

**UNIVERZITET U BEOGRADU**  
**TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET**

**Marija D. Štulović**

**OLOVNA ALKALNA ŠLJAKA U**  
**INOVATIVNOM PROCESU RECIKLAŽE SA**  
**PREDTRETMANOM, STABILIZACIJOM I**  
**SOLIDIFIKACIJOM**

**Doktorska disertacija**

**Beograd, 2019.**

**UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY**

**Marija D. Štulović**

**ALKALINE LEAD SLAG IN AN  
INNOVATIVE RECYCLING PROCESS  
WITH PRETREATMENT, STABILIZATION  
AND SOLIDIFICATION**

**Doctoral Dissertation**

**Belgrade, 2019.**

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

### **Mentor:**

---

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

### **Članovi Komisije:**

---

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

---

Dr Miroslav Sokić, naučni savetnik  
Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina u Beogradu

---

Dr Vaso Manojlović, docent  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

### **Doktorand:**

---

Mr Marija Štulović, istraživač saradnik  
Univerzitet u Beogradu, Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta

### **Datum odbrane doktorske disertacije:**

---

## **Zahvalnost**

*Doktorska disertacija na temu "Olovna alkalna šljaka u inovativnom procesu reciklaže sa predtretmanom, stabilizacijom i solidifikacijom" urađena je na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, u Laboratoriji za ekstraktivnu metalurgiju. Disertacija je urađena u okviru projekta tehnološkog razvoja "Inovativna sinergija nus-produkata, minimizacije otpada i čistije proizvodnje u metalurgiji", evidencioni broj TR34033, koji je finansiran od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.*

*Disertacija je urađena pod mentorstvom profesora dr Željka Kamberovića i sa Komisijom u sastavu dr Marija Korać, dr Miroslav Sokić i doc. dr Vaso Manojlović. Mentoru i svim članovima Komisije se zahvaljujem na strpljenju, ukazanom poverenju i na svim korisnim savetima i sugestijama i angažovanju u uspešnoj izradi predmetne doktorske disertacije.*

*Hemijska karakterizacija uzoraka je rađena u akreditovanoj laboratoriji Anahem, uz pomoć prof. dr Antonije Onjia. Mineraloška analiza uzoraka sa optičkom mikroskopijom urađena je u Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina uz pomoć kojega dr Milorada Gavrilovskog i dr Jovice Stojanovića, a skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetski dispergovanom spektroskopijom, urađena je uz pomoć kolege dr Milisava Ranitovića. Ispitivanje mehaničkih svojstava solidifikata urađeno je uz pomoć prof. dr Milorada Zrilića. Esperimentalni deo rada izveden je uz nesebičnu pomoć kolege Nikole Jovanovića.*

*Koleginici dr Dragani Radovanović dugujem posebnu zahvalnost na moralnoj i stručnoj podršci tokom izrade predmetne doktorske disertacije, a kolegi dr Zoranu Anđiću se zahvaljujem na savetima i korisnim sugestijama. Svim kolegama sa Katedre za metalurško inženjerstvo Tehnološko-metalurškog fakulteta se zahvaljujem na podršci i saradnji tokom izrade disertacije.*

*Najveću zahvalnost dugujem svojoj porodici, suprugu Dejanu Štuloviću, ćerkama Ani, Nini i Jeleni i svojim roditeljima Milici i Dušanu Kneževiću.*

## **Olova alkalna šljaka u inovativnom procesu reciklaže sa predtretmanom, stabilizacijom i solidifikacijom**

### **Rezime**

Olova alkalna šljaka je otpad koji se generiše u pirometalurškom procesu prerade olovnih sirovina, sa dodatkom topitelja natrijum(I)-karbonata ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). U izradi doktorske disertacije ispitivan je kombinovani proces prerade olovnih sirovina iz primarnih i sekundarnih izvora, kao i mogućnost predtretmana, stabilizacije i solidifikacije industrijskog uzorka olovne alkalne šljake iz procesa reciklaže istrošenih olovnih akumulatora.

U prvom delu istraživanja analiziran je proces topljenja olovnih sirovina u kratkoj rotacionoj peći, u laboratorijskim uslovima. U procesu su korišćeni olovni koncentrat (primarna sirovina) i desumporizovana olovna pasta (sekundarna sirovina), posle njihove detaljne karakterizacije, ispitivanja hemijskog i granulometrijskog sastava olovnog koncentrata, kao i hemijskog sastava desumporizovane olovne paste. Topljenje je ispitano u funkciji sastava šarže, temperature, rotacije i vremena zadržavanja materijala u peći. Efikasnost procesa topljenja je procenjena na osnovu ostvarenog stepena ekstrakcije olova iz sirovina, fizičko-hemijskih osobina (hemijski sastav, bazicitet, viskozitet) i količine generisane šljake. Najbolji rezultat efikasnosti ekstrakcije olova (98,38 %) je ostvaren u eksperimentu sa kombinovanim topljenjem olovnog koncentrata (50 %) i desumporizovane olovne paste (50 %). Generisana je šljaka u količini od 32 % u odnosu na masu polaznih sirovina, sa sadržajem 3,34 % olova, u kojoj su metodom rentgenske difrakcije (XRD - X-ray diffraction) identifikovane faze  $\text{Na}_4\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  i  $\text{FeO}(\text{OH})$ , manje količine faze  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , i najmanje faze  $\text{FeO}$ . Zbog korišćenja relativno čistih sirovina u pogledu primesa, količina As u generisanoj šljaci je bila niska (0,003 %). Viskoizitet generisane šljake od 60 P ( $\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$ ), na temperaturi 1100 °C, bio je zadovoljavajući u pogledu dobrog razdvajanja šljake od metala, a izračunata vrednost baziciteta od 0,85 je ukazala na njen blago kiseli karakter.

Drugi deo istraživanja obuhvatio je ispitivanje procesa predtretmana industrijskog uzorka olovne alkalne šljake, generisane u procesu reciklaže istrošenih olovnih akumulatora. Ispitano je luženje elemenata (Na, S, As, Fe, Pb) iz šljake u vodi, u reakcionom balonu (diskontinualno ispiranje) i u inovativnom uređaju, cilindričnom-rotirajućem ispirać-odvajaču (kontinualno ispiranje). Istraživanje je obuhvatilo ispitivanje mogućnosti uklanjanja u vodi rastvornih komponenata šljake, maksimalnu valorizaciju korisnih komponenata i

minimizaciju otpadnih tokova iz procesa. Polazna šljaka je detaljno karakterisana, određen je hemijski i granulometrički sastav, promena mase i granulacije šljake sa vremenom, rastvorljivost u vodi i proces luženja elemenata po standardnim procedurama (Toxicity characteristic leaching procedure – TCLP, EN 12457-2). Rezultati su ukazali na opasnu i specifičnu prirodu olovne alkalne šljake, što se ogleda u higroskopsnosti, formiranju praškaste forme sa skladištenjem u atmosferi vazduha, rastvorljivosti u vodi i sadržaju toksičnih i migratornih elemenata koji mogu ugroziti životnu sredinu. Proces luženja Na, S i As iz šljake u vodi je bio dominantan. Uticaji odnosa tečno:čvrsto (L/S), brzine mešanja rastvora (w) i temperature (T) na luženje elemenata iz šljake ispitani su u funkciji vremena. Maksimalne vrednosti stepena izluženja Na od 95,78 %, S od 75,34 % i As od 79,89 % su proračunate za  $L / S = 20$ ,  $w = 600 \text{ min}^{-1}$ ,  $T = 333 \text{ K}$  i 120 min izvođenja eksperimenta. Analiza kinetičkih parametara procesa luženja As je ukazala na model tro-dimenzione difuzije, sa energijom aktivacije  $15,55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Luženje Na i S je objašnjeno po modelu dvo-stepene difuzije kroz cilindričan sloj proizvoda, sa energijama aktivacije  $18,71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  i  $17,24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , redom. Rezultati dobijeni u diskontinualnom procesu ispiranja šljake sa vodom su korišćeni u optimizaciji patentiranog procesa kontinualnog predtretmana olovne alkalne šljake u inovativnom uređaju, cilindričnom-rotirajućem ispirač-odvajaču ( $T = 313 \text{ K}$ ,  $L/S = 10$ ,  $w = 200 \text{ min}^{-1}$  sa podešavanjem vremena zadržavanja). U procesu kontinualnog ispiranja od 60 min proračunati su maksimalni stepeni izluženja Na 45 %, S 45 % i As 70 %, kao i stepen iskorišćenja  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  iz rastvora od ispiranja do 10 %, u odnosu na fazu desumporizacije paste. Sa ispiranjem šljake u diskontinualanom procesu ( $L / S = 20$ ,  $w = 600 \text{ min}^{-1}$ ,  $T = 333 \text{ K}$  i 120 min), ostvareno je smanjenje mase od oko 30 %, a u kontinualnom procesu ( $L/S = 10$ ,  $w = 200 \text{ min}^{-1}$ ,  $T = 313 \text{ K}$ , sa podešavanjem vremena zadržavanja), oko 20 %. Krupnija frakcija šljake (+1 mm), bogata metal-sulfidnim komponentama (kamenac), vraćena je u proces topljenja, u cilju valorizacije korisnih metala. Sitnija frakcija šljake (-1 mm), karakterisana je u opasnu vrstu otpada po TCLP testu, zbog koncentracije Pb u kiselim (pH ~3) lužnim rastvorima iznad maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) ( $5,00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), i dalje korišćena u procesu stabilizacije i solidifikacije (S/S).

Proces S/S je ispitan na uzorcima olovne alkalne šljake u cementnoj matrici betona, sa po 10 %, 15 %, 20 % i 25 % šljake bez predtretmana, odnosno 10 % i 20 % olovne šljake posle predtretmana. Efikasnost procesa S/S je ispitana sa merenjem pritiskne čvrstoće i stepena izluženja toksičnih elemenata (Pb, As), po standardnim metodama ispitivanja procesa luženja (TCLP) i u realnim uslovima okoline. Izmerene vrednosti pristisnih čvrstoća, za sve solidifikate starosti 28 dana, kao i rezultati TCLP testa, sa niskim koncentracijama toksičnih

elementa u neutralnim lužnim rastvorima (pH 7), su ukazali na efikasan proces S/S i potencijalnu mogućnost iskorišćenja olovne alkalne šljake u procesu proizvodnje betona, u zamenu za deo sitnog agregata, prirodnog porekla. Međutim, rezultati ispitivanja procesa luženja toksičnih elemenata (Pb, As) iz solidifikata koji su sadržali olovnu alkalnu šljaku bez predtretmana, u realnim uslovima okoline (6 i 12 meseci) ukazali su na intenzivnije izluženje As u jako alkalnim rastvorima (pH 12 - 13). Rezultati simulacije luženja As i Pb iz solidifikata i promene pH vrednosti rastvora, po PHREEQC programu, potvrdili su rezultate ispitivanja procesa luženja u realnim uslovima okoline i predvideli dominantne mehanizme imobilizacije metala u sistemu. U opsegu pH vrednosti lužnih rastvora od 8 do 9, predviđeno je taloženje Pb u obliku hidroksida i sulfata, a taloženje As u obliku  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ , sa uticajem adsorpcije As i Pb na Hfo/Surf površine. Otpuštanje jona iz adsorpcionog sloja, istovremeno taloženje  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  sa drugim fazama Ca (sulfati, karbonati, hidroksidi) i kotaloženje As sa cementnim fazama su identifikovane kao dominantne pojave, sa najvećim uticajem na proces luženja metala u jako alkalnim rastvorima (pH > 12).

Sveobuhvatna analiza rezultata pokazala je da iskorišćenje olovne alkalne šljake u proizvodnji betona ograničava dugoročno luženje As u realnim uslovima okoline. Adekvatan izbor olovnih sirovina i kontrolisani proces topljenja, u kojem se generiše šljaka sa što manjim sadržajem As, ili uklanjanje jedinjenja As koja su rastvorna u vodi (do 70 % As) u fazi predtretmana, pozitivno utiču na mogućnost iskorišćenja olovne alkalne šljake u procesu proizvodnje betona.

**Ključne reči:** olovne sirovine, olovni akumulatori, reciklaža, redukciono topljenje, alkalna šljaka, olovo, arsen, luženje, predtretman, natrijum(I)-sulfat, stabilizacija, solidifikacija, PHREEQC.

**Naučna oblast:** Metalurško inženjerstvo; Inženjersvo zaštite životne sredine.

## **Alkaline lead slag in an innovative recycling process with pretreatment, stabilization, and solidification**

### **Summary**

Alkaline lead slag is a waste generated in the pyrometallurgical process of the recycling of materials based on lead with the addition of a sodium(I)-carbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) as a flux. The doctoral dissertation includes investigation of a combined process of recycling of lead materials from primary and secondary sources, as well as the possibility of pre-treatment, stabilization and solidification of the industrial sample of lead alkaline slag from the recycling process of spent lead acid batteries.

In the first part of the research, the smelting process of lead materials in a short rotary furnace was examined in laboratory conditions. In the process, lead concentrate (primary raw material) and desumporized lead paste (secondary raw material) were used, after their detailed characterization including chemical and granulometric composition of the lead concentrate, as well as the chemical composition of the desumporized lead paste. The smelting process was tested in the function of the batch composition, temperature, rotation and process time in the furnace. The efficacy of the smelting process was estimated based on the achieved degree of extraction of lead from raw materials, physical and chemical properties (chemical composition, basicity, viscosity) and quantities of generated slag. The best result of the extraction efficiency of lead (98.38 %) was obtained in an experiment with combined smelting of lead concentrate (50 %) and desumporized lead paste (50 %). Slag is generated in the amount of 32 % in relation to the weight of the charge, with a content of 3.34% of lead. XRD analysis of the slag showed  $\text{Na}_4\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  and FeO as the main phases (OH), less  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , whereas FeO was the least present. Due to the use of relatively pure raw material in charge mixture, the amount of As in the generated slag was low (0.003 %). The viscosity of the generated slag was 60 P (kg/(m·s)) at 1100 ° C, which was satisfactory in terms of the good separation of the slag from the metal, and the calculated value of the basicity of 0.85 indicated its slightly acidic character.

The second part of the study included the investigation of the pre-treatment process of the industrial sample of alkaline lead slag generated in the recycling process of spent lead-acid batteries. The water leaching of elements (Na, S, As, Fe, Pb) from the slag, in a reactor (discontinuous leaching) and in the innovative device, with a cylindrical-rotating washer-separator (continuous leaching) was examined. The research included the study of the possibility of removing of water soluble components from the slag, the maximum



valorization of useful components, and the minimization of waste streams from the process. The starting slag is characterized. Its chemical composition, granulometric composition, mass change and slag granulation with time, solubility in water and treatment according to standard procedures (TCLP, EN 12457-2) are determined. The results of the characterization of alkaline lead slug pointed to its hazardous and specific nature (hygroscopicity, time delamination, solubility in water) and the content of toxic elements that potentially could affect the environment. Leaching degrees of Na, S and As from slag were dominant. The effects of L/S ratio, stirring speed and temperature were analyzed in the function of time. Maximum leaching degrees 95.78 % Na, 75.34 % S and 79.89 % As were determined for L/S = 20,  $w = 600 \text{ min}^{-1}$ ,  $T = 333 \text{ K}$  and 120 min. As kinetics was explained by the process of three-dimensional diffusion and activation energy of  $15.55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . The kinetics of Na and S are explained by the two-degree diffusion model through a cylindrical layer of products, with activation energies of  $18.71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  and  $17.24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  respectively. The obtained results of the leaching test were used in the optimization of the patent process of the continuous pre-treatment of alkaline lead slag in the rotating-cylinder washer/separator ( $T = 313 \text{ K}$ ,  $L/S = 10$ ,  $w = 200 \text{ min}^{-1}$  with the setting of the retention time). In the continuous leaching process of 60 min, the maximum degree of leaching was determined Na 45 %, S 45 % and As 70 % as well as the degree of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  utilization from the solution of 10 %, relative to the desulphurization phase of the paste. With pre-treatment of the slag in the discontinuous process, for the conditions of treatment:  $L/S=20$ ,  $w =600 \text{ min}^{-1}$ ,  $T = 333 \text{ K}$  and 120 min, a reduction in mass of about 30% was achieved, and in the continuous process, for the elimination conditions  $L/S=10$ ,  $w=200 \text{ min}^{-1}$ ,  $T = 313 \text{ K}$ , with adjusting retention time, about 20%. The metal-sulfide phase of the slag (fraction + 1mm) was returned to the smelting process in order to obtain useful metals. The phase of finer granulation (- 1mm) was characterized (TCLP test) as a hazardous type of waste, due to the Pb released ( $\text{pH} \sim 3$ ) higher than MDK ( $5.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) in strongly acidic conditions and further treated by stabilization/solidification process (S/S).

The S/S process was tested on alkaline lead slag samples before and after pretreatment with water and the removal of water-soluble components. The efficacy of the S/S process was tested on solidified products with 10, 15, 20 and 25 % containing alkaline lead slag without pre-treatment, 10 and 20 % of lead slag after pre-treatment, by measuring the compressive strength and leaching of toxic elements (Pb, As). The results of the mechanical strengths of the solidified products indicated an efficient S/S process and the potential use of alkaline lead slag in the production of concrete as a partial replacement of a natural fine aggregate. Also,

the results of the standard leaching test (TCLP) of all tested solidified products have been confirmed by the previous conclusion, with minimal leaching of toxic elements (Pb, As) at neutral environmental conditions (pH 7). However, the results of the study of the leachability of toxic elements (Pb, As) from solidified products, containing lead alkaline slag without pretreatment, in real environmental conditions (6 and 12 months) indicated a more leachability of As in very alkaline environmental conditions (pH 12 - 13). The results of modeling and simulation (HSC, PHREEQC) of As and Pb leaching, with a pH change, confirmed the results of the leaching tests under environmental conditions and predicted the dominant mechanisms of immobilization of metals depending on the pH value. In the pH range 8 - 9, precipitation of Pb in the form of hydroxide and sulfate is predicted and precipitation of As in the form of  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ , with the adsorption effect on Hfo/Surf. Release of ions from the adsorbed layer, simultaneous precipitation of  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  with other Ca phases (sulfates, carbonates, hydroxides), followed by re-co-precipitation of As with cement phases was identified as the dominant phenomenon with the most significant influence on metal release in very alkaline solutions (pH > 12).

Results of the studies have shown that the use of alkaline lead slag in cement concrete or its safe disposal is limited due to the potential release of As under the environmental conditions. Controlled smelting process and selection of raw materials that generates slag containing a minimum amount of As or removal of As (up to 70 %) in the pre-treatment phase, would provide an efficient process of S/S lead slag in the cement concrete matrix, with real potential for use in the process of concrete production.

**Keywords:** lead raw material, lead-acid batteries, recycling, pyrometallurgical treatment, alkaline lead slag, lead, arsenic, leaching, pre-treatment, sodium sulfate, stabilization, solidification, PHREEQC.

**Scientific area:** Metallurgical engineering; environmental protection engineering.

## SADŽAJ

1.	UVOD .....	1
2.	TEORIJSKI DEO.....	4
2.1.	Sekundarna metalurgija olova .....	4
2.2.	Reciklaža istrošenih olovnih akumulatora.....	5
2.2.1.	Prerada istrošenih olovnih akumulatora bez faze separacije.....	6
2.2.2.	Prearada istrošenih olovnih akumulatora sa separacijom komponenata .....	7
2.3.	Ostaci procesa reciklaže istrošenih olovnih akumulatora.....	12
2.3.1.	Pirometalurška šljaka .....	12
2.4.	Upravljanje ostacima procesa reciklaže istrošenih olovnih akumulatora.....	14
2.4.1.	Tretman pirometalurške šljake .....	15
3.	PREGLED LITERATURNIH PODATAKA .....	17
3.1.	Procesi reciklaže istrošenih olovnih akumulatora .....	17
3.1.1.	Razvoj procesa reciklaže .....	17
3.2.	Pirometalurški tretman primarnih i sekundarnih sirovina na bazi olova.....	20
3.2.1.	Primarno topljenje olova .....	20
3.2.2.	Sekundarno topljenje olova .....	24
3.3.	Olovne alkalne šljake iz pirometalurškog tretmana sirovina na bazi olova .....	27
3.3.1.	Generisanje olovne alkalne šljake .....	27
3.3.2.	Karakterizacija olovno alkalne šljake .....	30
3.3.3.	Uticaj olovne alkalne šljake na životnu sredinu .....	31
3.3.4.	Procesi ponovnog dobijanja metala iz šljake .....	33
3.3.5.	Iskorišćenje olovne šljake u građevinskim materijalima .....	35
4.	EKSPERIMENTALNI DEO .....	37
4.1.	Cilj eksperimentalnog rada.....	37
4.2.	Materijali i hemikalije .....	37
4.2.1.	Osnovni materijali procesa.....	37
4.2.2.	Pomoćni materijali i hemikalije .....	41
4.3.	Metode karakterizacije .....	41
4.3.1.	Optički bazicitet šljake .....	41
4.3.2.	Viskozitet šljake ( $\eta$ ) .....	42
4.3.3.	Hemijski sastav .....	43

4.3.4. Mineraloški i fazni sastav .....	43
4.3.5. Granulometrijski sastav .....	44
4.3.6. Promena mase šljake sa vremenom.....	44
4.3.7. Sadržaj vlage (w).....	44
4.3.8. Rastvorljivost u vodi .....	44
4.3.9. Standardni testovi luženja .....	44
4.3.10. Test luženja u realnim uslovima okoline.....	45
4.3.11. Eh-pH analiza .....	45
4.3.12. Pritisna čvrstoća (UCS) .....	45
4.4. Modelovanje i simulacija procesa .....	46
4.4.1. Modelovanje procesa topljenja primarnih i sekundarnih sirovina olova .....	46
4.4.2. Modelovanje i simulacija procesa predtretmana olovne alkalne šljake .....	46
4.4.3. Modelovanje i simulacija procesa S/S olovne šljake i luženja Pb i As iz solidifikata.....	46
4.5. Opis eksperimenta .....	50
4.5.1. Proces topljenja primarnih i sekundarnih sirovina olova .....	50
4.5.2. Proces predtretmana olovne alkalne šljake .....	51
4.5.3. Proces S/S olovne alkalne šljake.....	54
5. ANALIZA I DISKUSIJA REZULTATA.....	55
5.1. Karakterizacija materijala.....	55
5.1.1. Karakterizacija osnovnih materijala .....	55
5.1.2. Karakterizacija pomoćnih materijala.....	61
5.2. Proces topljenja olovno karbonatnih sirovina u rotacionoj peći u laboratorijskim uslovima.....	62
5.2.1. Modelovanje procesa.....	62
5.2.2. Analiza procesa topljenja u funkciji optimalnog sastava šljake.....	70
5.2.3. Analiza rezultata procesa topljenja karbonatnih sirovina u laboratorijskim uslovima.....	73
5.2.4. Analiza šljake generisane u optimizovanom procesu topljenja olovo karbonatnih sirovina .....	82
5.2.5. Analiza materijalnog bilansa optimizovanog procesa topljenja olovo karbonatnih sirovina .....	84
5.3. Predtretman olovne alkalne šljake generisane u procesu reciklaže sekundarnih sirovina .....	85

5.3.1. Uticaj parametara predtretmana šljake vodom (L/S, w, T) na luženje Na, S i As .....	85
5.3.2. Kinetika luženja Na, S i As .....	90
5.3.3. Karakterizacija olovne alkalne šljake posle predtretmana .....	92
5.3.4. Rezultati ispitivanja procesa kontinualnog predtretmana olovne alkalne šljake vodom .....	96
5.4. Proces S/S olovne alkalne šljake u cementnoj matrici betona.....	98
5.4.1. Proces S/S olovne alkalne šljake bez faze predtretmana.....	98
5.4.2. Proces S/S olovne alkalne šljake posle faze predtretmana.....	105
5.4.3. Rezultati modelovanja luženja Pb i As iz solidifikata.....	106
6. ZAKLJUČAK .....	114
7. LITERATURA .....	118

## 1. UVOD

Olovo je metal koji ima strateški značaj za industrijski razvoj i globalnu ekonomiju zbog uske povezanosti sa automobilskom industrijom, sistemima za akumulaciju energije i obnovljivim izvorima energije [1]. Dominantnu ulogu u industriji olova ima sekundarna metalurgija, najviše zbog razvoja procesa proizvodnje i prerade olovnih akumulatora, kao elektrohemijskih sistema za akumulaciju energije [2]. Više od 80 % i 90 % olova proizvedenog u US i Evropi, dobija se preradom sekundarnih sirovina. Na globalnom nivou, udeo sekundarnog olova u ukupnoj proizvodnji je 60 - 66% [3].

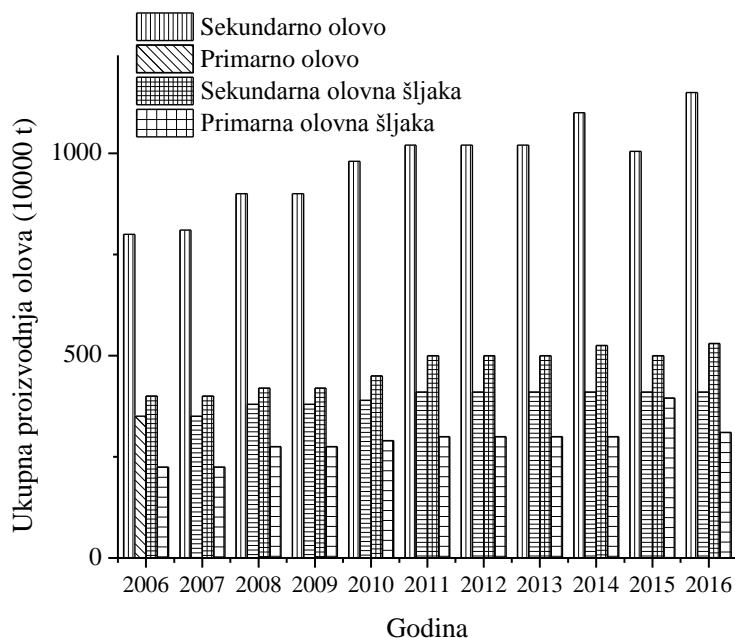
Primarni ciljevi razvoja procesa reciklaže olovnih akumulatora su, pored snabdevanja tržišta olovom i reciklaže komponenata akumulatora (kiselina, plastika), ekonomski i ekološki razvoj procesa. Upotreba olova u proizvodnji je strogo kontrolisana, zbog njegove toksične prirode, a u cilju smanjenja rizika od zagađenja životne sredine i negativnih uticaja na zdravlje ljudi. U skladu sa tim, ispituju se nove ekološki prihvatljive metode reciklaže istrošenih olovnih akumulatora, sa smanjenom potrošnjom energije i poboljšanom efikasnosti procesa [1].

Pirometalurški procesi su tradicionalni i dominantni u reciklaži olovnih akumulatora i sekundarnih sirovina na bazi olova [1]. Veći broj reciklažnih centara u svetu, u procesu topljenja koristi rotacione peći, zbog njihove fleksibilnosti. Emisije oksida sumpora, azota i čestica koje sadrže olovo iz pirometalurških procesa mogu zagađiti životnu sredinu i negativno uticati na zdravlje ljudi. U skladu sa tim, pomenuti procesi su pod stalnim pritiskom i tendencijom razvoja održivih metoda „zelene“ reciklaže, sa zaštitom životne sredine od emisija zagađujućih materija.

Ekološki interesi razvoja procesa prerade sirovina na bazi olova doveli su do razvoja kombinovanih procesa prerade značajnih količina paste iz istrošenih olovnih akumulatora u primarnim topionicama olova. Prednost kombinovanih procesa ogleda se u dodatku kiseonika iz olovo(II)-sulfata ( $PbSO_4$ ), koji utiče na povećanje produktivnosti primarnog topljenja olova (QSL, ISA smelt, Kivcet) [2], u kojima se sumpor(IV)-oksid ( $SO_2$ ) prevodi u sumpornu kiselinu ( $H_2SO_4$ ).

U procesima proizvodnje primarnog i sekundarnog olova generišu se velike količine olovne šljake. U procesima topljenja olovnog koncentrata (primarni procesi prerade), generiše se 710 kg olovne šljake po 1 t proizvedenog olova, a u procesima reciklaže sekundarnih sirovina, 100 - 350 kg olovne šljake po 1 t proizvedenog olova. Prema podacima

svetskog tržišta metala za 2016. god., ukupnu proizvodnju olova od 11,1 miliona t pratila je količina od 5,5 miliona tona generisane olovne šljake (Slika 1) [3].



Slika 1. Proizvodnja olova i olovne šljake u svetu, za period 2006 - 2016. god.

Olovna šljaka se najviše odlaže na deponije ili skladišta, pri čemu zauzima velike površine zemljišta. Direktna posledica odlaganja šljake je zagađenje zemljišta toksičnim elementata iz šljake (Pb, Zn, Cd) zbog njihove migratornosti atmosferskim uticajima (kisa, sneg, rosa, grad,...) [4, 5]. Uticaj pH vrednosti rastvora na luženje toksičnih elemenata iz olovne šljake je dominantan [6]. Akumulacija toksičnih elemenata u zemljištu utiče na zagađenje podzemnih voda, ulazi u lanac ishrane biljnog i životinjskog sveta, što ima za posledicu i negativan uticaj na zdravlje ljudi.

Osim zagađenja životne sredine, nekontrolisanim odlaganjem olovne šljake gube se i značajne količine metalnih resursa. Olovna šljaka sadrži i značajne količine korisnih metala (Si, Ca, Fe, Cu itd.), koji bi se mogli ponovo koristiti kao sekundarne sirovine [7, 8].

Održivi razvoj pirometalurških procesa prerade olovnih sirovina zasniva se na generisanju olovne šljake u manjim količinama, valorizaciji njenih korisnih komponenata i iskorišćenju šljake u proizvodnji građevinskih materijala, sa minimizacijom negativnih uticaja na životnu sredinu [3]. Rizik od zagađenja životne sredine toksičnim elementata iz šljake smanjuje se sa procesima njihove ekstrakcije u pirometalurškim i hidrometalurškim tretmanima ili sa imobilizacijom u procesima solidifikacije/stabilizacije (S/S). Na smanjenje količine

generisanje šljake utiče se razvojem metoda njenog daljeg iskorišćenja. Istraživanja su pokazala da se olovna šljaka može uspešno koristiti kao zamena za agregat u procesima proizvodnje građevinskih materijala i betona [9, 10]. Međutim, luženja toksičnih elemenata iz proizvoda su ključni faktor ograničenja u korišćenju olovne šljake u proizvodnji građevinskih materijala.

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije bile su olovne alkalne šljake generisane u procesima redukcionog topljenja olovnih sirovina sa topiteljem, natrijum(I)-karbonatom ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Šljake generisane u ovakvom procesu su specifične prirode zbog nestabilnosti u atmosferskim uslovima i veće rastvorljivosti u vodi. Ispitivane su šljake generisane u procesu redukcionog topljenja olovnog koncentrata i olovne paste (u laboratorijskim uslovima) i reciklaže istošenih olovnih aumulatora (u industrijskim uslovima). U prvom delu istraživanja ispitivana je mogućnosti kombinovanog topljenja olovnog koncentrata i olovne paste, u funkciji sastava i količine generisane šljake. Industrijski uzorak olovne alkalne šljake, iskorišćen je za ispitivanje migratornosti elemenata (Na, S, As, Pb, Fe) u zavisnosti od promene odnosa tečno:čvrsto ( $L/S$ ), brzine mešanja rastvora ( $w$ ), temperature ( $T$ ) i vremena luženja( $t$ ). Istraživanje je nastavljeno sa ispitivanjem mogućnosti predtretmana olovne alkalne šljake u kontinualnom procesu ispiranja vodom. Predtretman šljake je rađen u cilju: smanjenja količine šljake i formiranja njenog stabilnijeg oblika posle uklanjanja u vodi rastvornih komponenata; iskorišćenja rastvora od ispiranja za proizvodnju natrijum(I)-sulfata ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ); izdvajanja krupnije, metal-sulfidne frakcije (+1 mm) iz šljake i njenog vraćanja u proces topljenja zbog ponovnog iskorišćenja metala; izdvajanja oksidno-sulfatne frakcije (-1 mm) iz šljake i njene stabilizacije i solidifikacije u cementnoj matrici betona.

Proizvodi S/S sa 10 %, 15 %, 20 % i 25% olovne alkalne šljake, u cementnoj matrici betona, koja je korišćena u zamenu za deo sitnog agregata, prirodnog porekla, ispitani su na pritisnu črstoću i luženje, po sandardnom kratkoročnom testu (TCLP) i u realnim uslovima okoline do 12 meseci. Proces luženja toksičnih metala (Pb, As) iz solidifikata je simulirano geohemijskim modelovanjem u PHREEQC programu. Identifikovani su mehanizmi imobilizacije komponenata sistema tokom procesa luženja u zavisnosti od uslova okoline. Simulacija luženjaje iskorišćena u proceni efikanosti procesa S/S olovne šljake, različitog hemijskog sastava, u cementnoj matrici betona. Sastav olovne šljake je određen procesom topljenja olovnih sirovina i primenjenom fazom predtretmana.



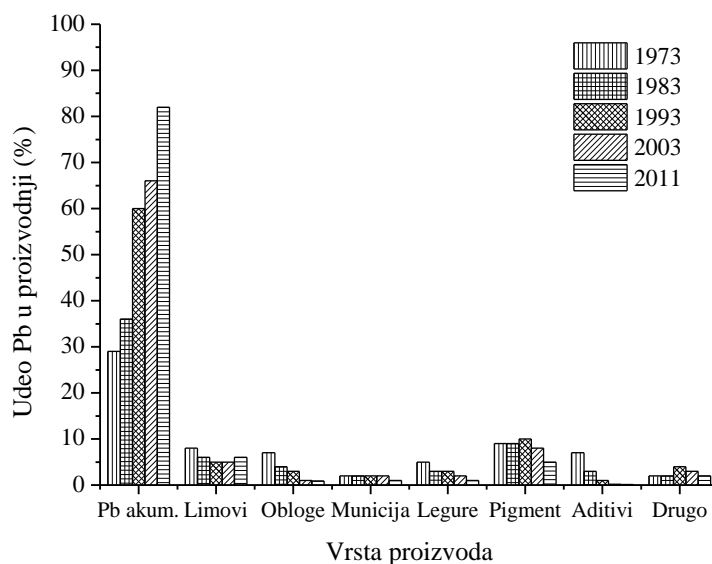
## 2. TEORIJSKI DEO

### 2.1. SEKUNDARNA METALURGIJA OLOVA

Sekundarna metalurgija obojenih metala zasniva se na procesima prerade i ponovnog topljenja sekundarnih sirovina [11]. U skladu sa tim, sekundarna metalurgija olova bazirana je na preradi sekundarnih sirovina koje sadrže olovo, a najviše na preradi istrošenih olovnih akumulatora. Ostatak proizvodnje baziran je na preradi olovne prašine, olovnih cevi, olovnog stakla (*liquid crystal display*, LCD) monitora i šljake iz procesa topljenja olova [12].

