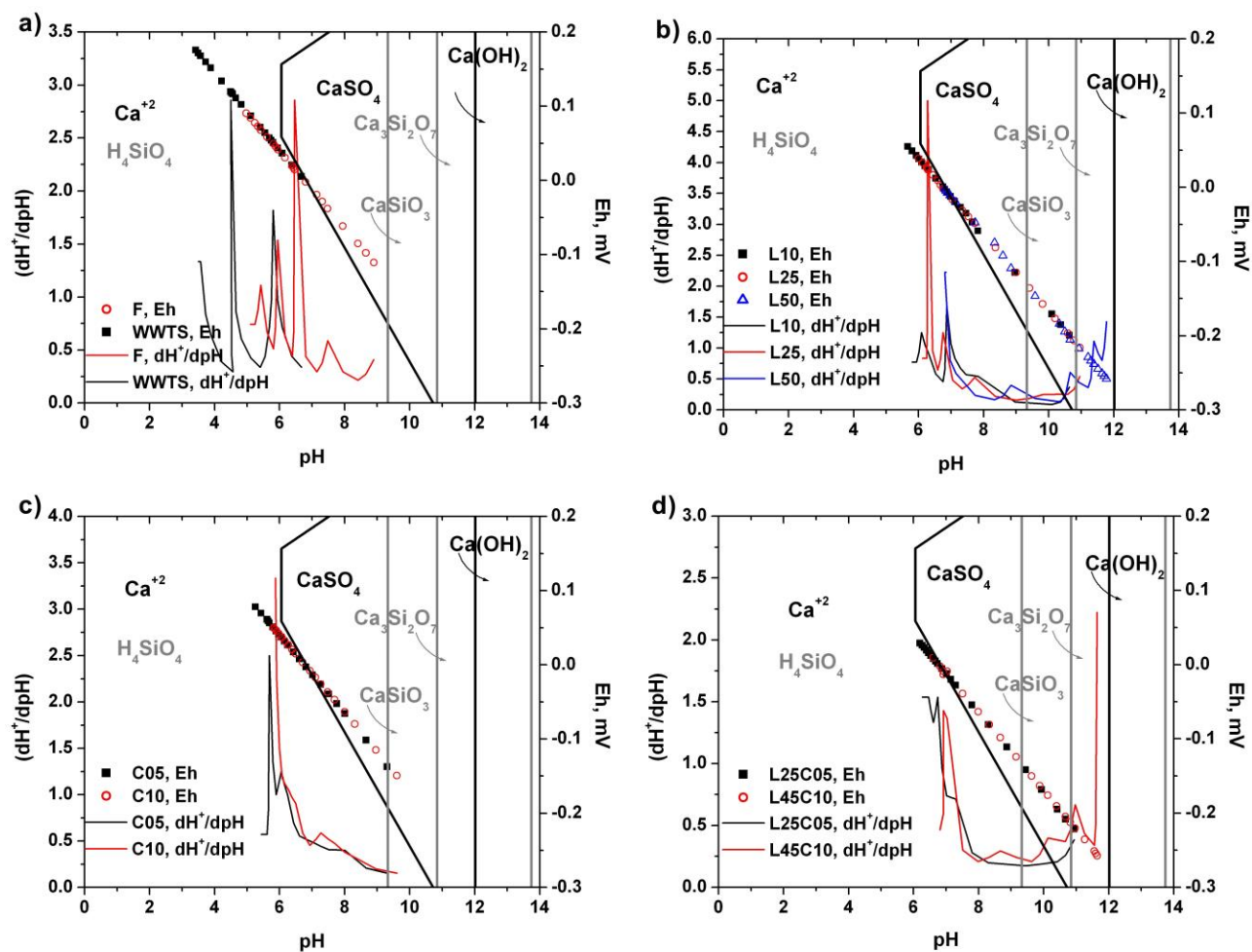
Slika 39. Rezultati SEM analize a) F, b) L10, c) L25, d) L50, e) C05, f) C10, g) L25C05, h) L45C10

### 5.4.3 Rezultati d-ANC testa

Faze u strukturi solidifikata koje su uzrokovale razlike u UCS i ANC, nisu otkrivene XRD analizom. Iz tog razloga primenjena je diferencijalna ANC (d-ANC) analiza. Titracione krive dobijene ANC testom su transformisane diferenciranjem ( $dH^+/dpH$ ) u spektar diskretnih pikova [11]. Svaki pik na određenoj pH vrednosti odgovara rastvaranju specifične faze prisutne u solidifikovanoj matrici. Međutim, količine prisutnih faza i njihove interakcije, sastav veziva i prisustvo metalnih hidroksida kao nečistoće mogu da uzrokuju varijacije u vrednostima ravnotežnih pH [13,14]. Prisustvo različitih jona u sistemu utiče na redoks potencijal (Eh) rastvora nakon luženja. Iz tog razloga rezultati d-ANC testa su spojeni sa Eh-pH dijagramima za Ca-S-H<sub>2</sub>O i Si-Ca-H<sub>2</sub>O sisteme na 25°C. Između svake tačke u merenju pH-Eh vrednosti dodata je tačka linearnom interpolacijom u cilju da se izglati spektar. Rezultati su prikazani na Slici 40.

Prvo što se može uočiti na Slici 40 a-d, je da se pikovi obično pojavljuju na linijama između dve oblasti stabilnosti faza. Ovo je u skladu sa činjenicom da su pikovi rezultat rastvaranja određene faze tokom ANC testa. Serija pikova, koja počinje oko pH 7,5 i završava se na pH 5,5 je zajednička za sve sisteme. Prema Eh-pH dijagramima svi ovi pikovi pripadaju rastvaranju gipsa. Pomeranje pikova duž pH ose je posledica različitih Eh vrednosti rastvora, što dovodi do Eh-pH tačaka duž linije stabilnosti faze gipsa. Nepotpun pik na d-ANC liniji za uzorak S80F100 blizu pH 9 se može pripisati rastvaranju CSH faze sa niskim Ca/Si odnosom. Peyronnard i dr. [11] i Coussy i dr [15] su takođe pikove između pH vrednosti 9 i 10 pripisali rastvaranju CSH faze. Iako d-ANC linije uzoraka S75F95C05 i S75F90C10, Slika 40 c, počinju u oblasti CSH stabilnosti, pikovi koji potiču od rastvaranja CSH nisu uočeni. U sistemu sa HL (S80F90L10, S80F75L25 i S80F50L50), Slika 40 b, i HL i PC (S75F70L25C05 i S75F45L45C10), Slika 40 d, tri grupe pikova se mogu uočiti. Prva grupa je između pH 7,1 i 6,1 za S80F90L10, S80F75L25 i S80F50L50 uzorke i pH 7,3 i 6,4 za S75F70L25C05 i S75F45L45C10 i takođe se može pripisati rastvaranju gipsa. Druga serija se nalazi oko linije stabilnosti Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> faze na pH 10,8 i može ukazati na prisustvo kalcijum-silikata sa većim odnosom Ca/Si, što je i potvrdila XRD analiza S80F50L50 uzorka. Uzorci sa najvećim dodatkom HL (S80F50L50 i S75F45L45C10) imaju pikove blizu pH 12, što odgovara rastvaranju Ca(OH)<sub>2</sub> faze. U radovima Peyronnard i dr [11], Giampaolo i dr [14] i Coussy i dr [15] pikovi oko pH

12 ili više su pripisani rastvaranju portlandita, kao produkta pucolanske reakcije. Međutim, prisustvo ove faze nije potvrđeno XRD analizom. Iz ovoga se može zaključiti da pikovi oko pH 12 su rezultat rastvaranja viška HL koji se ne može detektovati X-zracima. Ova faza je odgovorna za visok ANC solidifikata i dovodi do veće stabilnosti na luženje solidifikata. Međutim, višak HL ima inhibirajući efekat na reakciju hidratacije pucolana i uzrokuje smanjenje UCS uzoraka.



Slika 40. Rezultati d-ANC testa kuplovana sa Eh-pH dijagramima za Ca-S-H<sub>2</sub>O i Si-Ca-H<sub>2</sub>O sisteme: a) WWTS i F uzorak, b) FA+HL uzorci, c) FA+PC uzorci, d) FA+HL+PC uzorci

## **5.5 Optimalni sastav solidifikata**

Kao što je više puta napomenuto, efikasnost S/S procesa se ocenjuje na osnovu postignute pritisne čvrstoće dobijenih solidifikata i stabilnosti solidifikovane matrice na izluženje kontaminenata. U ispitivanim solidifikovanim sistemima svi uzorci su postigli vrednost UCS iznad zahtevanih 0,35 MPa, dok se međusobno razlikuju po stepenu izluženja metala nakon različitih primenjenih testova luženja. Takođe, rezultati ANC testa su potvrdili da će stepen izluženja metala, a time i stabilnost tretiranog otpada na uticaj sredine, zavisiti od puferskog kapaciteta solidifikata. Puferski kapacitet tretiranog otpada direktno zavisi od količine alkalnih komponenti u solidifikatu, pa su tako i uzorci sa najvećim sadržajem hidratisanog kreča u vezivu označeni kao najstabilniji. Hidratirani kreč koji je dodat u velikom višku ostaje neproreagovan u reakciji hidratacije negradeći CSH i CAH. Hidratirani kalcijum-silikati i aluminati su faze koje utiču na razvoj UCS, što znači da solidifikati sa visokim sadržajem hidratisanog kreča koji je dodat u višku imaju nešto nižu pritisnu čvrstoću uz povećanu stabilnost solidifikovane matrice na izluženje kontaminenata usled većeg puferskog kapaciteta.

Iz navedenih razloga kao optimalni sastav solidifikata je izabran onaj sa najvećim kapacitetom za neutralizaciju kiseline, sa najnižom koncentracijom izluženih elemenata nakon testova luženja i sa UCS iznad propisane vrednosti 0,35 MPa: 80% mulj + 20% vezivo sastava 50% FA + 50% HL (S80F50L50).

## **5.6 Rezultati ispitivanja na nivou pilot postrojenja**

Solidifikat optimalnog sastava (80% mulj + 20% vezivo sastava 50% FA + 50% HL) je u daljem eksperimentalnom radu ispitivan na nivou pilot postrojenja. Svežem, tek umešenom solidifikatu je određeno vreme potrebno za potpunu homogenizaciju, tečljivost, vreme vezivanja i količina slobodne vode, a nakon starenja od 28 dana određena mu je hidraulična konduktivnost (permeabilnost). Rezultati ispitivanja na nivou pilot postrojenja određuju izbor krajnjeg scenarija S/S procesa.

Količina od 8 kg otpadnog mulja sintetisanog u laboratorijskim uslovima je pomešan sa 1 kg FA i 1 kg HL. Vreme potrebno za potpunu homogenizaciju se povećava usled povećanja količina otpada i potrebnog agensa za stabilizaciju. Određuje se pomoću specijanih markera koji se unose u smešu mulja, pepela i kreča. Nakon određenog vremena mešanja, iz smeše se uzimaju tri uzorka i broje markeri u njima. Nastavlja se sa mešanjem i postupak se ponavlja sve dok u uzorcima ne bude približno isti broj markera. Vreme potrebno da se markeri ravnomerno izmešaju sa ostatkom smeše uzima se kao optimalno vreme potrebno za potpunu homogenizaciju.

Za određivanje vremena potrebnog za potpunu homogenizaciju korišćeni su markeri u obliku plastičnih perlica ukupne mase 141,25 g. Markeri su dodati komponentama solidifikata, Slika 41, nakon čega je vršena homogenizacija. U Tabeli 37 su dati rezultati testa.



Slika 41. Komponente solidifikata sa markerima za određivanje vremena homogenizacije

Tabela 37. Određivanje vremena za homogenizaciju, br. markera

Vreme, min	Uzorak 1	Uzorak 2	Uzorak 3	Ukupno
5	11	19	19	49
10	11	16	23	50
20	27	26	15	68
30	18	19	17	54
40	19	18	16	53

Prema rezultatima testa se može videti da je do homogenizacije došlo nakon 30 min mešanja, što se može usvojiti kao vreme potrebno za homogenizaciju smeše solidifikata.