Intenzivnija prerada istrošenih olovnih akumulatora, u poređenju sa ostalim sirovinama, posledica je industrijskog razvoja (automobilske industrije), organizovanog prikupljanja i povećanja obima reciklaže akumulatora. Više od 97 % olovnih akumulatora se reciklira, sa najvećom stopom reciklaže među komercijalnim proizvodima (55 % aluminijumske limenke, 45 % parir, 26 % staklene boce i 26 % pneumatici) [11].

Primat na svetskom tržištu preuzima sekundarna metalurgija olova, sa proizvodnjom 77 % rafinisanog olova iz sekundarnih sirovina [11]. Ukupno 85 % rafinisanog olova se koristi za proizvodnju olovnih akumulatora, sa tendencijom rasta. Upotreba olova u ostalim oblastima proizvodnje (pigmenti, jedinjenja na bazi olova, obloge za kablove, naftni aditivi) imala je tendenciju pada primene (Slika 2).



Slika 2. Upotreba olova u svetu u komercilane svrhe [11]

Korišćenje olova u proizvodnji je ograničeno sa zakonskim propisima EU, zbog velike toksičnosti njegovih jedinjenja. U skladu sa tim, zahteva se smanjenje emisije olova u atmosferu, sa razvojem i primenom novih, kao i poboljšanjem postojećih tehnologija prerade, upotrebom najsavremenijih sistema kontrole i smanjenja zagađenja.

## 2.2. RECIKLAŽA ISTROŠENIH OLOVNIH AKUMULATORA

Akumulatori su sekundarni elektrohemijski izvori energije koji se koriste za akumulaciju električne energije. Olovni akumulatori (Pb/PbO) su jedni od najpoznatijih i najviše korišćenih akumulatora [15], sa povoljnim odnosom cene i kvaliteta.

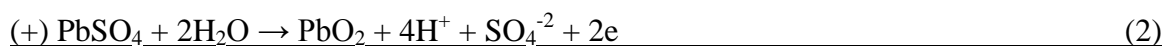
Jednu ćeliju elektrohemijskog sistema olovnog akumulatora čini porozna negativna elektroda od Pb, elektrolit (~ 30 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), porozna pozitivna elektroda od PbO, separator i kućište. Rednim vezivanjem više ćelija u jednom kućištu dobijaju se tipični naponi akumulatora (2 V, 6 V, 12 V, 24 V i 48 V).

Olovo, u obliku metala, oksida ili sulfata, je osnovna komponenta akumulatora. Pored olova, u akumulatoru su sadržani sumporna kiselina, polipropilen i manji procenat drugih materijala (Tabela 1).

Tabela 1. Tipičan sastav istrošenog olovnog akumulatora [14 - 16]

Komponenta	Udeo, %
Olovne rešetke i polovi	25,00
Olovna pasta:	38,00
- PbSO <sub>4</sub>	50,00-60,00
- PbO <sub>2</sub>	15,00-35,00
- PbO	5,00-10,00
Metalno olovo	2,00-5,00
Polipropilen (PP)	5,00
Separatori, tvrde gume, ...	10,00
Sumporna kiselina (oko 15 %)	22,00
Drugo	2,00-4,00

Punjenjem olovnog akumultora odigravaju se sledeće reakcije (1 - 3):



Pražnjenjem olovnog akumulatora odigravaju se reakcije u suprotnom smeru (4 - 6):



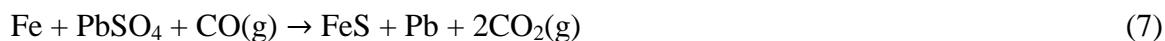
Promena koncentracije sumporne kiseline posledica je odigravanja prikazanih reakcija, što se može koristiti u proceni stepena napunjenosti akumulatora. Prestanak rada akumulatora posledica je: otpadanja aktivne mase i korozije rešetke pozitivne elektrode, sulfatacije i smanjenja poroznosti aktivne mase negativne elektrode, kao i oštećenja separatora.

Istrošeni olovni akumulatri su najveći izvor sirovina za sekundarnu metalurgiju olova. Izbor tehnologije u preradi istrošenih olovnih akumulatora zavisi od faze predtretmana, koja se odnosi na separaciju komponenata akumulatora pre procesa topljenja. U oba slučaja, prva faza prerade je izlivanje elektrolita koji se može neutralisati sa natrijum(I)-karbonatom ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ili natrijum(I)-hidroksidom ( $\text{NaOH}$ ) i tretirati u cilju uklanjanja teških metala, ili koristiti za neutralizaciju alkalnog otpada [17] ili korigovati za regeneraciju kiseline ekstrakcijom rastvarača [18]. U postrojenjima koja su opremljena sistemima za tretman otpadnih voda, kiselina iz akumulatora se koristi za podešavanje pH vrednosti reaktora za tretman otpadne vode (oksidacioni sistem za prečišćavanje vode). Ako postrojenje ima i kristalizator, procesom kristalizacije se dobija natrijum(I)-sulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

### **2.2.1. PRERADA ISTROŠENIH OLOVNIH AKUMULATORA BEZ FAZE SEPARACIJE**

Prerada istrošenih olovnih akumulatora bez faze separacije obavlja se po tehnologiji Varta procesa, koju koriste neka postrojenja u Evropi. Prerada se zasniva na topljenju celih olovnih akumulatora (bez elektrolita), zajedno sa povratnom šljakom i drugim sekundarnim sirovinama na bazi olova, topiteljem i reducentom. Proces topljenja je jednostepeni i kontinualni u šahtnim pećima, koje su opremljene sa dopunskim gorionicima [19, 11]. Materijal kojim se peć puni kreće se sa vrha ka dnu i postepeno se zagreva toplim gasom. Reakciju pirolize plastičnih komponenata iz šarži prati porast temperature u peći i isparenja

kompleksnih organskih jedinjenja. Uloga dopunskih gorionika je eliminacija dioksina i furana iz otpadnih gasova. Metalne frakcije se tope i sakupljaju u ognjištu peći. Na višim temperaturama, dublje u trupu peći, odigrava se reakcija redukcije  $\text{PbSO}_4$  i  $\text{PbO}$  Fe i CO gasom po reakciji (7):



Proizvodi procesa su sirovo antimonsko-olovo, stabilna silikatna (kalcijum-železo-silikat) šljaka i olovo-železni kamenac koji zadržava sumpor u obliku sulfida, a koji se može ponovo vratiti u proces primarnog topljenja olova [11]. Gubici olova u procesu su ograničeni povećanjem sadržaja železa i smanjenjem rastvorljivosti olova u rastopu sulfida. Rastop šljake se formira u ognjištu na temperaturi oko 1100 °C. Od ukupne količine sumpora u šarži, 25 % se zadržava u obliku sulfida (kamenac), a ostatak u obliku gasa ( $\text{SO}_2$ ) izlazi iz peći i ispira se u sekciji za tretman otpadnih gasova. Udeo olova u prašini iz filtera opravdava njenu reciklažu u peći, ali zbog sadržaja hlorida zahteva hidrometalurški predtretman [20]. Sa sistemom dodatnog sagorevanja, dešava se proces oksidacije organskih materija u otpadnom gasu iz peći [21-24], koji se zatim hladi i filtrira. Izdvojena filterska prašina iz sistema za prečišćavanje otpadnih gasova se tretira u cilju uklanjanja hlorida (ispiranje, luženje) i vraća u peć.

### **2.2.2. PREARADA ISTROŠENIH OLOVNIH AKUMULATORA SA SEPARACIJOM KOMPONENATA**

Prerada istrošenih olovnih akumulatora sa fazom (hidro)separacije komponenata obuhvata četiri osnovne tehnološke faze:

- hidroseparaciju komponenata otpadnih akumulatora,
- desumporizaciju olovne paste i proizvodnju natrijum(I)-sulfata (opciona faza),
- preradu izdvojene metalne frakcije i desulfurisane olovne paste, do proizvodnje rafinisanog olova i njegovih legura,
- preradu polipropilena, topljenjem i ekstrudiranjem, do dobijanja granulisanog komercijalnog oblika, u postrojenjima za plastiku.

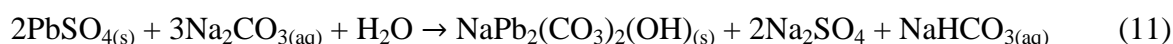
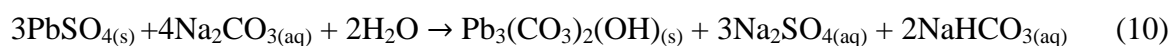
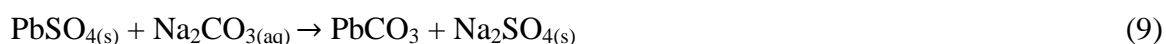
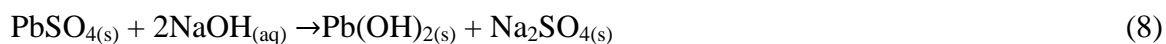
Tehnološki postupak prerade istrošenih olovnih akumulatora, posle izlivanja elektrolita, započinje sa razbijanjem i usitnjavanjem akumultora u mlinu čekićaru. Dobijena smeša

razdvaja se na željene komponente u automatizovanom postrojenju za hidroseparaciju, koje se sastoji od: vibrosita, hidrodinamičkog separatora i hidrostatičkog razdvajča. Proizvodi hidroseparacije su:

- elektrolit (15 % rastvor  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), sa primesama nečistoća [25], čije iskorišćenje zavisi od lokalnih uslova;
- olovna pasta, sa sadržajem 60 %  $\text{PbSO}_4$ , 28 %  $\text{PbO}_2$ , 9 %  $\text{PbO}$  i 3 % metalng olova [26, 27];
- tvrdo olovo od rešetaka, spojnica i polova akumulatora, koje je po sastavu:  $\text{Pb}$  i  $\text{Sb}$  ( $\geq 94$  %), zaostala olovna pasta (oko 3 %), ostalo (plastika, vlakna i sl.) ( $\leq 3$  %);
- polipropilen (97 – 99 %), sa sadržajem olova ( $\leq 1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), ostalo (drvo, papir) (1 - 3 %);
- tvrda guma (95 – 98 %), sa sadržajem olova (2 – 5 %);

Moderne automatske linije, kapaciteta do 50 t akumulatora/h, instalirane su u nekim kompanijama [28]. Međutim, u praksi su više zastupljena postrojenja manjeg kapaciteta, sa usavršenim i zaokruženim procesom prerade. Primer je italijanska firma “Engitec Empiati”. [29], čija se prerada bazira na sakupljanju i preradi lokalnih sirovina, sa smanjenim troškovima transporta.

Proces desumporizacije olovne paste zasniva se na reakcijama (8 - 11) olovo(II)-sulfata ( $\text{PbSO}_4$ ) iz paste sa rastvorom natrijum(I)-hidroksida ( $\text{NaOH}$ ) ili natrijum(I)-karbonata ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), na sobnoj temperaturi [30, 31], u kojima se dobija olovo u obliku hidroksida, karbonata, hidrokarbonata, manje rastvornih od  $\text{PbSO}_4$ . Proces desumporizacije olovne paste se brže odigrava u reakcijama sa  $\text{NaOH}$ , u odnosu na  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [31].



Reaktor za desumporizaciju puni se olovnom pastom, sa odgovarajućom količinom  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Takođe, u reaktor se uvodi i odgovarajuća količina vode od isparenja, čime se reguliše specifična masa produkata reakcije, i sprečava gubitak prinosa  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Razblažena kiselina reaguje sa  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  po jednačini (12):



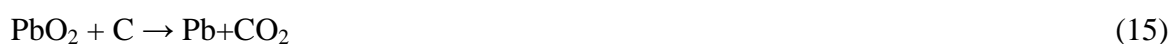
Količina dodatog  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mora biti dovoljna za odigravanje obe reakcije, dobijanje kristala  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i neutralizaciju slobodne  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , u cilju zaštite životne sredine.

Rastvor  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , zbog sadržaja nečistoća, se filtrira i tretira dalje sa  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{konz})}$ , u cilju uklanjanja zaostalog  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , kao i sa 62 %  $\text{Na}_2\text{S}$ , 35 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i kvarcnim peskom, u cilju uklanjanja teških metala iz rastvora. Sa dodatkom 10 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  rastvor se izbeljuje i dalje neutrališe sa dodatkom 20 %  $\text{NaOH}$ . Prečišćen rastvor se dozira u kristalizator gde se uparava do određene gustine, pa centrifugira u cilju izdvajanja kristala  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , koji se nakon sušenja skladišti. Dobijeni proizvod (99,50 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) pogodan je za proizvodnju detergenata i za industriju stakla [32].

Desumporizovana olovna pasta se filtrira u filter presi, u cilju izdvajanja  $\text{PbCO}_3$  u obliku taloga (filter pogača), koji se topi u peći. Nakon desumporizacije, olovna pasta sadrži oko 0,5 % S i 1,5 - 2,5 % Na. Cilj Engiteca je dobijanje olovne paste sa manjim sadržajem pomenutih elemenata ( $\text{Na} < 0,2 \%$ ,  $\text{S} < 0,2 \%$ ), primenom super-desumporizacije sa amonijum(I)-karbonatom ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ) do dobijanja amonijum(I)-sulfata ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) [32 - 33].

Desumporizacija olovne paste je ekološki prihvatljiv postupak, zbog generisanja manje količine šljake u peći tokom procesa topljenja i smanjenja emisije sumpor(IV)-oksida ( $\text{SO}_2$ ) u atmosferu.

Desulfurisana olovna pasta i metalna frakcija olovnog akumulatora se dalje tope u peći, sa dodatkom topitelja ( $\text{CaCO}_3$  ili  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) i reducenta (C, Fe). Proces topljenja sekundarnih sirovina u peći i dobijanja metalnog olova može se prikazati sledećim reakcijama (13-18) [34-35]:



Sa dodatkom železnih opiljaka, u sistem topljenja se uvodi veći procenat nečistoća (Ni, Cu, Zn). Železo i bakar se zadržavaju u obliku sulfida u šljaci. Dodatak silikata (peska) ima

za cilj zadržavanje nečistoća ili neželjenih jedinjenja (Fe jona) u obliku kalcijum-silikatne matrice, sa generisanjem kalcijum-železo-silikatne šljake [36].

Sirovo olovo iz peći se dalje prerađuje u procesu rafinacije, u kojem se uklanjaju neželjene primese, pirometalurškim ili elektrometalurškim postupkom. U zavisnosti od kvalitativnog i kvantitativnog sastava sirovog olova, razlikuju se:

- primarno i kompleksno sekundarno sirovo olovo, za koje je potreban ceo opseg rafinacije (uklanjanje Cu, oksidacija Sn, Sb, As, rafinacija retkih metala i uklanjanje Bi).
- sekundarno sirovo olovo u kojem su Cu, Sn i Sb osnovne nečistoće koje se moraju ukloniti (zbog ograničenog ulaza As, Ag i Bi, nije potrebna posebna rafinacija ovih elemenata).
- proizvodi topinica sa visoko oksidacionim uslovima, sa nečistoćama (Sn, As i Sb) koje se zadržavaju u šljaci (bogatoj Pb), tako da sirovo olovo sadrži samo Cu i Ag, koji se uklanjaju u procesu rafinacije.

U praksi se najviše koristi pirometalurški proces rafinacije olova [37], u seriji tretmana koji imaju za cilj eliminaciju jednog elementa ili grupe sličnih nečistoća, do dobijanja mekog olova, Pb-Ca i Pb-Sb legura. Procesom rafinacije se uklanjaju Sb, As, Cu, Ni, Fe, Se, Ca, Ba, Al, Fe, Zn [38].

Zbog smanjene rastvorljivosti bakra u tečnom olovu, u primarnoj rafinaciji metala bakar se uklanja segregacijom. Na vrhu rastopa metala u peći formira se šljaka bogata bakrom, pre procesa rafinacije. Čestice bogate Cu plutaju po površini, gde se grupišu i izdvajaju u obliku bakarne šljake bogate olovom. Rafinacija Cu praćena je i uklanjanjem Ni i/ili Co. Preostali Cu može biti uklonjen procesom selektivne sulfidizacije (tj. finim odbakrivanjem). Sa mešanjem sumpora ili pirita sa rastopom olova na oko 330 °C, sumpor reaguje sa Cu do formiranja CuS i Cu<sub>2</sub>S. Sumpor takođe reaguje sa olovom, ali ova reakcija je mnogo sporija u prisustvu Ag i Sn. Zbog spore kinetike reakcije, moguće je dobiti olovo sa 0,001 % Cu. Fino odbakrivanje olova je uslov za efikasniji proces odsrebravanja, zbog reakcije Cu sa Zn i smanjenja efikasnosti uklanjanja Ag.

Posle uklanjanja bakra, tečno olovo se zagreva i oksiduje, sa uduvavanjem vazduha obogaćenog kiseonikom ili u Harris procesu. Na temperaturi 450 - 600 °C oksiduje se Sn i generiše se Pb/Sn oksidna šljaka, koja sadrži najviše PbO. Procesom „omekšavanja“ uklanja se Sb, na visokim temperaturama (600 - 750 °C) i u prisustvu kisenika. Harris proces se

obično koristi za prečišćavanje sirovog olova kompleksnog sastava, tako što se rastop olova dovodi u kontakt sa mešavinom rastopa natrijum(I)-hidroksida (NaOH) i natrijum(I)-nitrata ( $\text{NaNO}_3$ ) na temperaturi od 450 °C. Uklanjaju se As, Sn i Sb u obliku arsenata, stanata i antimonata. U praksi, prvo se uklanjaju zajedno As i Sn, a zatim Sb. Njihove soli se dalje tretiraju hidrometalurškim postupkom, u kojem se dobijaju kalcijum(II)-arsenat, kalcijum(II)-stanat i natrijum(I)-antimonat. Visoka Gibsova energija formiranja oksida Sn i Sb, omogućava njihovo ispiranje sa  $\text{O}_2$  u kotlovima za rafinaciju, sa smanjenjem koncentracija Sn i Sb  $< 0,0005 \%$ , što je često korišćeno u procesu proizvodnje mekog olova. Međutim, proces ispiranja Sn i Sb je praćen oksidacijom Pb, zbog čega je minimalan sadržaj Sb u rafinisanom olovu povezan sa prihvatljivim gubitkom Pb. Visoko antimonske legure Pb, sa sadržajem Sb do 35 %, dobijaju se procesom produvanja kiseonika kroz rastop Pb, u cilju uklanjanja oksida.

Nastavak procesa rafinacije olova podrazumeva dodatak Zn u rastop Pb (Parkesov proces), sa generisanjem trojne legure Zn – Ag - Pb (30 % Ag, 7 % Zn, 60 % Pb) i intermetalnog Zn-Ag koji se može ukloniti. U olovu se sadržaj Ag redukuje do oko 2 - 8  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Višak Zn (0,5 - 0,6 %) iz rastopa se uklanja vakuum destilacijom i tretmanom sa NaO, do koncentracije Zn  $< 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Završna faza procesa rafinacije je uklanjanje Bi iz rastopa, sa dodatkom Ca i Mg, u Kroll-Batterton procesu, u kojem se stvara pena ( $\text{Ca}_3\text{Bi}_2$  i  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$ ). Višak Ca i Mg se uklanja sa dodatkom  $\text{NaNO}_3$ , a finalni proizvod procesa rafinacije je prečišćeno Pb 99,97 % - 99,99 %.

Elektrolitičkim procesom rafinacije olovne anode u  $\text{H}_2\text{SiFe}_6$  (Betts proces) dobija se olovo visoke čistoće. Betts proces, iako se manje koristi od pirometalurškog procesa rafinacije, može se koristiti u oba procesa proizvodnje olova (primarni i sekundarni), posebno kada je koncentracija Bi u sirovom olovu visoka. Olovo se posle odbakrivanja ubacuje u anode. Zbog rastvaranja anoda tokom elektrorafinacije, elementi koji su elektrohemijski više plemeniti od olova (Cu, Ag, Sb, Bi i retki metali), zadržavaju se u anodnom mulju, iz kojeg se mogu ponovo dobiti. Elementi Fe i Zn su manje plemeniti od Pb i idu u rastvor. Na katodi se redukuju Sn i Sb. Zbog razlike u efikasnosti procesa koji se odigravaju na anodi i katodi, dolazi do blagog porasta sadržaja olova u elektrolitu, a kao finalni proizvod procesa dobija se rafinisano olovo čistoće 99,99 %.

Proces legiranja izvodi se sa topljenjem rafinisanog olova u kotlovima, sa dodatkom legirajućih elementa. Kontrola temperature topljenja je od velikog značaja u ovom procesu. Rafinisano meko olovo, tvrdo olovo (Pb-Sb) i Pb-Ca legure izlivaju se u manje ili veće ingote [2]. Standardi nečistoća za rafinisano primarno i sekundarno olovo prikazani su u Tabeli 2.



Tabela 2. Standardi nečistoća (%) za primarno i rafinisano sekundarno olovo [39]

Element	Primarno olovo	Rafinisano sekundarno olovo	Element	Primarno olovo	Rafinisano sekundarno olovo
Al	< 0,0001	< 0,0001	Mn	< 0,00005	< 0,00005
Sb	0,0005	0,0003	Ni	0,0001	0,0001
As	< 0,001	0,0001	Se	< 0,00005	< 0,00005
Bi	0,006	0,018	Ag	0,0005	0,0017
Co	< 0,00005	< 0,00005	Sn	0,0001	0,0001
Cr	< 0,00005	< 0,00005	Te	< 0,00005	< 0,00005
Cu	0,0004	0,0003	S	< 0,0001	< 0,0001
Fe	< 0,0001	< 0,0001	Zn	0,0006	0,0001

### 2.3. OSTACI PROCESA RECIKLAŽE ISTROŠENIH OLOVNIH AKUMULATORA

U proizvodnji obojenih metala iz primarnih i sekundarnih sirovina generiše se širok spektar nusproizvoda, intermedijera i otpada u različitim fazama procesa, kao što su: metalurške operacije i procesi topljenja, tretman otpadnih gasova i otpadnih voda [11]. Generisani ostaci se nalaze na listi otpada u Evropskom katalogu otpada [40]. Ostaci i otpad koji se generišu u procesima termičke metalurgije olova imaju karakteristike opasnog otpada, kao što su: šljake iz primarne i sekundarne proizvodnje, prašina iz sistema za prečišćavanje otpadnih gasova, ostale čvrste čestice, muljevi i filter pogače iz tretmana otpadnih voda, zauljeni otpad iz tretmana rashladne vode [40].

Najznačajniji ostaci koji se generišu u procesima topljenja olova su šljaka i prašina, a u fazi rafinacije to je čvrst otpad „bogat“ specifičnim metalima, koji se mogu reciklirati. Čvrst otpad se stvara i u tretmanu tečnih efluenata, najviše otpadni kalcijum(II)-sulfat dihidrat ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) i hidroksidi metala koji se generišu u fazi neutralizacije otpadnih voda.

#### 2.3.1. PIROMETALURŠKA ŠLJAKA

U procesu topljenja metala generiše se pirometalurška šljaka, kao površinski sloj oksida metala koji sprečava njegovu dalju oksidaciju. Kontrolisano generisanje šljake je od izuzetnog značaja jer je na visokim temperaturama u peći (iznad 1200 °C) šljaka univerzalni rastvarač, tj. sistem koji zadržava nečistoće iz procesa topljenja olova i sprečava ulazak neželjenih elemenata u interni tok reciklaže.

Šljaka koja se generiše u visokim pećima ili šljaka iz procesa direktnog topljenja obično sadrži veoma niske koncentracije migratornih metala, što ih čini stabilnim sistemima, i koji se mogu koristiti u građevinarstvu [11]. Količine generisane šljake ove vrste su u intervalu od 10 % do 70 % u odnosu na proizvodnju metala, što zavisi od izbora sirovina koje su korišćene u procesu topljenja.

Šljake iz procesa reciklaže otpadnih olovnih akumulatora čine oko 13 - 25 % proizvedenog olova. Proces topljenja sekundarnih sirovina na bazi olova, sa fazom desumporizacije olovne paste, u kratkoj rotacionoj peći, karakteriše manja količina sumpora u šarži i manje količine šljake i kamanca koje se generišu u procesu. U obliku oksida u šljaci zadržavaju se Sb, Al, Sn, Ca, dok se u obliku sulfida zadržavaju Fe i Cu [41]. Kada se jedinjenja olova (sulfati, karbonati, hidroksidi ili oksidi) u procesu topljenja redukuju do metalnog olova, na visokim temperaturama, sumpor se zadržava u šljaci sa Fe ili Na, zbog formiranja FeS - PbS prašine ili alkalne šljake sa sadržajem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Pirometalurškim procesom reciklaže olova generišu se dva osnovna tipa šljake, alkalna ili karbonatna, sa dodatkom topitelja  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i kalcijum-železo-silikatna šljaka [42]. Silikatne šljake su postale dominantnije u poslednjih nekoliko godina, zbog manjeg potencijalnog rizika od luženja zagađujućih materija, u odnosu na alkalne šljake. Međutim, sa brzim razvojem manjih postrojenja za preradu istrošenih olovnih akumulatora, Na - Fe šljaka je postala često generisana vrsta šljake u procesima reciklaže sekundarnih olovnih sirovina. U prilog tome idu tri osnovna faktora vođenja procesa: jednostavnost sistema; minimalna tehnička i materijalna ulaganja u proces; mogućnost vođenja procesa u širokom opsegu operativnih parametara sa generisanjem alkalne šljake ( $\text{Na}_2\text{S}$ - $\text{Fe}_2\text{S}$  sistem). Ova vrsta šljake ima manju viskoznost, efiksano zadržava sumpor i omogućava čistu separaciju metala i šljake. Potencijalni problemi ovog sistema su veće zadržavanje olova u šljaci (do 15 %) [43].

Prašine i šljake generisane u procesima topljenja olova sadrže toksične metale i potencijalni su zagađivači životne sredine prilikom njihovog odlaganja. Sa upotrebom natrijumovih jedinjenja ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) kao topitelja, stepen izluženja toksičnih metala iz šljake se povećava. U proceni luženja toksičnih elementata iz različitih vrsta otpada koristi se veliki broj standardnih testova.

Olovna alkalna šljaka koja se generiše u procesima topljenja olova sa  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  je higroskopna i nestabilna u atmosferi vazduha. Karakteriše je promena granulometričkog sastava sa vremenom, formiranje praškaste forme, i odigravanje reakcija hidratacije i disocijacije erdita ( $\text{NaFeS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) na  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , NaOH. Prisustvo rastvornih jedinjenja natrijuma u šljaci može usloviti i intenzivnije luženje teških metala iz šljake [44].

Ako proizvodnja alkalnih šljaka nije opravdana zbog visokih troškova odlaganja ili tretmana, proces topljenja sekundarnih sirovina olova izvodi se sa generisanjem kalcijum-železo-silikatnih šljaka. Kao i u svim procesima topljenja, Fe se dodaje u cilju zadržavanja sumpora u obliku sulfida u šljaci, a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  i silikatni topitelj se dodaju u cilju generisanja kalcijum-železo-silikatnih šljaka [17]. Ova vrsta olovnih šljaka može sadržati značajne količine oksida železa ili silikata, oksida kalcijuma i aluminijuma, kao i značajne količine sulfida kalcijuma i železa. Proces topljenja olova u kojem se generišu silikatne šljake zahteva rad na višim temperaturama u peći, u poređenju sa procesom topljenja u kojem se koristi  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  topitelj i u kojem se generišu alkalne šljake. Međutim, sa upotrebom modifikatora šljake može se sprečiti penušanje ili smanjiti viskozitet šljake [17]. Najznačajnija karakteristika olovne šljake koja ima silikatnu strukturu je formiranje stabilne matrice za teške metale, što rezultira znatno nižim stepenom njihovog luženja [45].

#### **2.4. UPRAVLJANJE OSTACIMA PROCESA RECIKLAŽE ISTROŠENIH OLOVNIH AKUMULATORA**

Čvrsti ostaci generisani u različitim procesima prerade i fazama prečišćavanja metala mogu se dalje tretirati

- procesom reciklaže i ponovnim korišćenjem u procesu,
- daljim tretmanom u cilju ponovnog dobijanja drugih metala,
- finalnim odlaganjem, posle tretmana u cilju bezbednog odlaganja.

Procese prerade metalnih sirovina potrebno je voditi tako da se ostvari maksimalno iskorišćenje ostataka i otpada i da se u njima generišu minimalne količine otpada, sa smanjenjem negativnih uticaja na životnu sredinu [11]. Potencijalna upotreba ostataka procesa zavisi od sadržaja korisnih elementa i vrednosti ostataka.

Prema važećem propisima EU [46], mnogi ostaci generisani u procesima proizvodnje metala klasifikuju se kao otpad. Međutim, industrija obojenih metala decenijama unazad koristi ostatke iz proizvodnih procesa kao sekundarne sirovine u drugim proizvodnim procesima. Razvoj široke mreže metalurških operatera prati povećanje stope reciklaže metala i smanjenje količine otpada namenjenje za odlaganje. U industrijskom sektoru, najvišu stopu reciklaže imaju metali, zbog reciklaže i ponovnog korišćenja u industriji obojenih metala, kao i u drugim industrijama (npr. proizvodnja cementa, abraziva i građevinska industrija).

#### 2.4.1. TRETMAN PIROMETALURŠKE ŠLJAKE

Tretman šljake koje se generiše u pirometalurškom procesu prerade metalnih sirovina najviše zavisi od koncentracije metala i potencijalnog luženja zagađujućih materija iz šljake i štetnih uticaja na okolinu [11]. Šljake sa visokim sadržajem metala se recikliraju ili na neki drugi način koriste u proizvodnom procesu. Međutim, neka postrojenja u industriji obojenih metala ukazala su na mogućnost iskorišćenja i šljake sa niskim sadržajem metala.

Upotreba šljake u proizvodnji građevinskih materijala, u zamenu za agregat, zavisi od potencijalnog luženja zagađujućih materija, koje se procenjuje sa rezultatima različitih testova luženja [47]. Šljaka koja se ne može koristiti u građevinarstvu, koristi se za recikliranje ili u posebnim slučajevima u građevinarstvu (npr. izgradnja odlagališta na deponijama) ili se šalje na odlaganje. U skladu sa tim, u procesima prerade metala potrebno je generisati otpad sa što manjim sadržajem metala, kako bi se omogućila njegova potencijalna upotreba u građevinarstvu ili drugom sektoru.

Upotreba šljake iz procesa reciklaže otpadnih olovnih akumulatora u proizvodnji materijala za građevinsku industriju zavisi od potencijalnog luženja zagađujućih materija iz šljake, koje najviše zavisi od vrste topitelja i parametara procesa topljenja u kojima se ona generiše [11]. U procesu reciklaže sirovina na bazi olova, prašina ili mulj iz postrojenja za prečišćavanje otpadnih gasova se koriste kao sekundarne sirovine za proizvodnju drugih metala (Ge, Ga, In i As) ili se mogu vratiti u proces topljenja. Prašina i čvrst otpad nastao u procesu topljenja i rafinacije olova sadrže metale koji se mogu ponovno dobiti.

Proces fjumingovanja zasniva se na redukcionom tretmanu rastopa šljake (od 1200 do 1300 °C), kroz koju se prođuvava smeša vazduha i reducenata uz TNG ili ugljenu prašinu. Uslove procesa određuju termodinamički parametri procesa sagorevanja ugljenika i redukcije oksida metala. Prevođenje metala iz šljake u gasnu fazu moguće je na zadatoj temperaturi i CO/CO<sub>2</sub> zbog razlika u redukcionim svojstvima oksida iz šljake i sastava gasne smeše, koji su u ravnoteži. Oksidi Ca, Fe, Al i Mg se teže redukuju i ne učestvuju u procesu. U ovom procesu se cink redukuje u metalni oblik i isparava iz šljake, dok se olovo pretvara u metalni oblik i rastvara Ag i Au. Olovna poluga se dalje rafiniše u cilju valorizacije Ag i Au i uklanjanja nečistoća.

Proizvodi i ostaci procesa prerade istrošenih olovnih akumulatora prikazani su u Tabeli 3.

Tabela 3. Proizvodi i ostaci procesa prerade istrošenih olovnih akumulatora [48-50]

Faza prerade	Proizvod ili ostatak u procesu	Količina (kg/t Pb)	Primena ili tretman
Postrojenje za fjumingovanje šljake			
Fjumingovanje šljake	Šljaka	700	Vodootporni građevinski materijali
	Mat	2,5 – 25	U topionici Cu
Reciklaža akumulatora – kratka rotaciona peć			
Fizički tretman akumulatora	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (CX) Olovna pasta (MA)	220 700	Prodaja U primarne i sekundarne topionice
	Polipropilen Ostaci plastike	100 – 130 70 – 80	Prodaja Odlaganje ili insineracija
Topljenje	Sirovo olovo Šljaka Filterska prašina	830 80 – 120 30 – 50	Na rafinaciju Odlaganje Posle tretmana ponovo na topljenje
Rafinacija	Prašina	60 – 90	U primarne topionice
Otpadne vode	Mulj od taloženja		Vraća se u proces topljenja
Sve faze	Šljaka, filterska prašina itd.	500 – 550	Interna recirkulacija

### 3. PREGLED LITERATURNIH PODATAKA

#### 3.1. PROCESI RECIKLAŽE ISTROŠENIH OLOVNIH AKUMULATORA

Povećanje obima proizvodnje olovnih akumulatora prati akumulacija sve većih količina istrošenih olovnih akumulatora i povećanje obima reciklaže sekundarnog olova. Takve činjenice daju na značaju israživanjima i razvoju procesa reciklaže sekundarnog olova iz istrošenih olovnih akumulatora [41, 51-53], u cilju ekonomskog razvoja, racionalnijeg korišćenja prirodnih resursa i očuvanja životne sredine.

U cilju razvoja čistijih tehnologija u tretmanu istrošenih olovnih akumulatora ispituju se i razvijaju elektrolitičke tehnike reciklaže [54, 55]. Kao i svaki niskotemperaturni proces, razvoj ove tehnike se smatra bitnim zbog mogućnosti smanjenja emisije čestica manjih od 2,5  $\mu\text{m}$ , oksida sumpora (dioksidi i trioksidi) iz procesa.

Zbog izbegavanja procesa topljenja, neki elektrolitički procesi su se zasnivali na rastvaranju olovnog ostatka u jakim kiselinama (HCl,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  ili  $\text{HBF}_4$ ) u cilju boljeg iskorišćenja Pb u elektrolitičkom procesu. Takvi procesi zahtevaju velika kapitalna ulaganja i pogodni su za velike kapacitete prerade, sa velikim energetske ulaganjima (2 - 12  $\text{kW}\cdot\text{kg}^{-1}$  Pb). Indirektno zagađenje od procesa posledica je dobijanja električne energije iz fosilnih goriva u postrojenju. Katalitički proizvedeno olovo je hemijski čisto, ali zahteva ponovno topljenje i livenje kako bi se dobio oblik koji odgovara za proces proizvodnje PbO za nove akumulatore.

U skladu sa tim, elektrohemijska metoda reciklaže dugoročno gledano ne može biti ekonomski odživa za komercijalnu primenu, najviše zbog troškova i indirektno emisije zagađujućih materija. Ispituju se nove metode za tretman istrošenih akumulatora u cilju dobijanja ekološki prihvatljivijih procesa, smanjenja potrošnje energije i poboljšanja efikasnosti procesa.

##### 3.1.1. RAZVOJ PROCESA RECIKLAŽE

Iako je pirometalurški metod reciklaže istrošenih olovnih akumulatora još uvek dominantan, nekoliko inovativnih metoda ponovnog dobijanja olova je razvijeno u poslednjoj deceniji, a u cilju bolje zaštite životne sredine i manje potrošnje energije [2].

Luženje reagensima praćeno reakcijom cementacije je dvostepeni postupak koji se zasniva na rastvaranju olovnog mulja u rastvoru urea-acetata ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_3^-$ ) i cementaciji olova. Metalni supstrati železa su korišćeni kao reducenti, i od njihove specifične površine

zavisila je brzina odigravanja reakcije. Stepem iskorišćenja olova od 99,7 % je postignut sa Fe prahom kao reducentom. Posle reakcije cementacije, u filtrat je dodata  $H_2SO_4$  u cilju poboljšanja stepena iskorišćenja malo rastvorljivog  $FeSO_4$ , što je omogućilo reciklažu rastvora urea-aceta ( $C_3H_7N_2O_3$ ) [56].

Reciklaža istrošenih olovnih akumulatora sa reakcijom cementacije, u cilju ponovnog dobijanja olova, ima dve osnovne prednosti, a to su: uklanjanje emisije oksida sumpora, azota i čestica olovai manja potrošnja energije u odnosu na elektrolitički proces. Međutim, procenat Fe u metalnom olovu nije ispitivan.

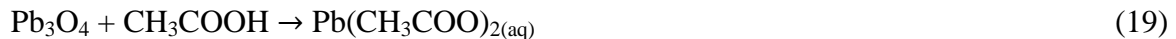
Desumporizacija ili luženje sa elektrolitičkim procesom izvedeno je sa dodatkom metasulfonske kiseline ( $CH_4O_3S$ ) u cilju ponovnog dobijanja olovo(II)-karbonata ( $PbCO_3$ ), praćeno elektrolitičkim procesom [2]. Ekstrakcija je obuhvatila sledeće korake luženje-desumporizaciju-luženje: koncentrat  $PbCO_3$  je prvo lužen i filtriran;  $Na_2CO_3$  je dodat u cilju desumporizacije ostatka koji sadrži  $PbSO_4$ ; ostatak je tretiran sa metasulfonskom kiselinom ( $CH_4O_3S$ ) u cilju potpunog luženja olova (98 %).

Tretman luženja praćen nisko-temperaturnim žarenjem bio je zasnovan na luženju istrošene olovne paste odabranim reagensima u cilju dobijanja olova u obliku rastvornih ili nerastvornih jedinjenja, koja su dalje tretirana. Prvo je olovna pasta tretirana rastvorom  $NaCl/HCl$ , sa kristalizacijom  $Na_2SO_4$  i filtracijom [57-60]. Koncentracija  $NaCl$  imala je pozitivan efekat na reakciju sa  $PbSO_4$  i rastvaranje  $PbCl_2$ . Efikasnost luženja je bila 99,3 % na temperaturi  $70\text{ }^\circ C$  (343,15 K), u vremenu luženja 2 h.

Tretman termo-rastvaranja  $PbO_2$ , na  $140\text{ }^\circ C$ , razmatrali su Gao i ostali [61], gde je glavni proizvod reakcije bila mešavina  $PbO/PbCO_3$ . Proizvod reakcije je podvrgnut žarenju na temperaturi do  $500\text{ }^\circ C$ , u cilju dobijanja praha  $PbO$ .  $PbO_2$  i  $PbSO_4$ , u različitim molarnim odnosima, su desumporizovani i termo-rastvoreni, a dobijeni proizvod žarenja je visoko elektrohemijski aktivan [61, 62]. Primenom ovog metoda može se eliminisati nastanak olovne prašine i sumpor(IV)-oksida i smanjiti potrošnja energije u poređenju sa konvencionalnim postupkom elektrolize.

Međutim, zahtevi za visoku temperaturu i pritisak tokom termo-rastvaranja, postavili su više zahteve za konstrukciju reaktora i tehnologiju vođenja procesa. Novi put su predložili Gao i ostali [63, 64] sa razvojem postupka ponovnog dobijanja olovnih akumulatora iz istrošenih akumulatora, koji ima fazu separacije i fazu proizvodnje novih pozitivnih i negativnih aktivnih materija na temperaturama do  $700\text{ }^\circ C$ . Međutim, proces razdvajanja pozitivnih i negativnih elektroda iz istrošenih olovnih akumulatora prilično je težak, posebno u velikim industrijskim postrojenjima.

Proces ponovnog dobijanja oksida olova iz olovne paste ispitan je sa pripremom olovo(II)-karboksilata ( $\text{Pb}(\text{RCOO})_2$ ) [65-68]. Istrošena olovna pasta je tretirana sa alkalnim hidroksidom ( $\text{NaOH}$  i  $\text{KOH}$ ) na pH 12 i temperaturi 60 - 70 °C. U procesu desumporizacije  $\text{PbSO}_4$  dobijen je  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  u reakciji sa alkalnim hidroksidom, koji je filtriran. Nakon ispiranja, dobijeni  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  je reagovao sa karboksilnom kiselinom ( $\text{RCOOH}$ ) kao reducentom po jednačini (19):



Olovo(II)-oksid je ponovo dobijen u reakciji (20):



Ovaj proces je namenski izveden u cilju ponovnog dobijanja  $\text{PbO}$  sa pripremom  $\text{Pb}(\text{II})$ -acetata. Sa stepenom regeneracije većim od 90 %, primena ovog postupka nije laka u industriji, gde ostaje deo olova koji ne ulazi u sledeći korak filtracije. Ma i ostali [69] su razložili desumporizovanu pastu u vakuum procesu na visokoj temperaturi, gde se  $\text{PbCO}_3$  lako prevodi u  $\text{Pb}$  oksid, koji se redukuje do olova u vakuumu, na visokoj temperaturi. Stepem iskorišćenja olovne paste i čistoća dobijenog olova ukazuju na efikasan proces prerade.

Ispitivan je proces direktnog prevođenja istrošene paste olovnih akumulatora u novu olovo-oksidnu pastu, za primenu u proizvodnji novih olovnih akumulatora [1]. U ovoj ekološki prihvatljivoj metodi, istrošena olovna pasta je tretirana vodenim rastvorom, u cilju dobijanja intermedijera koji sadrži olovo. Intermedijer je žaren na nižoj temperaturi u atmosferi vazduha ili u atmosferi azota, u cilju dobijanja ultra čistog oksidnog olovo praha. Morfologija proizvoda žarenja je promenjena u sferičnu strukturu [70], što odgovara morfologiji  $\text{PbO}/\text{Pb}$ . Sintetisani oksidi olova, kao proizvodi kalcinacije, korišćeni su kao aktivne materije u proizvodnji olovnih akumulatora [1]. Rezultati su pokazali da olovo(II)-oksid ( $\text{PbO}$ ), dobijen žarenjem na 375 °C, pokazuje dobre elektrohemijske performanse i početni kapacitet akumulatora [1]. Ovaj hidrometalurški postupak testiran je u pilot postrojenju [71]. Sadržaj sulfata u olovo(II)-citratu, nusproizvodu koji je dobijen u ovom postrojenju, bio je manji od 0,2 %, što je ukazalo na potpunu konverziju  $\text{PbSO}_4$  u istrošenoj olovnoj pasti. Ma i ostali [72], su koristili oksalate i  $\text{Na}(\text{I})$ -oksalate u procesu luženja, dok je nusproizvod bio  $\text{PbC}_2\text{O}_4$ . Zaključeno je da se olovo oksidi dobijeni žarenjem intermedijera mogu koristiti u proizvodnji novih olovnih akumulatora.



Neki novi procesi, kao što su mehaničko-hemijski postupci, takođe se primenjuju u procesima reciklaže olova iz sekundarnih sirovina (otpadno CRT staklo). Za proces je karakteristično kidanje Pb-O i S-S veza i formiranje Pb sulfida, kao dobar pokušaj u oblasti reciklaže sekundarnog olova [73].

### **3.2. PIROMETALURŠKI TRETMAN PRIMARNIH I SEKUNDARNIH SIROVINA NA BAZI OLOVA**

Pirometalurški proces prerade sekundarnih sirovina je, trenutno, dominantan u procesu proizvodnje olova [1]. Kao tradicionalni proces topljenja, pod stalnim je pritiskom u pogledu razvoja održivih metoda „zelene“ reciklaže i zaštite životne sredine od emisije zagađujućih materija.

Pirometalurški tretman sirovina na bazi olova zasniva na preradi primarnih materijala (sulfidne rude, mešavine ruda sa cinkom, srebrom i bakrom, koncentri) i preradi sekundarnih materijala (ostaci procesa i otpad koji sadrži olovo). Primarna i sekundarna proizvodnja olova se zasnivaju na sličnim tehnikama prerade sirovina, koje se mogu kombinovati, u cilju očuvanja energije, smanjenja proizvodnih troškova i ponovnog korišćenja materijala od značaja [11].

#### **3.2.1. PRIMARNO TOPLJENJE OLOVA**

U primarnim procesima topljenja prerađuju se koncentri olova, dobijeni iz ruda, najčešće u obliku PbS. Ukupne rezerve olovne rude u prirodnim nalazištima su ograničene i procenjuju se na oko 8,5 miliona t, najviše u obliku minerala (galenit PbS, ceruzit PbCO<sub>3</sub> i anglezit PbSO<sub>4</sub>) [1]. Zbog ograničenih količina primarnih sirovina, značajan deo sekundarnih sirovina i nusproizvoda iz procesa sekundarne metalurgije olova prerađuje se zajedno sa koncentratima u primarnim topionicama.

Tradicionalno, postupak ekstrakcije olova iz koncentrata PbS izvodi se u šahtnoj peći. Međutim, materijal kojim se puni visoka peć mora imati dovoljno krupnu granulaciju, kako bi se omogućilo ispuštanje gasova iz peći bez prekomernog pada pritiska. Takođe, materijal kojim se puni peć trebalo bi da bude u formi oksida, jer se u visokoj peći koristi ugljenik kao reducent. Koncentrat finog zrna olovo sulfida se tretira u procesu sinterovanja, sa oksidacijom PbS i aglomeracijom zrna u veće, jače i porozne grudvice. Prerada olovne paste iz istrošenih olovnih akumulatora je ograničena u visokoj peći sa fazom sinterovanja. Oksidni deo paste ne obezbeđuje toplotu tokom sinterovanja, dok se PbSO<sub>4</sub> iz paste nekompletno

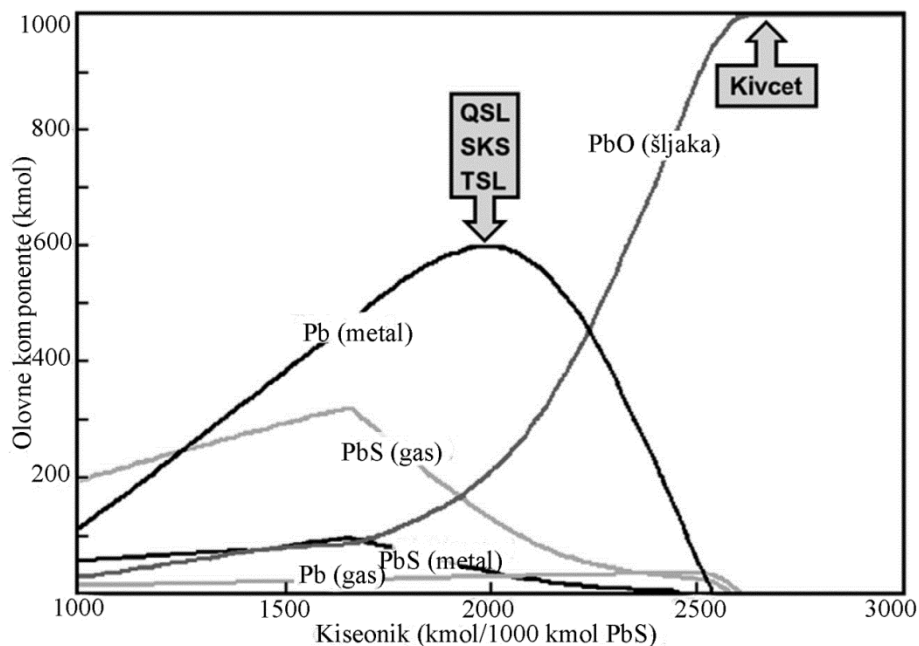
razgrađuje u veoma endotermnom procesu. Dolazi do porasta temperature u sinter sloju do vrednosti koja je nedovoljna za uspešnu parcijalnu fuziju [74]. Sumpor se zadržava u šarži peći i komplikuje proces topljenja formirajući fazu sulfidnog rastopa. I pored otežavajućih okolnosti, tradicionalne topionice rade sa prihvatajem od 10 do 25 % šarže od sekundarnih sirovina [75], posebno u Japanu.

Od 1980. godine topionice olova su pod pritiskom za unapređenje proizvodnih procesa. Nameću se sve strožiji propisi u oblasti zaštite životne sredine, smanjenje emisije  $\text{SO}_2$  i smanjenje fugitivnih izvora emisije olova, kao i u pogledu smanjenje potrošnje energije i potrebe za radnom snagom. Rezultat istraživanja bio je razvoj novih procesa „direktnog“ topljenja koncentrata, sa dodatkom topitelja i kiseonika, u jednom ili dva reaktora. Takvi reaktori postižu mnogo veći stepen efikasnosti tretiranja  $\text{SO}_2$ , mnogo efikasnije korišćenje egzotermne toplote od reakcije oksidacije sumpora i imaju manju potrebu za radnom snagom, sa automatizacijom, u poređenju sa radom visokih peći sa fazom sinterovanja. U procesu topljenja se koristi kiseonik ili vazduh obogaćen kiseonikom, tako da se proizvodi znatno manja zapremina gasa, a samim tim i količina emisije zagađujućih materija u radnu okolinu i atmosferu [75].

Značaj u razvoju procesa “direktnog” topljenja za reciklažu olova ogleda se u mogućnosti šaržiranja peći sa pastom iz akumulatora i metalnim komponentama, pored olovnih koncentrata. Kombinovani proces topljenja primarnih i sekundarnih sirovina na bazi olova ima značajnu korist u trenutku kada se došlo do zatvaranja rudnika i stvaranja poteškoća u nabavljanju adekvatnih količina koncentrata kako bi se finansijski održale primarne topionice olova. Međutim upotreba sekundarnih materijala u šarži primarnih procesa topljenja olova u velikoj meri je ograničena na razvijene zemlje, gde se značajne količine sekundarnih olovnih materijala mogu prikupiti [75].

Prednost procesa prerade olovnih sirovina u primarnim topionicama sa sekundarnim materijalima ogleda se i u nepotrebnoj fazi desumporizacije olovne paste iz akumulatora. Proizveden  $\text{SO}_2$  iz  $\text{PbSO}_4$  jednostavno se pridružuje struji  $\text{SO}_2$  iz  $\text{PbS}$  oksidacije. Međutim, problemi zbog sadržaja sekundarnih olovnih materijala u šarži peći za direktno topljenje olova ogledaju se u: teškoj kontroli toplote u peći usled odigravanja endotermne reakcije oksidacije  $\text{PbSO}_4$ ; prisustvu hlorida u šarži iz polivinilhlorida (PVC separatora); ponovnom dobijanju elemenata sadržanih u manjim količinama; prisustvu veoma niske koncentracije Ag u akumulatorskom otpadu u odnosu na koncentrat  $\text{PbS}$  (galenit) što lišava topionice većih prihoda [17].

Siegmund [76], Stephens [77] i Hayes i ostali [37] su razmatrali tehnologiju direktnog topljenja i njen komercijalni značaj, sa akcentom na kapacitetima prerade sekundarnih materijala zajedno sa primarnim sirovinama u šarži. Razlikuju se dve tehnologije po hemiji procesa: po prvoj tehnologiji prerade u tri procesa se proizvodi više olova direktno iz oksidacije PbS, a procesi se razlikuju samo u dizajnu reaktora (QSL, SKS, TSL); po drugoj tehnologiji prerade je jedan proces koji proizvodi olovo iz redukcije šljake proizvedene kompletnom oksidacijom PbS do PbO (Kivcet). Hemijske razlike u ovim procesima najbolje se mogu uočiti na Slici 3.



Slika 3. Količina olova generisna u reakciji 1000 kmol PbS u zavisnosti od količine kiseonika, na 1100 °C [20]

Na Slici 3 se vidi da količina olova raste do maksimalno 2000 kmol O<sub>2</sub> u šarži, zatim brzo opada. Mala količina PbS je rastvorena u olovu, tako da olovo nije čisto zbog sadržaja sumpora u rastopu. Količina PbO u šljaci na početku procesa raste sporo, ali se sa oksidacijom olova povećava. Količina olova u staklastoj fazi je značajna PbS(s), ali količina ove faze se smanjuje na efektivnu nulu kada je olovo prisutno u šljaci u obliku PbO. Ako je PbSO<sub>4</sub> (olovna pasta) dodata na ulazu u peć, PbSO<sub>4</sub> se prevodi u PbO, zatim reaguje sa PbS do Pb.

Pomenuti procesi prerade sirovina na bazi olova imaju za cilj maksimalnu proizvodnju olova, koje je formirano u procesu oksidacije, tako da je količina ugljenika potrebna za

redukciju PbO iz šljake minimalna. Količina isparenja PbS u gasnu fazu tokom oksidacije je prilično velika, što ukazuje na dodatne probleme i izazove u reciklaži kondenzata. Koncentracija olova u isparenjima je takođe visoka (35 do 45 %). Posledica prisustva PbO u šljaci je niža temperatura rastopa (1000 - 1050 °C), tako da se sa smanjenjem sadržaja PbO u šljaci, temperatura rastopa povećava na oko 1250 °C, zbog čega se faza redukcije mora odigravati na višim temperaturama od faze oksidacije. Ovo je problem jer su reakcije redukcije endotermne i zahtevaju toplotu. Procesom topljenja u kojem se PbS kompletno oksiduje do PbO u šljaci, smanjuje se i količina olova u gasovitoj fazi. Dolazi do naknadne redukcije PbO iz šljake sa ugljenikom, tako da je potrošnja ugljenika visoka.

**QSL (The Queneau-Schumann-Lurgi) proces;** Peć je u obliku linijskog-horizontalnog cilindra, oko 30 m dužine i 3 m prečinka, sa odvojenim zonama za oksidaciju i redukciju. Zone su odvojene pregradom zbog smanjenje povratnog mešanja šljake i olova. Reaktor ima blagi nagib od oksidacione ka redukcionoj zoni peći, tako da šljaka teče ka redukcionoj zoni, sa čijeg kraja se potiskuje, dok olovo teče u suprotnom smeru, prema slivniku u zoni oksidacije.

Olovo i topitelj, kojima se puni peć, padaju u rastop u zoni oksidacije, kiseonik se uduvava kroz injektore na dnu reaktora i formira se primarno olovo, šljaka bogata olovom i SO<sub>2</sub> gas.

Ugljena prašina i vazduh obogaćen kiseonikom se ubacuju kroz donji ulaz u redukcionoj zoni, u cilju redukcije sadržaja olova u šljaci do oko 2 %, O<sub>2</sub> se uduvava u gasni prostor zone redukcije u cilju dodatnog sagorevanja CO gasa i proizvodnje toplote.

Proces QSL je dizajniran tako da prihvati širok spektar sekundarnih sirovina, sa visokim sadržajem vlage i različitih veličina čestica, od finih materijala do većih komada. Šarža reaktora QSL može raditi sa 50 % sekundarnog materijala, kao i sa 100 % punjenja sa sekundarnim materijalom [78].

**SKS proces;** Li i Suo [79] dali su pregled razvoja Chinese Shui Kon Shan (SKS) sa uduvavanjem kiseonika na dnu reaktora. Kiseonik učestvuje u oksidacionim i redukcionim reakcijama u dva odvojena reaktora. Faza oksidacije ima veoma sličnu geometriju reaktora kao QSL, ali u početnim fazama razvoja procesa generisane su velike količine olovne šljake, kojom su punjene šahtne peći u cilju njene redukcije. Druga generacija procesa imala je redukcionu fazu koja je bila slična QSL procesu, ali je koristila bočne duvaljke za uduvavanje vazduha. Treća generacija redukcionih reaktora ima grafitne elektrode čija je funkcija u povećanju temperature šljake i smanjenju finalnog sadržaja Pb u šljaci, do 3 %. Do 50 % šarže oksidacione faze može biti istrošena olovna pasta. Proces SKS je najviše zastupljen u kineskoj industriji.

**TSL (Top Submerged Lance) proces** topljenja olova podrazumeva upotrebu jedne ili dve peći, stacionarni vertikalni reaktor u obliku vatrostalnog-linijskog cilindra. Ukoliko se koristi jedna peć, ona radi na dva nivoa diskontinualnog (šaržnog) procesa, topljenja olova i redukcije šljake. Opcija sa dve peći je kontinualan proces, u kojem se šljaka iz procesa topljenja olovne paste ili metalnog materijala, generisana u prvoj peći, redukuje u drugoj, manjoj peći. Međutim, proces kontinualnog topljenja sa dve peći još uvek nije u industrijskoj primeni za procese primarnog i sekundarnog topljenja olova.

Gas za oksidaciju i gorivo, ako je potrebno, uduvava se kroz koplje koje se uranja u rastop šljake sa vrha peći. Koplje je zaštićeno ohlađenim slojem šljake. Gasovi se uduvavaju direktno u šljaku stvarajući turbulentne uslove u peći, što uslovljava brže odigravanje reakcija i visoke kapacitete topljenja olova.

Sofra i Hughes [80, 81], su objasnili primenu Ausmelt TSL procesa u primarnom topljenju olova. Po istraživanjima Weser-Metall Gubtt i Nordenham u Nemačkoj [20, 82, 83] TSL reaktor može prihvatiti u šarži 70 % sekundarnog olovnog materijala. Najstabilniji proces topljenja u peći se odigrava kada se generiše šljaka koja sadrži oko 50 % Pb. Zbog niskog sadržaja oksida u sekundarnom materijalu koji formira šljaku, primarno se proizvodi malo oksidne šljake. Zbog toga Waser-Metall [20] nije ispitivao mogućnost redukcije šljake, već je šljaku slao na topljenje u druge topionice.

**Kivcet proces;** Peć se sastoji od dve sekcije: reakcione zone šahtne peći, povezane sa električnom peći, koji su razdvojeni pregradnim zidom, koji obezbeđuje da se gasovi formirani u ovim sekcijama ne mešaju. Suvo šaržiranje se izvodi na vrhu reakcione zone šahtne peći, materijal se oksiduje i topi šljake bogate sa PbO kako pada niz peć. Komadi koksa (5 - 15 mm) se, takođe, dodaju u šaržu peći i formiraju površinski sloj na šljaci, koja se nalazi na dnu peći. Kapljice šljake se parcijalno redukuju do olova sa prolazom kroz sloj koksa. Šljaka se prebacuje u elektro peć, gde tri linijske elektrode zagrevaju šljaku i dovode do finalne redukcije PbO.

Kivcet proces može tretirati različite sekundarne materijale; peći u postrojenjima u Kanadi prerađuju šarže sa 65 % sekundarnih sirovina, od kojih samo deo proizilazi iz reciklaže akumulatora. Rešetke i stubovi iz akumulatora, moraju biti uklonjeni iz šarže [76].

### 3.2.2. SEKUNDARNO TOPLJENJE OLOVA

U procesu prerade sekundarnih sirovina na bazi olova koriste se četiri tipa peći: šahtne peći, rotacione peći, plamene peći i elektro peći [202].

**Topjenje u šahtnim pećima** čini oko 15 % ukupne proizvodnje sekundarnog olova u zemljama Evropske Unije. U ovom postupku, šarža se puni na vrhu peći, a na dnu peći se uduvava vazduh obogaćen kiseonikom, u cilju paljenja koksa i topljenja materijala u šarži. Vazduh reaguje u peći, i penje se kroz materijal kojim je napunjena peć do vrha. Sumpor iz paste ( $\text{PbSO}_4$ ) se najviše (> 90 %) zadržava u obliku železnog sulfida (kamenca). Preostali sumpor u peći (< 10 % od šarže), u obliku gasa  $\text{SO}_2$ , napušta peć. Otpadni gasovi iz peći, koji sadrže neproreagovale ugljovodonike i ostatke CO podvrgavaju se procesu dodatnog sagorevanja, pa procesu prečišćavanja  $\text{SO}_2$  sa CaO ili alkalnim luženjem. Tokom ovog procesa, moguće je ostvariti i značajan stepen iskorišćenja toplote od otpadnih gasova iz peći.

**Topljenje u plamenim pećima** je kontinualan i dvostepeni oksido-redukcioni proces topljenja otpadnog materijala (otpad od akumulatora, olovni otpad, šljaka, prašina) sa ugljenikom (koks). Material kojim se puni peć, obično se prvo suši u rotacionoj sušnici u cilju smanjenja vlažnosti materijala ( $\leq 1\%$ ). Plamena peć radi sa gasnim gorionicima, koji obezbeđuju dobar prenos toplote na sirovine, sa velikom zapreminom gasa. Peći rade pod blago oksidacionim uslovima (kiseonik 25 – 40 %) sa emisijom sumpora u obliku  $\text{SO}_2$  i oksidacijom Ca, Al, Sb, As, Sn, u fazi šljake, ostavljajući niske nečistoće u metalu koji se može lako rafinisati u meko olovo. Ugljenik (koks) pomaže redukciju PbO iz šljake. Proizvodni kapaciteti plamenih peći su između 12 i 20 t Pb/h sa potrošnjom gasa od 350 - 600  $\text{m}^3/\text{h}$  i gasa koji se troši u fazi sušenja sirovina.

Šljaka koja se generiše u plamenim pećima sadrži 30 – 55 % olova i veći procenat Sb, As, Sn, poreklom iz materijala kojim se puni peć. Odnos proizvedene količine olova i generisanje šljake je 3:1 do 7:1, zavisno od sadržaja šarže. Nakon faze očvršćavanja, šljaka iz plamenih peći se redukuje u procesu topljenja u visokoj peći. U drugom slučaju, šljaka se prenosi u obliku rastopa u električnu peć [84], gde se regenerišu metali i generiše se šljaka sa niskim sadržajem sumpora i sa karakteristikama neopasnog otpada.

Proces topljenja olova u plamenim pećima karakteriše potrošnja više materijala iz šarže i veća proizvodnja mekog olova (Pb-Ca). Ova vrsta postrojenja može raditi sa niskom emisijom  $\text{SO}_2$  i čestica prašne, kao i sa generisanjem šljake koja ima karakteristike neopasnog otpada, koja se može odlagati. Komponente organskih separatora iz akumulatora se mogu koristiti kao gorivo. Postizanje definisanih zahteva ostvaruje se sa topljenjem šljake u sekundarnim pećima za regeneraciju metala i sa fazom desumporizacije materijala kojim se puni peć ili sa instalacijom gasnih skrubera,

Gasovi iz plamenih peći prolaze kroz vrećaste filtere, separatore za prašinu i druge čvrste čestice, zatim prelaze kroz skrubere, mokre separatore čestica, gde se sumpor uklanja

reakcijom  $\text{SO}_2$  sa  $\text{CaO}$ , u formi  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , reakcijom sa  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u formi  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ili reakcijom sa  $(\text{NH}_4)\text{CO}_3$  u formi  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  [2]. Kalcijum(II)-sulfat-dihidrat se generalno odlaže na deponije ili se koristi u građevinskoj industriji, natrijum(I)-sulfat kristališe u anhidrovani kristal i koristi se u industriji detergenata ili stakla, a amonijum(I)-sulfat se koristi kao đubrivo.

**Topljenje u rotacionim pećima** je proces koji se trenutno najviše koristi u preradi sekundarnih sirovina na bazi olova. Proces je diskontinualan, šaržni i sa upotrebom gorionika na kiseonik koji emituju ograničenu zapreminu izduvnih gasova.

Dobre tehničke karakteristike rotacione peći omogućavaju veliko iskorišćenje ulazne energije u poređenju sa stacionarnim pećima, dobru fleksibilnost i mogućnost prerade širokog spektra materijala u šarži (metal, olovni otpad, prašina iz sistema za prečišćavanje gasova, olovna pasta) i njihovih kombinacija, veoma različite mase ili zapremine. Kapaciteti prerade rotacionih peći su reda veličine od 3 do 10  $\text{m}^3$  i kapaciteti proizvodnje između 3 i 30 t po šarži metalnog sadržaja.

Željeni proizvodi procesa topljenja u rotacionim pećima su olovne poluge, sa niskim sadržajem nečistoća, nisko ili visoko antimonske poluge olova, visoko kalajne poluge olova, bakarni mat. Separacija različitih komponenata akumulatora omogućava dobro iskorišćenje materijala u procesu topljenja u kratkoj rotacionoj peći. U različitim šaržama, pasta se može topiti odvojeno od metalne frakcije, u cilju dobijanja veoma čistog i mekanog olova, sa česticama Sb i drugim legirajućim elementima. Sadržaj Sb, iako ograničen, može se koncentrisati u poluge, i koristiti u rafinaciji, gde se proizvodi antimonsko olovo.

U procesu topljenja u kratkoj rotacionoj peći se metal i šljaka razdvajaju, a proces topljenja se vodi do dobijanja veće količine olova i stabilnije šljake, sa manjim sadržajem olova u šljaci (2 – 4 %).

Topljenje u nagibnim rotacionim pećima se, takođe, izvodi u šaržama, a šljaka i metal se izlivaju iz peći i razdvajaju nakon hlađenja. Zadržavanje sumpora u šljaci je, takođe, veoma uspešno i može biti između 40 % i 80 % efikasnije u odnosu na fiksne rotacione peći (ukoliko se u oba slučaja koristi desumporizovana pasta).

Princip rada kontinualne rotacione peći je objasnio Nova Pb [85], na postrojenju koje koristi modifikovane cementne peći za sušenje i topljenje sekundarnih sirovina, na kontinualnoj visokoj osnovi prenosa. U pećima se generiše  $\text{Na}_2\text{S}$ -FeS sistem šljake kao i u konvencionalnoj peći. Novije instalacije kombinuju sanitarne gasove sa procesnim gasovima, u cilju njihovog gašenja pre ulaska u vrećaste filtere. Proces podrazumeva uklanjanje sumpora u fazi desumporizacije olovne paste ili formiranje železnih sulfida (kamenac) u procesu

topljenja sa dodatkom topitelja  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Druga postrojenja imaju mogućnost uvođenja  $\text{CaO}$  ili  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u tok gasa, pre vrećastog filtera. Sumpor u obliku prašine se vraća u peć.

Unapređenja u konstrukciji peći zasnovana su na: šaržiranju kratkih rotacionih peći pod nagibom, automatskim sistemima punjenja peći; izgradnji kompletnih kućišta peći koja sprečavaju emisiju gasova i čestica prašine iz peći; poboljšanju sistema za tretman otpadnih gasova, sa automatskim vraćanjem prašine u proces i sa kontrolisanom koncentracijom ugljovodonika u gasovima [51]. U skladu sa tim, proces topljenja sirovina na bazi olova u kratkim rotacionim pećima može biti efikasan i ekološki prihvatljiv.

Mogućnost primene kratkih rotacionih peći u tretmanu akumulatorskog otpada je ispitivana u studijama Schwartz i Haese [52] i Egan i ostali [53]. Forrest i Welson [86] su zaključili da je proces topljenja u kratkoj rotacionoj peći najfleksibilniji sa šaržom do 20 t, sa mogućnošću kombinovanog topljenja prašine, akumulatorskih polova, pa i celih akumulatora.

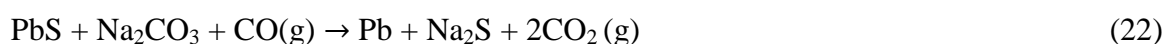
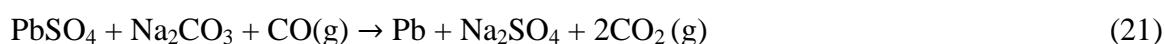
### 3.3. OLOVNE ALKALNE ŠLJAKE IZ PIROMETALURŠKOG TRETMANA SIROVINA NA BAZI OLOVA

#### 3.3.1. GENERISANJE OLOVNE ALKALNE ŠLJAKE

U procesu topljenja olovnih sirovina u kratkim rotacionim pećima, železo se dodaje kao redukciono sredstvo, zajedno sa koksom. Železo se dodaje u proces topljenja i u cilju zadržavanja sumpora u peći, obliku  $\text{FeS}$ , koji se topi na relativno visokim temperaturama za rotacionu peć (oko  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ).

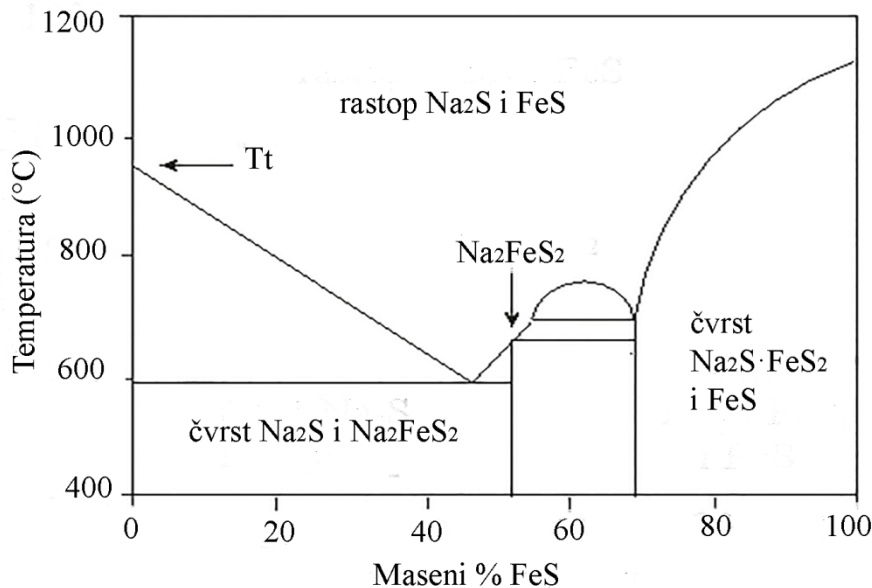
U cilju smanjenja temperature topljenja metala, u peć se dodaje i topitelj. U zavisnosti od vrste dodatog topitelja, postoje dve strategije topljenja olova u rotacionoj peći. Prva je generisanje oksidnog sistema **šljaka-kamenac ( $\text{FeS-Na}_2\text{S}$ )** [41], u kojoj se najveći procenat sumpora iz šarže zadržava u šljaci, u obliku natrijum-železo-sumpornih jedinjenja, sa malim količinama olova i drugih metala. Druga strategija je generisanje **kalcijum-železo-silikatne šljake**, koja je zbog svoje veće stabilnosti (u odnosu na alkalne šljake), prihvatljivija za bezbedno odlaganje. Međutim, proces u kojem se generiše alkalna-železna šljaka, trenutno, se više koristi u svetu [20].