Tečljivost (mogućnost pumpanja) je bitna karakteristika smeše koja određuje izbor opreme, kao i izbor scenarija S/S procesa. Mogućnost pumpanja, odnosno tečljivost, se određuje pomoću potresnog stola (*eng. Flow table spread*) merenjem širenja sveže umešene smeše po stolu, prema standardu SRPS EN 1015-3:2008 [105], na sledeći način: uzorak zapremine 300 cm<sup>3</sup> se izruči na metalnu ploču odgovarajuće površine, ujednačenim udaranjem ploče o tlo 15 puta uzorak se razliva po ploči. Nakon toga meri se prečnik razlivenog uzorka u dva normalna pravca. Izgled uzorka nakon testa prikazan je na Slici 42. U oba normalna pravca prečnik razlivanja uzorka je iznosio 240 mm, što je više od zahtevanih 175 mm.



Slika 42. Izgled uzorka solidifikata nakon testa tečljivosti

Koliko dugo će materijal moći da se pumpa, odnosno, koliko dugo ostaje tečljiv, zavisi od vremena vezivanja. Ono može biti značajno produženo ili skraćeno u zavisnosti od uticaja materija prisutnih u otpadu na reakciju hidratacije. Kratko vreme vezivanja će onemogućiti pumpanje smeše, dok dug period vezivanja predstavlja problem pri odlaganju tretiranog otpada. Ova veličina određuje se pomoću Vikatove igle prema standardu SRPS EN 196-3:2010 [106]. Nakon izlivanja uzorka u kalup meri se dubina prodora igle u uzorak za dva vremena. Vreme početka i kraja sleganja (vezivanja) se određuje interpolacijom (ili ekstrapolacijom) dobijenih rezultata za dubinu od 25 mm (početak) i za vreme kada igla ne može da prođe u uzorak (0 mm), kao vreme završetka vezivanja.

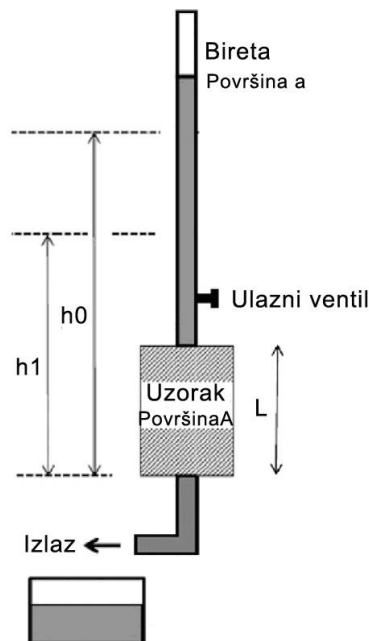
Rezultati merenja Vikatovom iglom su sledeći:

- za 35 min, prodor igle je bio do dubine od 29 mm,
- za 80 min, prodor igle je bio 12 mm.

Prema dobijenim rezultatima vreme početka vezivanja iznosi 46 min, a kraja 112 min.

Količina slobodne vode se određuje prema standardu SRPS EN 480-4:2010 [104]. Uzorak mase od 640 g je ostavljen u laboratorijskoj čaši 24 h kako bi se izdvojila slobodna voda na površini uzorka. Nakon propisanog vremena voda sa površine je uzeta i odmerena korišćenjem pipete. Količina izmerene slobodne vode je iznosila 3 ml, što čini 1,17% od ukupne vode u sistemu.

Transport opasnih materija koje se nalaze u otpadu zavisi od hidraulične konduktivnosti (permeabilnosti) tretiranog otpada. Niska permeabilnost sprečiće mobilnost kontaminata putem luženja atmosferskom vodom na deponiji. Koeficijent hidraulične konduktivnosti bi trebalo da bude oko  $1 \cdot 10^{-9}$  m/s [29]. Ova veličina određuje se standardom ASTM D 5084-03 [107] pomoću aparature šematski prikazane na Slici 43.



Slika 43. Skica aparature za određivanje hidraulične konduktivnosti

Koeficijent hidraulične konduktivnosti se određuje prema formuli:

$$k = \frac{a \cdot L}{A \cdot t} \cdot \ln\left(\frac{h_0}{h_1}\right)$$

Gde su:

$a$  - površina poprečnog preseka birete,  $m^2$

$L$  - visina uzorka,  $m$

$A$  - površina poprečnog preseka uzorka,  $m^2$

$t$  - vreme potrebno da voda sa nivoa  $h_0$  padne na nivo  $h_1$

Rezultati testa su pokazali da koeficijent hidraulične konduktivnosti solidifikata iznosi  $3,65 \cdot 10^{-9}$  m/s. Permeabilnost (hidraulična konduktivnost) stabilizovanog otpada zavisi od mnogo faktora, uključujući karakteristike početnog otpada, karakteristike i količinu veziva, pa vrednosti za ovu veličinu mogu varirati od  $10^{-9}$  do  $10^{-12}$  m/s [1].

S obzirom da otpadni mulj nastaje u toku procesa tretmana otpadne vode u velikim količinama, da na kvalitet S/S tretmana veliki uticaj ima kvalitet mešanja tj. homogenizacije sa vezivom, da svež solidifikat dovoljno vremena ostaje tečljiv i pogodan za pumpanje, kao scenario za S/S proces predloženo je postrojenje za tretman otpadnog mulja koje bi se sastojalo iz jedinice za skladištenje komponenata veziva i jedinice za mešanje mulja i veziva. Nakon postizanja homogenizacije svež solidifikat bi mogao da se pumpa na definisano mesto za odlaganje.

## ***5.7 Rezultati stabilizacije otpadnih muljeva sa sadržajem bakra iz proizvodnje cinka***

### *5.7.1 Klinker*

Sastav dobijenih klinkera nakon pirometalurškog tretmana je dat u Tabeli 38. Glavna komponenta klinkera je Fe u obliku oksida, prisutan kao hematit ( $Fe_2O_3$ ), kao produkt termalne dekompozicije jarozita [97,98] ili kao magnetit ( $Fe_3O_4$ ) formiran tokom parcijalne dekompozicije hematita [96] ili cink ferita [99]. Zn i Pb su prisutni u smanjenim količinama u poređenju sa početnim Zn/Pb materijalom, što potvrđuje efikasnost procesa. Cu je prisutan u određenoj količini, verovatno u obliku sulfida, kao i As i Sb. Visok sadržaj CaO i MgO je rezultat dodavanja ovih oksida kao aditiva u pirometalurškom procesu, dok  $SiO_2$  i  $Al_2O_3$  potiču iz početnog Zn/Pb materijalu i kao neisparljive komponente zaostaju nakon tretmana u klinkeru. BI, kao odnos alkalnih i kiselih oksida je isti za sve tri mešavine usled istog sadržaja topitelja (12%),

ali sa različitim CaO/MgO odnosom. Dobljene šljake pripadaju alkalnim šljakama sa  $BI > 1$ .

Tabela 38. Hemijski sastav klinkera nakon tretmana sa izračunatim BI

Komponenta, %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu	Zn	Pb	As	Sb	BI
Ca100	58.06	24.38	0.11	11.09	2.99	0.54	1.02	0.42	0.086	0.051	1.7
Mg25	56.36	18.10	5.71	10.78	2.91	1.55	1.75	0.41	0.067	0.045	1.7
Mg50	66.43	9.67	8.75	8.34	2.25	1.53	0.73	0.05	0.244	0.037	1.7

### 5.7.2 Uticaj CaO kao topitelja na stabilnost klinkera

Uzorak klinkera Ca100, dobijen korišćenjem CaO kao topitelja u pirometalurškom tretmanu, je podvrgnut EN 12457-4 standardnom testu luženja i rezultati su prikazani u Tabeli 39.

Tabela 39. Rezultati EN 12457-4 standardnog testa luženja uzorka Ca100, mg/kg \*

Element	As	Ba	Cu	Mo	Pb	Sb	Zn	pH
Ca100	3,6	1,3	0,03	2,1	1,0	2,9	<0,05	11,0
MDK	2,0	100	50	10	10	0,7	50	>6,0

\* Koncentracije Cd, Cr, Hg, Ni i Se su bile ispod granice detekcije

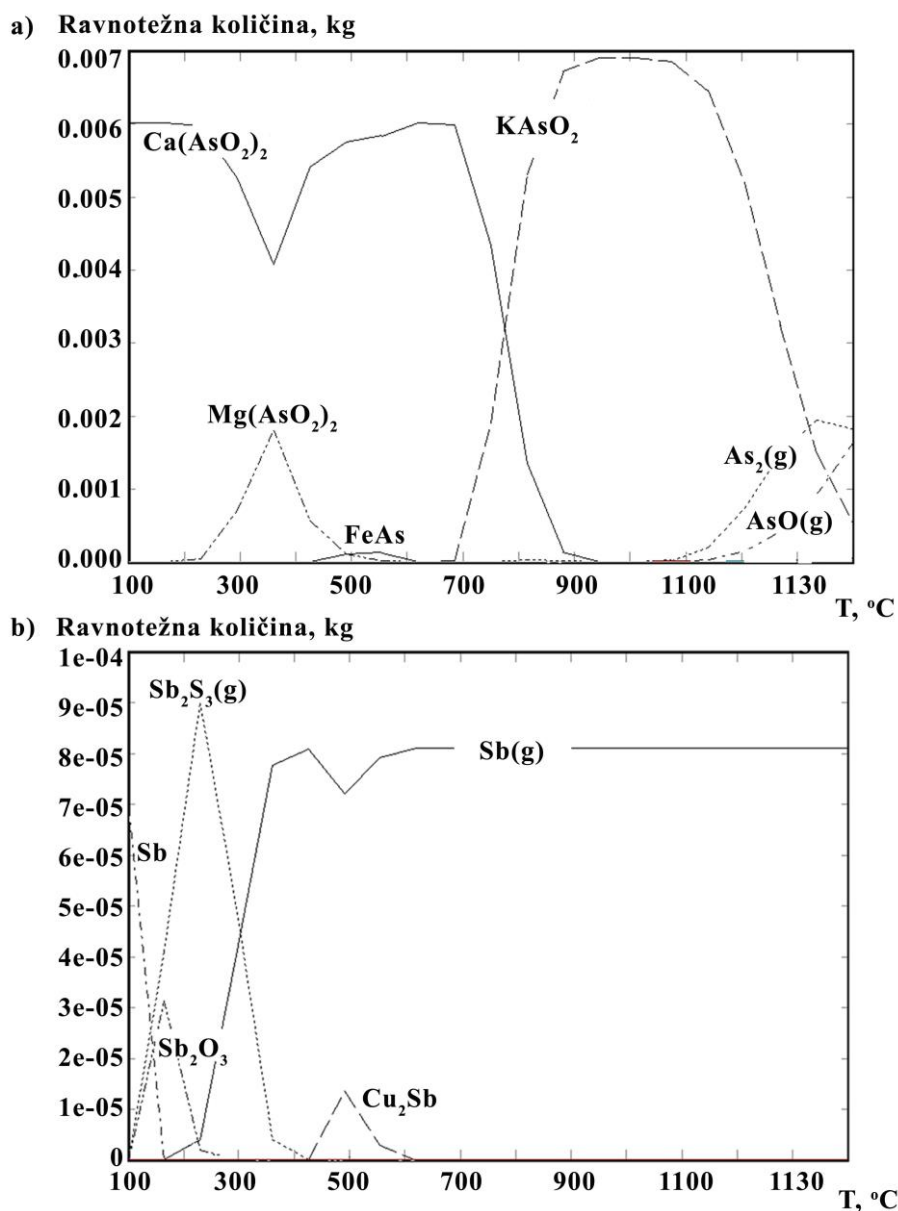
Jarozit i NLR imaju visok sadržaj Zn i Pb. Njihova koncentracija u rastvorima nakon luženja je ispod MDK za neopasan otpad, 1,0 mg/kg za Pb i ispod granice detekcije za Zn (0,05 mg/kg). Razlog za ovakav rezultat je (1) niska koncentracija Zn i Pb u klinkeru usled efikasnosti procesa i (2) Zn i Pb koji su zaostali u klinkeru su u obliku stabilnog cink-ferita [99] ili metaličnog Pb [97], respektivno. Izmerene koncentracije Ba (1,3 mg/kg), Cu (0,03 mg/kg) i Mo (2,1 mg/kg) su takođe ispod MDK za neopasan otpad. Koncentracije As i Sb u rastvorima nakon EN 12457-4 testa su iznad MDK, 3,6 i 2,9 mg/kg, respektivno. U Zn/Pb materijalu su ovi elementi prisutni u količinama manjim od 1% (Tabela 8). U cilju ispitivanja ponašanja As i Sb tokom tretmana Ca100 smeše, urađeno je modelovanje višefaznog ravnotežnog sastava korišćenjem HSC Chemistry programa. Rezultati su prikazani na Slici 44.