Dodatkom  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u peć, sumpor se zadržava u obliku sulfata i sulfida, po reakcijama (21-22):





Jedinjenja  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , imaju temperature topljenja do  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , što olakšava reakciju topljenja. Natrijum(I)-sulfid, ima relativno visoku temperaturu topljenja ( $1180\text{ }^\circ\text{C}$ ), ali kada su  $\text{FeS}$  i  $\text{Na}_2\text{S}$  u kombinaciji, u odnosu  $25 - 75\%$   $\text{FeS}$ , dolazi do formiranja rastopa železnog sulfida sa temperaturom likvidusa nižom od  $800\text{ }^\circ\text{C}$  (Slika 4). Rastvorljivost drugih komponenata, kao što su metalno železo ili oksidi železa u sulfidnom rastopu je očekivana, kao što je i  $\text{FeS}$  [87].



Slika 4. Fazni dijagram  $\text{Na}_2\text{S}$ – $\text{FeS}$  [87]

Po faznom dijagramu  $\text{Na}_2\text{S}$ – $\text{FeS}$  sistema (Slika 4), visok ili nizak udeo železa u šarži zahteva visoke temperature topljenja u peći. Ako temperatura topljenja nije odgovarajuća,  $\text{Na-Fe-S}$  kompleks počinje da očvršćava u rastopu, što utiče na povećanje viskoznosti rastopa. Optimalni sastav je  $53\%$   $\text{FeS}$ , za koji se čvrst  $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{FeS}$  kompleks topi na temperaturi  $650\text{ }^\circ\text{C}$ . Ovo je željena oblast topljenja metala u peći. Ako je  $\text{Na:Fe}$  odnos u odgovarajućem opsegu po faznom dijagram, značajno hlađenje se može obaviti pre procesa očvršćavanja. U tom slučaju peć može da radi na nižim temperaturama, bez većih problema zbog povećanja viskoznosti rastopa. Takođe, manji viskozitet rastopa utiče na smanjenje vremena zadržavanja u peći. Sve pomenuto utiče i na poboljšanje procesa topljenja olova u peći, sa manjim gubitkom olova kroz šljaku. Odgovarajući odnos  $\text{Na:Fe}$  u šarži obezbeđuje i manju nekontrolisanu potrošnju sirovina. Količina generisane šljke se, takođe smanjuje, što direktno utiče na smanjenje troškova njenog daljeg tretmana i odlaganja. Niska tačka topljenja u peći dovodi do jednostavnosti procesa, koji može biti izveden na temperaturi do

1000 °C. Međutim, ekološka opravdnost generisanja alkalne šljake u procesu topljenja olova je diskutabilna.

Reaktivnost šljake sa kućištem i oblogama peći je od velikog značaja za proces topljenja i varira u zavisnosti od sastava šljake. Razlikuju se agresivne šljake (ugljenične i praškaste šljake) i malo agresivne šljake (staklaste šljake). Hrom-magnezitne opeke u peći imaju veliku otpornost na šljake. Prema literaturnim podacima, temperature u peći od 1050 - 1100 °C [88] ne utiču značajno na vatrootporna hrom-magnezitna obloga peći. Vatrootpornost ovih materijala je do 1780 °C, sa omekšavanjem na temperaturi 1650 °C. Međutim, na ove opeke mogu uticati šljake koje imaju kisela svojstva. Otpornost hromata na kisele šljake, koje sadrže dosta železa, su veoma dobre. Redukcija hroma iz obloge vodi ka povećanju količine ostataka hroma u metalu i sadržaja Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u šljaci. Redukcija hromata je prikazana reakcijom:



Stepen raspodele hroma ( $L_{\text{Cr}} = \text{Cr}_{\text{šljaka}} / \text{Cr}_{\text{metal}}$ ) između šljake i metala se smanjuje sa povećanjem baziciteta šljake [89]. Ovo je delimično zbog direktnog uticaja baziciteta i na koeficijent aktivnosti hrom oksida (CrO i Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Silicijum je glavni redukcionni agens koji prati magnezijum. Zato, hrom se prevodi iz šljake u rastop metala redukcijom njegovih oksida sa silicijumom i magnezijumom prema sledećim reakcijama:



Po rezultatima istraživanja Gutiérrez-Paredes i ostalih [89], efikasnost agenasa za redukciju hroma se povećava redom: Si, Ca, Al, Mg. U skladu sa tim, prevođenje hroma iz šljake u rastop metala se povećava sa povećanjem baziciteta šljake i količinom agenasa za redukciju.

Iako visoka koncentracija Si može da utiče na degradaciju vatrootporna obloga, na niskim temperaturama procesa, ova degradacija bi bila veoma spora, i ne bi imala značajnije efekte na kvalitet proizvoda i održavanje peći.

### 3.3.2. KARAKTERIZACIJA OLOVNO ALKALNE ŠLJAKE

Detaljna karakterizacija olovne alkalne šljake je od velikog značaja u proceni mogućnosti njenog daljeg iskorišćenja i tretmana, kao i u proceni rizika od zagađenja životne sredine.

Olovna alkalna šljaka je crne boje, prosečne vrednosti nasipne gustine od 3,6 do 3,9 g/cm<sup>3</sup>, kao posledica visokog sadržaja oksida železa. Prosečna veličina čestica je od 0,1 do 4 mm [90], a specifična težina šljake od 2,65 do 3,79 g/cm<sup>3</sup>, slično osobinama prirodnog agregata [36].

Tipičan sastav olovne šljake generisane u pirometalurškom procesu prerade sekundarnih sirovina je prikazan u Tabeli 4.

Tabela 4. Tipičan sastav olovne šljake [3]

Element	Udeo, %	Element	Udeo, %
Fe	20,10 – 55,68%	Pb	1,15 – 21,97%
Ca	1,30 – 22,43%	Cu	0,25 – 1,30%
Si	2,60 – 20,57%	S	0,52 – 20,50%
Zn,	0,12 – 1,10%		

Dominantna faza u mineraloškom sastavu šljake je visoka koncentracija železnog kompleksa koji se sastoji od vinita (FeO), pirotina (FeS), magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) i malih koncentracija fajalita (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>). Olovo je prisutno u manjim količinama u obliku galenita (PbS), anglezita (PbSO<sub>4</sub>), litargita (PbO) i metalne faze. Sumpor je vezan sa železom i natrijumom u obliku erdita (NaFeS<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O), pirotina (FeS), galenita (PbS) i bakar-sulfida (CuS) [3].

Viskozitet tečnih šljaka ( $\eta$ , Pas) predstavlja njihovu veoma važnu fizičko-hemijsku osobinu. On je povezan sa strukturom rastopa šljake i međusobnim dejstvom čestica, koje ulaze u sastav šljake. Viskozitet ili tečljivost šljaka se karakteriše dinamičkim viskozitetom, koji zavisi od prirode tečnosti. Određuje se silom trenja koje se javlja pri međusobnom pomeranju dva sloja nestišljive tečnosti. Sa većom dužinom lanaca (ili polimerizacijom) ovaj prelaz postaje sve teži [91]. Viskozitet šljake ima veliki značaj u metalurgiji i uticaj na: kinetiku metalurških reakcija, razdvajanje tečnih rastopa, gubitak metala sa šljakom, razmenu toplote, ispuštanje iz peći itd. Normalan rad metalurške peći i uspešno vođenje metalurških procesa zahteva dovoljno tečljive šljake. Viskozitet šljake se smanjuje sa porastom

temperature topljenja. Temperaturna zavisnost viskoziteta se obično prikazuje u obliku Arenijuseove jednačine [92]:

$$\eta = A \cdot e^{Ea/RT} \quad (26)$$

Zbog toga je u praksi vrlo važno znati, ne samo temperaturu topljenja već i temperaturu na kojoj šljaka dobija potrebnu pokretljivost, tj. tečljivost. Vrednost viskoziteta tečnih šljaka zavisi, pre svega od njihove strukture i veličine čestica rastopa. U rastopima šljake najkrupnije čestice su silicijum-kiseonični kompleksni anjoni, pa njihova struktura i veličina ima najveći uticaj na viskozite. Ukoliko je više SiO<sub>2</sub> u šljaci, veća je njihova kiselost, veće dimenzije Si – O kompleksa, a samim tim veći i viskozite. Povećanje sadržaja i drugih kiselih oksida, koji stvaraju komplekse, kao što su Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, takođe povećavaju viskozitet, ali u manjoj meri. Formirana mreža SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> poseduje jake kovalentne veze metal-kiseonik, koje utiču na povećanje viskoziteta tečnosti. Sa dodatkom alkalnih i zemnoalkalnih oksida Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MgO, CaO kao i drugih dvovalentnih oksida MnO i FeO, veze se raskidaju, a viskozitet se polako smanjuje. Intenzitet ovog efekta mnogo zavisi od komponenata koje su prisutne u šljaci i njihovih osobina.

### 3.3.3. UTICAJ OLOVNE ALKALNE ŠLAJKE NA ŽIVOTNU SREDINU

Olovna alkalna šljaka je veoma specifična vrsta industrijskog otpada koja se generiše u pirometalurškim procesima prerade sekundarnih sirovina olova. Po Evropskom katalogu otpada [40] olovna šljaka iz termičke metalurgije olova (primarne i sekundarne proizvodnje) pirometalurškog procesa prerade olova se svrstavaju u kategoriju opasnog otpada (šifra 100401), zbog koncentracija zagađujućih materija koje su iznad dozvoljenih vrednosti i mogućeg kumulativnog efekta (Pb, As, Sb) na zagađenje okoline. Kompleksan hemijski sastav šljake, koji se ogleda u higroskopnoj prirodi šljake, njenom spontanom raspadanju i formiranju praškaste forme stajanjem na vazduhu, povećanoj rastvorljivosti šljake u vodi i efektu samozapaljenja, direktno utiče na zagađenje životne sredine sa njenim nekontrolisanim odlaganjem.

Higroskopna priroda šljake i formiranje njene praškaste forme stajanjem na vazduhu su posledica spontanog odigravanja reakcija Na<sub>2</sub>O iz šljake sa H<sub>2</sub>O i CO iz vazduha, pri čemu se stvara Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O. Usitnjavanje šljake je i posledica reakcije razlaganja nestabilne hidratizane forme erdita (NaFeS<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) na Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH, pirotin (FeS), pirit (FeS<sub>2</sub>) ili

magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), zavisno do koncentracije Fe, S, Na,  $\text{O}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  u sistemu [83, 84]. Crna boja šljake posledica je sadržaja FeS, dok  $\text{FeS}_2$  utiče na mogućnost samozapaljenja šljake, u prisustvu zaostalih količina koksa u šljaci [93]. Sa opisanom promenom mineralošskog sastava šljake dolazi i do promene morfološke strukture šljake sa vremenom.

Rastvorljivost jedinjenja natrijuma u vodi može dovesti do povećanja migratornosti toksičnih metala iz šljake u okolinu, i pored toga što su metali sadržani u šljaci u stabilnim, nerastvornim oblicima [44]. Luženja elemenata iz šljake i identifikacija faza koje kontrolišu procese luženja elemenata najviše zavise od pH vrednosti rastvora [94].

Metoda koja se često primenjuje je deponovanje i nekontrolisano odlaganje šljake, što u velikoj meri utiče na zagađenje životne sredine. Stabilnost šljake u životnoj sredini zavisi od različitih faktora, i to su: mineraloški sastav šljake, promene pH vrednosti sredine, vreme kontakta šljake sa rastvorima [95]. Oslobođanje Zn, Fe i Ca iz šljake je intenzivnije u kiseloj sredini, a prisustvo kisenika iz vazduha favorizuje formiranje sekundarnih oksidnih i karbonatnih faza u šljaci, koje utiču na lakše oslobađanje toksičnih elemenata. Koncentracije toksičnih elemenata u rastvorima se povećavaju sa vremenom luženja, a sa spoljnim uticajima, toksični elementi (Pb, Zn) iz šljake migriraju u zemljište [96, 97] i zagađuju ga [98]. Toksični elementi u zemljištu nisu lako podložni razlaganju sa mikroorganizmima, migriraju u lanac ishrane i utiču na povećanje nivoa olova u krvi ljudi [99]. Pored zemljišta, toksični elementi iz šljake mogu uticati na zagađenje površinskih i podzemnih voda, što je ozbiljan problem u pogledu potencijalnog zagađenja vode za piće. Koncentracije Pb, Zn, Cu i Cd, u vodama bazena u blizini deponije olovne šljake iz topionice primarnog olova u Santo Amaro (Bahia, Brazil), bile su  $0,150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $0,072 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $0,042 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  i  $0,001 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , redom [6]. Pored rastvorljivosti, i usitnjavanje šljake sa vremenom i formiranje njene praškaste forme u velikoj meri utiče na zagađenje vazduha i zdravlje ljudi [96] u blizini odlagališta olovne alkalne šljake.

U cilju procene uticaja atmosferalija na uslove odlaganja šljake koriste se mnogi testovi procesa luženja. Po američkim i evropskim regulativama za zaštitu životne sredine (U.S. Environmental Protection Agency) [100] preporučuju se TCLP i EN 12457–2 testovi luženja. Rezultati testova se koriste u klasifikaciji šljake na opasan ili neopasan otpad i proceni mogućnosti njenog odlaganja na deponije bez predtretmana.

Rezultati TCLP testa olovne šljeke iz primarnog procesa prerade olovnih sirovina, u kojoj su najviše sadržani oksidi Fe, Ca i Si, do 72,6 % [101] pokazali su da Pb, Zn i Cd imaju malu brzinu luženja u slabo kiselim sredinama i pri kratkom kontaktu šljake sa rastvorom. Uopšte, sa ispitivanjem luženja u kratkoročnim testovima (TCLP od 18h, EN 12457-2 od 24h),

koncentracija većine toksičnih elemenata poreklom iz šljake bila je u granicama maksimalno dozvoljenih vrednosti (MDK) [6, 103]. Međutim, duže vreme interakcije šljake sa vodom utiče na značajno povećanje intenziteta luženja toksičnih elemenata iz šljake, u poređenju sa pomenutim standardnim testovima. Ispitivanje luženja toksičnih elemenata iz olovne šljake u dužem vremenskom periodu (12 godina) [103], pokazalo je da se Zn izlužuje iz šljake u koncentracijama koje su više od MDK za opasan otpad.

#### **3.3.4. PROCESI PONOVOG DOBIJANJA METALA IZ ŠLJAKE**

Korisni metali koji su sadržani u olovnoj šljaci su najviše Fe i manje količine Zn i Pb. U procesima ponovnog dobijanja metala iz šljake, koriste se različite metode, i to su: pirometalurške, hidrometalurške i metode bio-luženja.

Pirometalurški metod je efikasan u procesu ponovnog dobijanja većeg dela Fe i isparljivih metala Pb i Zn. Železo iz šljake se ponovo dobija u procesu direktne redukcije [104], sa ekstrakcijom u obliku Fe koncentrata i magnetnom separacijom [105-107]. Proces je praćen i redukcijom Pb i Zn, sa korišćenjem različitih tipova reducenata (ugljenik, ugljenik(II)-oksid, gas pirolize, Fe), do njihovog isparenja u dimnim gasovima u obliku prašine. Procesom ponovnog dobijanja olova i cinka iz olovne šljake rešava se i problem zagađenja životne sredine.

Otežana kontrola reakcije postavlja velike zahteve u pogledu opreme. Sumpor(IV)-oksid se stvara u procesu, pa je potrebno njegovo prikupljanje i tretman. Pirometalurški proces ponovnog dobijanja metala zahteva i veću potrošnju energije zbog visokih temperatura procesa (1200 °C) i potrošnju neobnovljivih rezervi uglja, koksa itd. U cilju prevazilaženja ovog problema, u industriji je povoljnija kombinacija ovih procesa sa elektro pećima, plamenim pećima, itd. Ponovno dobijanje metala iz olovne šljake u pirometalurškim procesima je industrijalizovano i ostvaruje značajne ekonomske benefite. Hemijsko postrojenje u Kini, koje se bavi procesom ponovnog dobijanja Pb i Zn iz sekundarne šljake i proizvodnjom olovo(II)-sulfata, ostvaruje profit od 115 € po 1 t olovne šljake [105].

Hidrometalurški metod ponovnog dobijanja metala iz olovne šljake dobija na značaju sa sve strožijim zakonskim propisima u pogledu očuvanja životne sredine. Olovo u šljaci, generisanoj u procesima prerade sekundarnih sirovina, najviše se nalazi u obliku PbS i metalnog Pb. U cilju njegovog ponovnog dobijanja luženje PbS i Pb je ispitivano u različitim rastvaračima: sistem luženja sa hloridima, sistem luženja sa sirćetnom kiselinom, HNO<sub>3</sub> sistem luženja.

U sistemu luženja sa hloridima, PbS se luži do oblika rastvornog jonskog kompleksa. Sistem  $\text{FeCl}_3$  - NaCl je korišćen u cilju ponovnog dobijanja Pb iz olovne šljake [108], tako što PbS reaguje sa jakim oksidacionim sredstvom ( $\text{FeCl}_3$ ) do dobijanja  $\text{PbCl}_2$ , koji se prevodi u  $\text{PbCl}_4^{-2}$  jon. Zasićen rastvor NaCl održava visoku koncentraciju  $\text{Cl}^-$  jona. Više od 96 % olova se ekstrahuje pri optimalnim uslovima vođenja procesa ( $t = 60$  min,  $T = 80$  °C,  $w = 800$  min<sup>-1</sup>,  $200$  g·L<sup>-1</sup>/L NaCl,  $80$  g·L<sup>-1</sup>  $\text{FeCl}_3$ ,  $L/S = 16$ ).

Metalno olovo iz šljake je luženo sa koncentrovanom sirćetnom kiselinom [109] sa stepenom ekstrakcije od 95 %, što je bilo praćeno rastvaranjem 6 % železa pod optimalnim uslovima vođenja procesa ( $T = 25$  °C,  $t = 2$  h,  $L/S = 20$  mL·g<sup>-1</sup>). Sa dodatkom  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , rastvorno olovo je istaloženo u obliku  $\text{PbSO}_4$  i ponovo dobijeno, a proton  $\text{CH}_3\text{COOH}$  je regenerisao kiselinu, koja je ponovo dobijena procesom destilacije i ponovo korišćena u sledećem koraku luženja. Ograničenje ove metode je u ponovnom dobijanju samo metalnog olova.

Hidrometalurški proces zasnovan na nitratnom sistemu luženja ima prednost u odnosu na ostale procese zbog mogućnosti stvaranja visoko oksidacionih uslova i efikasnog luženja većine sulfida [101]. Shu i ostali [111] su koristili  $\text{HNO}_3$  - NaCl rastvor kao agens luženja u cilju dobijanja  $[\text{PbCl}_4]^{-2}$ . Joni Pb su u filtrate prevedeni u  $\text{PbC}_2\text{O}_4$  sa natrijum(I)-oksalatom, a prah PbO je dobijen kalcinacijom. Kim i drugi [112-113] su predložili dva postupka selektivnog dobijanja Pb, Cu, Ni, Zn iz šljake. Prvi postupak je obuhvatio dvo-stepeni proces luženja, sa kombinacijom Fe(III)- $\text{HNO}_3$  luženja sa prženjem i luženjem u vodi. U prvom koraku, ostavaren je stepen izluženja olova od 90 %, pod optimalnim uslovima ( $L/S = 8$ ,  $0,5$  mol L<sup>-1</sup>  $\text{HNO}_3$ ,  $0,15$  mol L<sup>-1</sup> Fe(III),  $25$  °C). Koristeći Fe(III) kao oksidacioni agens, luženje Pb iz kamenca je bilo oko 90 % na  $25$  °C. Sledeći korak u procesu bilo je prženje na  $600$  °C i luženje sa vodom na  $50$  °C. Ovi procesi su preveli Fe sulfide u okside i omogućili selektivno luženje Ni, Cu i Zn. Luženje Pb, Cu, Ni i Zn iz olovne šljake u azotnoj kiselini, u jednostepenom oksidacionom procesu, ispitivano je pod optimalnim uslovima izvođenja eksperimenta, sa stepenom luženja Pb 92 %, Cu 60 %, Zn 70 % i Ni 66%. Stepem izluženja Fe je i dalje bio veoma nizak (2 %). Ispitivano je i selektivno dobijanje Pb, Cu Ni i Zn jonoizmenjivačkom adsorpcijom sa dietilentriaminpentaacetat (DTPA) funkcionalizovano hibridnim materijalima, kao i izdvajanje Zn, Ni i Cu sa smanjenjem pH gradijenta.

Hidrometalurškim tehnologijama mogu se efikasno izdvojiti različiti elementi iz šljake pod kontrolisanim uslovima u vodenim sredinama. Razdvajanje, ekstrakcija i efikasnost

ponovnog dobijanja korisnih metala iz olovne šljake je relativno visoko. Međutim, otpadna kiselina i ostaci iz procesa zahtevaju dalje odlaganje i tretman u cilju zaštite životne sredine.

Bioluženje je tehnologija koja koristi mikroorganizme za prevođenje čvrstih jedinjenja u ponovo dobijene rastvorne i ekstraktivne elemente [114]. Bioluženje je pogodna metoda u tretmanu šljaka zbog blagih reakcionih uslova, male potrošnje energije, jednostavnosti procesa i malog uticaja na okolinu. Bioluženjem se mogu efikasno ponovo dobiti korisni metali (Cu, Fe) i smanjiti toksičnost elementata (As, Cd) iz olovne šljake [104]. Efikasnost procesa zavisi od pH vrednosti, temperature, gustine pulpe i vremena luženja [115, 116]. Mogućnost ponovnog dobijanja metala i uklanjanja toksičnih elemenata iz šljake procesom bioluženja ispitivali su Cheng i drugi [117]. Više od 80 % Al, As, Cu, Mn, Fe, Zn iz olovne šljake je izluženo na 65 °C, pH 1.5 i sa gustinom pulpe 5 %. Bioluženjem se može razoriti amorfnu strukturu šljake i mogu se efikasno ekstrahovati toksični elementi kao što su As, Cd, Cu i Zn. Međutim, primena ove tehnologije je ograničena u industriji zbog dugog vremena procesa, malog kapaciteta prerade i uslova luženja. Problem je i izdvajanje metala iz rastvora od luženja u biološkom procesu ekstrakcije.

### **3.3.5. ISKORIŠĆENJE OLOVNE ŠLAJKE U GRAĐEVINSKIM MATERIJALIMA**

Olovna šljaka je crno obojen granulirani materijal, sličan pesku, sa visokim vrednostima specifične težine materijala od 3,6 – 3,9 g·cm<sup>-3</sup>, zbog visokog sadržaja oksida železa u šljaci. Granulacija i raspodela veličina čestica olovne šljake je upoređena sa peskom [10], pri čemu se došlo do zaključka da se granulirana šljaka može koristiti kao zamena za pesak ili prirodni agregat u izgradnji puteva i proizvodnji građevinskih materijala.

Kada se koristi 15 % olovne šljake i 5 % cementa, mogu se zadovoljiti uslovi pritiskne čvrstoće za izgradnju auto-puteva [118]. Zamena prirodnog agregata sa olovnom šljakom u procesu proizvodnje cementnih maltera i betona, može obezbediti očuvanje značajnih količina prirodnih resursa agregata [119-121]. Nekoliko studija se bavilo ispitivanjem mogućnosti upotrebe olovne šljake u proizvodnji betona i maltera u zamenu za sitni ili krupni agregat, kao i njen efekat na mehaničke osobine materijala [122, 123].

Proces S/S olovne šljake iz sekundarne metalurgije olova ispitan je u cementnoj matrici betona [124]. Rezultati merenja pritisknih čvrstoća solidifikata starosti 28 dana su ukazali na efikasan proces S/S, sa vrednostima većim od 0,35 MPa [125], i potencijalnu mogućnost iskorišćenja olovne alkalne šljake u procesu proizvodnje betona (> 15 MPa) [126]. Dodatak do 30% olovne šljake nije uticao na proces hidratacije veziva. Pritisna čvrstoća dobijenog



betona je bila do 25,6 MPa. Penpolcharoen [36] je u proizvodnji betona koristio 20 % šljake u zamenu za cement i 100 % u zamenu za agregat, i tom prilikom dobio najbolje rezultate pritiskne čvrstoće uzoraka u poređenju sa proizvodima koji nisu sadržali olovnu šljaku.

Iskorišćenje olovne šljake u proizvodnji betona i maltera je efikasan metod koji vodi ka smanjenju troškova odlaganja otpada i očuvanju zaliha primarnih sirovina. Međutim, primenom ove metode ne postiže se maksimalno iskorišćenje korisnih metala (Pb, Zn, Fe) koji ostaju zarobljeni u betonu. U isto vreme, beton koji sadrži toksične metale je potencijalna opasnost po zagađenje okoline. U skladu sa tim, buduća istraživanja je potrebno usmeriti na ispitivanje hemijske otpornosti i trajnosti betona u kojima je sadržana olovna šljaka, posebno u pogledu korozije i procesa luženja.

Barna i drugi [90] su pratili luženje toksičnih metala iz građevinskih materijala koji su sadržali olovnu šljaku. Rezultati ispitivanja su pokazali da je luženje Pb i Zn iz šljake kontrolisano pH vrednostima sredine (lužnog rastvora). Minimalno izluženje je bilo opsegu pH vrednosti 8 do 10. U alkalnim uslovima sredine ( $\text{pH} > 12$ ) i kiselim uslovima sredine ( $\text{pH} < 6$ ), izluženja Pb i Zn su se značajno povećala. Naime, iskorišćenje olovne šljake u proizvodnji građevinskih materijala i njihov kontakt sa alkalnim ili kiselim rastvorima, imao bi za posledicu luženja Pb i Zn iz materijala.

U skladu sa tim, potrebno je razmatrati ekološki efekat iskorišćenja olovne šljake u proizvodnji građevinskih materijala. Pozitivni rezultati procene iskorišćenja olovne šljake u proizvodnji građevinskih materijala na laboratorijskom nivou, ne znače njenu sigurnu i bezbednu primenu u materijalima koji će se naći u realnim uslovima okoline.

Ispitivanje mogućnosti procesa S/S olovne alkalne šljake prethodilo je ispitivanjima koja će biti opisna u predmetnoj disertaciji [127]. Ispitivan je uticaj sadržaja šljake (10 %, 20 %) i odabrane vrste aditiva ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) na S/S proces olovne šljake u cementnoj matrici betona. Pored mehaničkih svojstava solidifikata, praćeno je i luženje toksičnih elemenata po TCLP i NEN 7375 testovima. Rezultati su pokazali da je najefikasniji proces S/S olovne alkalne šljake ostvaren u betonima sa 10 % šljake i  $\text{MgO}$  kao aditivom. Udeo šljake u betonima koji su sadržali  $\text{CaO}$  i  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bio je ograničavajući faktor u efikasnosti S/S procesa. Rezultati testova luženja su ukazali na uticaj pH vrednosti sredine na luženja toksičnih metala (Pb, As) iz šljake. Identifikovano je oslobađanje metala sa površinskog sloja betona u početku procesa luženja (4 dana) pri visokim vrednostima pH, kao i zadržavanje Pb u obliku  $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$  u matrici betona do kraja izvođenja testa (64 dana), praćeno padom pH vrednosti rastvora.

## **4. EKSPERIMENTALNI DEO**

### **4.1. CILJ EKSPERIMENTALNOG RADA**

Olovne šljake generisane u pirometalurškom procesu redukcionog topljenja olovnih sirovina ispitivane su u eksperimentalnom delu predmetne doktorske disertacije.

U prvom delu eksperimentalnog rada ispitivan je proces redukcionog topljenja primarne karbonatne sirovine (koncentrat) i sekundarne sirovine (desumporizovana pasta) na bazi olova. Proces topljenja je modelovan u HSC softveru. U eksperimentalnom radu je praćen uticaj izbora sirovina, aditiva i parametara procesa na efikasnost ekstrakcije olova iz sirovina i karakteristike generisane šljake (sastav, viskozitet, količina) (Slika 5 a).

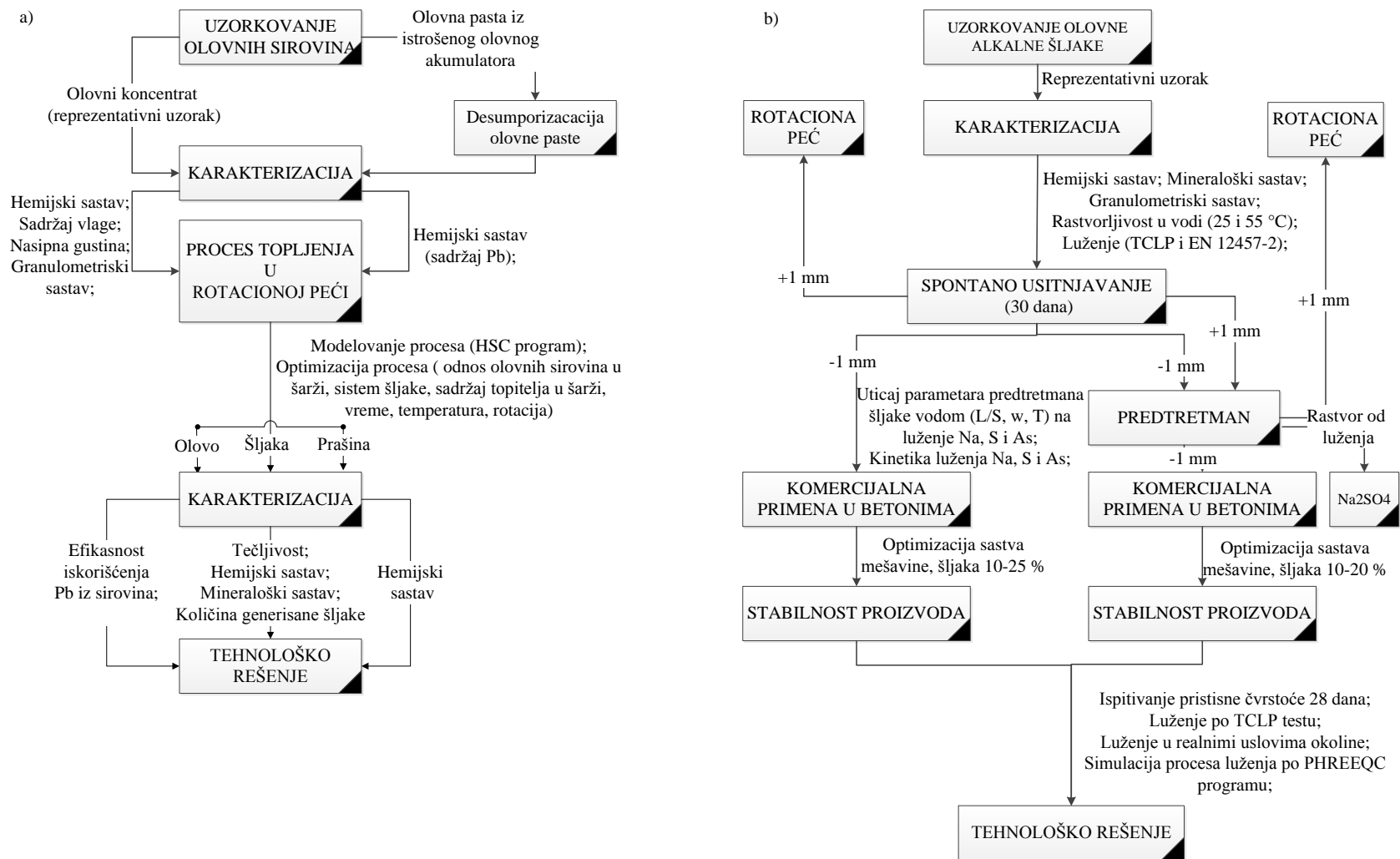
U drugom delu eksperimentalnog istraživanja ispitivana je mogućnosti predtretmana, stabilizacije i solidifikacije industrijskog uzorka olovne alkalne šljake generisane u procesu reciklaže sekundarnih sirovina. Migratornost dominantnih (Na, S, Fe) i toksičnih (As, Pb) elementa sadržanih u šljaci ispitana je u destilovanoj vodi, u funkciji promene odnosa tečno:čvrsto (L/S), brzine mešanja rastvora (w), temperature (T) i vremena luženje (t). Predtretman olovne alkalne šljake ispitan je po patentiranoj metodi, u kontinualnom procesu ispiranja sa vodom, u cilindričnom-rotirajućem ispirać-odvajač uređaju [128]. Cilj ispitivanja je bio uklanjanje iz šljake elemenata rastvornih u vodi, stvaranje fizički stabilnog oblika šljake, iskorišćenje rastvora od ispiranja za proizvodnju  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , valorizacija korisnih komponenata šljake i iskorišćenje šljake u proizvodnji betona (Slika 5 b).

### **4.2. MATERIJALI I HEMIKALIJE**

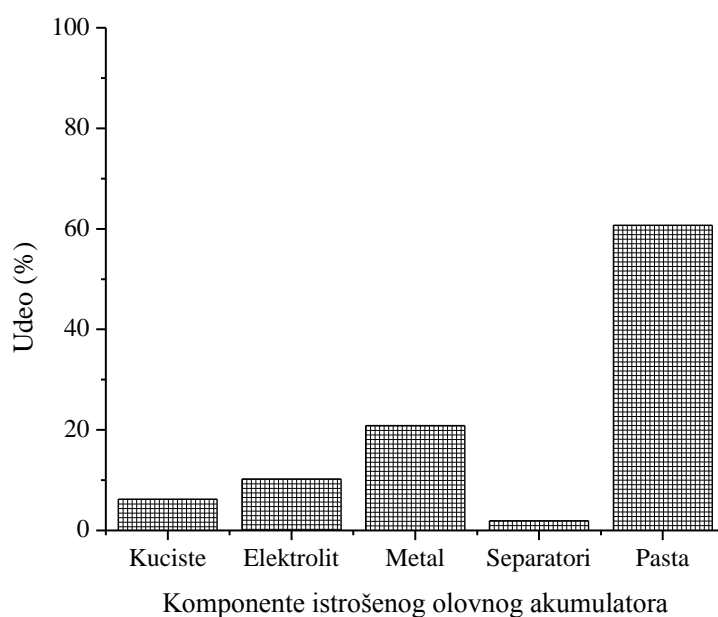
#### **4.2.1. OSNOVNI MATERIJALI PROCESA**

Olovna pasta, koja je korišćena u procesu topljenja olova u laboratorijskim uslovima, dobijena je iz istrošenog olovnog akumulatora, ukupne težine 41,9 kg. Nakon razbijanja akumulatora, izvršena je mehanička separacija njegovih komponenata, a ostvareni maseni bilans procesa separacije je prikazan na Slici 6. Olovna pasta je odvojena od olovnih mrežica u kugličnom mlinu.

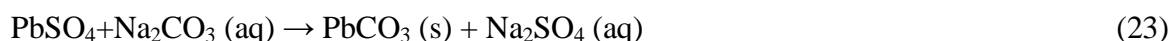
Desumporizovana olovna pasta je dobijena u procesu u kojem je korišćen hemijski čist uzorak natrijum(I)-karbonata ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), sa 15 % u višku u odnosu na količinu potrebnu po stehiometrijskom odnosu hemijske reakcije (23):



Slika 5. Šematski prikaz plana eksperimentalnog istraživanja: a) procesa topljenja primarnih i sekundarnih sirovina,; b) procesa predtretmana i S/S olovne alkalne šljake



Slika 6. Maseni bilans separacije komponenata otpadnih olovnih akumulatora



Rastvor posle desumporizacije je analiziran u cilju određivanja efikasnosti dodatka natrijum(I)-karbonata u višku. Analiza je potvrđena titracijom hlorovodoničnom kiselinom (HCl) u prisustvu metil-oranž indikatora. Rezultati su pokazali da je dodatak natrijum(I)-karbonata u višku od 15 % bio dovoljan za potpuno odigravanje reakcije.

Dobijena desumporizovana olovna pasta je ispitana na sadržaj olova, po volumetrijskoj metodi [129], u kontrolisanim laboratorijskim uslova topljenja suvog uzorka paste u grafitnoj lađici, sa dodatkom koksa i  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Olovo karbonatni koncentrat, ukupne mase 25 kg, korišćen je u laboratorijskom ispitivanju procesa topljenja olovo karbonatnih siroviona, zajedno sa desumporizovanom olovnom pastom.

Industrijski uzorak olovne alkalne šljake, koja je bila predmet ovog istraživanja, generisan je u postrojenju procesa reciklaže istrošenih olovnih akumulatora u Srbiji. Proces je obuhvatio fazu drobljenja i hidroseparacije komponenata akumulatora, desumporizaciju paste, topljenje olovne paste i metalne komponente sa dodatkom reducenta, Fe opiljaka i topitelja ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) u rotacionoj peći.

Sastav sirovina i šarže, prosečna potrošnja gasa/kiseonika, količina sirovog olova, procesnih gasova i količine generisane šljake na kraju procesa reciklaže, prikazani su u Tabelama 5 i 6.

Tabela 5. Prosečan sastav šarže

Parametar	Desumporizovana olovna pasta, %	Metal, %	Rešetke, %
Pb	74,00	98,00	77,20
S	0,80	0,01	7,80
Udeo vlage	11,00	0,00	9,50

Tabela 6. Prosečni sastav šarže na početku i na kraju redukcionog procesa topljenja olova

Ulaz, %		Izlaz, %	
Metal	52,00	Sirovo olovo	72,20
Desumporizovana pasta	41,00	Šljaka	9,50
Koks	3,00	Procesni gasovi (SO <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> )	18,35
Opiljci železa	2,00		
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2,00		
Prosečna potrošnja, m <sup>3</sup>			
TNG			830
O <sub>2</sub>			2173

Metalni sadržaj i desumporizovana olovna pasta imali su najveći udeo u šarži, kojom je napunjena kratka rotaciona peć. Upotreba TNG/O<sub>2</sub> gorionika je preporučena u cilju smanjenja ukupne količine procesnih gasova. Potrošnja TNG i kisenika u ispitivanom procesu su bile 600kWh·t<sup>-1</sup>olova i 140 kg·t<sup>-1</sup>olova, redom. Energetska efikasnost procesa je postignuta sa korišćenjem kiseoničnih gorionika sa uštedom energije do 30 %. Upotreba kratkih rotacionih peći i kiseoničnih gorionika je jedna od najdostupnijih tehnologija u sekundarnoj metalurgiji olova [11].

Po završetku procesa topljenja sirovo olovo i šljaka su izliveni u prethodno zagrejane železne kalupe. Zagrevanje železnih kalupa bilo je u cilju zadržavanja olova u tečnom stanju

dok se šljaka polako hladi i solidifikuje, kada se stvaraju uslovi za koalescenciju olova i gravitacionu separaciju. Tečno olovo je transportovano dalje na rafinaciju, a olovna alkalna šljaka je transportovana do skladišta, gde je razbijana na sitnije komade. Dobijena šljaka je bila heterogenog granulometrijskog sastava, sa komadima veličine od 50 do 150 mm, sivo-crne boje.

#### 4.2.2. POMOĆNI MATERIJALI I HEMIKALIJE

U procesima topljenja sirovina olova u laboratorijskim uslovima korišćeni su:

- metalurški koks,
- suvi kvarc, komercijalni proizvod (Kopovi Ub, lable KLPS 032),
- natrijum(I)-karbonat, komercijalni proizvod (Lukovac, Bosna i Hercegovina).
- opiljci sirovog železa.

U S/S procesu, korišćeni su:

- portland cement (PC 35M (V-I)32.5 R);
- sitan agregat (krečnog porekla, 0 - 2 mm) i
- krupan agregat (vulkanskog porekla, 2 - 4 mm).

#### 4.3. METODE KARAKTERIZACIJE

##### 4.3.1. OPTIČKI BAZICITET ŠLJAKE

Optički bazicitet šljake ( $\Lambda$ ), kao mera depolimerizacije šljake, koristi se u proceni strukture šljake i može se izračunati na osnovu formule [91]:

$$\Lambda = \frac{\sum(x_{1n_1} \cdot \Lambda_1 + x_{2n_2} \cdot \Lambda_2 + x_{3n_3} \cdot \Lambda_3 + \dots)}{\sum(x_{1n_1} + x_{2n_2} + x_{3n_3} + \dots)} \quad (27)$$

u kojoj je  $n$  broj atoma kisenika u oksidu (npr.  $n = 2$  za  $\text{SiO}_2$  ili  $n = 3$  za  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Vrednosti optičkog baziciteta za pojedine faze šljake prikazane su u Tabeli 7.

Tabela 7. Optički bazicitet pojedinih faza šljake [91]

Faza	Optički bazicitet, $\Lambda$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,66
$\text{B}_2\text{O}_3$	0,42
BaO	1,15
CaO	1,00
FeO	1,00
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,75
$\text{K}_2\text{O}$	1,40
$\text{LiO}_2$	1,00
MgO	0,78
MnO	1,00
$\text{Na}_2\text{O}$	1,15
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,40
$\text{SiO}_2$	0,48
SrO	1,10
$\text{TiO}_2$	0,61

Bazicitet šljake generisane u ekperimentalnom delu disertacije je izračunat po formuli:

$$B = \frac{\text{CaO} (\%) + \text{Na}_2\text{O} (\%)}{\text{SiO}_2 (\%)} \quad (28)$$

#### 4.3.2. VIZKOZITET ŠLJAKE (H)

Precizno merenje viskoziteta šljake je teško obaviti i predviđa se primenom empirijskih metoda. U predmetnoj disertaciji viskozitet šljake je proračunat po modelu Mills i ostali [91], koji se primenjuje za različite tipove šljake, po Arenijusovoj zavisnosti od promene temperature, sa primenom sledećih zavisnosti:

$$\ln A = -232,7 (\Lambda)^2 + 357,3 (\Lambda) - 142,2 \quad (29)$$

$$\ln (B/100) = -1,77 + (2,88/\Lambda) \quad (30)$$

$$\ln \eta (\text{Pas}) = \ln A + \exp(B/T) \quad (31)$$

#### 4.3.3. HEMIJSKI SASTAV

Hemijski sastav čvrstih materijala određen je na uzorcima mase od po 0,2 g. Uzorci su potpuno rastvoreni u mešavni koncentrovanih kiselina 9 ml HNO<sub>3</sub> i 3 ml HF, u trajanju od 15 min, korišćenjem mikrotalasnog zagrevanja na 180 ± 5°C [130]. Posle hlađenja, rastvor je filtriran (Millipore 0,45µm). Koncentracije elemenata u rastvoru su određene po metodi induktivno spregnuta plazma atomska emisija spektroskopija (*Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry* (ICP-OES) sa korišćenjem uređaja Varian Vista 715 ES. Granica detekcije elementa je bila u opsegu od 0,05 do 500 µg·L<sup>-1</sup>, zavisno od vrste elementa. Sve analize su rađene na po tri uzorka. Koncentracije ukupnog sumpora (*total sulfur, TS*) i ukupnog neogranskog ugljenika (*total inorganic carbon, TIC*) u svim uzorcima su određene elementarnom analizom na Vario EL III CHNS+O.

Hemijska analiza rastvora luženja određena je posle filtriranja (Millipore 0,45 µm) i konzerviranja sa dodatkom HNO<sub>3</sub> do pH vrednosti 2. Koncentracije elemenata u rastvorima određene su po metodi induktivno spregnuta plazma - masena spektrometrija (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer* (ICP-MS) sa Agilent 7500 Series uređajem. Opseg radne koncentracije sa granicom detekcije 500 mg·L<sup>-1</sup> do > 1000 mg·L<sup>-1</sup>.

#### 4.3.4. MINERALOŠKI I FAZNI SASTAV

Rendgenska difrakciona analiza (XRD) korišćena je za određivanje i praćenje faznog sastava uzorka šljake. Uzorak je analiziran na rendgenskom difraktometru marke "PHILIPS", model PW - 1710, sa zakrivljenim grafitnim monohromatorom i scintilacionim brojačem. Inteziteti difraktovanog CuKα rendgenskog zračenja ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ) mereni su na sobnoj temperaturi u intervalima 0,02 °2θ i vremenu od 2 s, a u opsegu od 4 do 70 °2θ. Rendgenska cev je bila opterećena sa naponom od 40 kV i struji 30 mA, dok su prorezi za usmeravanje primarnog i difraktovanog snopa bili 1° i 0,1 mm.

Skenirajuća elektronska mikroskopija sa Kevex Delta energetski dispergovanom spektroskopijom (SEM-EDS) je metoda koja je korišćena u identifikaciji oblika i morfologije uzoraka šljake.

Optička mikroskopija je korišćena u identifikaciji mineraloškog i faznog sastava šljake na Jenapol U-Carl Zeiss polarizacionom mikroskopu.



#### 4.3.5. GRANULOMETRIJSKI SASTAV

Granulometrijski sastav uzoraka ispitan je sa korišćenjem standardnih sita Retsch AS200 po standardnoj metodi DIN ISO 3310-1, u trajanju od 20 min.

#### 4.3.6. PROMENA MASE ŠLJAKE SA VREMENOM

Promena mase šljake sa vremenom, ispitana je na industrijskom uzorku olovne alkalne šljake. Ispitivanje je trajalo 10 dana, a masa šljake je merena 1, 3, 5 i 10 dana. Tom prilikom je određen srednji priraštaj mase šljake, posle 10 dana odlaganja u atmosferi vazduha.

#### 4.3.7. SADRŽAJ VLAGE (W)

Sadržaj vlage (w) u uzorcima je određen po standardnoj metodi [131], sa sušenjem uzorka do konstantne mase na temperaturi od  $110 \pm 5$  °C, u laboratorijskim uslovima, i izračunat prema jednačini:

$$w = \frac{m_p - m_k}{m_p} \cdot 100(\%) \quad (32)$$

gde je  $m_p$ -težina uzorka pre sušenja, g;  $m_k$ - težina uzorka posle sušenja, g.

#### 4.3.8. RASTVORLJIVOST U VODI

Rastvorljivost šljake je ispitana u destilovanoj vodi (električne konduktivnosti  $< 10 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Test rastvorljivosti je rađen za odnos L/S 10, na temperaturama 25 i 55 °C i u trajanju od 1 h. Čvrsti ostatak je pažljivo profiltriran, ispran destilovanom vodom, osušen do konstantne mase i izmeren u cilju određivanja gubitka mase.

#### 4.3.9. STANDARDNI TESTOVI LUŽENJA

Standardni test luženja po EN 12457-2 metodi [132] primenjen je na uzorcima olovne šljake sa odnosom L/S 10. Mešavina od 100 g čvrstog uzorka i 1 L destilovane vode je pomešan u polietilenskoj boci zapremine 1 L. Sadržaj je mešan  $24 \pm 0,5$  h pri brzini rotacionog mešanja  $10 \text{ min}^{-1}$ . Rastvor posle filtracije (filteri,  $0,45 \mu\text{m}$ ) je iskorišćen za ispitivanje vrednosti Eh - pH i koncentracije elementata.

Standardni TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) test [133] primenjen je na uzorcima olovne šljake i solidifikata sa odnosom L/S 20. Uzorci su pomešani sa 1 L rastvora glacijalne sirćetne kiseline ( $\text{pH } 2,88 \pm 0,05$ ), sa rotacionim mešanjem smeše u trajanju od 18 h. Pri analizi šljake uzorci nisu zahtevali dodatno usitnjavanje, za razliku od solidifikata koji su usitnjeni do veličine čestica 10 mm, pre izvođenja TCLP testa.

#### **4.3.10. TEST LUŽENJA U REALNIM USLOVIMA OKOLINE**

Luženje toksičnih elementata iz solidifikata koji su sadržali olovnu šljaku ispitano je u realnim uslovima okoline, na uzorcima sa najvećim udelom šljake (S25), za period luženja od 6 i 12 meseci. Uzorci su stavljeni u plastični rezervoar, povezan sa manjim plastičnim rezervoarom za uzorkovanje procednih voda. Odnos L/S je određen na osnovu srednje godišnje količine padavina za Beograd i mase solidifikata. Procedna voda je uzorkovana na 6 i 12 meseci.

#### **4.3.11. EH-PH ANALIZA**

Vrednosti redoks potencijala (Eh) i pH vrednosti rastvora su izmereni pomoću InoLab 720 ph-metra.

#### **4.3.12. PRITISNA ČVRSTOĆA (UCS)**

Pritisna čvrstoća solidifikata (UCS), kao mera efikasnosti S/S procesa olovne alkalne šljake, merena je na uzorcima starosti 28 dana, na servo hidrauličnoj kidalici tipa INSTRON 1332-retrofitted Fast track 8800 sa maksimalnom silom od 100 kN. Prikazani rezultati su srednje vrednosti merenja tri uzorka.

Pritisne čvrstoće solidifikata veće od 0,35 MPa [125] ukazuju na efikasan proces S/S otpada, a pritisne čvrstoće solidifikata veće od 15 MPa [126] na potencijalnu mogućnost iskorišćenja olovne alkalne šljake u procesu proizvodnje betona

#### **4.4. MODELOVANJE I SIMULACIJA PROCESA**

##### **4.4.1. MODELOVANJE PROCESA TOPLJENJA PRIMARNIH I SEKUNDARNIH SIROVINA OLOVA**

Modelovanje procesa topljenja olova u rotacionoj peći (HSC Chemistry® v 9 HSC Chemistry softvera) [134], izvedeno je kompleksnom analizom hemizma i određivanjem termodinamičkih parametara mogućih reakcija u peći u funkciji temperature, i to su:  $\Delta G$ - standardna promena Gibsove energije,  $\Delta S$ - standardna promena entropije i  $\Delta H$ - standardna promena entalpije, u temperaturnom opsegu 50 - 1150 °C, sa korakom 100 °C.

Analizirani su i dijagrami stabilnosti faza (HSC softver) za uslove konstantnog parcijalnog pritiska kiseonika i za dve različite temperature, 900 i 1000 °C.

##### **4.4.2. MODELOVANJE I SIMULACIJA PROCESA PREDTRETAMANA OLOVNE ALKALNE ŠLJAKE**

Modelovanje i simulacija procesa predtretamana olovne alkalne šljake izvedeno je u HSC Chemistry softveru. Za modelovanje su iskorišćene vrednosti redoks potencijala (Eh) i pH vrednosti rastvora koje su izmerene pomoću InoLab 720 ph-meter. Formirani dijagrami Eh-pH su korišćeni u analizi rezultata procesa predtretmana.

##### **4.4.3. MODELOVANJE I SIMULACIJA PROCESA S/S OLOVNE ŠLJAKE I LUZENJA Pb I AS IZ SOLIDIFIKATA**

Program PHREEQC [135] je korišćen u simulaciji procesa luženja Pb i As iz solidifikata koji su u svom sastavu imali olovnu šljaku. U zavisnosti od vrste šljake koja je korišćena u pripremi solidifikata, simulirana su luženja iz:

- solidifikata sa olovnom šljakom generisanom u procesu topljenja sekundarnih i primarnih sirovina na bazi olova ( $S_{KT}$ ),
- solidifikata sa olovnom alkalnom šljakom generisanom u procesu topljenja sekundarnih sirovina u industrijskim uslovima (S) i
- solidifikata sa predtretiranom olovnom alkalnom šljakom generisanom u procesu topljenja sekundarnih sirovina u industrijskim uslovima ( $S_P$ ).

Simulacija je zasnovana na definisanju uslova ravnotežnog stanja vodenog rastvora i minerala iz solidifikata.

Termodinamički parametri su određeni HSC softverom za proizvode rastvaranja i reakcije rastvaranja mineralnih faza. Termodinamički parametri  $\text{CaH}_2\text{SiO}_4$  (CSH gela) su određeni po Berner modelu [136].

U procesu simulacije matrica solidifikata je definisana sa sledećim fazama: kalcit ( $\text{CaCO}_3$ ), portlandit, ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) i CSH matrica od  $\text{CaH}_2\text{SiO}_4$  (CSH gel);  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{H}_4\text{O}_4)_3$ ;  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ ; NaOH; KOH;  $\text{Mg}(\text{OH})_2$   $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i jedinjenja  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  i  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$  [137]. Gel CSH ( $\text{CaH}_2\text{SiO}_4$ ),  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{H}_4\text{O}_4)_3$  i  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$  su identifikovane kao faze koje kontrolišu proces rastvaranja solidifikata, sa pretpostavkom da su Pb i As više dispergovani u CSH matricu [138- 140].

Sastav definisane matrice u solidifikatu je izračunat na osnovu elementarnog hemijskog sastava solidifikata. Količina  $\text{CaH}_2\text{SiO}_4$  je izračunata iz ukupnog sadržaja Si, količina  $\text{CaCO}_3$  iz ukupnog sadržaja C, količina gipsa iz ukupnog sadržaja S i količina  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$  iz ukupnog sadržaja Fe u solidifikatu. Količina  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{H}_4\text{O}_4)_3$  je izračunata iz ukupnog sadržaja Al umanjeno za količinu potrebnu za formiranje  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ . Količina  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  je izračunata iz ukupnog sadržaja Ca umanjeno za količinu potrebnu za formiranje  $\text{CaH}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{H}_4\text{O}_4)_3$ ;  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ .

Simulacija je rađena za odnos L/S 1, zbog poređenja sa rezultatima testa luženja elemenata iz solidifikata u realnim uslovima okoline. Destilovana voda (pH 7) je izabrana kao agens za luženje. Zbog neutralne prirode agensa za luženje, simulacija je rađena za dostupnost matrice 25 % [136].

Termodinamički parametri reakcija (log konstante rastvaranja,  $\log K_{sp}$ ; log konstante neutralizacije,  $\log Kn$ ; promena standardne Gibsove energije,  $\Delta G^0$ ; promena standardne entalpije,  $\Delta H^0$ ; promena standardne entropije,  $\Delta S^0$ ) za standardne uslove okoline (pritisak 1 atm, temperatura 298,15 K) [134] prikazani su u Tabeli 8.

Količina jona metala koja se oslobađa iz solidifikata je određena sa kinetikom rastvaranja minerala koji su sadržani u matrici. Brzina rastvaranja matrice je određena iz brzine rastvaranja kalcita [140] i prikazana je jednačinom:

$$\frac{dM}{dt} = \frac{A}{V} \cdot (c_1 \cdot a_{H^+} + c_2 \cdot a_{H_2CO_3} + c_3 \cdot a_{OH^-} - c_4 \cdot a_{Ca^{+2}} \cdot a_{CO_3^{2-}} + c_5) \quad (33)$$

gde je  $\frac{dM}{dt}$  brzina rastvaranja matrice ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , CSH); V je zapremina rastvora po masi (g) otpada; A je specifična površina čestica u matrici;  $a_{H^+}$ ,  $a_{H_2CO_3}$ ,  $a_{OH^-}$ ,  $a_{Ca^{+2}}$  i

$a_{CO_3-2}$  su aktivnosti jona  $H^+$ ,  $H_2CO_3$ ,  $OH^-$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $CO_3^{-2}$ , redom. Konstante brzine rastvaranja komponenata solidifikata [134] su prikazane u Tabela 9.

Table 8. Termodinamički parametri reakcija [134].

Cementna matrica	Reakcija	log Kn or log Ksp	$\Delta G^0$ , kJmol <sup>-1</sup>	$\Delta H^0$ , kJmol <sup>-1</sup>	$\Delta S^0$ , JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> = Ca <sup>+2</sup> + 2H <sub>2</sub> O	22,50 <sup>1)</sup>	-128,84	-128,84	0,016
CaCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub> + H <sup>+</sup> = Ca <sup>+2</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,03 <sup>1)</sup>	-11,58	-26,42	-49,74
C-S-H matrix					
CaH <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	CaH <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> + H <sup>+</sup> = Ca <sup>+2</sup> + H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	15,30 <sup>1)</sup>	-	-	-
Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-	81,45 <sup>1)</sup>	-	-	-
Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	-	140,51 <sup>1)</sup>	-	-	-
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O = Ca <sup>+2</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> + 2H <sub>2</sub> O	-4,50 <sup>2)</sup>	25,67	-1,76	-91,85
Mg(OH) <sub>2</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> = Mg <sup>+2</sup> + 2H <sub>2</sub> O	16,83 <sup>1)</sup>	96,04	-113,99	-60,24
NaOH	NaOH = Na <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup>	6,93 <sup>2)</sup>	-39,53	-44,52	-16,73
Pb(OH) <sub>2</sub>	Pb(OH) <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> = Pb <sup>+2</sup> + 2H <sub>2</sub> O	13,28 <sup>1)</sup>	-75,77	-54,75	70,53
Ca <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Ca <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> = 3Ca <sup>+2</sup> + 2HAsO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	-18,95 <sup>1)</sup>	108,14	-106,82	-720,96

1) logKn; 2) logKsp

Tabela 9. Konstante brzina rastvaranja matrica solidifikata [136]

Matrica	A (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V(Lg <sup>-1</sup> )	Konstanta brzine (mol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> M <sup>-1</sup> )				
			c <sub>1</sub>	c <sub>2</sub>	c <sub>3</sub>	c <sub>4</sub>	c <sub>5</sub>
CaCO <sub>3</sub>	400	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4,05</sup>	10 <sup>-7,30</sup>		10 <sup>-1,72</sup>	10 <sup>-10,2</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub>	1300	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2,95</sup>	-	-	-	10 <sup>-9,19</sup>
C-S-H matrica	700000	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-7,88</sup>	-	10 <sup>-9,53</sup>	-	-

Simulacija sa PHREEQC programom identifikuje potencijalne oblike nalaženja metala u sistemu na osnovu termodinamičke ravnoteže vodenog rastvora i minerala, čvrstog rastvora, izmena i površinske sorpcije.

Modelom su razmatrani fenomeni adsorpcije Pb i As na hidratizane železne okside (Hfo) i silika gel (Surf) [141-144]. Termodinamički podaci (log konstante formiranja, logKf; konstanta disocijacije, Kd) za reakcije adsorpcije As i Pb sa površinskim fazama Hfo i Surf, korišćene u program simulacije, su prikazane u Tabeli 10.

Tabela 10. Termodinamički podaci reakcije adsorpcije As i Pb na Hfo i Surf [141-144]

Adsorbovane supstance	Kf ili Kd	Reakcije
Hfo sOPb <sup>+</sup>	4,65 <sup>1)</sup>	Hfo_sOP <sup>+</sup> → Pb <sup>+2</sup> + Hfo_sO <sup>-</sup>
Hfo wOPb <sup>+</sup>	0,30 <sup>1)</sup>	Hfo_wOPb <sup>+</sup> → Pb <sup>+2</sup> + Hfo_wO <sup>-</sup>
Surf sOPb <sup>+</sup>	-7,75 <sup>1)</sup>	Surf_sOPb <sup>+</sup> → Pb <sup>+2</sup> + Surf_sO <sup>-</sup>
(Surf sO) <sub>2</sub> Pb	-17,23 <sup>1)</sup>	(Surf_sO) <sub>2</sub> Pb → Pb <sup>+2</sup> + 2Surf_sO <sup>-</sup>
Hfo wH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	29,31 <sup>2)</sup>	H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + Hfo_wOH → Hfo_wH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O
Hfo wHAsO <sub>4</sub>	23,51 <sup>2)</sup>	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> + Hfo_wOH → Hfo_wH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O
Hfo wOHAsO <sub>4</sub>	10,58 <sup>2)</sup>	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> + Hfo_wOH → Hfo_wOHAsO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> + 3H <sup>+</sup>

1) logKd ; 2) log Kf

Indeks zasićenja (SI) rastvora je odnos *log* jonske aktivnosti proizvoda i *log* proizvoda rastvorljivosti. Pozitivna vrednost SI ukazuje na mogućnost precipitacije minerala, dok negativna vrednost SI ukazuje na rastvorljivost minerala pod datim uslovima sredine. Faze sa SI između -2,00 i +2,00 su identifikovane kao minerali koji kontrolišu rastvorljivost elementa, tako što se prvo talože minerali (iz iste vrste npr. oksida, hidroksida, karbonata) sa manjim pozitivnim vrednostima SI [136].

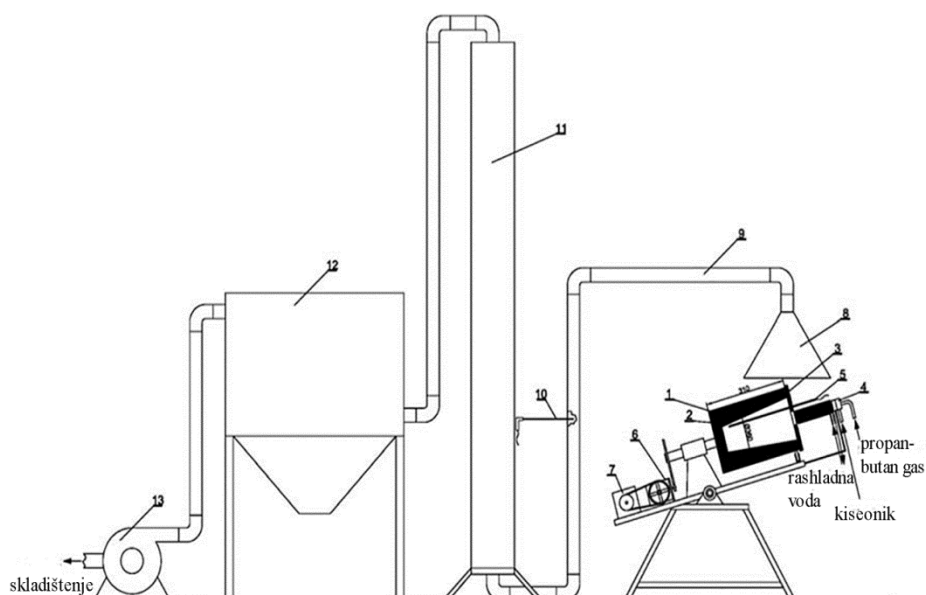
Rezultati programa su definisanje potencijalnih vrsta i koncentracija elemenata u sistemu, indeks zasićenja rastvora sa identifikacijom faza u zavisnosti od vremena luženja.

## 4.5. OPIS EKSPERIMENTA

### 4.5.1. PROCES TOPLJENJA PRIMARNIH I SEKUNDARNIH SIROVINA OLOVA

Proces topljenja olovnih sirovina u laboratorijskoj kratkoj rotacionoj peći (TNG/O<sub>2</sub>) (Slika 7) je ispitan u:

- zavisnosti od odnosa koncentrata i ostalih olovo karbonatnih sirovina,
- zavisnosti od izbora i sastava tehnološki prihvatljivog sistema šljake (SiO<sub>2</sub> - Na<sub>2</sub>O - CaO)
- zavisnosti od sadržaja kiselo-alkalnog topitelja u šarži,
- cilju optimizacije procesnih parametara (temperatura, vreme).



Slika 7. Laboratorijska kratka rotaciona peć, tehnički crtež:

1-kućište peći, 2-vatrostalna obloga, 3-poklopac peći, 4-gorionik, 5- termopar,  
6-reduktor, 7-motor, 8-hauba, 9-ventilacija, 10-sonda za proveru kvaliteta vazduha, 11-  
hladnjak, 12-vrećasti filter, 13-ventilator

Temperatura u eksperimentima (1-9) bila je podešena na 1060 °C, a za eksperimente 8-2, 9-2 i 10 je povišena na 1100 °C. Odnosom TNG/O<sub>2</sub> omogućeni su blago redukcionni uslovi u atmosferi peći. U Tabeli 11 prikazani su sastavi šarži za 12 eksperimenata topljenja.

Tabela 11. Plan eksperimentalnog topljenja olovnih sirovina

Eksperiment	Koncentrat	Pasta	Koks	Fluks+aditiv	Napomena
1	+		+		Prašasti oblik
2	+		+		Peletiziran materijal sa 20 % rastvorom saharoze (C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> )
3	+		+	SiO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O (vodeno staklo)	Peletiziran materijal sa rastvorom natrijum(I)-metasilikata nanohidrata (Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O)
4		+	+	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Fe opiljci	Prašasti oblik
5	+	+	+	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Fe opiljci	Prašasti oblik
6	+	+	+	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Fe opiljci	Prašasti oblik
7	+		+	SiO <sub>2</sub> , Fe opiljci	Prašasti oblik
8	+		+	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , Fe opiljci	Prašasti oblik
9	+	+	+	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , Fe opiljci	Prašasti oblik
8-2	+		+	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , Fe opiljci	Prašasti oblik
9-2	+	+	+	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , Fe opiljci	Prašasti oblik
10	+	+	+	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , Fe opiljci	Prašasti oblik

#### 4.5.2. PROCES PREDTRETMANA OLOVNE ALKALNE ŠLJAKE

Predtretman olovne alkalne šljake ispitan je prvo u diskontinualnom procesu, sa praćenjem uticaja promene odnosa L/S, w, T i t, na luženje zagađujućih materija iz šljake. Promena odnosa L/S na luženje metala ispitana je za vrednosti 5, 10 i 15, pri konstantnoj brzini mešanja (600 min<sup>-1</sup>) i konstantnoj temperaturi (333 K), tokom 180 min izvođenja eksperimenta. Proces luženja metala ispitan je za vrednosti w od 200, 400 i 600 min<sup>-1</sup>, pri konstantnom odnosu L/S (20) i konstantnoj temperaturi (333 K), tokom 180 min izvođenja eksperimenta. Promena T na luženje metala ispitana je za vrednosti 293, 313 i 333 K, pri konstantnom L/S (20) i konstantnoj w (600 min<sup>-1</sup>), tokom 180 min izvođenja eksperimenta.



Stepen izluženja ( $\alpha$ , %) dominantnih (Na, S i Fe) i toksičnih (As i Pb) elemenata iz šljake određena su na osnovu izmerenih vrednosti koncentracija ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) elemenata u rastvorima po sledećoj jednačini:

$$\alpha = \frac{m_{\text{leached}}}{m_{\text{total}}} \cdot 100\% = x \cdot 100\% \quad (34)$$

gde je  $m_{\text{leached}}$ (mg) masa elementa izluženog iz šljake i  $m_{\text{total}}$ (mg) ukupna masa elementa u šljaci, dok je  $x$  udeo izluženog elementa iz šljake.

Kinetičke krive izoternog luženja Na, S, As iz šljake ispitane su na temperaturama 293, 313, 323, 333 i 343K, pri konstantnom odnosu L/S 20 i  $w$  600  $\text{min}^{-1}$ . Rastvori od luženja su uzorkovani za analizu posle 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45 i 60 min izvođenja eksperimenta.

Brzina luženja elemenata  $\frac{dx}{dt}$  je praćena sa proizvodom konstante ( $k$ ) u funkciji temperature i udela izluženja ( $x$ ) u funkciji vremena, po jednačini

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot f(x) \quad (35)$$

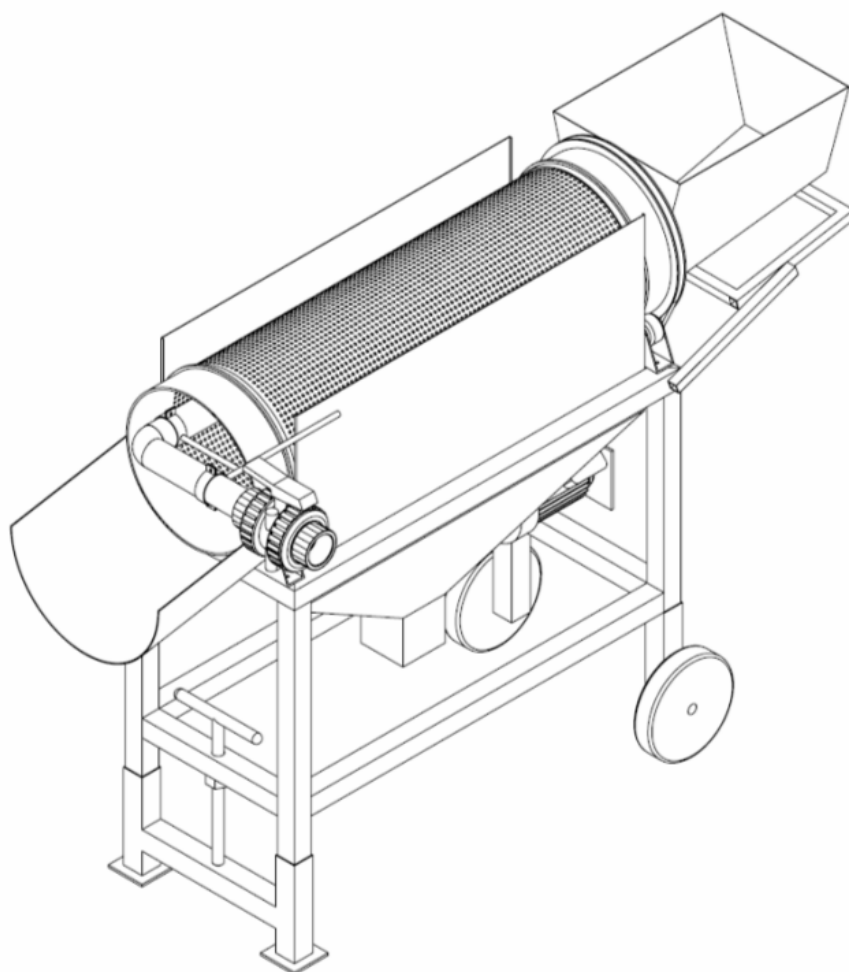
Zavisnost konstante ( $k$ ) od temperature je opisana Arenijusovom jednačinom:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (36)$$

u kojoj je  $E_a$  energija aktivacije ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ );  $R$  idealna gasna konstanta 8,314 ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ );  $T$  je temperatura reakcije (K);  $A$  je pred-eksponencijalni faktor ( $\text{s}^{-1}$ ) [145].