Faze koje sadrže As se tipično nalaze u rudama metala i ulaze u metalurške procese kao nečistoće. Pirometalurški procesi, koji uključuju prženje, konvertovanje i topljenje ruda koje sadrže As mogu da prevedu As iz stabilnog u izrazito mobilne oblike. U ovim procesima arsen je uglavnom prisutan u obliku neorganskih oksianjona arsenita (As<sup>3+</sup>) i arsenata (As<sup>5+</sup>), pri čemu su arseniti toksičniji i

rastvorljiviji od arsenata [131]. Jedinjenja koja sadrže arsen se uklanjaju iz rastvora nakon vrelo kiselog luženja (RLE proces) taloženjem zajedno sa jarozitnim talogom.  $\text{AsO}_4^{3-}$  se ugrađuje u jarozitnu strukturu zamenjujući  $\text{SO}_4^{2-}$  u kristalnoj strukturi [132]. Mills i dr. [133] su istraživali termičku dekompoziciju arsenitnog plumbojarozita. Zaključak je bio da As formira fazu tipa apatita ( $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{SO}_4)\text{O}$ ) na temperaturama do  $860^\circ\text{C}$ . Na temperaturama iznad  $860^\circ\text{C}$ , kristalni hematit i lanarkit ( $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ ) koegzistiraju sa amorfnom fazom. Moglo bi se zaključiti da arsen ili isparava ili je zadržan u amorfnoj fazi. Flores i dr. [134] su istraživali termičku i hemijsku dekompoziciju amonijum-arsenitnog jarozita i zaključili da veći deo arsena ostaje absorbovan na česticama hematita na povišenim temperaturama i pod alkalnim uslovima. Hu i dr. [135] su zaključili da fizički absorbovan As (i u obliku  $\text{As}^{5+}$  i  $\text{As}^{3+}$ ) se lako otpušta na visokim temperaturama ( $>1050^\circ\text{C}$ ) i formira različite oblike arsenita/arsenata sa prisutnim metalima (Ca, Fe, Al). Slika 44 potvrđuje da jedan deo As isparava na  $1200^\circ\text{C}$  tokom procesa, dok deo zaostaje u klinkeru kao alkalni arsenit. Arseniti su izuzetno rastvorni u kontaktu sa vodom, što je i potvrđeno visokim izluženjem As, iznad MDK, u rastvorima nakon testa EN 12457-4.

Antimon je sličan arsenu u svojoj toksičnosti i hemijskim karakteristikama. Obično je prisutan u obliku sulfida ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) i oksida ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) [136]. Sb je takođe ugrađen u strukturu jarozita tokom njegovog taloženja, ali za razliku od As,  $\text{Sb}^{5+}$  zamenjuje  $\text{Fe}^{3+}$  unutar jarozitne strukture. Ima malo podataka u literaturi o ponašanju antimona tokom termičkog tretmana jarozita [136,137]. Karimian i dr. [137] su istraživali ponašanje As i Sb tokom transformacije jarozita pod redukujućim uslovima i zaključio da je Sb znatno slabije absorbovan na novoformiranoj čvrstoj fazi Fe nego As. Rezultati prikazani na Slici 44 potvrđuju zaključke Multani i dr. [136] da je elementarni Sb izrazito isparljiv na temperaturama  $>500^\circ\text{C}$  i kao takav bi trebalo da prelazi u oksid. Njegovo zadržavanje u klinkeru je verovatno usled kratkog vremena trajanja pirometalurškog procesa. U klinkeru arsen i antimon su prisutni kao izrazito mobilne faze. Metod za njihovu imobilizaciju bi mogla da bude inkapsulacija unutar stabilne matrice. Inkapsulacija uključuje fizičku interakciju (ne-hemijska inkapsulacija), hemijsku interakciju (proces na bazi S/S tretmana) ili termička interakcija (vitifikacija i inkapsulacija termoplastičnim polimerom) između otpada i agensa za solidifikaciju (veziva) u cilju da se zagađivač izoluje unutar inertne matrice [2]. Ca100 je alkalna šljaka usled dodatka CaO kao topitelja u procesu. Alkalne šljake

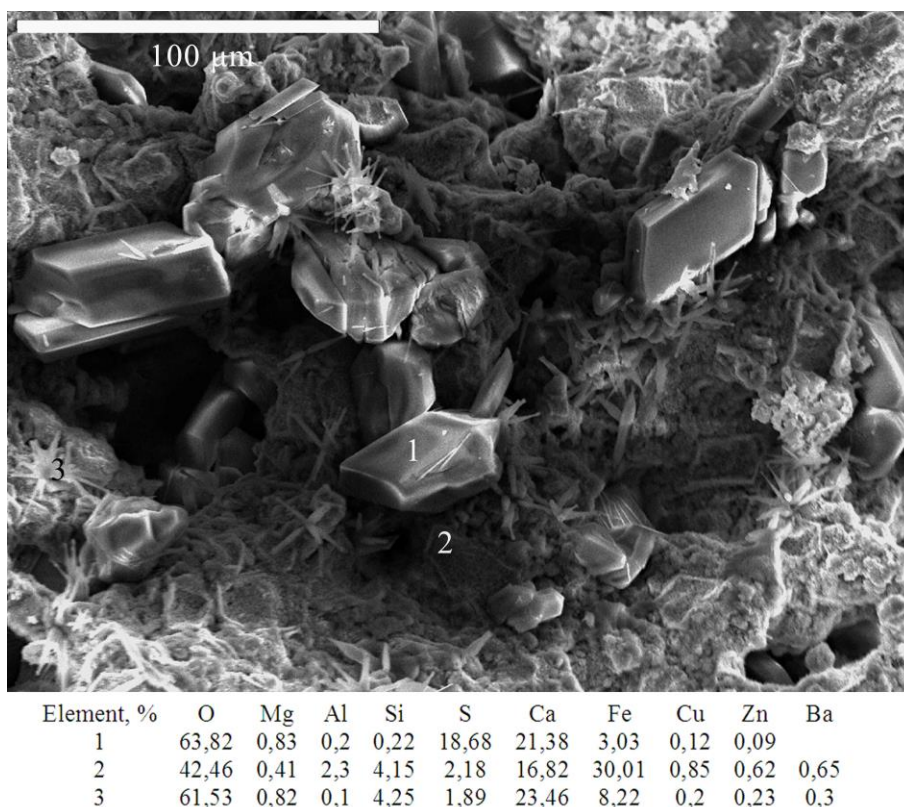
karakteriše manja stabilnost u odnosu na kisele šljake usled kalcijum-silikata prisutnih u matrici koji reaguju i lako se rastvaraju u vodi. U cilju analize strukture klinkera, uzorak Ca100 je poslat na SEM-EDS analizu. Slike mikrostrukture uparene sa EDS analizom hemijskog sastava određenih faza/tačaka uzorka Ca100 su prikazani na Slici 45.



Slika 44. Ravnotežna količina a) As i b) Sb tokom pirometalurškog tretmana

Slika mikrostrukture pokazuje poroznu strukturu klinkera, dobijenih korišćenjem CaO kao topitelja, sa velikim kristalima gipsa. Kristali gipsa potiču iz primarnog Zn/Pb materijala, a delom su i formirani tokom tretmana. Fe oksidi, kao finalni produkt tretmana jarozita i NLR, sa slabo formiranim kalcijum-feritima i

silikatima, kao i neizreagovali CaO su takođe prisutni u strukturi klinkera. Porozna matrica uzorka klinkera Ca100 nije uspela da ugradi i imobilizuje migratorne elemente, što je rezultiralo visoku koncentraciju As i Sb u rastvorima nakon EN 12457-4 testa luženja.



Slika 45. SEM-EDS analiza uzorka klinkera Ca100

### 5.7.3 Uticaj dodatka MgO topitelju na stabilnost klinkera

Cilj dodatka MgO je bila modifikacija sastava šarže koji bi obezbedio stvaranje stabilnih klinkera, pogodnih za dalje korišćenje ili bezbedno odlaganje. Kisele šljake, koje su stabilnije od alkalnih, karakteriše amorfna struktura koja bi mogla da se formira i u alkalnim uslovima pri brzom hlađenju šljake [94]. Iz tog razloga efekat brzine hlađenja klinkera je takođe ispitivan. Klinkeri dobijeni sa dva različita dodatka MgO topitelju (25% MgO + 75% CaO i 50% MgO + 50% CaO) su hlađeni na vazduhu i u vodi 30 minuta. Klinkeri su dalje poslani na EN 12457-4 test luženja i rezultati su prikazani u Tabeli 40.

Tabela 40. Rezultati EN 12457-4 testa klinkera koji sadrže MgO, mg/kg

Element/Klinker	As	Ba	Cu	Mo	Pb	Sb	Zn	pH
Mg25A	0.54	1.39	0.51	0.65	<0.5	0.19	6.03	8.05
Mg25W	0.16	1.93	0.64	0.61	<0.5	0.053	0.79	8.04
Mg50A	0.62	5.63	0.42	0.55	<0.5	0.13	1.07	7.40
Mg50W	0.41	2.72	0.35	0.54	<0.5	0.087	<0.05	7.41
MDK	2.0	100	50	10	10	0.7	50	>6.0

Poređenjem rezultata EN 12457-4 testa klinkera Ca100 (Tabela 39) sa klinkerima koji sadrže MgO (Tabela 40) može se videti da povećanje sadržaja MgO dovodi do smanjenja pH vrednosti rastvora posle luženja. Razlog je smanjenje koncentracije alkalnih jona prisutnih u rastvorima, pre svih  $\text{Ca}^{2+}$  jona. Takođe postoje manje razlike u pH vrednosti između uzoraka dobijenih različitom brzinom hlađenja (Mg25A u poređenju sa Mg25W i Mg50A u poređenju sa Mg50W). Koncentracije Cu i Mo variraju između vrednosti 0,35 i 0,64 mg/kg za Cu i 0,54 i 0,65 mg/kg za Mo. Međutim, ove vrednosti su značajno ispod MDK za neopasan otpad definisanih za bakar i molibden, 50 i 10 mg/kg respektivno [6]. Koncentracije Pb su bile ispod granice detekcije (0,5 mg/kg) u rastvorima posle luženja uzoraka sa MgO i niže u poređenju sa uzorkom Ca100 (1,0 mg/kg). Barna i dr [91] i Mombelli i dr. [95] su takođe pokazali da je izluženje Pb iz šljake nakon tretmana veće pod alkalnim uslovima, dok je izluženje Zn povećano sa smanjenjem pH vrednosti. U ovom radu, koncentracija Zn je najveća bila u rastvoru uzorka Mg25A, ali je smanjena kod uzoraka koji su brzo hlađeni (Mg25W i Mg50W). Može se zaključiti da različita mikrostruktura, koja se dobija različitim uslovima hlađenja, ima veći uticaj na luženje Zn nego pH vrednost. Koncentracija Ba u rastvorima se povećavala sa povećanjem udela MgO bez evidentnog uticaja brzine hlađenja. Mombelli i dr. [90] su ispitivali uticaj MgO na luženje Ba iz šljake nakon pirometalurškog tretmana i zaključili da u oba slučaja, i sa niskim i sa visokim sadržajem MgO, luženje barijuma je povećano. U šljakama sa manjim sadržajem MgO Ba se rastvara u kristalnoj rešetki kalcijum-silikata. U kontaktu sa vodom ove faze se rastvaraju i time oslobađaju Ba. U drugom slučaju, šljake sa visokim sadržajem MgO, Mg zamenjuje Ba i Ca u silikatnoj matrici, barijum ostaje u obliku BaO, i kao alkalni hidroksid, lako se rastvara u vodi zajedno sa drugim alkalnim elementima. Dodatak MgO je imao pozitivan uticaj na luženje As, gde je koncentracija As u svim rastvorima uzoraka koji sadrže MgO bila ispod MDK. Takođe, veća brzina hlađenja je redukovala luženje arsena (Mg25A u poređenju sa