Kinetička zavisnost izluženja od vremena  $f(x)$  ispitana je sa linearizacijom eksperimentalnih rezultata luženja, sa integralnim oblicima za različite modele reakcija [146]. Kriterijum za odabir jednačine koja najbolje linearizuje eksperimentalne podatke bio je faktor linearizacije  $R$ . Iz nagiba linearizovanih izoterma određene su konstante brzina  $k$ , od kojih je konstruisan Arenijusov dijagram. Energija aktivacije procesa luženja pri izoternim uslovima izračunata je iz jednačine prave linije u Arenijusovom dijagramu kojom je definisana zavisnost  $\ln k$  od  $1/T$ .

Predtretman šljake ispitan je i u kontinuanom procesu luženja vodom, po patentnoj metodi [128] u kontinuanom cilindričnom-rotirajućem ispirać-odvajač uređaju (Slika 8).



Slika 8. Uređaj za kontinualni predtretman olovne alkalne šljake-  
cilindrični-rotirajući ispirać-odvajač

Olovna alkalna šljaka 30 dana posle izlivanja iz peći, skladištena u atmosferi vazduha, ispitivana je u procesu kontinualnog ispiranja sa vodom. Parametri procesa su zadati na osnovu rezultata testa luženja u laboratorijskim uslovima.

Ciljevi predtretmana su bili: uklanjanje komponenata šljake rastvornih u vodi, iskorišćenje rastvora od ispiranja u procesu proizvodnje natrijum(I)-sulfata; smanjenje količine šljake i formiranja njene stabilne forme; razdvajanje olovne šljake posle ispiranja na željene frakcije (krupna +1mm i sitna -1mm); valorizacija korisnih komponenata krupne frakcije (+ 1mm) šljake sa vraćanjem u proces topljenja; iskorišćenje fine frakcije (- 1mm) šljake u proizvodnji građevinskih materijala.

#### 4.5.3. PROCES S/S OLOVNE ALKALNE ŠLJAKE

Proces S/S industrijskog uzorka olovne alkalne šljake, generisane u procesu topljenja sekundarnih sirovina olova, ispitan je u cementnoj matrici betona. Ispitivani su solidifikati napravljeni sa šljakom bez predtretmana, kao i solidifikati sa šljakom posle predtretmana, u kojima je šljaka menjala deo finog, prirodnog agregata.

Posle skladištenja od 30 dana, prosejavanjem šljake izdvojena je njena fina frakcija (0 - 1 mm). Solidifikati su pripremljeni sa mešavinom Portland cementa (PC 35M (V-I) 32.5 R), finog agregata krečnog porekla (0 - 2 mm) i krupnog agregata vulkanskog porekla (2 - 4 mm), zajedno sa šljakom, u definisanim odnosima (Tabela 12). Sadržaji šljake u solidifikatima, bez predtretmana, bili su 10%, 15%, 20% i 25%, a u solidifikatima sa predtretiranom, bili su 10% i 20%. Udeli cementa (30 %) i krupnog agregata (30 %) bili su isti u svim mešavinama.

Tabela 12. Maseni udeli finog agregata i olovne alkalne šljake u solidifikatima

Uzorak	Fini agregat, %	Šjaka bez predtretmana, %	Uzorak	Fini agregat, %	Šljaka posle predtretmana, %
S0	40	-	S0	-	-
S10	30	10	S <sub>P</sub> 10	30	10
S15	25	15	-	-	-
S20	20	20	S <sub>P</sub> 20	20	20
S25	15	25	-	-	-

Svi uzorci su napravljeni sa konstantim težinskim odnosom voda/vezivo od 0,63. Mešavina je izlivena u kalupe (15 cm × 15 cm × 15 cm) i vibrirana u cilju uklanjanja zaostalog vazduha i viška vode. Uzorci su držani u vlažnoj atmosferi 24 h, a posle 3 dana su izvađeni iz kalupa i ostavljeni u atmosferi vazduha.

## 5. ANALIZA I DISKUSIJA REZULTATA

### 5.1. KARAKTERIZACIJA MATERIJALA

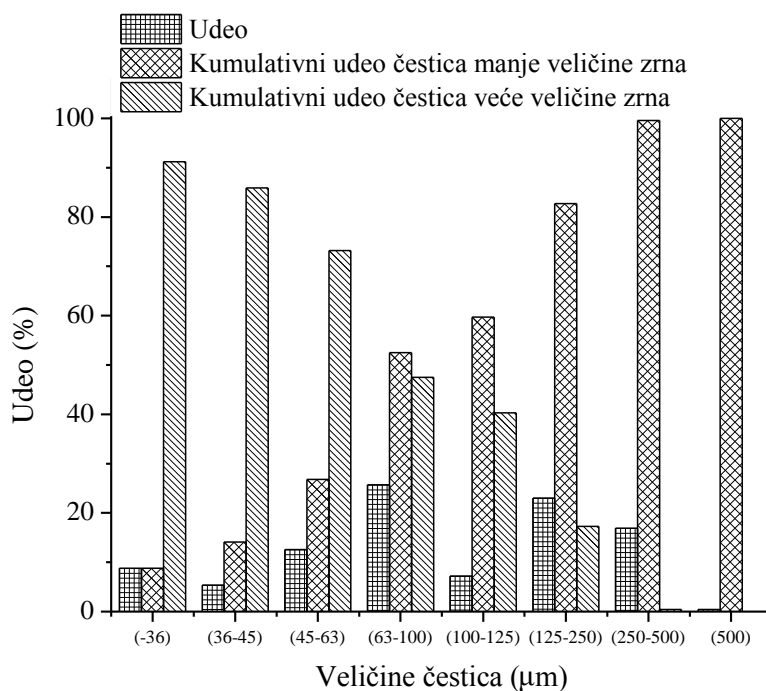
#### 5.1.1. KARAKTERIZACIJA OSNOVNIH MATERIJALA

*Defulfurizovana olovna pasta i olovni koncentrat;* U laboratorijskim procesima topljenja karbonatnih sirovina olova, korišćeni su: desumporizovana olovna pasta sa 70,00 % olova i koncentrat sa 62,70 % olova. Rezultati analize sadržaja metala (Pb, Ca, Fe) i metaloida (As, Sb) u olovnom koncentratu (Tabela 13) su pokazali da je Ca (5,95%) sadržan u koncentratu sa većim udelom, u odnosu na ostale elemente (Fe, As, Sb).

Tabela 13. Sadržaj metala i metaloida u olovnom koncentratu

Element	Udeo, %
Pb	62,70
Ca	5,95
Fe	0,24
Sb	0,0003
As	0,0012

Sadržaj vlage u koncentratu je bio 0,2 %, a nasipna gustina uzorka  $2,82 \text{ t}\cdot\text{m}^{-3}$ . Rezultati analize granulometrijskog sastava koncentrata prikazani su na Slici 9.



Slika 9. Raspodela veličina čestica koncentrata

Najveći udeo u koncentratu su imale čestice veličine (63 - 100  $\mu\text{m}$ ), sa konstantnom tendencijom smanjenja udela čestica krupnije granulacije, i konstantnom tendencijom povećanja udela čestica sitnije granulacije.

*Industrijski uzorak olovne alkalne šljake*, koji je koriošćen u ispitivanju predtretmana (ispiranje vodom) i tretmana (proces S/S sa cementom), je detaljno ispitan.

Analiza hemijskog sastava šljake (Tabela 14 pokazala je razlike u hemijskom sastavu uzoraka sitnije i krupnije granulacije, najviše u sadržaju natrijuma. U krupnijoj frakciji šljake udeo natrijuma (4,25 %) je bio manji u poređenju sa udelom natrijuma (14,48 %) u sitnijoj frakciji šljake. U sastavu obe frakcije, najveće udele su imali železo, sumpor i olovo.

Tabela 14. Hemijski sastav olovne alkalne šljake

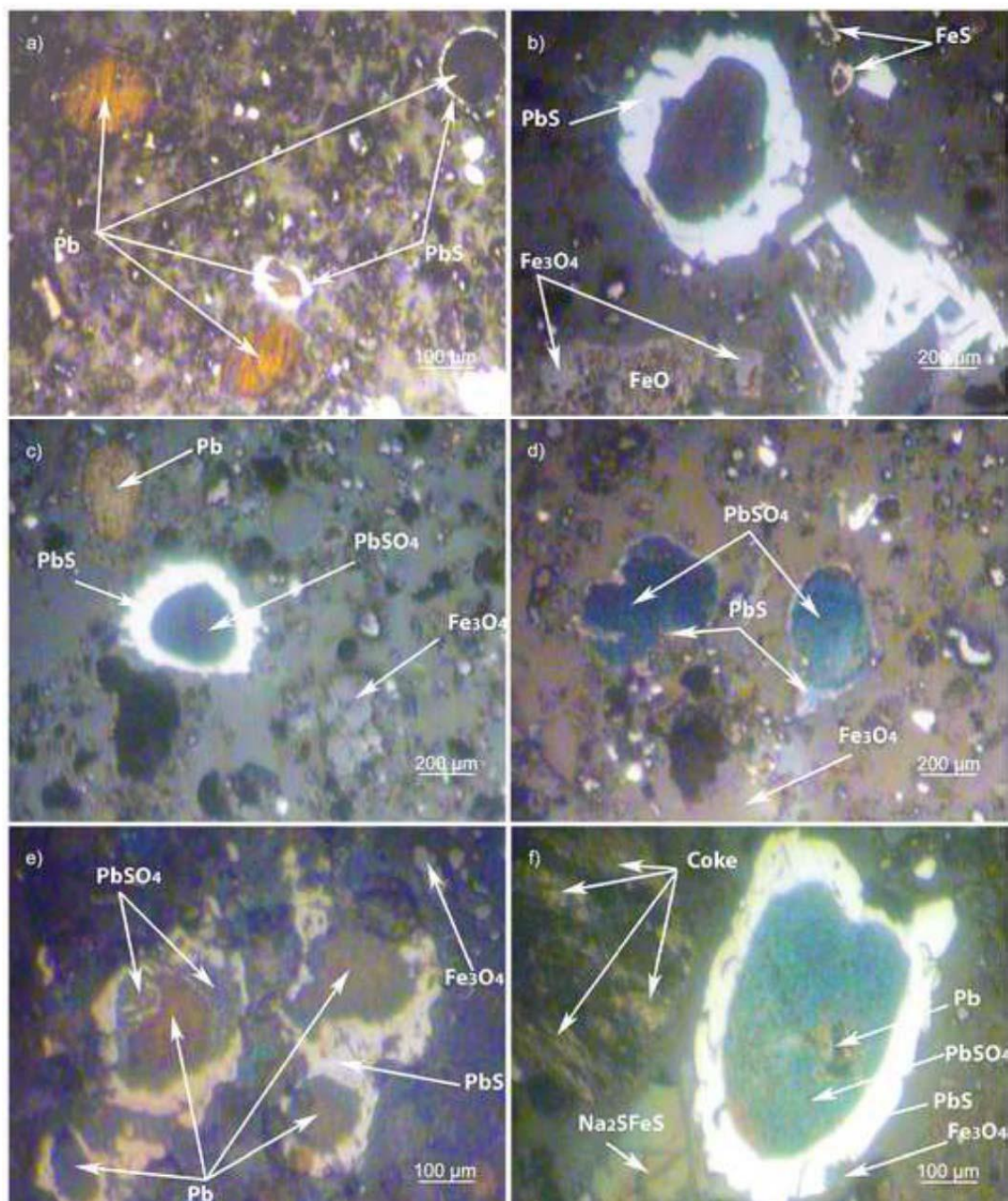
Element	Krupna frakcija, (+ 1mm), %	Sitna frakcija (- 1mm), %
Fe	20,53 $\pm$ 2,61 <sup>a</sup>	22,64 $\pm$ 3,06
Na	4,25 $\pm$ 0,71	14,48 $\pm$ 1,98
Pb	9,14 $\pm$ 0,61	7,58 $\pm$ 1,02
Si	3,05 $\pm$ 0,53	1,45 $\pm$ 0,86
Ca	0,80 $\pm$ 0,02	1,29 $\pm$ 0,41
As	0,07 $\pm$ 0,01	0,10 $\pm$ 0,04
Sn	0,08 $\pm$ 0,02	0,03 $\pm$ 0,01
Sb	0,92 $\pm$ 0,05	0,15 $\pm$ 0,01
Zn	0,09 $\pm$ 0,01	0,13 $\pm$ 0,03
Cr	0,07 $\pm$ 0,01	0,09 $\pm$ 0,01
Cu	0,03 $\pm$ 0,01	0,07 $\pm$ 0,01
TS <sup>b</sup>	8,80 $\pm$ 1,33	10,06 $\pm$ 1,96
TIC <sup>b</sup>	16,12 $\pm$ 1,36	2,12 $\pm$ 1,03

<sup>a</sup> Osnovna vrednost i standardna devijacija n=3

<sup>b</sup> TS, ukupan sumpor; TIC, ukupan neorganski ugljenik

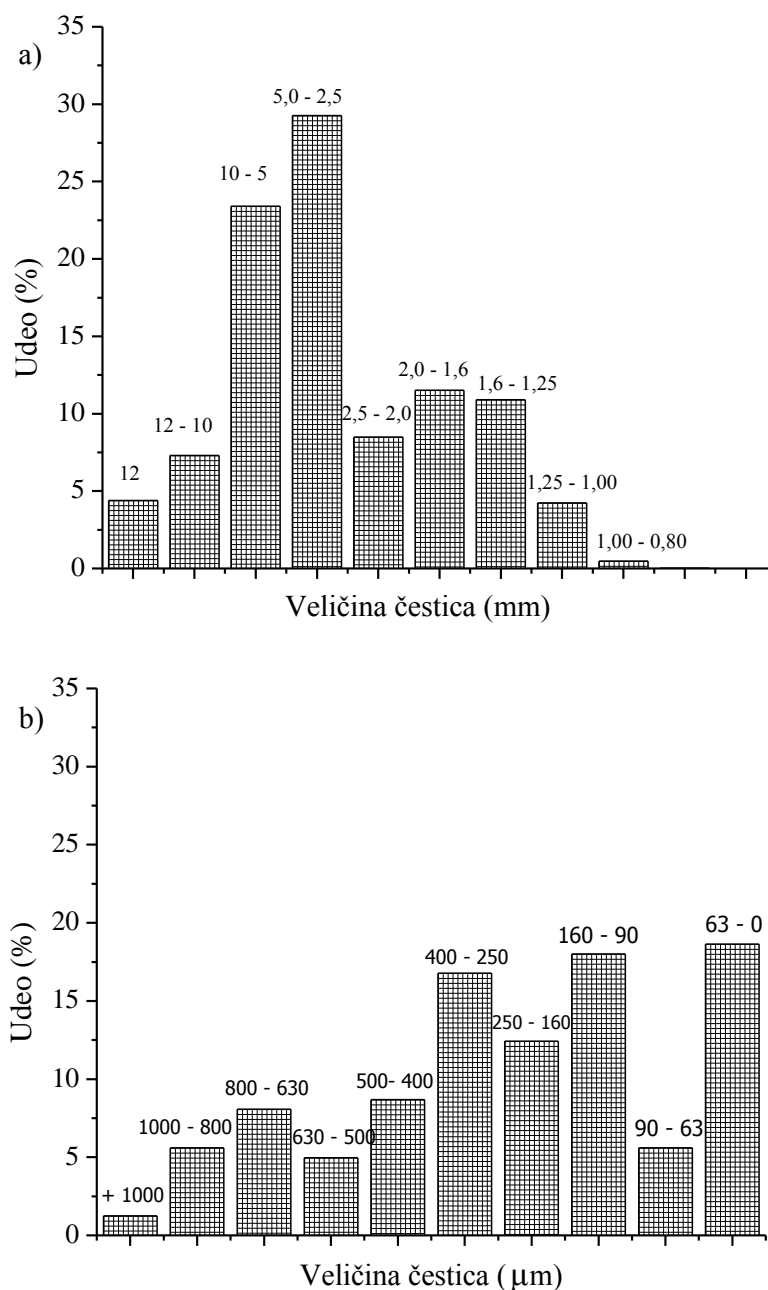
Mineraloški sastav šljake je ispitan optičkom mikroskopijom (Slika 10), kojom su identifikovane dominantne faze železa, olova i ostataka neproreagovalog koksa u šljaci. Železo je prisutno u šljaci najviše u obliku oksida (magnetit – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, vistic-FeO) i u obliku sulfida (pirit-FeS). Olovo je bilo prisutno u obliku metalnog olova, sulfatnog (anglezita-

PbSO<sub>4</sub>) i sulfidnog oblika (galenita-PbS). Samostalne kapljice metalnog olova, kao i kapljice olova inkapsulirane u stabilnu fazu PbS, zajedno sa fazama Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i FeS su identifikovani na Slici 10 (a, b). Samostalne čestice metalnog olova i PbSO<sub>4</sub> inkapsuliran u stabilnoj formi PbS, zajedno sa Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, su identifikovani na Slici 10 (c, d). Kombinacija ova dva fenomena je prikazana na Slici 10 (e, f), što ukazuje na kompleksan sistem ispitivane šljake, sa reverzibilnim reakcijama transformacije sulfida u sulfate i metalno olovo. Ostaci erdita i koksa su identifikovani na Slici 10 (f).



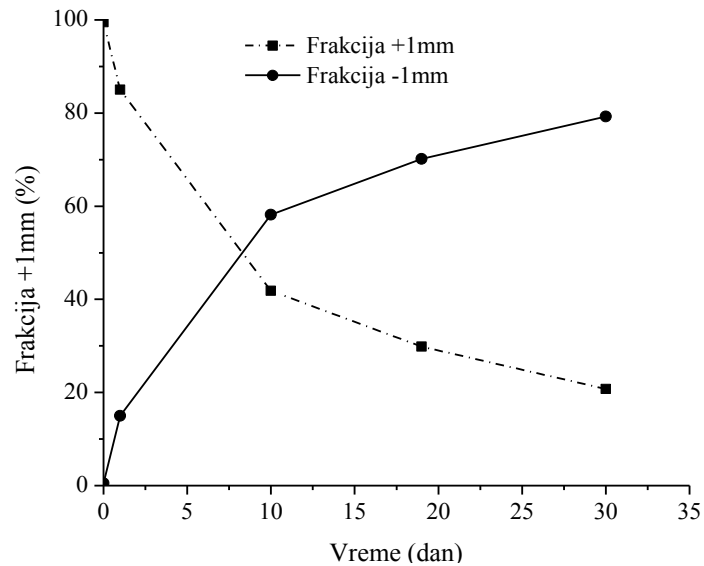
Slika 10. Optička mikroskopija olovne alkalne šljake

Rezultati analize granulometrijskog sastava olovne alkalne šljake su pokazali da je ona bila heterogenog sastava. U polaznom uzorku šljake, najviše je bilo frakcija sa veličinom zrna 5,00 - 2,50 mm (29,26 %) i 10,00-5,00 (23,41 %) (Slika 11, a). Posle faze spontanog usitnjavanja šljake (30 dana), analiza granulometrijskog sastava sitnije frakcije šljake (0-1mm) je ukazala na veći udeo šljake sa veličinom čestice manjom od 0,40 mm (Slika 11, b).

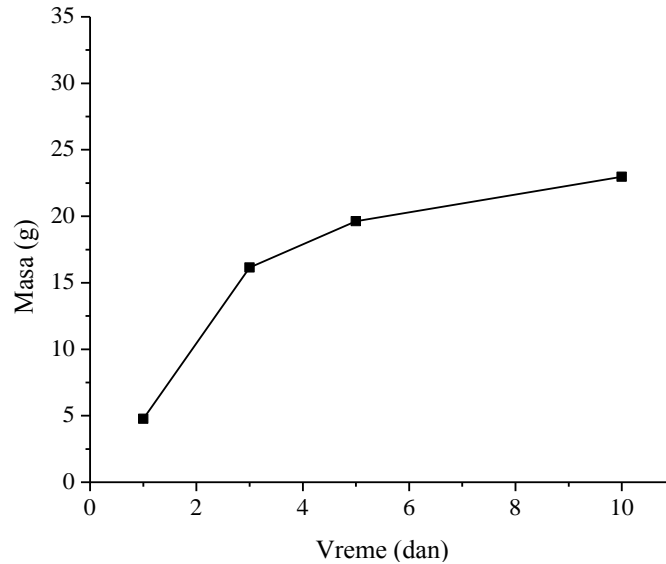


Slika 11. Granulometrijski sastav: a) polaznog uzorka šljake; b) sitnije frakcije šljake (0-1mm); posle faze spontanog raspadanja (30 dana)

Skladištenje šljake u atmosferi vazduha u trajanju od 30 dana uticalo je na promenu granulometrijskog sastava šljake sa vremenom (Slika 12). Udeo šljake krupnije granulacije (+ 1mm) smanjen je do 20,77 %, a udeo šljake finije granulacije (- 1mm) povećan je do 79,23 %.



Slika 12 Promena granulometrijskog sastava šljake sa vremenom



Slika 13. Srednja promena mase šljake sa vremenom (na 4 uzorka šljake)

Iz dijagrama koji je prikazan na Slici 13 može se zaključiti da je promenu granulometrijskog sastava šljake sa vremenom pratila i promena mase šljake sa vremenom.



Srednja vrednost priraštaja mase, merena na četiri uzorka šljake, bila je 23,00 % za period skladištenja od 10 dana. Udeo vlage u uzorku šljake sitnije granulacije je bio 5,15 %.

Usitnjavanje šljake sa vremenom i njena higroskopnost posledica su složenog sastava šljake i značajnog udela natrijumovih jedinjenja u njoj [127, 147, 148]. Jedna od pretpostavki je da dolazi do odigravanja reakcije  $\text{Na}_2\text{O}$  iz šljake sa vodom i  $\text{CO}_2$  iz vazduha, pri čemu se stvara natrijum(I)-karbonat, kao što je prikazano sledećom jednačinom:



U isto vreme dolazi i do raspadanja nestabilne hidratizane forme erdita ( $\text{NaFeS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) na  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ , pirotin ( $\text{FeS}$ ), pirit ( $\text{FeS}_2$ ) ili magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), zavisno do koncentracije Fe, S, Na,  $\text{O}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  u sistemu [11, 148]. Prisustvo  $\text{FeS}_2$  u šljaci utiče na sposobnost njenog samozapaljenja, u prisustvu neproreagovalog koksa [147]. Može se zaključiti da promena mineraloškog sastava sa vremenom utiče i na promenu morfološke strukture šljake.

Rastvorljivost krupne (+ 1mm) i sitne (- 1mm) frakcije šljake u vodi ispitana je na temperaturama 25 °C i 55 °C. Rezultati rastvorljivosti su prikazani u Tabeli 15.

Tabela 15. Rastvorljivost šljake u vodi na temperaturama 25 °C i 55 °C

Frakcija, mm	Temperatura, °C	$\Delta m$ , %
-1	22,00	22,60
	55,00	24,80
+1	22,00	4,86
	55,00	5,45

Iz rezultata prikazanih u Tabeli 15, može se zaključiti da promena temperature od 22 do 55 °C, nije imala velikog uticaja na rastvorljivost šljake u vodi. Razlika u rastvorljivosti šljake krupne granulacije ( $\Delta m \sim 5,15\%$ ) i sitne granulacije ( $\Delta m \sim 23,50\%$ ), potvrđuje veći udeo natrijuma u šljaci sitnije granulacije, određen hemijskom analizom.

Luženje elemenata (Cr, Fe, Zn, As, Pb) iz šljake je ispitano po standardnom EN 12457-2 testu [132]. Prisustvo železa u rastvoru od luženja nije potvrđeno, a koncentracije Cr i Zn su bile ispod MDK po EN 12457-2 tesu. Koncentracije Pb i As veće od MDK (Tabela 16), u rastvorima od luženja sa pH vrednosti 12,00, potvrdile su klasifikacija šljake u opasnu vrstu otpada (šifra 100401) po Evropskom katalogu otpada [40].

Tabela 16. Koncentracije elemenata u rastvorima od luženja po EN 12457-2 testu [132]

Element	Cr	Fe	Zn	As	Pb
Koncentracija, mg·L <sup>-1</sup>	0,10	-	0,10	12,00	21,60
MDK, mg·L <sup>-1</sup>	10,00	-	50,00	2,00	10,00

Tokisčnost olovne alkalne šljake je potvrđena i po TCLP proceduri, sa izmerenom koncentracijom 5,47 mg·L<sup>-1</sup> As u rastvoru od luženja, što je više od MDK po TCLP testu (5 mg·L<sup>-1</sup>). Koncentracije ostalih elemenata u rastvorima od luženja su bile ispod MDK.

### 5.1.2. KARAKTERIZACIJA POMOĆNIH MATERIJLA

U procesima topljenja karbonatnih olovnih sirovina u laboratorijskim uslovima, pored osnovnih sirovina na bazi olova, korišćeni su i:

- *metalurški koks*, poznatog hemijskog sastava (Tabela 17) i granulacije 0 - 1 mm,
- *suvi kvarc*, sledećih karakteristika: min 98,5 % SiO<sub>2</sub>, max 1,0 % Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O + CaO + MgO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; max 0,3 % gubitak žarenjem; srednje veličine čestica 0,31 – 0,35 mm.
- *natrijum(I)-karbonat* (min 99 %), komercijalno dostupan, od proizvođača Lukovac, Bosna i Hercegovina,
- *opiljci sirovog železa*, granulacije 0 - 1 mm, koji su sadržali oko 96 % Fe, sa ostatkom C i Si, korišćeni su u procesima topljenja u laboratorijskim uslovima.

Tabela 17. Hemijski sastava metalurškog koksa

Element/oksid	Udeo, %
C	87,00
SiO <sub>2</sub>	6,30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,90
Fe	0,70
CaO	0,30
MgO	0,10

U S/S procesu, korišćeni su sledeći materijali: Portland cement (PC 35M (V-I)32.5 R); sitan agregat (krečnog porekla, 0 - 2 mm) i krupan agregat (vulkanskog porekla, 2 - 4 mm). Hemijska karakterizacija PC, finog i krupnog agregata je prikazana u Tabeli 18.

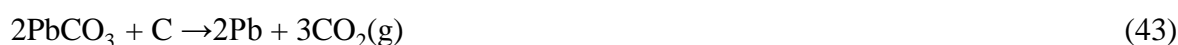
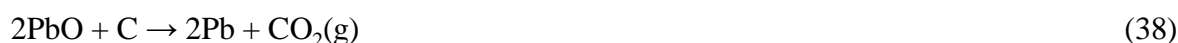
Tabela 18. Hemijska karakterizacija portland cementa, sitnog i krupnog agregata

Element	Portland cement PC 35M (V-I)32.5 R, %	Sitan agregat krečnjačkog porekla, %	Krupan agregat vulkanskog porekla, %
Fe	3,15	0,17	9,83
Na	0,61	0,10	2,64
Si	7,95	0,48	16,36
Ca	49,31	69,41	17,48
S	1,16	-	-
Mg	0,70	-	3,23
Al	2,42	0,67	8,71

## 5.2. PROCES TOPLJENJA OLOVNO KARBONATNIH SIROVINA U ROTACIONOJ PEĆI U LABORATORIJSKIM USLOVIMA

### 5.2.1. MODELOVANJE PROCESA

Modelovanje procesa topljenja karbonatnih sirovina olova bazirano je na termodinamičkoj analizi parametara procesa i reakcija koje opisuju proces topljenja u rotacionoj peći, a to su:



Za svaku navedenu reakciju, pomoću softvera HSC, određeni su termodinamički parametri procesa:  $\Delta G$  - standardna promena Gibsove energije, kJ,  $\Delta S$  - standardna promena entropije, J/K i  $\Delta H$  - standardna promena entalpije, kJ; u funkciji promene temperature u opsegu 50 - 1150 °C, sa korakom promene 100 °C.

$2\text{PbO} + \text{C} \rightarrow 2\text{Pb} + \text{CO}_2$ (38)			
T, °C	$\Delta\text{H}$ , kJ	$\Delta\text{S}$ , J/K	$\Delta\text{G}$ , kJ
50	42,368	199,428	-22,077
150	41,229	196,369	-41,865
250	39,928	193,614	-61,361
350	48,179	207,234	-80,959
450	46,701	205,040	-101,574
550	44,930	202,750	-121,964
650	42,875	200,398	-142,122
750	40,547	198,006	-162,043
850	37,947	195,584	-181,722
950	-16,570	148,590	-198,318
1050	-20,429	145,558	-213,023
1150	-24,287	142,747	-227,437

$\text{PbO} + \text{C} \rightarrow \text{Pb} + \text{CO}(\text{g})$ (39)			
T, °C	$\Delta\text{H}$ , kJ	$\Delta\text{S}$ , J/K	$\Delta\text{G}$ , kJ
50	107,540	188,087	46,760
150	107,329	187,544	27,970
250	106,762	186,353	9,272
350	110,772	192,964	-9,474
450	109,775	191,485	-28,698
550	108,536	189,884	-47,767
650	107,093	188,232	-66,673
750	105,463	186,557	-85,413
850	103,657	184,874	-103,984
950	75,863	160,921	-120,967
1050	73,377	158,967	-136,961
1150	70,873	157,143	-152,765

$\text{PbO} + \text{CO(g)} \rightarrow \text{Pb} + \text{CO}_2\text{(g)}$			(40)
T, °C	$\Delta\text{H}$ , kJ	$\Delta\text{S}$ , J/K	$\Delta\text{G}$ , kJ
50	-65,172	11,341	-68,837
150	-66,101	8,824	-69,835
250	-66,835	7,261	-70,633
350	-62,593	14, 270	-71,485
450	-63,074	13,555	-72,876
550	-63,606	12,866	-74,197
650	-64,218	12,166	-75,449
750	-64,916	11,449	-76,630
850	-65,710	10,709	-77,738
950	-92,433	-12,331	-77,351
1050	-93,806	-13,410	-76,063
1150	-95,160	-14,396	-74,672

$\text{PbCO}_3 \rightarrow \text{PbO} + \text{CO}_2\text{(g)}$			(41)
T, °C	$\Delta\text{H}$ , kJ	$\Delta\text{S}$ , J/K	$\Delta\text{G}$ , kJ
50	87,409	151,064	38,592
150	86,593	148,899	23,586
250	85,134	145,830	8,843
350	82,930	141,995	-5,554
450	79,919	137,529	-19,535
550	76,056	132,537	-33,042
650	71,300	127,095	-46,027
750	65,627	121,268	-58,449
850	59,008	115,102	-70,270
950	77,243	130,910	-82,879
1050	69,031	124,462	-95,651
1150	59,689	117,661	-107,760

$2\text{PbCO}_3 + \text{C} \rightarrow 2\text{Pb} + 3\text{CO}_2(\text{g})$			(42)
T, °C	$\Delta\text{H}$ , kJ	$\Delta\text{S}$ , J/K	$\Delta\text{G}$ , kJ
50	217,185	501,556	55,107
150	214,415	494,166	5,308
250	210,196	485,274	-43,675
350	214,039	491,224	-92,067
450	206,540	480,099	-140,644
550	197,041	467,824	-188,049
650	185,475	454,587	-234,177
750	171,801	440,542	-278,940
850	155,963	425,788	-322,262
950	137,916	410,409	-364,076
1050	117,633	394,481	-404,325
1150	95,092	378,069	-442,957

$\text{PbCO}_3 + \text{C} \rightarrow \text{Pb} + \text{CO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$			(43)
T, °C	$\Delta\text{H}$ , kJ	$\Delta\text{S}$ , J/K	$\Delta\text{G}$ , kJ
50	194,949	339,151	85,352
150	193,922	336,443	51,556
250	191,896	332,183	18,115
350	193,702	334,959	-15,028
450	189,694	329,015	-48,233
550	184,591	322,421	-80,809
650	178,393	315,327	-112,700
750	171,090	307,825	-143,861
850	162,665	299,977	-174,254
950	153,106	291,831	-203,847
1050	142,407	283,429	-232,612
1150	130,562	274,804	-260,525

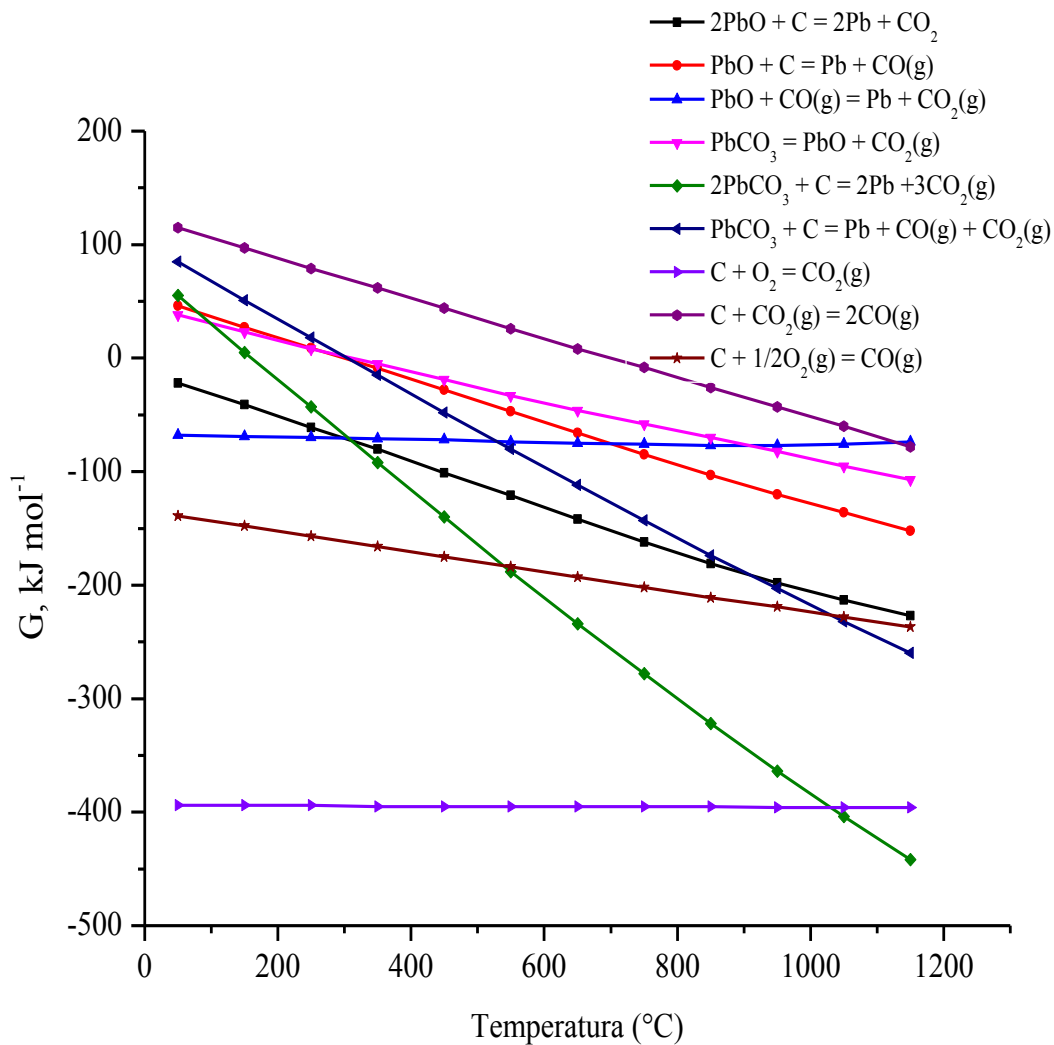
$C + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$			(44)
T, °C	$\Delta H$ , kJ	$\Delta S$ , J/K	$\Delta G$ , kJ
50	-393,521	2,826	-394,435
150	-393,573	2,686	-394,710
250	-393,668	2,488	-394,970
350	-393,818	2,226	-395,206
450	-394,009	1,942	-395,414
550	-394,219	1,671	-395,594
650	-394,435	1,424	-395,749
750	-394,646	1,206	-395,880
850	-394,855	1,012	-395,991
950	-395,062	0,835	-396,083
1050	-395,268	0,673	-396,158
1150	-395,474	0,523	-396,218

$C + CO_2(g) \rightarrow 2CO(g)$			(45)
T, °C	$\Delta H$ , kJ	$\Delta S$ , J/K	$\Delta G$ , kJ
50	172,712	176,746	115,597
150	173,430	178,720	97,805
250	173,597	179,092	79,905
350	173,365	178,694	62,011
450	172,848	177,930	44,178
550	172,142	177,018	26,430
650	171,312	176,066	8,776
750	170,379	175,108	-8,783
850	169,367	174,165	-26,246
950	168,296	173,252	-43,617
1050	167,182	172,377	-60,898
1150	166,033	171,539	-78,093

C + 1/2O <sub>2</sub> (g) → CO(g)			(46)
T, °C	ΔH, kJ	ΔS, J/K	ΔG, kJ
50	-110,404	89,786	-139,419
150	-110,072	90,703	-148,453
250	-110,036	90,790	-157,532
350	-110,227	90,460	-166,597
450	-110,581	89,936	-175,618
550	-111,038	89,344	-184,582
650	-111,562	88,745	-193,487
750	-112,134	88,157	-202,331
850	-112,744	87,588	-211,119
950	-113,383	87,043	-219,850
1050	-114,043	86,525	-228,528
1150	-114,721	86,031	-237,156

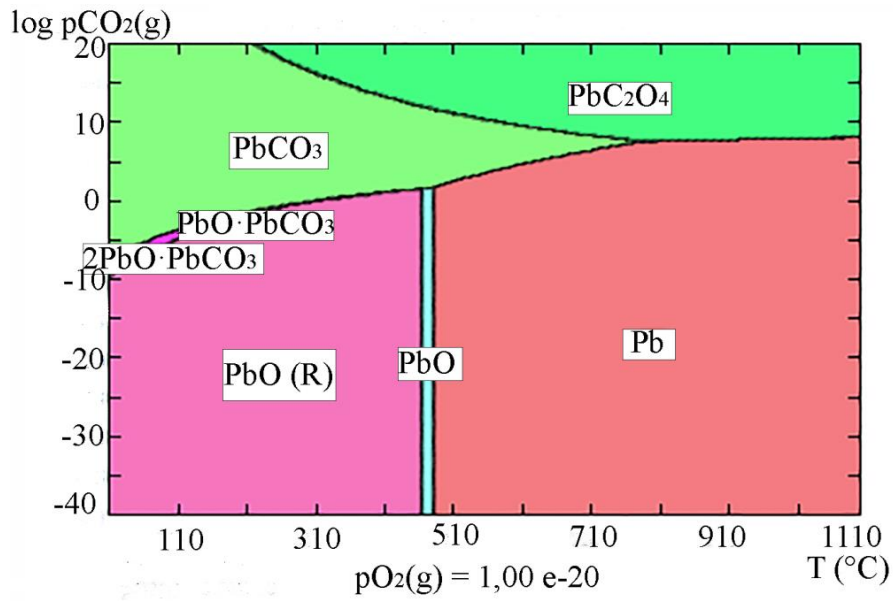
Na osnovu analize termodinamičkih parametara prethodno pomenutih jednačina po dijagramu zavisnosti  $\Delta G - T$  (Slika 14), data je procena toka procesa topljenja olovo karbonatnih sirovina. Reakcija toplotne razgradnje  $PbCO_3$  počinje na temperaturi od 220 °C i završava se na temperaturi 380 °C, po literaturnim podacima [149]. Po rezultatima modelovanja (HSC softver), spontana toplotna razgradnja  $PbCO_3$  počinje na temperaturi 300 °C. Posle razgradnje karbonata stvaraju se povoljni uslovi za reakciju proizvoda reakcije razgradnje karbonata ( $PbO$ ) i redukcionog agensa, sa formiranjem rastopa metalnog olova. Takođe, iz dijagrama prikazanog na Slici 14, na osnovu vrednosti Gipsove energije može se zaključiti da je direktna redukcija karbonatnih olovnih sirovina povoljnija u odnosu na indirektnu redukciju gasovitim reducentom. U opisanom procesu koristi se TNG/O<sub>2</sub>, tako da C reaguje sa O<sub>2</sub>, zbog čega ga je potrebno dodati u višku. Iznad 700 °C ugljenik prelazi u CO, što je povoljno za proces dobijanja Pb. Iako je direktna redukcija karbonatnih jedinjenja povoljnija, usled intenzivnih reakcija i redukcija sa gasovitim reducentom se odigrava spontano.



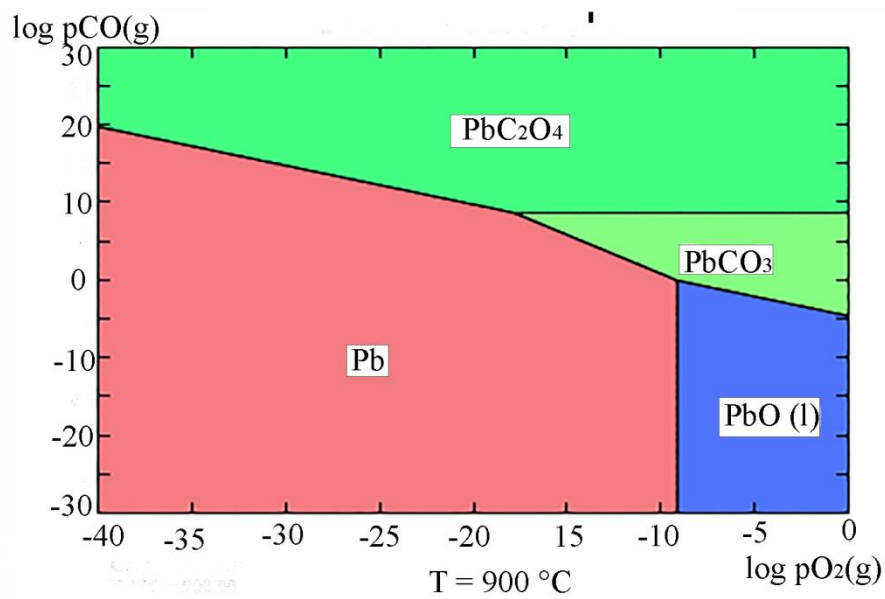


Slika 14.  $\Delta G$ -T dijagram zavisnosti

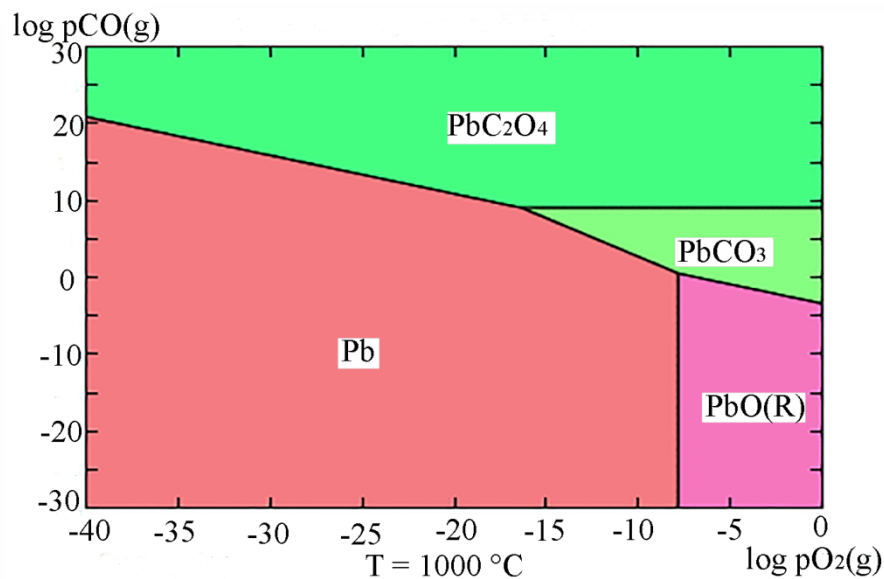
Na Slikama 15-17 prikazani su dijagrami stabilnosti faza u sistemu Pb-O-C za uslove konstantnog parcijalnog pritiska kiseonika i za dve različite temperature, 900 i 1000 °C.



Slika 15. Dijagram stabilnosti faza u sistemu Pb-O-C pri konstantnom parcijalnom pritisku O<sub>2</sub>



Slika 16. Dijagram stabilnosti faza u sistenu Pb-O-C na temperaturi 900 °C

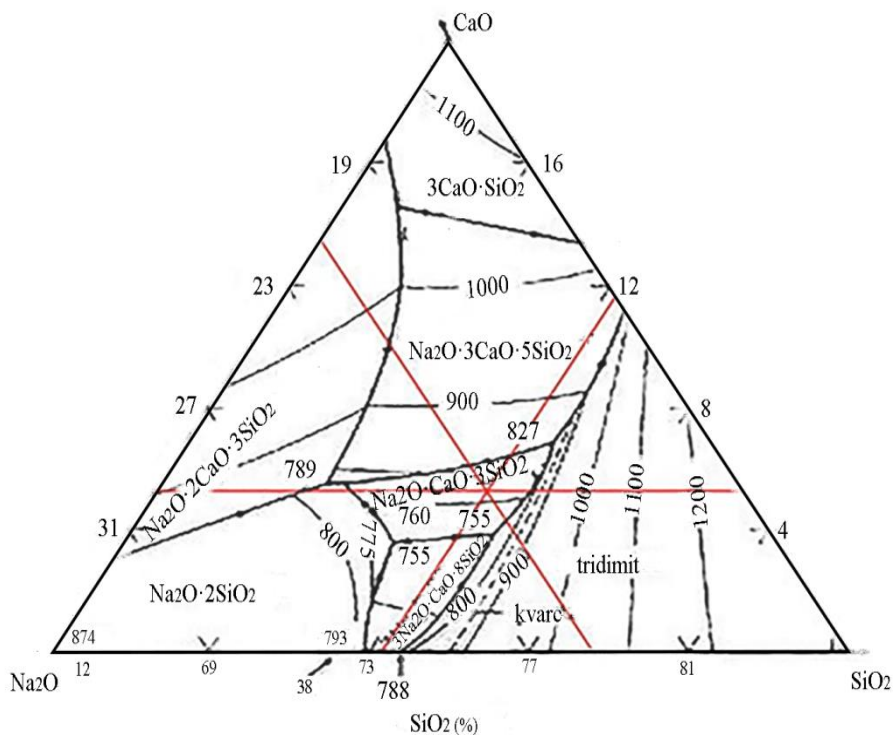


Slika 17. Dijagram stabilnosti faza u sistemu Pb-O-C na temperaturi 1000 °C

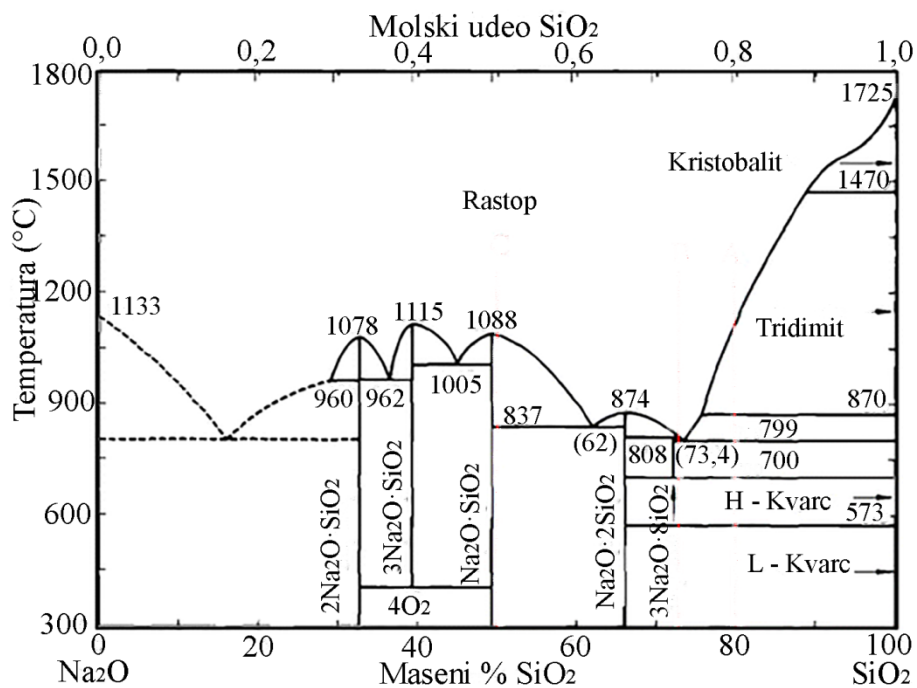
Analiza dijagrama stabilnosti faza u sistemu Pb-O-C (Slika 15-17) ukazuje na široku oblast stabilnosti rastopa olova u redukcionim uslovima i da se sa kontrolisanim procesom topljenja, uz podešavanje parametara procesa, može dobiti olovo na temperaturama iznad 510 °C. To je moguće ukoliko se u procesu topljenja koriste čiste supstance, bez primesa nečistoća. U realnim uslovima, material kojim se puni peć sadrži primese, koje će uticati na promene teorijski definisanih parametara procesa.

### 5.2.2. ANALIZA PROCESA TOPLJENJA U FUNKCIJI OPTIMALNOG SASTAVA ŠLJAKE

Pored termodinamičkog modelovanja, proces topljenja je analiziran i u zavisnosti od izbora optimalnog sastava šljake. U ovoj analizi korišćen je dijagram za sistem šljake CaO-Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>, prikazan na Slici 18. Osnovni kriterijum u izboru sastava šljake bila je temperatura topljenja. Analiza pomenutog tercijarnog dijagrama je pokazala da je najniža temperatura T<sub>m</sub> 760 °C, za sistem šljake CaO ~ 5,2 % Na<sub>2</sub>O ~ 21,3 % i SiO<sub>2</sub> ~ 73,5 %. Za odnos Na<sub>2</sub>O i SiO<sub>2</sub> od 22,5:77,5 u sistemu šljake sa najnižom T<sub>m</sub>, stvaraju se uslovi za formiranje niske temperature topljenja eutektikuma, koji je prikazan na faznom dijagramu Slika 19.



Slika 18. Tercijarni fazni dijagram CaO-Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> [150]

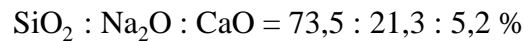


Slika 19. Fazni dijagram Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> [150]

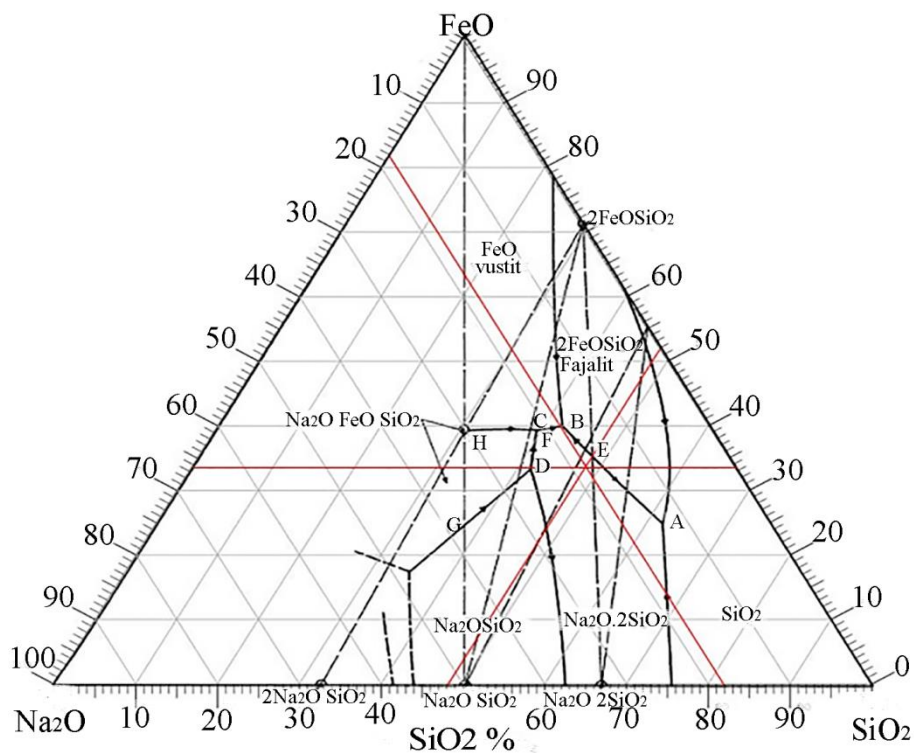
Dalji proračuni su bili bazirani na sistemu šljake FeO-CaO-2SiO<sub>2</sub> sa tačkom topljenja 980°C [150], a za kombinovano topljenja paste i koncentrata na sistemu šljake CaO-SiO<sub>2</sub> i Na<sub>2</sub>O-FeO-SiO<sub>2</sub>. Za tercijarni sistem Na<sub>2</sub>O-FeO-SiO<sub>2</sub> izabran je željeni sastav komponenata

FeO 33,5 %, Na<sub>2</sub>O 18 % i SiO<sub>2</sub> 48,5 % (Slika 20). Očekivana temperatura topljenja po faznom dijagramu je 675 °C [151] (Tabela 19).

Zbog visokog sadržaja Ca (5,95 %), tj. CaO (11,24 %) u ulaznom koncentratu, formiranje ovog sistema nije prihvatljivo. Potrošnja topitelja u procesu je proračunata na količini od 1000 kg koncentrata i za odnos topitelj:komponenta, određen tercijarnim faznim dijagramom CaO-Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> (Slika 18).



U 1000 kg koncentrata nalazi se 112,42 kg CaO. Potrebna količina topitelja u smeši, sa postizanjem definisanih zahteva u pogledu odnosa količina, je 1589,01 kg SiO<sub>2</sub>, 460,49 kg Na<sub>2</sub>O (787,29 kg Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Na osnovu prikazane kalulacije, ukupna potrošnja topitelja u sistemu u kojem se generiše optimalna šljaka od 2376,30 kg·t<sup>-1</sup> koncentrata, nije opravdana.



Slika 20. Tercijarni sistem FeO-Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>[151]

Tabela 19. Tačke u tercijarnom sistemu (Slika 20), temperature topljenja i sastavi [151]

Tačka	Reakcija	Temperatura, °C	Na <sub>2</sub> O, %	FeO, %	SiO <sub>2</sub> , %
A	$2\text{FeO} + \text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} - 2\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2 = \text{L}$	<500	12,0	25,0	63,0
B	$\text{FeO} + \text{Na}_2\text{O} - 2\text{SiO}_2 + \text{FeO} - \text{SiO}_2 = \text{L}$	667	18,5	33,5	46,0
C	$\text{FeO} + \text{Na}_2\text{O} - \text{FeO} - \text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$	703	26,0	35,5	41,5
D	$\text{Na}_2\text{O} - \text{FeO} - \text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} - 2\text{SiO}_2 =$ $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2+\text{L}$	724	26,5	29,5	44,0
<b>E</b>	<b><math>2\text{FeO} - \text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} - 2\text{SiO}_2 = \text{L}</math></b>	<b>675</b>	<b>18,0</b>	<b>33,5</b>	<b>48,5</b>
F	$\text{FeO} + \text{Na}_2\text{O} \times 2\text{SiO}_2 = \text{L}$	±720	22,0	36,0	42,0
G	$\text{Na}_2\text{O} - \text{FeO} - \text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 = \text{L}$	934	40,5	19,5	40,0
H	$\text{FeO} + \text{Na}_2\text{O} - \text{FeO} - \text{SiO}_2 = \text{L}$	976	32,0	36,5	31,5

### 5.2.3. ANALIZA REZULTATA PROCESA TOPLJENJA KARBONATNIH SIROVINA U LABORATORIJSKIM USLOVIMA

Sastav ulaznih komponenta i produkata šarže na početku i na kraju procesa redukcionog topljenja olova u laboratorijskim eksperimentima su prikazani u Tabeli 20.

Tabela 20. Sastav ulaznih komponenta i produkata šarže na početku i na kraju procesa redukcionog topljenja olova u eksperimentima (1-9)

<b>Eksperiment 1</b>				<b>Opis</b>
<i>Ulaz, g</i>		<i>Izlaz, g</i>		Nasut materijal
koncentrat	900,00	metal	345,00	T = 980 °C
koks	100,00	šljaka	400,00	rotacija peći
<i>Ukupno</i>	<i>1000,00</i>	<i>Ukupno</i>	<i>745,00</i>	šljaka nije tečljiva
<i>Prašina, gas, gubici</i>			<i>255,00</i>	gubici 26 %

<b>Eksperiment 2</b>				<b>Opis</b>
<i>Ulaz, g</i>		<i>Izlaz, g</i>		Peletiziran materijal sa 20 % rastvorom saharoze (C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> ) T = 1060 °C rotacija peći šljaka nije tečljiva gubici 51 %
koncentrat	900,00	metal	190,00	
koks	100,00	šljaka	305,00	
<i>Ukupno</i>	<i>1000,00</i>	<i>Ukupno</i>	<i>495,00</i>	
<i>Prašina, gas, gubici</i>		<i>505,00</i>		
<b>Eksperiment 3</b>				<b>Opis</b>
<i>Ulaz, g</i>		<i>Izlaz, g</i>		Peletiziran materijal sa rastvorom natrijum(I)- metasilikata-nanohidrata (Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O) T = 960 °C rotacija peći šljaka nije tečljiva gubici 53 %
koncentrat	900,00	metal	180,00	
koks	100,00	šljaka	535,00	
Si gel	125,00			
SiO <sub>2</sub>	85,00			
<i>Ukupno</i>	<i>1210,00</i>	<i>Ukupno</i>	<i>553,00</i>	
<i>Prašina, gas, gubici</i>		<i>647,00</i>		
<b>Eksperiment 4</b>				<b>Opis</b>
<i>Ulaz, g</i>		<i>Izlaz, g</i>		Nasut materijal T = 1060 °C rotacija peći šljaka tečljivija u odnosu na prethodne eksperimente gubici 22 %
olovna pasta	1000,00	metal	695,00	
koks	100,00	šljaka	190,00	
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20,00			
Fe opiljci	18,00			
<i>Ukupno</i>	<i>1138,00</i>	<i>Ukupno</i>	<i>885,00</i>	
<i>Prašina, gas, gubici</i>		<i>253,00</i>		

<b>Eksperiment 5</b>				<b>Opis</b>
<i>Ulaz, g</i>		<i>Izlaz, g</i>		Nasut materijal T = 1060 °C rotacija peći šljaka nije tečljiva gubici 19 %
koncentrat	100,00	metal	680,00	
olovna pasta	900,00	šljaka	238,00	
koks	100,00			
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	18,00			
Fe opiljci	16,20			
<i>ukupno</i>	<i>1134,20</i>	<i>ukupno</i>	<i>918,00</i>	
<i>Prašina, gas, gubici</i>			<i>216,00</i>	
<b>Eksperiment 6</b>				<b>Opis</b>
<i>Ulaz, g</i>		<i>Izlaz, g</i>		Nasut materijal T = 1060 °C rotacija peći šljaka nije tečljiva gubici 24 %
koncentrat	200,00	metal	620,00	
olovna pasta	800,00	šljaka	234,00	
koks	100,00			
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	16,00			
Fe opiljci	14,40			
<i>Ukupno</i>	<i>1130,40</i>	<i>Ukupno</i>	<i>854,00</i>	
<i>Prašina, gas, gubici</i>			<i>276,00</i>	
<b>Eksperiment 7</b>				<b>Opis</b>
<i>Ulaz</i>		<i>Izlaz</i>		Nasut materijal T = 1060 °C rotacija peći šljaka nije tečljiva gubici 27 %
koncentrat	1000,00	metal	250,00	
koks	50,00	šljaka	782,00	
SiO <sub>2</sub>	240,90			
Fe opiljci	117,10			
<i>Ukupno</i>	<i>1408,00</i>	<i>Ukupno</i>	<i>1032,00</i>	
<i>Prašina, gas, gubici</i>			<i>376,00</i>	



<b>Eksperiment 8</b>				<b>Opis</b>
<i>Ulaz, g</i>		<i>Izlaz, g</i>		Nasut materijal T = 1060 °C rotacija peći šljaka tečljivija u poređenju sa prethodnim eksperimentima gubici 15 %
koncentrat	1000,00	metal	528,00	
koks	50,00	šljaka	782,00	
SiO <sub>2</sub>	240,90			
Fe opiljci	117,10			
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	133,00			
<i>Ukupno</i>	<i>1541,00</i>	<i>Ukupno</i>	<i>1310,00</i>	
<i>Prašina, gas, gubici</i>			<i>231,00</i>	
<b>Eksperiment 9</b>				<b>Opis</b>
<i>Ulaz</i>		<i>Izlaz</i>		Nasut materijal T = 1060 °C rotacija peći šljaka tečljiva gubici 22 %
koncentrat	500,00	metal	492,00	
olovna pasta	500,00	šljaka	704,00	
koks	50,00			
SiO <sub>2</sub>	240,90			
Fe opiljci	117,10			
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	133,00			
<i>Ukupno</i>	<i>1541,00</i>	<i>Ukupno</i>	<i>1196,00</i>	
<i>Prašina, gas, gubici</i>			<i>345,00</i>	

Usled topljenja manje količine materijala, određeni procent se gubi sa intenzivnijim uduvavanjem TNG/O<sub>2</sub> i izlaskom iz peći u obliku prašine. Mase prikupljene prašine u vrećastom filteru, posle tri uzastopna eksperimenta, bile su 160 g (eksperimenti 1 - 3), 180 g (eksperimenti 4 - 6) i 160 g (eksperimenti 7 - 9). Hemijski sastav prašina je prikazan u Tabeli 21. Udeo cinka u izdvojenoj prašini je bio dominantan (37,79 – 40,13 %). Ostali elementi više zastupljeni u prašini bili su Fe (19,20 – 31,00 %), Pb (15,40 – 23,70 %) i S (6,59 – 8,16 %).

Tabela 21. Hemijski sastav prašine iz vrećastih filtera (eksperimenti 1 – 3; 4 – 6; 7 - 9)

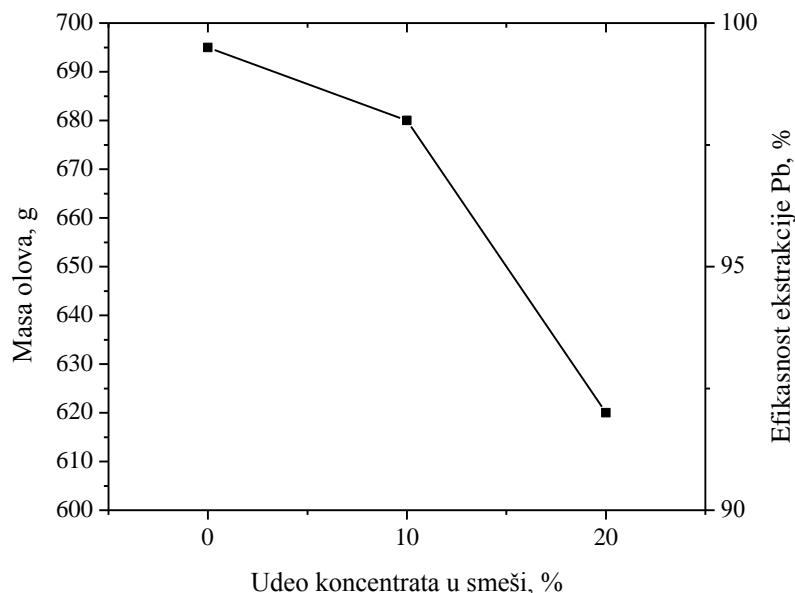
Element	Udeo, %		
	Eksperimneti 1 - 3	Eksperimneti 4 - 6	Eksperimneti 7 - 9
Pb	15,40	23,70	21,06
As	1,60	2,03	1,95
Ca	0,35	0,45	0,34
Fe	31,00	19,20	24,63
S	8,06	8,16	6,59
Cu	2,96	4,46	3,47
Zn	37,79	38,80	40,13

Efikasnost procesa topljenja procenjena je na osnovu stepena ekstrakcije olova iz metalnih sirovina, koncentrata (62,70 % Pb), olovne paste (70,00 % Pb) i metala (100 % Pb). Rezultati efikasnosti ekstrakcije olova, prikazani u Tabeli 22, ukazuju na manju efikasnost procesa topljenja koncentratom, u poređenju sa topljenjem olovne paste ili pasta - koncentrat smeše. Efikasnost procesa može se povezati sa viskozitetom generisane šljake. U procesima topljenja olovne paste generisana je manje viskozna šljaka, a bilo je i manje gubitaka materijala sa prašinom. Manja efikasnost procesa u svim eksperimentima može da bude i posledica topljenja u rotacionoj peći.

Tabela 22. Efikasnost iskorišćenja olova u procesima topljenja karbonatnih sirovina u laboratorijskim eksperimentima

Eksp.	Koncentrat	Pasta	Koks	Fluks+aditiv	Efikasnost Pb, %
1	+		+	-	61,69
2	+		+	-	33,97
3	+		+	SiO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O (vodeno staklo)	32,19
4		+	+	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Fe opiljci	99,29
5	+	+	+	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Fe opiljci	98,25
6	+	+	+	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Fe opiljci	90,61
7	+		+	SiO <sub>2</sub> , Fe opiljci	40,23
8	+		+	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> Fe opiljci	80,44
9	+	+	+	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , Fe opiljci	74,47

Dodatak koncentrata na proces topljenja olovne paste ispitan je u eksperimentima 4 - 6, a na Slici 21 je prikazan uticaj dodatka koncentrata na količinu izdvojenog metala i ukupnu efikasnost ekstrakcije olova iz sirovina.



Slika 21. Uticaj dodatka koncentrata u smeši na masu dobijenog olova i efikasnost ekstrakcije olova (eksperimenti 4 – 6)

Slika 21 ukazuje na negativan efekat dodatka koncentrata u polaznu šaržu na količinu proizvedenog metala i efikasnost ekstrakcije olova iz sirovina. Zamenom 10 % paste sa koncentratom, efikasnost ekstrakcije olova iz sirovina opada za 1 %, a sa zamenom 20 % efikasnost ekstrakcije olova opada i do 7 %. Dodatak koncentrata u polaznu smešu materijala za topljenje utiče i na osobine generisane šljake, tako što se povećava njen viskozitet.

Uticaji različite vrste topitelja na process topljenja čistog koncentrata su ispitivani u eksperimentima 1-3, 7 i 8. Analizom dobijenih rezultata za pomenute eksperimente zaključeno je da se najveća efikasnost ekstrakcije olova postignuta sa dodatkom  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  i železnih opiljaka (eksperiment 8) i da je projektovani sistem šljake (Slika 20, Tabela 19, tačka E) bio adekvatan za ovaj sistem. Šljaka generisana u eksperimentu 8 bila je najmanje viskozna, u poređenju sa šljakama koje su generisane u svim ostalim eksperimentimam, što je dodatno opravdalo izbor adekvatnog sistema šljake.

Uticaj dodatka  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  može se najbolje videti sa poređenjem rezultata dobijenim u eksperimentima 7 i 8, u kojima je uočeno da dodatak  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  duplo povećava efikasnost ekstrakcije olova. Topljenje koncentrata je ispitivano u eksperimentima 1-3, 7 i 8, a

maksimalna efikasnost ekstrakcije olova iz koncentrata je postignuta u eksperimentu 8 (80,44 %), što je manje od očekivanog i postignutog stepena efikasnosti ekstrakcije olova u sistemu sa pastom (99,29 %)(eksperiment 4).

Uticaji temperature i vremena na proces topljenja olovnih sirovina u laboratorijskoj kratkoj rotacionoj peći su ispitani za eksperimente 8 i 9, sa povećanjem temperature na 1100 °C i sa produženim vremenom zadržavanja materijala u peći (15 min), bez rotiranja. Cilj je bio stvaranje boljih uslova za odvajanje metala i šljake, kao i povećanje efikasnosti ekstrakcije olova.

Dodatni eksperiment (eksperiment 10), izveden je pod istim uslovima, ali sa promenjenom količinom topitelja u šarži, koja je izračunata na osnovu sledećeg:

- za topljenje koncentrata nisko topive faze FeO-CaO-2SiO<sub>2</sub> sa dodatkom Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> koji je potreban za rastvaranje formiranog jedinjenja;
- za topljenje paste sa formiranjem FeS-Na<sub>2</sub>S u reakciji



Poslednja tri eksperimenta su izvedena sa udvostručenim količinama olovnog materijala, u odnosu na prethodne eksperimente. Sastavi šarži i postignuti rezultati topljenja karbonatnih sirovina u laboratorijskim eksperimentima (8-2, 9-2, 10) su prikazani u Tabeli 23.

Tabela 23. Materijalni bilansi topljenja karbonatnih sirovina u eksperimentima (8-2, 9-2, 10)

<b>Eksperiment 8-2</b>				Opis
<i>Ulaz, g</i>		<i>Izlaz, g</i>		
koncentrat	2000,00	metal	1140,00	Nasut materijal, duplo veća količina šarže, T = 1100 °C, rotacija peći + 15 min stacionarni uslovi, šljaka nije tečljiva, gubici 28 %
koks	100,00	šljaka	1090,00	
SiO <sub>2</sub>	481,80			
Fe opiljci	234,21			
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	265,99			
<i>Ukupno</i>	<i>3082,00</i>	<i>Ukupno</i>	<i>2230,00</i>	
<i>Prašina, gas, gubici</i>		<i>852,00</i>		

<b>Eksperiment 9-2</b>				<b>Opis</b>
<i>Ulaz, g</i>		<i>Izlaz, g</i>		
koncentrat	1000,00	metal	1285,00	Nasut materijal, duplo veća količina šarže, T = 1100 °C, rotacija peći + 15 min stacionarni uslovi, šljaka tečljivija u poređenju sa prethodnim eksperimentom gubici 22 %
pasta	1000,00	šljaka	1110,00	
koks	100,00			
SiO <sub>2</sub>	481,80			
Fe opiljci	234,21			
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	265,99			
<i>Ukupno</i>	<i>3082,00</i>	<i>Ukupno</i>	<i>2395,00</i>	
<i>Prašina, gas, gubici</i>			<i>687,00</i>	
<b>Eksperiment 10</b>				<b>Opis</b>
<i>Ulaz, g</i>		<i>Izlaz, g</i>		
koncentrat	1000,00	metal	1300,00	Nasut materijal, duplo veća količina šarže, T = 1100 °C, rotacija peći + 15 min stacionarni uslovi, modifikovana količine topitelja, šljaka tečljiva, gubici 26 %
pasta	1000,00	šljaka	640,00	
koks	100,00			
SiO <sub>2</sub>	240,90			
Fe opiljci	120,51			
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	157,82			
<i>Ukupno</i>	<i>2619,23</i>	<i>Ukupno</i>	<i>1940,00</i>	
<i>Prašina, gas, gubici</i>			<i>679,23</i>	

Prašina u količini od 170 g je prikupljena iz vrećastog filtera posle tri testa topljenja. Hemijski sastav prašine iz vrećastih filtera (eksperimenti 8-2, 9-2, 10) prikazan je u Tabeli 24.