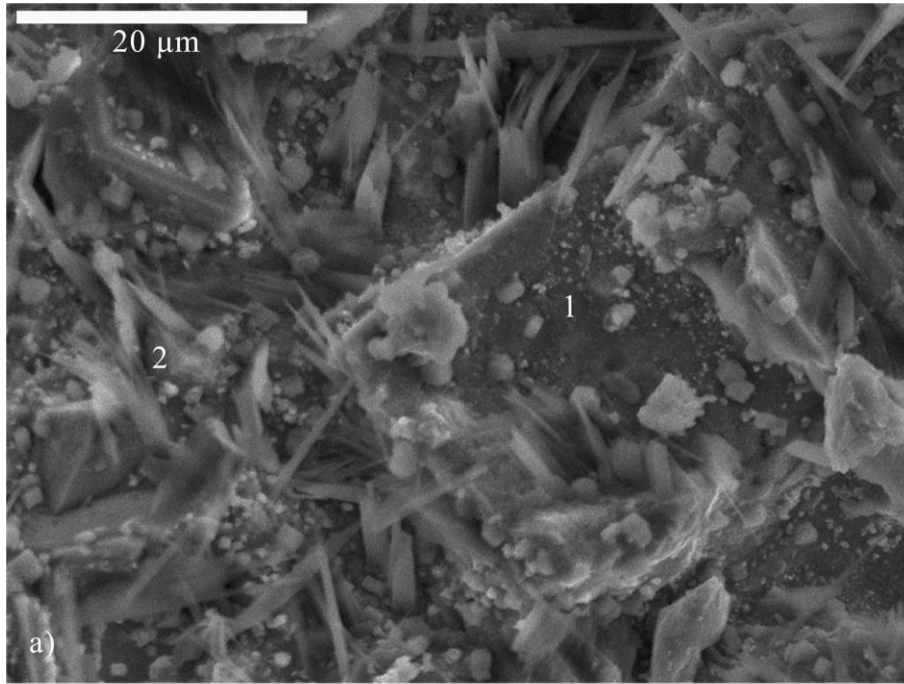


Mg25W i Mg50A u poređenju sa Mg50W) verovatno usled formiranja stabilne matrice sa amorfnom strukturom. Luženje antimona je slično luženju As. Dodatak MgO je rezultirao smanjenjem koncentracije Sb u rastvorima nakon testa luženja ispod MDK za neopasan otpad (0,7 mg/kg). Imobilizacija Sb je bila poboljšana u matricama dobijenim brzim hlađenjem, potvrđujući uticaj mikrostrukture matrice na izluženje migratornih elemenata. Najniža koncentracija arsena i antimona je detektovana u rastvoru uzorka Mg25W 0,16 i 0,053 mg/kg respektivno. Rezultati standardnog testa luženja su pokazali da dodatak MgO topitelju od 25% i hlađenje dobijenih klinkera u vodi 30 min dovodi do redukcije izluženja 95,5% As i 98,2% Sb u odnosu na klinker dobijen konvencionalnim pirometalurškim tretmanom.

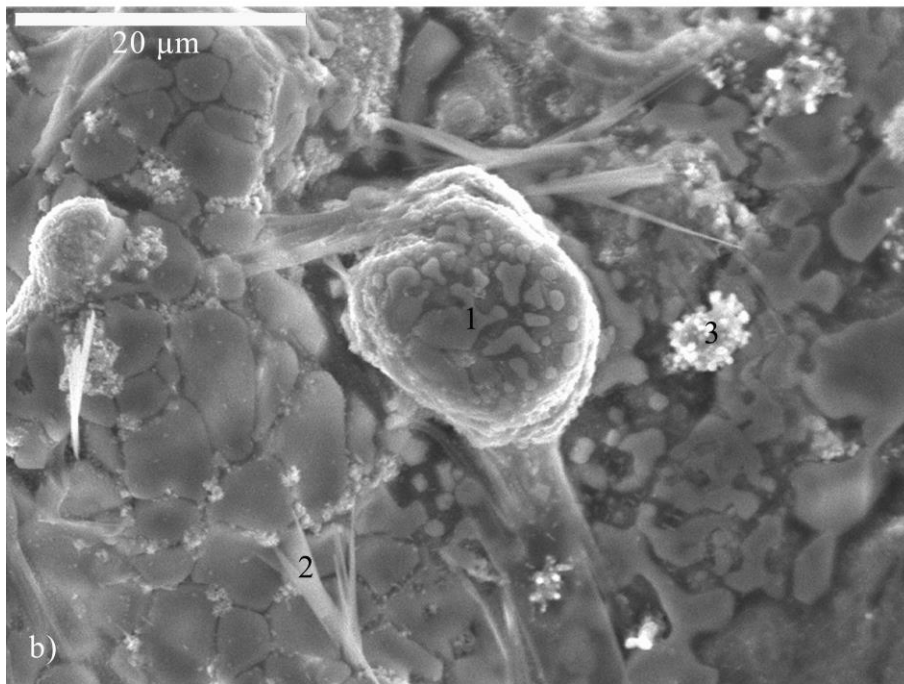
U cilju ispitivanja uticaja dodatka MgO i brzine hlađenja na mikrostrukturu dobijenih klinkera i time na njihovu stabilnost i otpornost na luženje migratornih elemenata, uzorci su poslani na SEM-EDS analizu. Slika 46 pokazuje mikrostrukture Mg25A (a) i Mg25W (b), dok su mikrostrukture uzoraka Mg50A (a) i Mg50W (b) prikazane na Slici 47 sa hemijskom analizom EDS određenih tačaka u strukturi. Kao što je i očekivano, glavna komponenta klinkera je Fe u obliku oksida, najverovatnije hematita  $Fe_2O_3$ , kao produkt termalne dekompozicije jarozita [97,98] i magnetita ( $Fe_3O_4$ ) formiranog usled parcijalne dekompozicije hematita [96] i termičke dekompozicije cink-ferita [99]. Prisutan CaO formira igličaste kalcijum-ferite (Slika 46, a i b) a neisparen cink zaostaje u obliku stabilnog cink-ferita. CuS i BaS su takođe prisutni u strukturi kao originalne komponente jarozita i NLR. Slike 46 i 47 pokazuju povećano formiranje amorfne strukture dobijene povećanjem sadržaja MgO u klinkeru: Mg25A (Slika 46, a) u poređenju sa Mg50A (Slika 47, a), i sa povećanjem brzine hlađenja: Mg25A (Slika 46, a) u poređenju sa Mg25W (Slika 46, b) i Mg50A (Slika 47, a) u poređenju sa Mg50W (Slika 47, b). Povećanje sadržaja MgO i brzine hlađenja rezultuje gušću strukturom. Kisele šljake karakteriše amorfna struktura usled visokog sadržaja silicijuma koji formira duge molekulske lance polimerizacijom. Ovi lanci se sporo preoblikuju u kristale i time se brzim hlađenjem formira amorfna struktura. Alkalne šljake će takođe imati amorfnu strukturu koja nastaje brzim transformacijom iz tečnog u čvrsto stanje, što se postiže brzim hlađenjem bez dovoljno vremena za formiranje kristala [94]. Viskoznost alkalnih šljaka zavisi od hemijskog potencijala primarne čvrste faze. Viskoznost istopljene šljake se povećava se smanjenjem temperature i naglo se povećava na temperaturi kada specifična faza počne da kristališe [138]. Lee i dr. [138] su zaključili da sadržaj MgO ima značajan

uticaj na temperaturu kristalizacije koja se pomera ka višim temperaturama sa povećanjem sadržaja MgO u šljaci.

Tossavainen i dr. [94] su objasnili uticaj dodatka MgO nešto drugačije. Oni su pronašli da na 1400°C samo 40% od ukupnog sadržaja MgO je prisutan u rastopu, dok je ostali deo prisutan kao MgO kristali. Iz tog razloga dolazi do smanjenja BI rastopa, čime se poboljšavaju uslovi za formiranje amorfne strukture u materijalu. Isto se može reći i u ovoj disertaciji. MgO prisutan u klinkeru je bio detektovan tokom EDS analize u veoma malim količinama (< 1%), osim u strukturi uzorka Mg50A, Slika 46, c, tačka 2 gde formira (Fe, Mg, Ca) – spinalnu fazu. Može se zaključiti da dodatak MgO ostaje inertan, čime se smanjuje BI šljake i time favorizuje stvaranje amorfne strukture. Amorfna struktura inkapsulira migratorne elemente prisutne u klinkeru i redukuje njihovo luženje u kontaktu sa vodom. Modifikacija sastava topitelja u pirometalurškom tretmanu i brzine hlađenja klinkera dovode do povećanja otpornosti na luženje i stabilnosti klinkera.

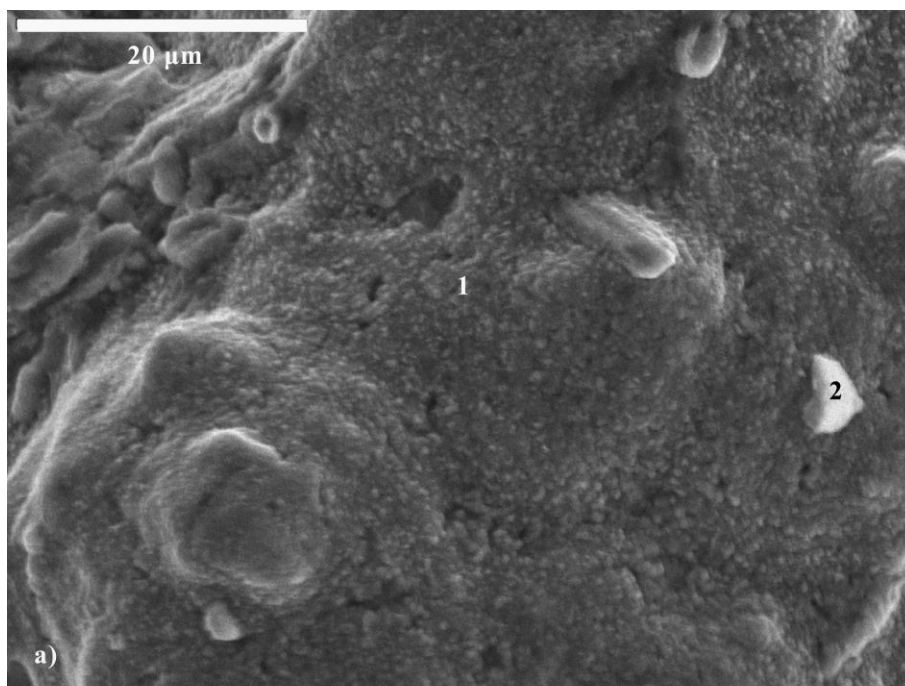


Element, %	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe	Cu	Zn	Ba
1	30,44	0,19	0,15	0,34	6,82	1,78	56,06	5,43	1,83	1,61
2	68,48		0,28	0,10	8,76	4,11	17,62	4,57	0,68	2,13

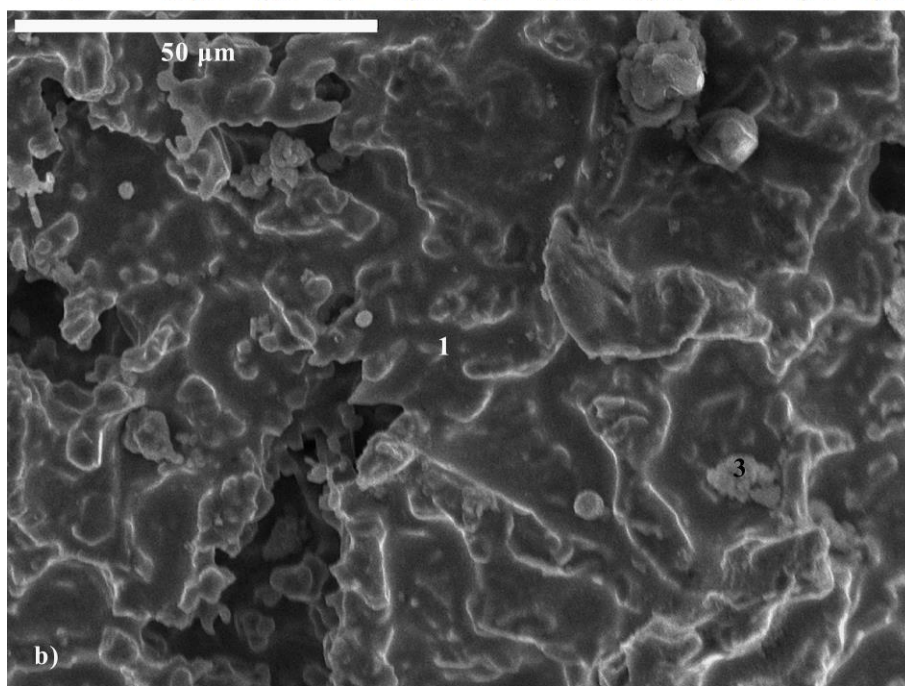


Element, %	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe	Cu	Zn	Ba
1	33,02	0,07		0,35	3,9	7,45	41,83	1,49	1,19	10,71
2	52,87		0,11	0,19	7,49	6,76	28,94	2,77	0,84	4,47
3	32,71	0,05	0,04	0,33	5,5	4,57	11,9	36,29	0,58	11,5

Slika 46. Rezultati SEM-EDS analize uzoraka: a) Mg25A, b) Mg25W



Element, %	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe	Cu	Zn	Ba
1	42,33	1,74	0,21	0,17	0,64	0,55	053,38	0,46	0,68	0,37
2	38,72	4,48	0,45	0,22	3,06	2,68	46,82	3,41	0,98	1,32



Element, %	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe	Cu	Zn	Ba
1	24,02	0,14	0,08	0,19	4,1	0,86	67,94	3,42	1,26	1,1
2	40,07	0,06	0,18	0,67	7,69	1,75	47,19	2,62	2,91	1,66

Slika 47. Rezultati SEM-EDS analize uzoraka: a) Mg50A, b) Mg50W

## 6 Zaključak

Proces stabilizacije i solidifikacije (S/S) se smatra najboljom dostupnom tehnikom za tretman industrijskog muljevitog i čvrstog otpada. S/S proces uključuje mešanje opasnog otpada sa odgovarajućim agensom za stabilizaciju u cilju dobijanja neopasnog ili inertnog otpada pogodnog za bezbedno odlaganje.

U okviru disertacije ispitan je razvoj i optimizacija S/S procesa mulja koji nastaje tretmanom otpadne vode iz primarne topionice bakra, kao i mogućnost *in situ* stabilizacije klinkera koji nastaje tokom tretmana otpadnih muljeva sa sadržajem bakra iz hidrometalurškog procesa dobijanja cinka. Iako potiču iz dva različita metalurška procesa oba otpadna mulja karakteriše kompleksnost sastava koji se odlikuje visokim sadržajem osnovnih metala (Cu, Zn, Pb i Ni) i prisustvom izrazito toksičnih i migratornih metala, kao što su As i Sb.

U cilju određivanja količine i konačnog sastava otpadnog mulja koji će nastajati u pogonu za tretman efluenta u novoj topionici bakra RTB Bor bilo je potrebno uraditi detaljnu analizu sastava koncentrata, simulaciju tretmana otpadnih gasova koji nastaju tokom procesa topljenja i konvertovanja koncentrata, a zatim i nastale otpadne vode. Utvrđeno je da tretmanom 8,66 m<sup>3</sup>/h otpadne vode nastaje 10281,6 kg/h otpadnog mulja koji sadrži 75% vode. Čvrstu fazu mulja čine gips, nastao neutralizacijom kiseline, hidroksidi metala nastali hemijskim taloženjem metala rastvorenih u kiseloj otpadnoj vodi, i sulfidi metala koji su u strujama otpadnog gasa i vode bili prisutni u obliku nerastvornih čestica.

Kao agens za stabilizaciju ispitan je leteći pepeo, kao individualni agens i u smešama sa kalcijum(II)-hidroksidom i kompozitnim portland cementom kao agens dvojnog i trojnog sastava. Optimizacija S/S procesa je vršena variranjem odnosa mulj/agens i sastava komponenata agensa, a efikasnost primenjenih agenasa ocenjena je merenjem pritisne čvrstoće dobijenih solidifikata i njihove stabilnosti na luženje kontaminenata. Ukupno je ispitano četrdeset uzoraka solidifikata. Ispitivani FA potiče iz toplane u Boru, nastaje sagorevanjem uglja iz kopova Kolubara i po svom sastavu pripada klasi F. Analiza mulja (WWTS) i FA, određena primenom standardnih testova luženja propisanih nacionalnim zakonom, potvrdila je klasifikaciju WWTS kao opasnog otpada usled izluženja Cu i Zn značajno iznad MDK, i FA kao neopasnog otpada što omogućava njegovu bezbednu primenu kao vezivo u S/S procesu.

Utvrđeno je da dominantan uticaj na razvoj pritisne čvrstoće ima dodatak  $\text{SiO}_2$  i odnos kalcijuma i silicijuma (Ca/Si) prisutnih u solidifikatima što ukazuje da pravilan odabir odnosa FA/HL/PC kao komponenata agensa za stabilizaciju dovodi do postizanja zahtevane pritisne čvrstoće za bezbedno odlaganje. Dodatak HL letećem pepelu rezultirao je smanjenje, a dodatak PC povećanje pritisne čvrstoće uzoraka u odnosu na solidifikate sa FA kao individualnim agensom. Svi dobijeni solidifikati su imali vrednost postignute pritisne čvrstoće iznad zahtevanih 0,35 MPa nakon 28 dana starenja.

Stabilizacija kontaminenata u tretiranom mulju ispitana je primenom dva standardna testa luženja koja su prihvaćena u nacionalnom zakonu: TCLP i EN 12457-4. Iako definisani kao standardne metode, navedena dva testa su dala različitu klasifikaciju solidifikata sa FA kao opasnog ili neopasnog otpada. U cilju prevazilaženja ovakvog problema i određivanja realnije ocene stabilnosti tretiranog WWTS i izluženja metala, u disertaciji je predložena i primenjena postavka dugoročnog testa luženja pod realnim uslovima sredine (LEC test) koji se sastoji u izlaganju solidifikata uticaju atmosferalija tokom godinu dana i skupljanju drenažne vode tokom zimskog (jesen/zima) i letnjeg (proleće/leto) perioda. Za sve ispitivane metale rezultati EN 12457-4 testa su bili bliži koncentracijama nakon LEC testa. Ovo potvrđuje ulogu EN 12457-4 testa za određivanje dugoročnih efekata luženja na deponijama. Iako su rezultati TCLP testa pokazali značajno veće izluženje metala nego što je dobijeno LEC testom, ovaj test je omogućio ocenu efikasnosti S/S procesa i upoređivanje efikasnosti veziva različitog sastava.

Stabilnost solidifikata na luženje kontaminenata zavisi od puferskog kapaciteta solidifikata i određen je ANC testom. Puferski kapacitet tretiranog otpada određuje količina alkalnih komponenti prisutnih u solidifikatu. Ustanovljeno je da će dodatak kiselih oksida ( $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sadržanih u FA i PC imati negativan uticaj na stabilnost solidifikata, dok dodatak  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  letećem pepelu dovodi do drastičnog smanjenja koncentracije izluženih metala, značajno ispod MDK za neopasni otpad, što, opet, potvrđuje da je pravilnim odabirom komponenata agensa moguće postići stabilizaciju ovakvog kompleksnog sistema opasnog otpada.

Faze u strukturi solidifikata koje su uzrokovale razlike u UCS i ANC nisu ustanovljene XRD analizom usled generalno amorfne strukture solidifikovane matrice. Iz tog razloga primenjena je diferencijalna ANC (d-ANC) analiza. Kako količine prisutnih faza i njihove interakcije, sastav veziva i prisustvo metalnih

hidroksida kao nečistoća mogu da uzrokuju varijacije u pozicijama pikova u d-ANC analizi, rezultati d-ANC testa su spojeni sa Eh-pH dijagramima za Ca-S-H<sub>2</sub>O i Si-Ca-H<sub>2</sub>O sisteme na 25°C, što predstavlja novitet u primeni ove analize. Zaključeno je da se dobijeni pikovi tipično pojavljuju na linijama između dve oblasti stabilnosti specifičnih faza i da je pomeranje pikova duž pH ose povezano sa Eh vrednostima rastvora koje u dosadašnjoj primeni ove analize nisu razmatrane. Primena modifikovane d-ANC analize je determinisala prisustvo neizreagovanog Ca(OH)<sub>2</sub>, dodatog u višku, koji uzrokuje povećanje ANC i otpornost na luženje solidifikata, ali i pad vrednosti UCS. Prisustvo ove faze je potvrđeno SEM analizom uzoraka solidifikata.

Nakon ocene efikasnosti S/S procesa primenjenog na tretman otpadnog mulja iz primarne topionice bakra izabran je optimalan sastav solidifikata koji se sastoji od 80% mulja i 20% agensa sastava 50% FA + 50% HL. Primena ovog sastava veziva na tretman otpadnog mulja rezultuje stabilizaciju od preko 99% osnovnih metala (Cu, Zn, Pb, Ni) i preko 90% As u poređenju sa netretiranim muljem i razvoj pritisne čvrstoće iznad zahtevanih 0,35 MPa, što klasifikuje ovaj solidifikat kao neopasan otpad pogodan za bezbedno odlaganje.

U cilju određivanja krajnjeg scenarija S/S procesa, solidifikat optimalnog sastava je ispitivan na nivou pilot postrojenja. Utvrđeno je da bi, usled velike količine, načina nastajanja mulja i karakteristika svežeg solidifikata, kao najbolji scenario bio izgradnja postrojenja za tretman otpadnog mulja koje bi se sastojao iz jedinice za skladištenje agenasa i jedinice za mešanje, a svež solidifikat bi mogao da se pumpa na određeno mesto za odlaganje.

Idealan proces tretmana otpadnih muljeva sa visokim sadržajem metala bi uključivao valorizaciju komponenti od interesa i ujedno stabilizaciju ostatka. Upravo je to i bio cilj *in situ* stabilizacije klinkera koji nastaje tokom pirometalurškog tretmana jarozita i NLR iz proizvodnje i prerade cinka u „Zorki – Obojena metalurgija“, Šabac. Referentni klinker, dobijen korišćenjem CaO kao konvencionalnog topitelja je pokazao izluženje As i Sb iznad MDK za neopasan otpad. U okviru disertacije predložen je i ispitan uticaj dodatka MgO kalcijum(II)-oksidu kao topitelju u pirometalurškom procesu u cilju dobijanja stabilne matrice klinkera unutar koje dolazi do imobilizacije izrazito migratornih As i Sb. Rezultati standardnog testa luženja i mineraloška analiza su pokazali da modifikacija sastava topitelja u pirometalurškom procesu i brzine hlađenja klinkera rezultuju povećanje

stabilnosti istih. Dokazano je da MgO ostaje inertan tokom tretmana redukujući indeks baziciteta i time favorizujući formiranje gušće amorfne strukture koja je omogućila inklapsulaciju migratornih elemenata. Rezultati standardnog testa luženja su pokazali da dodatak MgO topitelju od 25% i hlađenje dobijenih klinkera u vodi 30 min dovodi do redukcije izluženja 95,5% As i 98,2% Sb u odnosu na klinker dobijen korišćenjem konvencionalnog baznog topitelja. Svi ispitivani klinkeri dobijeni dodatkom MgO su bezbedni za dalju upotrebu ili odlaganje.

Na osnovu analize i diskusije prezentovanih rezultata u poređenju sa prethodnim rezultatima i objavljenim rezultatima drugih autora, stabilizacija preko 99% osnovnih metala (Cu, Zn, Pb, Ni) i preko 90% As, postignuta S/S tretmanom otpadnog mulja iz primarne topionice bakra, kao i stabilizacija izrazito migratornih elemenata (As i Sb) unutar matrice klinkera dobijenih tretmanom otpadnih muljeva sa sadržajem bakra iz primarne proizvodnje Zn, se može smatrati kao značajan naučni doprinos u istraživanju tretmana i stabilizacije industrijskih otpada sa visokim sadržajem metala. Takođe, predloženi novi test luženja pod realnim uslovima sredine (LEC test), kao i modifikovana d-ANC analiza doprinose razvoju sistema ocenjivanja efikasnosti procesa tretmana opasnog otpada.

Rezultati dobijeni u okviru ove disertacije ukazuju na to da su ciljevi istraživanja u potpunosti ostvareni i doprinose proširivanju znanja o mogućnostima stabilizacije osnovnih i toksičnih metala i tokom tretmana opasnog muljevitog otpada.

Deo rezultata proisteklih iz ove disertacije je prezentovan naučnoj javnosti objavljivanjem u relevantnim međunarodnim časopisima i na naučnim skupovima.

Ova doktorska disertacija je urađena u okviru realizacije projekta tehnološkog razvoja koje je finansiralo Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije ev. br. 34033 „Inovativna sinergija nus-produkata, minimizacije otpada i čistije proizvodnje u metalurgiji“.



## 7 Literatura

- [1] Reference Document on Best Available Techniques (BAT) for the Waste Treatments Industries, Integrated Pollution Prevention and Control, European Commission, 2006.
- [2] Conner J.R., Hoeffner S.L., The history of stabilization/solidification technology, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 1998, 28(4), 325–396.
- [3] Malviya R., Chaudhary R., Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(1), 267–276.
- [4] Dermatas D., Meng X., Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils, *Engineering Geology*, 2003, 70 (3–4), 377–394.
- [5] Winkel L., Alxneit I., Sturzenegger M., New paths for a SO<sub>2</sub>-free copper production, *Minerals Engineering*, 2007, 20 (12), 1179–1183.
- [6] Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada, Sužbeni glasnik Republike Srbije, br. 56/10
- [7] Van der Sloot H.A., Heasman L., Quevauviller Ph., *Harmonization of Leaching/ Extraction Tests. Studies in environmental science*, Elsevier Science, Amsterdam, 1997, vol. 70, 292.
- [8] Mantis I., Voutsas D., Samara C., Assessment of the environmental hazard from municipal and industrial wastewater treatment sludge by employing chemical and biological methods, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2005, 62(3), 397-407.
- [9] Koukouzas N., Ketikidis C., Itskos G., Heavy metal characterization of CFB-derived coal fly ash, *Fuel Processing Technology*, 2011, 92(3), 441-446.
- [10] Li L., Yu C., Bai J., Wang Q., Luo Z., Heavy metal characterization of circulating fluidized bed derived biomass ash, *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 233–234, 41-47.
- [11] Peyronnard O., Benzaazoua M., Blanc D., Moszkowicz P., Study of mineralogy and leaching behavior of stabilized/solidified sludge using

- differential acid neutralization analysis, Part I: Experimental study, *Cement and Concrete Research*, 2009, 39(7), 600-609.
- [12] Chen Q.Y., Tyrer M., Hills C.D., Yang X.M., Carey P., Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review, *Waste Management*, 2009, 29 (1), 390–403.
- [13] Glass G.K., Reddy B., Buenfeld N.R., Corrosion inhibition in concrete arising from its acid neutralisation capacity, *Corrosion Science*, 2000, 42(9), 587-1598.
- [14] Giampaolo C., Mastro S.L., Poletini A., Pomi R., Sirini P., Acid neutralisation capacity and hydration behaviour of incineration bottom ash–Portland cement mixtures, *Cement and Concrete Research*, 2002, 32(5), 769-775.
- [15] Coussy S., Benzaazoua M., Blanc D., Moszkowicz P., Bussière, B., Arsenic stability in arsenopyrite-rich cemented paste backfills: A leaching test-based assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185(2-3), 1467-1476.
- [16] Coussy S., Benzaazoua M., Blanc D., Moszkowicz P., Bussière B., Assessment of arsenic immobilization in synthetically prepared cemented paste backfill specimens, *Journal of Environmental Management*, 2012, 93(1), 10-21.
- [17] Jung M.S., Shin M.C., Ann K.Y., Fingerprinting of a concrete mix proportion using the acid neutralisation capacity of concrete matrices, *Construction and Building Materials*, 2012, 26(1), 65-71.
- [18] Chatain V., Benzaazoua M., Loustau Cazalet M., Bouzahzah H., Delolme C., Gautier M., Blanc D., de Brauer C., Mineralogical study and leaching behavior of a stabilized harbor sediment with hydraulic binder, *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(1), 51-59.
- [19] Poletini A., Pomi R., Sirini P., Fractional factorial design to investigate the influence of heavy metals and anions on acid neutralization behavior of Cement-based products, *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(7), 1584-1591.
- [20] Shi C., Stegemann J.A., Acid corrosion resistance of different cementing materials, *Cement and Concrete Research*, 2000, 30(5), 803-808.

- [21] Moors A., Dijkema G., Embedded industrial production systems, Lessons from waste management in zinc production, *Technological Forecasting and Social Change*, 2006, 73(3), 250–265.
- [22] Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Non-Ferrous Metals Industries, Integrated Pollution Prevention and Control, Final Draft, European Commission, 2014.
- [23] Solidification/ Stabilization Resource Guide, EPA/542-B-99-002, Office of Solid Waste and Emergency Response, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1999.
- [24] The Federal Remediation Technologies Roundtable (FRTR), Remediation Technologies Screening Matrix and Reference guide, Version 4.0, <http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4-21.html>, 3.11.2017.
- [25] Polat M., Gulerv E., Lederman E., Cohen H., Neutralization of an extremely acidic sludge and stabilization of heavy metals in fly ash aggregates, *Waste Management*, 2007, 27 (4) 482–489.
- [26] Qiao X.C., Poon C.S., Cheeseman C.R., Investigation into the stabilization/ solidification performance of Portland cement through cement clinker phases, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 139(2), 238-243.
- [27] Qian G., Cao Y., Chui P., Tay J., Utilization of MSWI fly ash for stabilization/solidification of industrial waste sludge, *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 129(1–3), 274–281.
- [28] Cullinane M.J., Jones L.W., Malone P.G., Handbook for Stabilization/ Solidification of Hazardous Waste, EPA/540/2-86/001, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1986.
- [29] Stegemann J.A., Zhou Q., Screening tests for assessing treatability of inorganic industrial wastes by stabilisation/solidification with cement, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(1), 300-306.
- [30] Radović N., Kamberović Ž., Panias D., Cleaner metallurgical industry in Serbia: a road to the sustainable development, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 2009, 15(1), 1-4.
- [31] R. Reidy, SNC-Lavalin upgrades copper smelter in Serbia, *Pump Industry Analyst*, 2011, 2011(1), 4.

- [32] Moskalyk R.R., Alfantazi A.M, Review of copper pyrometallurgical practice: today and tomorrow, *Minerals Engineering*, 2003, 16(10), 893-919.
- [33] Davenport W.G., King M., Schlesinger M., Biswas A.K., *Extractive Metallurgy of Copper*, 4th edition, Elsevier Science Ltd, Oxford, United Kingdom, 2002.
- [34] Dimitrijević M., Kostov A., Tasić V., Milosević N., Influence of pyrometallurgical copper production on the environment, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(2–3), 892-899.
- [35] Šerbula S.M., Antonijević M.M., Milošević N.M., Milić S.M., Ilić A.A., Concentrations of particulate matter and arsenic in Bor (Serbia), *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1–3), 43-51.
- [36] Hydroxide precipitation, Hoffland Environmental Inc. <http://www.hofflandenv.com/hydroxide-precipitation/>, 3.11.2017.
- [37] Industrial Wastewater Systems, Hoffland Environmental Inc., <http://heienv.com/industrial-wastewater-systems/>, 3.11.2017.
- [38] Draft Reference Document on Best Available Techniques (BAT) for the Non-Ferrous Metals Industries, Integrated Pollution Prevention and Control, European Commission, 2009.
- [39] Crear R., Engineering and Design Precipitation/Coagulation, Department of The Army EM 1110-1-4012, United States Army Corps of Engineers, Washington, DC, 2001
- [40] Water Management in Mining, 2012, <http://www.im-mining.com/2012/03/01/water-management-in-mining/>, 3.11.2017.
- [41] Lagno F., Garcia I., Ledesma C., Reghezza A., Demopoulos G.P., Becze L., Gomez M., Katsarou L., Fixation of Arsenic and Antimony From Copper Smelter Flue Dust and Electrefinery Bleed-off as Crystalline Scorodite, *Proceedings of Hydro Copper*, Antofagasta, Chile, 2009, 290–299.
- [42] Geldenhuis J.M.A, Recovery of valuables from flue dust fines, *Minerals Engineering*, 2002, 15(1-2), 95–98.
- [43] Montenegro V., Sano H., Fujisawa T., Recirculation of high arsenic content copper smelting dust to smelting and converting processes, *Minerals Engineering*, 2013, 49, 184-189.

- [44] Czernecki J., Smieszek Z., Miczkowski Z., Problems of lead and arsenic removal from copper production in a one stage flash-smelting process, *World of Metallurgy – ERZMETALL*, 2012, 65(2), 101-107.
- [45] Xu Z., Li Q., Nie H., Pressure leaching technique of smelter dust with high-copper and high-arsenic, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20(1), s176-s181.
- [46] Reynolds J.E., Coltrinari E.L., Process for recovering metal values from materials containing arsenic, U.S. patent 4244734, 1981.
- [47] Ke J.J., Qiu R.Y., Chen C.Y., Recovery of metal values from copper smelter flue dust, *Hydrometallurgy*, 1984, 12(2), 217–224.
- [48] Bloom P.A., Dolezal H., Madsen B.W., Shirts M.B., Recovery of arsenic from flue dust, U.S. patent 4401632, 1983.
- [49] Morales A., Cruells M., Roca A., Sunyerand A., Viñals J., Copper and zinc recoveries and arsenic stabilization from copper smelter flue dust, 6th International seminar on copper hydrometallurgy, *Hydro copper*, Vina del Mar, Chile, 2011.
- [50] Stopic S., Friedrich B., Widigdo A., Electrolytic recovery of copper from highly contaminated wastewaters, *Metalurgija - Journal of Metallurgy*, 2007, 13(1), 27-34.
- [51] Pavlovic J., Stopic S., Friedrich B., Kamberovic Z., Selective removal of heavy metals from metal-bearing wastewater in a cascade line reactor, *Environmental Science and Pollution Research*, 2007, 14(7), 518-522.
- [52] Gorai B., Jana R.K., Khan Z.H., Electrorefining electrolyte from copper plant dust, *Materials Transactions*, 2002, 43(3), 532-536.
- [53] Shibayama A., Takasaki Y., William T., Yamatodani A., Higuchi Y., Sunagawa S., Ono E., Treatment of smelting residue for arsenic removal and recovery of copper using pyro–hydrometallurgical process, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1-3), 1016–1023.
- [54] Worrell E., Reuter M.A., *Handbook of recycling: state-of-the-art for practitioners, analysts, and scientists*, Elsevier, Oxford, United Kingdom, 2014.
- [55] Diet J.N., Moszkowicz P., Sorrentino D., Behaviour of ordinary Portland cement during the stabilization/solidification of synthetic heavy metal sludge:

- macroscopic and microscopic aspects, *Waste Management*, 1998, 18(1), 17-24.
- [56] Ruiz M.C., Andres A., Irabien A., Environmental assessment of cement/foundry sludge products, *Environmental Technology*, 2003, 24(5), 589 – 596.
- [57] Ruiz M.C., Irabien A., Environmental behavior of cement-based stabilized foundry sludge products incorporating additives, *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 109(1-3), 45-52.
- [58] Coz A., Andrés A., Soriano S., Irabien Á., Environmental behaviour of stabilized foundry sludge, *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 109(1-3), 95-104.
- [59] Li X.D., Poon C.S., Sun H., Lo I.M.C., Kirk D.W., Heavy metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste materials, *Journal of Hazardous Materials*, 2001, 82(3), 215-230.
- [60] Salihoglu G., Pinarli V., Salihoglu N.K., Karaca G., Properties of steel foundry electric arc furnace dust solidified/stabilized with Portland cement, *Journal of Environmental Management*, 2007, 85(1), 190-197.
- [61] Salihoglu G., Pinarli V., Steel foundry electric arc furnace dust management: Stabilization by using lime and Portland cement, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153 (3), 1110-1116.
- [62] Bulut U., Ozverdi A., Erdem M., Leaching behavior of pollutants in ferrochrome arc furnace dust and its stabilization/solidification using ferrous sulphate and Portland cement, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(2-3), 893-898.
- [63] Zain, M.F.M., Islam M.N., Radin S.S., Yap S.G., Cement-based solidification for the safe disposal of blasted copper slag, *Cement and Concrete Composites*, 2004, 26(7), 845-851.
- [64] Pereira C. F., Rodríguez-Piñero M., Vale J., Solidification/stabilization of electric arc furnace dust using coal fly ash: Analysis of the stabilization process, *Journal of Hazardous Materials*, 2001, 82(2), 183-195.
- [65] Camacho L. M., Munson-McGee S.H., Anomalous transient leaching behavior of metals solidified/stabilized by pozzolanic fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(1), 144–151.

- [66] Choi W.H., Lee S.R., Park J.Y., Cement based solidification/stabilization of arsenic-contaminated mine tailings, *Waste Management*, 2009, 29(5), 1766–1771.
- [67] Voglar G.E., Leštan D., Solidification/stabilisation of metals contaminated industrial soil from former Zn smelter in Celje, Slovenia, using cement as a hydraulic binder, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178(1-3), 926-933.
- [68] Moon D.H., Dermatas D., Arsenic and lead release from fly ash stabilized/solidified soils under modified semi-dynamic leaching conditions, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 141(2), 388–394.
- [69] Moon D.H., Wazne M., Yoon I.H., Grubb D.G., Assessment of cement kiln dust (CKD) for stabilization/solidification (S/S) of arsenic contaminated soils, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 159(2-3), 512-518.
- [70] Singh T.S., Pant K.K., Solidification/stabilization of arsenic containing solid wastes using portland cement, fly ash and polymeric materials, *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 131(1-3), 29-36.
- [71] Shih C.J., Lin C.F., Arsenic contaminated site at an abandoned copper smelter plant: waste characterization and solidification/stabilization treatment, *Chemosphere*, 2003, 53(7), 691-703.
- [72] Vandecasteele C., Van den Broeck K., Dutré V., ICP–MS, hydride generation-ICP–MS, and CZE for the study (analysis and speciation) of solidification/stabilisation of industrial waste containing arsenic, *Waste Management*, 2000, 20 (2-3), 211-216.
- [73] Sullivan C., Tyrer M., Cheeseman C.R., Graham N.J.D., Disposal of water treatment wastes containing arsenic — A review, *Science of the Total Environment*, 2010, 408 (8), 1770–1778.
- [74] P.H. Shih, J.E. Chang, H.C. Lu, L.C. Chiang., Reuse of heavy metal-containing sludges in cement production, *Cement and Concrete Research*, 2005, 35(11), 2110-2115.
- [75] Vandecasteele C., Dutré V., Geysen D., Wauters G., Solidification/stabilisation of arsenic bearing fly ash from the metallurgical industry. Immobilization mechanism of arsenic, *Waste Management*, 2002, 22(2), 143-146.
- [76] Polic P.S., Ilic M.R., Popovic A.R., Environmental Impact Assessment of Lignite Fly Ash and Its Utilization Products as Recycled Hazardous Wastes

- on Surface and Ground Water Quality, Water Pollution, The Handbook of Environmental Chemistry, vol 2. Springer, Berlin, Heidelberg, 2005.
- [77] Komljenović M., Baščarević Z., Bradić V., Mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash geopolymers, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1-3), 35-42.
- [78] Ahmaruzzaman M., A review on the utilization of fly ash, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2010, 36(3), 327–363.
- [79] ASTM C618-05, Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete. In: *Annual book of ASTM standards, concrete and aggregates*, vol. 04.02., American Society for Testing Materials, 2005.
- [80] Cho H., Oh D., Kim K., A study on removal characteristics of heavy metals from aqueous solution by fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 127(1–3), 187–195.
- [81] Alinnor I.J., Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by fly ash, *Fuel*, 2007, 86(5-6), 853–857.
- [82] Lim S., Jeon W., Lee J., Lee K., Kim N., Engineering properties of water/wastewater-treatment sludge modified by hydrated lime, fly ash and loess, *Water Research*, 2002, 36(17), 4177–4184.
- [83] Minocha A.K., Jain N., Verma C.L., Effect of inorganic materials on the solidification of heavy metal sludge, *Cement and Concrete Research*, 2003, 33(10), 1695-1701.
- [84] Qiao X.C., Poon C.S., Cheeseman C.R., Investigation into the stabilization/solidification performance of Portland cement through cement clinker phases, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 139(2), 238–243.
- [85] Townsend T., Jang Y.C., Tolaymat T., *A Guide to the Use of Leaching Tests in Solid Waste Management Decision Making*, The Florida Center for Solid and Hazardous Waste Management, University of Florida, Gainesville, Florida, 2003.
- [86] Method 1311: Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP), *Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods*, EPA Publication SW-846, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1992.



- [87] EN 12457-4:2002: Characterization of waste - Leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 4: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 10 mm (without or with size reduction). CEN/TC 292 - Characterization of waste, 99/31/EC, European Committee of Standardization, Brussels, 2002.
- [88] Stegemann J.A., Cote P.L., Summary of an investigation of test methods for solidified waste evaluation, *Waste Management*, 1990, 10(1), 41-52.
- [89] Glass G.K., Buenfeld N.R., Differential acid neutralisation analysis, *Cement and Concrete Research*, 1999, 29(10), 1681-1684.
- [90] Mombelli D., Mapelli C., Barella S., Di Cecca C., Le Saout G., Garcia-Diaz E., The effect of chemical composition on the leaching behaviour of electric arc furnace (EAF) carbon steel slag during a standard leaching test, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(1), 1050-1060.
- [91] Barna R., Bae H., Mehu J., Van Der Sloot H., Moszkowicz P., Desnoyers C., Assessment of chemical sensitivity of Waelz slag, *Waste Management*, 2000, 20(2-3), 115-124.
- [92] Mombelli D., Mapelli C., Barella S., Gruttadauria A., Le Saout G., Garcia-Diaz E., The efficiency of quartz addition on electric arc furnace (EAF) carbonsteel slag stability, *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 279, 586-596.
- [93] Daugherty K.E., Saad B., Weirich C., Eberendu A., The glass content of slag and hydraulic activity, *Silicates Industriels*, 1983, 4(5), 107-110.
- [94] Tossavainen M., Engstrom F., Yang Q., Menad N., Lidstrom Larsson M., Bjorkman B., Characteristics of steel slag under different cooling conditions, *Waste Management*, 2007, 27(10), 1335-1344.
- [95] Mombelli D., Mapelli C., Barella S., Gruttadauria A., Di Landro U., Laboratory investigation of Waelz slag stabilization, *Process Safety and Environmental Protection*, 2015, 94, 227-238.
- [96] Kerolli-Mustafa M., Mandić V., Ćurković L., Šipušić J., Investigation of thermal decomposition of jarosite tailing waste, A prerequisite for comprehensive jarosite reuse and waste minimization, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 123(1), 421-430.
- [97] Frost R., Wills R., Weier M., Musumeci A., Martens W., Thermal decomposition of natural and synthetic plumbojarosites: Importance in 'archochemistry', *Thermochimica Acta*, 2005, 432(1), 30-35.

- [98] Ju S., Zhang Y., Zhang Y., Xue P., Wang Y., Clean hydrometallurgical route to recover zinc, silver, lead, copper, cadmium and iron from hazardous jarosite residues produced during zinc hydrometallurgy, *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192, 554-558.
- [99] Stopić S., Friedrich B., Kinetics and mechanism of thermal zinc-ferrite phase decomposition, *Proceedings of the Europe Metallurgical Conference*, Innsbruck, Austria, 2009, 1167-1181.
- [100] Prajsnar R., Czernecki J., Michalski R., Adamkiewicz L., Cybulski A., Bednarek P., Szuba S., Kulawik S., Kapias P., Zajaczkowski A., Bratek L., Kozłowicz M., Staszewski M., Kolacz D., Traczewski W., Laboratory and pilot studies into treatment of Pb/Zn raw materials in Waelz process, Institute of Non-Ferrous Metals, Gliwice, Poland. Report Imn No 7348/15 submitted to Metal Recovery Ltd, Serbia, 2015.
- [101] Rekonstrukcija Topionice Bakra u RTB Bor - Outotec, Glavni Tehnološki Projekat, GTP TMF-RTB 992-20042012, 2012.
- [102] Outotec's HSC Chemistry 6, <https://www.outotec.com/products/digital-solutions/hsc-chemistry/>, 3.11.2017.
- [103] New Flash Furnace and Sulphuric Acid Plant RTB Bor, Serbia, Project #504311, Basic and Preliminary Detailed Engineering, Rev. 01, Technical Proposal, Snc Lavalin International, 2012.
- [104] SRPS EN 480-4:2010, Dodaci betonu, malteru i injekcionoj masi - Metode ispitivanja - Deo 4: Određivanje izdvajanja vode iz svežeg betona, 2010.
- [105] SRPS EN 1015-3:2008, Metode ispitivanja maltera za zidanje - Deo 3: Određivanje konzistencije svežeg maltera (pomoću potresnog stola), 2008.
- [106] SRPS EN 196-3:2010, Metode ispitivanja cementa - Deo 3: Određivanje vremena vezivanja i stalnosti zapremine, 2010.
- [107] ASTM D5084 – 10, Standard Test Methods for Measurement of Hydraulic Conductivity of Saturated Porous Materials Using a Flexible Wall Permeameter, *Annual Book of ASTM Standards*, 2010.
- [108] ASTM C109, Standard test method for compressive strength of hydraulic cement mortars (using 2-in. or [50-mm] cube specimens), *Annual Book of ASTM Standards*, 2001.
- [109] Langner B.E., Selenium and Selenium Compounds, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.

- [110] Kamberović Ž., Sinadinović D., Korać M., Metalurgija zlata i srebra, Savez inženjera Srbije, Beograd, 2007, 83-87.
- [111] Selenium, [http://www.docstoc.com/docs/46193818/Selenium-\(PDF\)](http://www.docstoc.com/docs/46193818/Selenium-(PDF)), 31.10.2011.
- [112] Konsta-Gdoutos M.S., Shah S.P., Hydration and properties of novel blended cements based on cement kiln dust and blast furnace slag, Cement and Concrete Research, 2003, 3(8), 1269-1276.
- [113] Nazari A., Riahi S., Optimizing Mechanical Properties of Binary Blended Concrete Utilizing CuO Nanoparticles, International Journal of Damage Mechanics, 2012, 21, 81-96.
- [114] Trussell S., Spence R.D., A review of solidification/stabilization interferences, Waste Management, 1994, 14(6), 507-519.
- [115] Nazari A., Riahi S., Improvement compressive strength of concrete in different curing media by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles, Materials Science and Engineering: A, 2011, 528(3), 1183-1191.
- [116] Nazari A., Riahi S., The role of SiO<sub>2</sub> nanoparticles and ground granulated blast furnace slag admixtures on physical, thermal and mechanical properties of self compacting concrete, Materials Science and Engineering: A, 2011, 528(4-5), 2149-2157.
- [117] Nazari A., Riahi S., Microstructural, thermal, physical and mechanical behavior of the self compacting concrete containing SiO<sub>2</sub> nanoparticles, Materials Science and Engineering: A, 2010, 527(29-30), 7663-7672.
- [118] Nazari A., Riahi S., The effect of aluminium oxide nanoparticles on the compressive strength and structure of self-compacting concrete, Magazine of Concrete Research, 2012, 64 (1), 71-82.
- [119] A. Nazari, S. Riahi, The effects of SiO<sub>2</sub> nanoparticles on physical and mechanical properties of high strength compacting concrete, Composites Part B: Engineering, 42 (3), 2011, 570-578
- [120] Antiohos S., Tsimas S., Activation of fly ash cementitious systems in the presence of quicklime, Part I. Compressive strength and pozzolanic reaction rate, Cement and Concrete Research, 2004, 34(5), 769-779.

- [121] Shi C., Studies on several factors affecting hydration and properties of lime pozzolan cements, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2001, 13 (6), 441–445.
- [122] Antiohos S.K., Papadakis V.G., Chaniotakis E., Tsimas S., Improving the performance of ternary blended cements by mixing different types of fly ashes, *Cement and Concrete Research*, 2007, 37(6), 877-885.
- [123] Macías F., Caraballo M.A., Nieto J.M., Environmental assessment and management of metal-rich wastes generated in acid mine drainage passive remediation systems, *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 229–230, 107-114.
- [124] Jing C., Meng X., Korfiatis G.P., Lead leachability in stabilized/solidified soil samples evaluated with different leaching tests, *Journal of Hazardous Materials* 2004, 114(1-3), 101-110.
- [125] Sebag M.G., Korzenowskiv, Bernardes A.M., Vilela A.C., Evaluation of environmental compatibility of EAFD using different leaching standards, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166(2-3), 670-675.
- [126] Poon C.S., Lio K.W., The limitation of the toxicity characteristic leaching procedure for evaluating cement-based stabilised/solidified waste forms, *Waste Management*, 1997, 17(1), 15-23.
- [127] Kim A.G., The effect of alkalinity of Class F PC fly ash on metal release, *Fuel* 2006, 85(10-11), 1403-1410.
- [128] Poon C.S., Lio K.W., Tang C.I., A systematic study of cement/PFA chemical solidification process for the treatment of heavy metal waste, *Waste Management and Research*, 2001, 19(4), 276-283.
- [129] Chen J.J., Thomas J.J., Taylor H.F.W., Jennings H.M., Solubility and structure of calcium silicate hydrate, *Cement and Concrete Research*, 2004 , 34(9), 1499-1519.
- [130] Antiohos S., Papageorgiou A., Tsimas S., Activation of fly ash cementitious systems in the presence of quicklime. Part II: Nature of hydration products, porosity and microstructure development, *Cement and Concrete Research*, 2006, 36(12), 2123-2131.

- [131] Nazari A.M., Radzinski R., Ghahreman A., Review of arsenic metallurgy: Treatment of arsenical minerals and the immobilization of arsenic, *Hydrometallurgy*, 2016, <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.10.011>
- [132] Patiño F., Flores M., Reyes I., Reyes M., Hernández J., Rivera I., Juárez J., Alkaline decomposition of synthetic jarosite with arsenic, *Geochemical Transactions*, 2013, 14(2), 1-9.
- [133] Mills S., Madsen I., Grey I., Birch W., In situ XRD study of the thermal decomposition of natural arsenian plumbojarosite, *The Canadian Mineralogist*, 2009, 47(3), 683 – 696.
- [134] Flores M., Patiño F., Palacios E., Reyes I., Reyes M., Flores V., Juárez J., Pandiyan T., The Behavior of Arsenic during the Thermal and Chemical Decomposition of the Ammonium–Arsenic Jarosite, *Preprints*, 2016, doi:10.20944/preprints201610.0059.v1
- [135] Hu H., Liu H., Chen J., Li A., Yao H., Low F., Zhang L., Speciation transformation of arsenic during municipal solid waste incineration, *Proceedings of the Combustion Institute*, 2015, 35(3), 2883-2890.
- [136] Multani R., Feldmann T., Demopoulos G., Antimony in the metallurgical industry: A review of its chemistry and environmental stabilization options, *Hydrometallurgy*, 2016, 164, 141-153.
- [137] Karimian N., Johnston S.G., Burton E.D., Antimony and Arsenic Behavior during Fe(II)-Induced Transformation of Jarosite, *Environmental Science and Technology*, 2017, 51(8), 4259-4268.
- [138] Lee Y.S., Min D.J., Jung S.M., Yi S.H., Influence of Basicity and FeO Content on Viscosity of Blast Furnace Type Slags Containing FeO, *ISIJ International*, 2004, 44(8), 1283-1290.

## Biografski podaci o kandidatu

Dragana Đ. Radovanović (rođ. Ivšić), dipl. inž. tehnologije, rođena je 8.1.1985. godine u Beogradu. Završila je XII beogradsku gimnaziju „Dimitrije Tucović” 2003. godine kao nosilac Vukove diplome. Školske 2003/2004 godine upisala je Tehnološko-metalurški fakultet, Univerziteta u Beogradu. Studije je završila 2008. godine na smeru Hemijsko inženjerstvo, sa prosečnom ocenom studija 8,94. Diplomski rad pod nazivom „Određivanje volumetrijskih veličina binarnih smeša alkohola sa dicikloheksilaminom” odbranila je sa ocenom 10. Dobitnik je nagrade fonda „Panta S. Tutundžić“ za izuzetan uspeh na studijama. Školske 2008/09 godine upisala je doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, smer Metalurško inženjerstvo. Položila je sve ispite predviđene planom i programom na doktorskim studijama sa prosečnom ocenom 10,0. Završni ispit „Optimizacija procesa luženja hidrometalurškog postupka prerade štampanih ploča iz elektronskog otpada” odbranila je 2010. godine sa ocenom 10.

Od 2008. godine zaposlena je na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, a od 2009. godine u Inovacionom centru Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu, kao istraživač pripravnik. Učesnik je sledećih projekata Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije: projekat tehnološkog razvoja „Dobijanje nanostrukturnih prahova u cilju proizvodnje novih disperzno ojačanih sinterovanih materijala u sistemu Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“, TR 19032, angažovana od 2008. do 2011. godine; i projekat tehnološkog razvoja „Inovativna sinergija nus-produkata, minimizacije otpada i čistije proizvodnje u metalurgiji“, TR 34033, angažovana od 2011. godine (projekat je u toku); oba pod rukovodstvom Prof. dr Željka Kamberovića. U zvanje istraživač saradnik izabrana je 2013. godine.

**NAUČNI RADOVI I SAOPŠTENJA PROIŽAŠLI IZ REZULTATA  
DOKTORSKE DISERTACIJE**

**(M22) Rad u istaknutom međunarodnom časopisu**

Radovanović D., Kamberović Ž., Andjić Z., Ranitovic M., Markovic B., The effect of CaO and MgO addition and cooling rate on stability of slag obtained after jarosite and neutral leaching residue treatment in the Waelz process, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2017, doi: <http://dx.doi.org/10.5277/ppmp1842>

**(M23) Rad u međunarodnom časopisu**

Ivšić-Bajčeta D., Kamberović Ž., Korać M., Gavrilovski M.: A solidification/stabilization process for wastewater treatment sludge from a primary copper smelter, Journal of the Serbian Chemical Society, 2013, 78(5), 725-739.

Štulović M., Ivšić-Bajčeta D., Ristić M., Kamberović Ž., Korać M., Anđić Z.: Leaching Properties of Secondary Lead Slag Stabilized/Solidified with Cement and Selected Additives, Environment protection engineering, 2013, 39(3), 149-163.

Radovanović D., Kamberović Ž., Korać M., Rogan J., Solidified Structure and Leaching Properties of Metallurgical Wastewater Treatment Sludge after Solidification/Stabilization Process, Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2016, 51(1), 34-43.

**(M33) Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini**

Ivšić-Bajčeta D., Kamberović Ž., Korać M., Anđelić B., Trujić V., Possibilities of solidification/stabilization of sludge from wastewater treatment plant in TIR Bor with fly ash, Proceedings of XIX International Scientific and Professional Meeting EcoIst '11, Bor, Srbija, 2011, 420-426.

Manojlović V., Kamberović Ž., Simić M., Ivšić-Bajčeta D., Korać M., Pavlović M., Tomović A., Treatment of eaf-dust in dc plasma furnace - off-gas composition modelling and comparison with real measurements, III International Conference „Ecology of urban areas 2013“, Zrenjanin, Ečka, Srbija, 2013, 143-148.

Ivšić-Bajčeta D., Kamberović Ž., Synergistic effect of fly ash and lime on treatment of sulfurous-acidic gaseous products of smelting in metallurgy, - Proceedings of

Integrated symposium with international participation 5th symposium on ash, slag and waste landfills in power plants and mines, Subotica, Srbija, 2013,126-131.

Radovanović D., Kamberović Ž., Ranitović M., Korać M., Gavrilovski M., Mihajlović A., Integral treatment of copper smelter wastewater by copper mine overburden, 47th International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor, Srbija, 2015, 401-404.

**(M51) Rad u vodećem nacionalnom časopisu**

Ivšić-Bajčeta D., Kamberović Ž., Rogan J., Ćirković M., Pavlović T., Analysys of copper losses throughout weak acid effluent flows generated during off-gas treatment in the new copper smelter RTB Bor, Metallurgical & Materials Engineering, 2013, 19(3), 217-231.

**(M53) Rad u naučnom časopisu**

Radovanović D., Ranitović M., Kamberović Ž., Korać M., Gavrilovski M., Tretman otpadne vode iz nove topionice bakra RTB Bor, Procesna tehnika, 2017, 29(1), 20-26.

**(M63) Saopštenje na skupu nacionalnog značaja štampano u celini**

Ivšić D., Kamberović Ž., Korać M., Nikolić V., Milijić Z., Majinski N., Stabilization/solidification of wastewater treatment sludge from copper smelter RTB Bor, process implementation, Rudarstvo 2012, Zlatibor, Srbija 2012, 387-392.

**(M83) Novo tehničko rešenje (nije komercijalizovano)**

Kamberović Ž., Korać M., Anđić Z., Gavrilovski M., Ivšić-Bajčeta D., Novi tehnološki postupak stabilizacije/solidifikacije opasnog mulja obrazovanog nakon tretmana otpadne vode u Topionici bakra RTB Bor, 2012, rezultat projekta MPITR evidencioni br. TR 34033



Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а Драгана Ђ. Радовановић

број индекса 4002/08

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Процес стабилизације и солидификације опасног муља образованог након третмана  
отпадне воде у примарној металургији бакра

- 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 докторанда

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Прилог 2.

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Драгана Ђ. Радовановић

Број индекса 4002/08

Студијски програм Металуршко инжењерство

Наслов рада Процес стабилизације и солидификације опасног муља образованог након третмана отпадне воде у примарној металургији бакра

Ментор Проф. др Жељко Камберовић

Потписани/а Драгана Ђ. Радовановић

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 докторанда

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Прилог 3.

### Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Процес стабилизације и солидификације опасног муља образованог након третмана отпадне воде у примарној металургији бакра

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 докторанда

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

1. Ауторство - Дозвољавање 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. Дозвољавање 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. Дозвољавање 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. Дозвољавање 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. Дозвољавање 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. Дозвољавање 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.