Tabela 24. Hemijski sastav prašine iz vrećastih filtera (eksperimenti 8-2, 9-2, 10)

Element	Udeo, %
Pb	20,03
As	0,55
Ca	0,24
Fe	25,36
S	7,77
Cu	3,41
Zn	39,56

Na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 23 izračunata je efikasnost ekstrakcije olova i prikazana u Tabeli 25.

Tabela 25. Efikasnost ekstrakcije olova (eksperimenti 8-2, 9-2, 10)

Ekspseriment	Efikasnost ekstrakcije olova, %
8-2	91,73
9-2	97,25
10	98,38

Uporedne analize su izvedene za eksperiment 8 i 9, za prvi i drugi test, kao i za eksperiment 10 i model, na masi od 1000 g olovnog materijala. Rezultati uporedne analize su prikazani u Tabeli 26.

U skladu sa rezultatima koji su prikazani u Tabeli 26, može se zaključiti da sa porastom temperature i produženim vremenom procesa za 15 min u stacionarnim uslovima, efikasnost ekstrakcije olova se povećava za oko 11 % (eksperiment 8) i za oko 23 % (eksperiment 9).

U poređenju rezultata dobijenih za eksperiment 10 sa modelovanim vrednostima, pokazalo se veoma dobro slaganje.

Tabela 26. Usporedne analize rezultata eksperimenata 8, 9 i 10

Eksperiment	Metal, g	Šljaka, g	Efikasnost Pb, %
8-1	528,0	782,0	80,44
8-2	570,0	545,0	91,73
9-1	492,0	704,0	74,47
9-2	642,5	555,0	97,25
10	650,0	320,0	98,38
10-Model	647,5	321,4	98,00

#### 5.2.4. ANALIZA ŠLJAKE GENERISANE U OPTIMIZOVANOM PROCESU TOPLJENJA OLOVO KARBONATNIH SIROVINA

Količine generisane šljake i sadržaj olova u šljaci generisanoj u eksperimentima 8-2, 9-2 i 10 i prikazani su u Tabeli 27.

Tabela 27. Količine generisane šljake i sadržaj olova u šljaci (eksperimenti 8-2, 9-2 i 10)

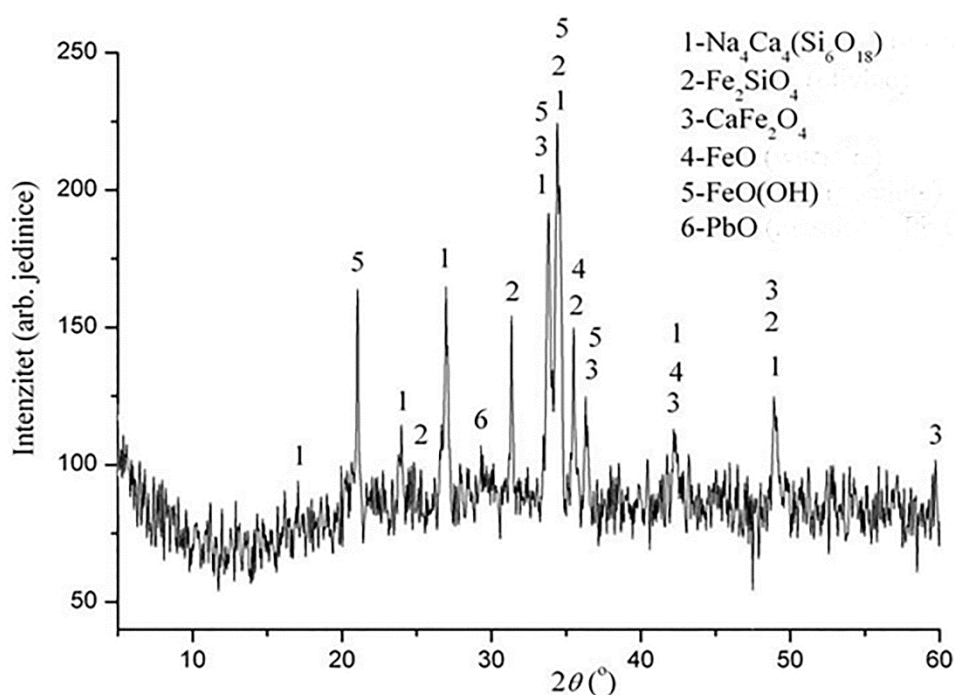
Eksperiment	Šljaka, %	Pb šljaka, %
8-2	54,50	9,43
9-2	55,50	3,28
10	32,00	3,34

Rezultati analize sadržaja metala i metaloida u šljaci generisanoj u eksperimentu 10 su prikazani u Tabeli 28.

Količine generisane šljake i sadržaj olova u šljaci generisanoj u eksperimenta 8-2, 9-2 i 10 (Tabela 27) i rezultati hemijske analize šljake generisane u eksperimentu 10 (Tabela 28) pokazali su da na efikasnost ekstrakcije olova u velikoj meri utiče dodatak paste u šarži i da je topljenje čistog koncentrata moguće, ali sa dosta manjom efikasnosti procesa. Gubitak olova kroz šljaku ili gasnu fazu ne može se precizno odrediti u laboratorijskim uslovima izvođenja eksperimenta, tako da je za njihovu procenu neophodno izvođenje u industrijskim uslovima.

Tabela 28. Sadržaj metala i metaloida u šljaci generisanoj u eksperimentu 10

Element	Udeo, %
As	0,005
Ca	4,36
Fe	14,56
Na	7,23
Sb	0,004
Si	14,69



Slika 22. XRD dijagram šljake generisane (eksperiment 10)

XRD dijagram šljake generisane u eksperimentu 10 je prikazan na Slici 22. U analiziranom uzorku šljake identifikovane su sledeće faze:  $\text{Na}_4\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{FeO}(\text{OH})$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}_2\text{SiO}_4$ . Najzastupljenije su bile faze  $\text{Na}_4\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  i  $\text{FeO}(\text{OH})$ , manje zastupljene su bile faze  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , dok je  $\text{FeO}$  bio najmanje prisutan u šljaci. Prisustvo olovne faze je bilo diskutabilno i na granici detekcije, a



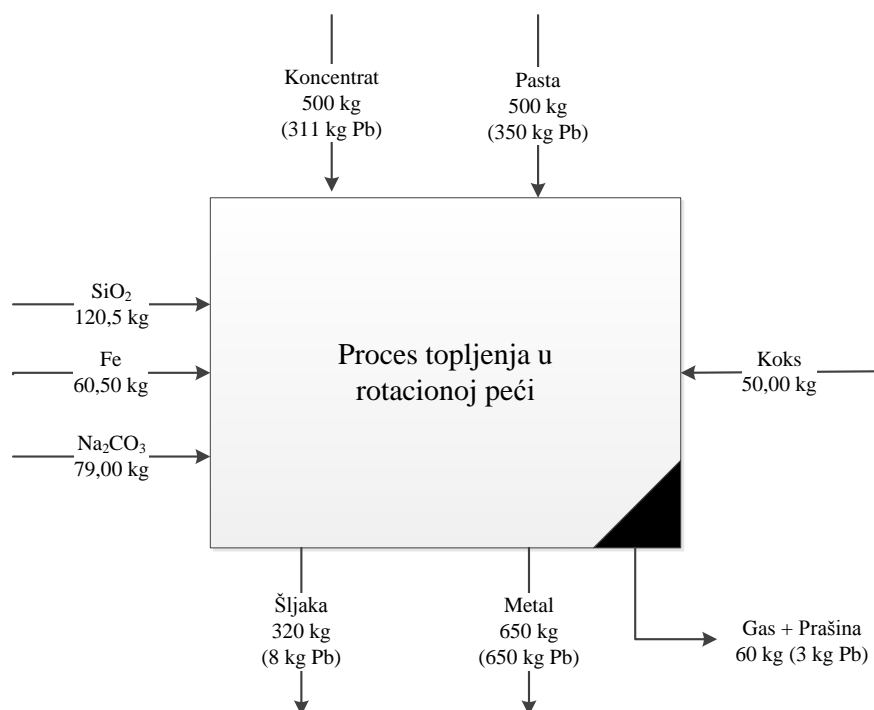
prisustvo olovnih silikata ukazalo je na potrebu pažljivog praćenja redukcionog potencijala.

U skladu sa modelovanim sastavom šljake viskoznost je izračunata korišćenjem Urbain Mills metode [91] uključujući samo oksidnu fazu. Izračunata viskoznost za temperaturu 1100 °C je bila oko 60 P (Pa·s, ili kg/(ms)), što je bilo u prihvatljivom opsegu, u pogledu razdvajanja metala od šljake. Prisustvo sulfida u šljaci dodatno smanjuje viskozitet šljake.

Bazicitet modelovane šljake generisane u eksperimentu 10 je izračunata prema jednačini (28). Izračunata vrednost baziciteta od 0,85, ukazala je na blago kisela svojstva šljake.

### 5.2.5. ANALIZA MATERIJALNOG BILANSA OPTIMIZOVANOG PROCESA TOPLJENJA OLOVO KARBONATNIH SIROVINA

Materijalni bilans procesa topljenja olovo karbonatnih sirovina u laboratorijskim uslovima je određen za eksperiment 10 (Slika 23).



Slika 23. Materijalni bilans procesa topljenja olovo karbonatnih sirovina u laboratorijskim uslovima (eksperiment 10)

U ovom eksperimentu, ostvaren je maksimum u efikasnosti ekstrakcije olova iz sirovina, sa najvećim dodatkom koncentrata u polaznoj šarži peći. Udeli koncentrata i olovne paste su bili izjednačeni, po 50 %. Količina proizvedenog metala je bila 65 %, a količina generisane

šljake 32,00 %, u odnosu na ukupnu polaznu količinu sekundarnih sirovina na bazi olova (koncentrat i olovna pasta).

U postavljanju materijalnog bilansa usvojena je pretpostavka da se 1 % šarže prevodi u prašinu i 0,50 % se gubi sa emisijom u odnosu na količinu olova u polaznom materijalu. Procenat olova u šljaci je smanjen za količinu olova u prašini. Dobijeni rezultati se odnose na laboratorijske uslove izvođenja eksperimenta i potrebno ih je uporediti sa rezultatima dobijenim u industrijskim uslovima izvođenja ekspeimenta.

### **5.3. PREDTRETMAN OLOVNE ALKALNE ŠLJAKE GENERISANE U PROCESU RECIKLAŽE SEKUNDARNIH SIROVINA**

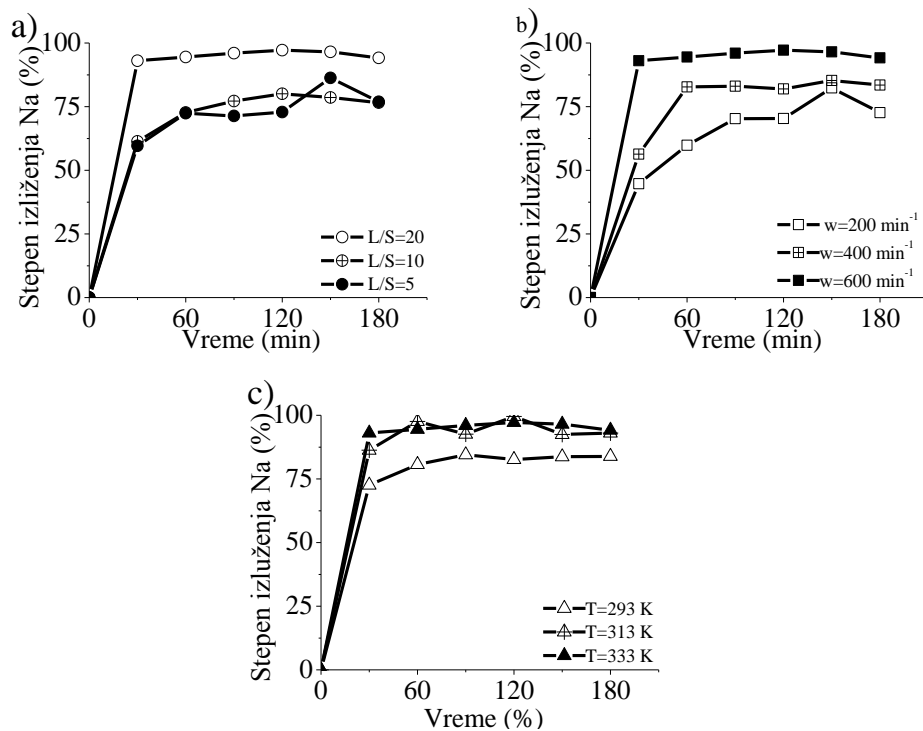
Predtretman olovne alkalne šljake, sa uklanjanjem u vodi rastvornih komponenata, ispitan je na industrijskom uzorku šljake, generisane u procesu reciklaže sekundarnih sirovina na bazi olova. Ciljevi predtretmana bili su dobijanje manje količine stabilnog oblika šljake, separacija frakcija šljake za reciklažu procesom topljenja i frakcije sa ispitivanjem mogućnosti iskorišćenja u proizvodnji građevinskih materijala.

Analiza hemijskog sastava industrijskog uzorka olovne alkalne šljake ukazala je na prisustvo stabilne metal-sulfidne i nestabilne oksidno-sulfatne faze u šljaci. Metal-sulfidna faza (kamenac) bila je stabilna na normalnim atmosferskim uslovima okoline (293 K, 105 Pa) i slabo rastvorna u vodi. Kao takva, vraćena je u proces topljenja, u cilju valorizacije njenih korisnih komponenata. Oksidno-sulfatna faza, kao nestabilna i u vodi rastvorna komponenta šljake [152, 153], najviše zbog sadržaja natrijumovih jedinjenja, korišćena je za dalja istraživanja.

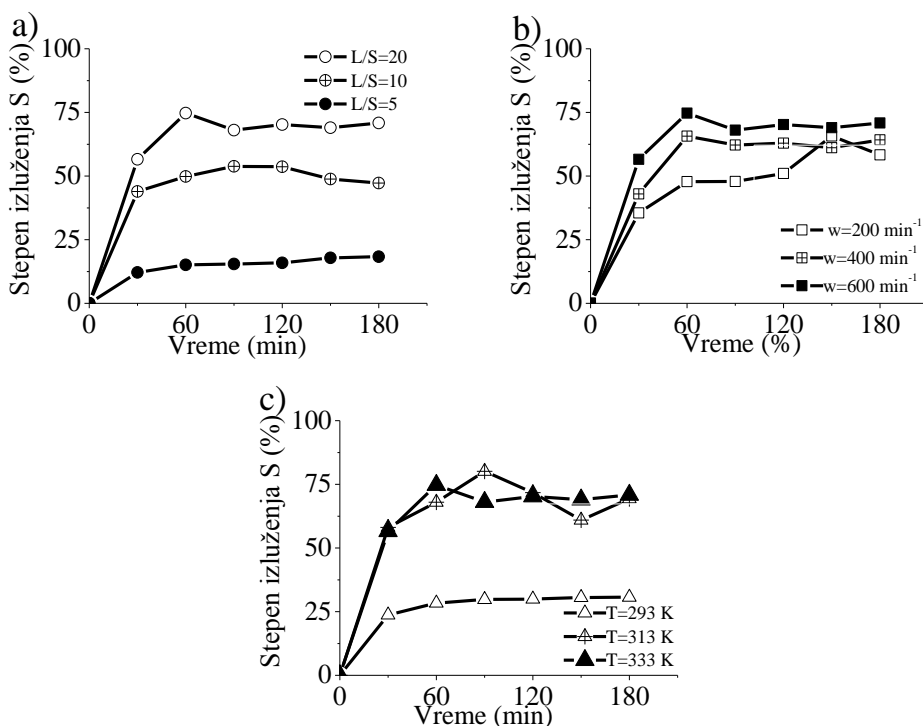
#### **5.3.1. UTICAJ PARAMETARA PREDTRETMANA ŠLJAKE VODOM (L/S, w, T) NA LUŽENJE NA, S I AS**

Osnovu u ispitivanju mogućnosti predtretmana olovne alkalne šljake luženja vodom činili su rezultati eksperimenata u kojima je praćen uticaj parametara procesa (odnosa tečno/čvrsto – L/S, brzine mešanja - w, temperature - T i vremena - t), na luženje Na, S i As iz šljake destilovanom vodom.

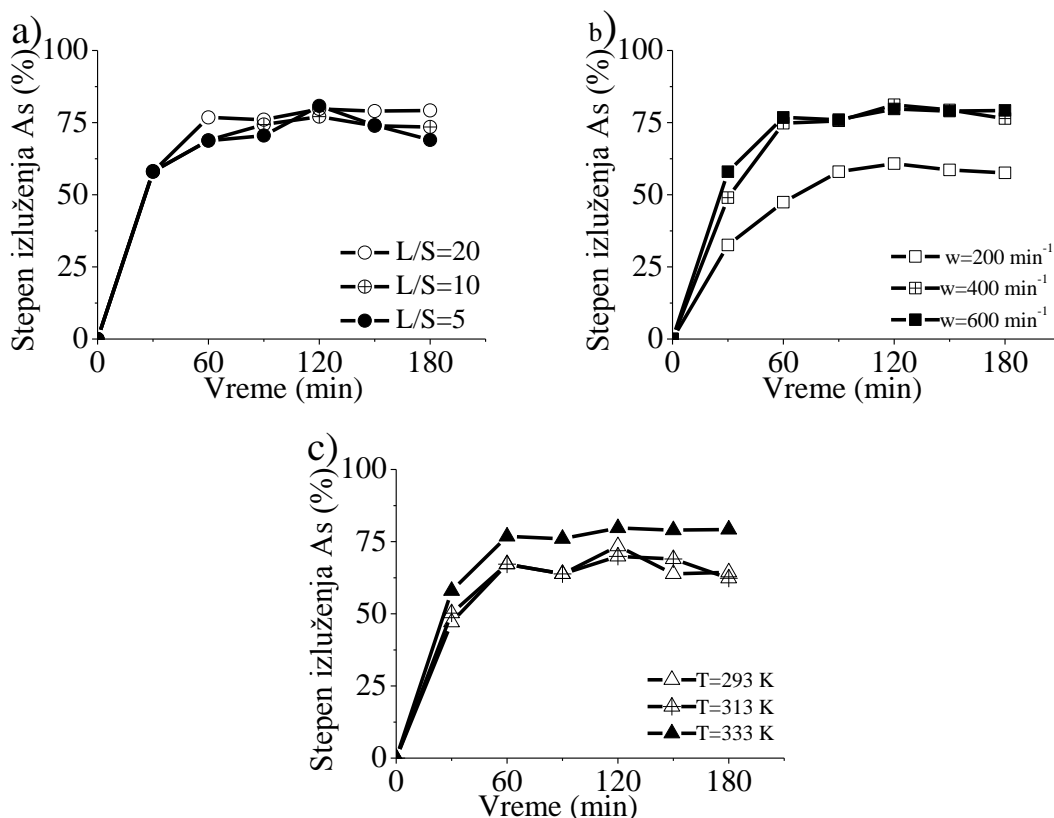
Dobijeni rezultati su prikazani na dijagramima zavisnosti stepena izluženja elemenata ( $\alpha$  (Na, S, As)) od vremena, sa promenom parametara procesa (Slike 24 - 26). Uticaj L/S je praćen sa promenama vrednosti 5, 10 i 20, uticaj w sa promenama vrednosti 200, 400 i 600 min<sup>-1</sup> i T sa promenama vrednosti 293, 303 i 333 K.



Slika 24. Zavisnost stepena izluženja natrijuma od: (a) L/S ( $w=600 \text{ min}^{-1}$ ,  $T=333 \text{ K}$ ); (b)  $w$  ( $L/S=20$ ,  $T=333 \text{ K}$ ); (c)  $T$  ( $w=600 \text{ min}^{-1}$ ,  $L/S=20$ ).



Slika 25. Zavisnost stepena izluženja sumpora od: (a) L/S ( $w=600 \text{ min}^{-1}$ ,  $T=333 \text{ K}$ ); (b)  $w$  ( $L/S=20$ ,  $T=333 \text{ K}$ ); (c)  $T$  ( $w=600 \text{ min}^{-1}$ ,  $L/S=20$ )

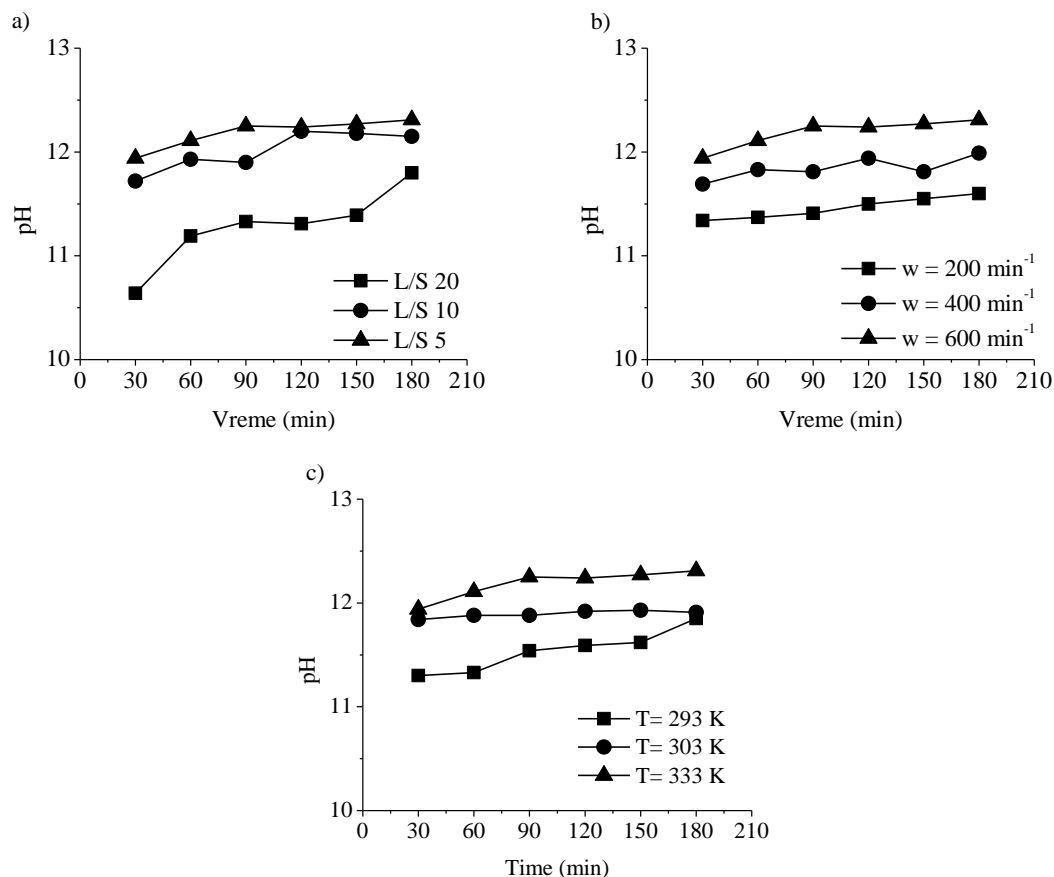


Slika 26. Zavisnost stepena izluženja arsena od: (a) L/S ( $w=600 \text{ min}^{-1}$ ,  $T=333 \text{ K}$ ); (b) w ( $L/S=20$ ,  $T=333 \text{ K}$ ); (c) T ( $w=600 \text{ min}^{-1}$ ,  $L/S=20$ ).

U izvedenim eksperimentima ostvaren je nizak stepen izluženja Pb (0,08 %) i Fe (0,05 %), što je posledica njihovog prisustva u šljaci u slabo rastvornim oblicima ( $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeS}$ ), koji su identifikovani otičkom mikroskopijom. Nizak stepen izluženja Pb i Fe može da bude i posledica adsorpcije Pb na sekundanu fazu getita ( $\text{FeOOH}$ ) u alkalnim uslovima ( $\text{pH} > 11$ ) (Slika 27), kao i posledica formiranja  $\text{Pb}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$  koji kontroliše rastvorljivost Pb u jako alkalnim uslovima ( $\text{pH} > 12$ ) (Slika 27) [94]. Adsorpciono svojstvo amorfni Fe oksida i  $\text{FeOOH}$  na metale iz šljake je poznato u literaturi [103, 154].

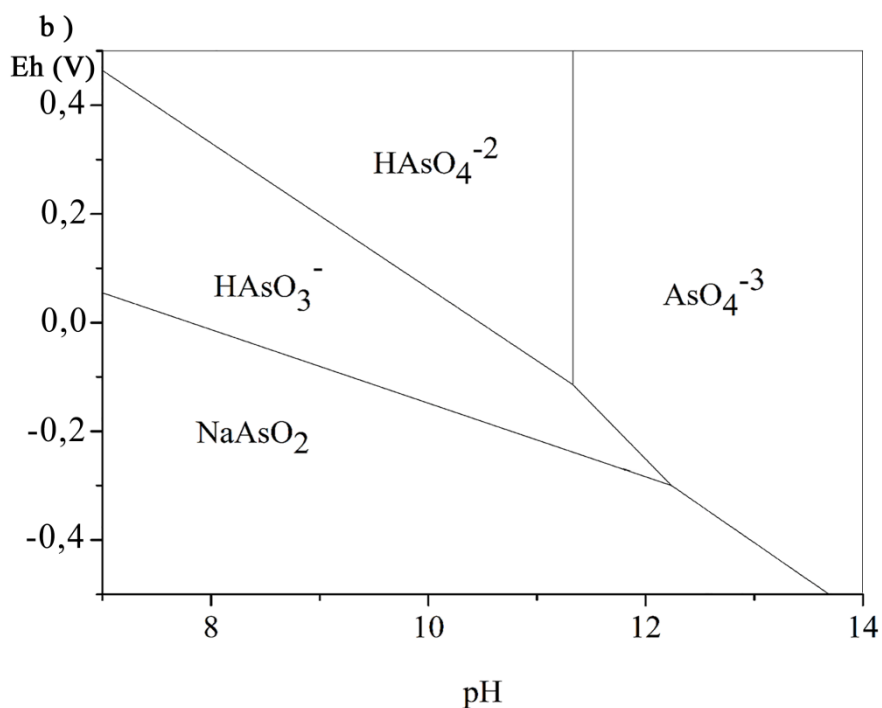
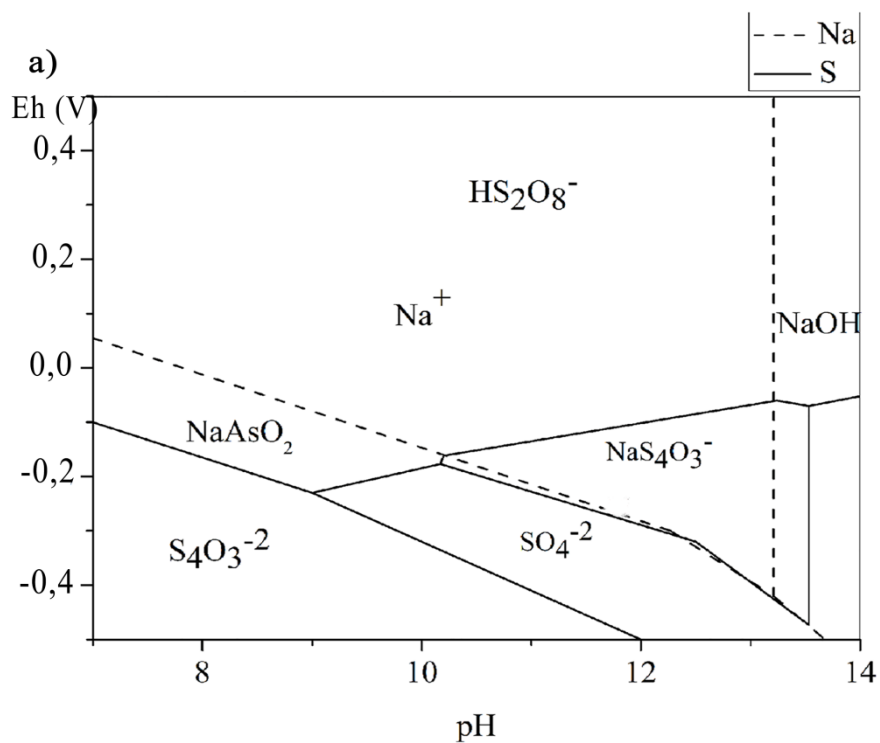
Najveće stepene izluženja iz šljake u vodi su imali  $\alpha(\text{Na})$  95,78 % posle 30 min,  $\alpha(\text{S})$  75,34 % posle 60 min i  $\alpha(\text{As})$  79,89 % posle 120 min, izvođenja eksperimenta (Slike 24 - 26). Veoma visok stepen izluženja natrijuma bio je posledica prisustva rastvornih soli natrijuma u šljaci ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Najveći uticaj na luženje natrijuma je imala brzina mešanja rastvora (Slika 24.b). Porast temperature od 303 K do 333 K nije imao uticaja na luženje natrijuma (Slika 24, c), zbog maksimalnog stepena izluženja rastvornih soli natrijuma  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  do temperature 305 K [155]. Isti efekat povećanja temperature na luženje S i Na (Slika 24, c i Slika 25, c), ukazali su na visok sadržaj S u šljaci u obliku rastvornog

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Povećanje odnosa L/S imalo je dominantan efekat na oslobađanje S (Slika 25, a) iz šljake. Povećanje brzine mešanja imalo je dominantan efekat na oslobađanje As iz šljake (Slika 26, b)



Slika 27. pH vrednosti rastvora od luženja u zavisnosti od: (a) L/S ( $w=600 \text{ min}^{-1}$ ,  $T=333 \text{ K}$ ); (b)  $w$  ( $L/S=20$ ,  $T=333 \text{ K}$ ); (c)  $T$  ( $w=600 \text{ min}^{-1}$ ,  $L/S=20$ ).

Promene pH vrednosti rastvora od luženja u zavisnosti od L/S,  $w$ ,  $T$ , sa vremenom, prikazane su na Slici 27, i ukazuju na najviše vrednosti pH rastvora sa najvećim koncentracijama elemenata. Izmerene vrednosti pH i Eh rastvora od luženja (Slika 28) su bile 11,8 i - 260 mV, redom, u rastvoru koji je dobijen luženjem šljake pri  $L/S=20$ ,  $w=600$  i  $T=333 \text{ K}$ , , posle 120 min.



Slika 28. Eh-pH dijagram sistema Na-S-As-Pb-H<sub>2</sub>O na 333 K

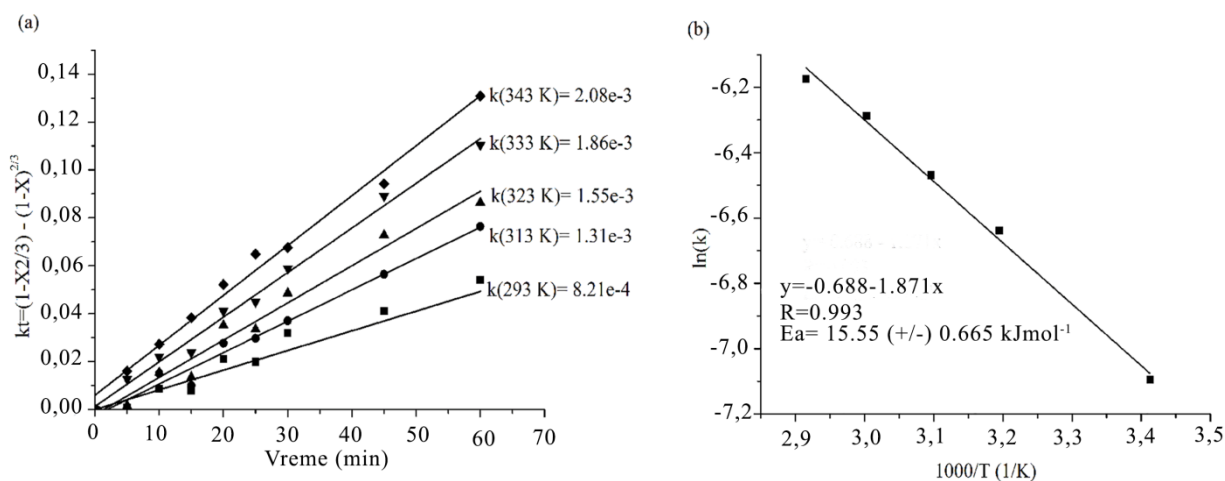
Oblast stabilnosti Na, S i As u definisanim uslovima Eh-pH prikazni su na Slici 28. Analiza dijagrama Eh-pH ukazala je na prisustvo Na i S u obliku  $\text{NaS}_4\text{O}_3^-$  i As u obliku arsenita  $\text{HAsO}_3^-$  u rasvoru. Manji pad koncentracije As u rastvorima posle 120 min izvođenja eksperimenta može biti posledica ponovnog taloženja ili adsorpcije As na površine

hidratisnih oksida železa (Hfo) i silica gela (Surf). Istraživanja [103,154] su pokazala da je adsorpcija As intenzivna za arsenite i da se oni mogu efikasno adsorbovati na železne okside sa formiranjem složenih kompleksnih oblika.

### 5.3.2. KINETIKA LUŽENJA NA, S I AS

Analiza kinetičkih parametara procesa luženja As iz šljake, u vodenom rastvoru, zasnovana je na analizi rezultata  $\alpha(\text{As})$  u funkciji vremena, pod izoternim uslovima izvođenja eksperimenta. Najveći stepen izluženja As  $\alpha(\text{As})$  od 81,26 % je ostvareno na temperaturi luženja 343 K, posle 60 min i pri maksimalnoj brzini mešanja rastvora ( $600 \text{ min}^{-1}$ ). Najbolja linearizacija eksperimentalnih rezultata za sve izoterme (Slika 29, a) je dobijena po jednačini Ginstling-Braunstein's D4:  $(1 - 2/3x) - (1 - x)^{2/3} = kt$  [127]. Jednačina D4 definiše tro-dimenzionu difuziju, sferne simetrije, koja opisuje reakciju čestice šljake sa fluidom. Korišćeni model ukazuje da je proces difuziono kontrolisan difuzijom kroz sloj proizvoda sa jednakom zapreminom proizvoda i sa uvažavanjem sferičnosti čestica.

Energija aktivacije procesa luženja As pod izoternim uslovima je izračunata iz jednačine prave linije  $\ln k = -0.688 - 1.871/T$  (Slika 29, b). Dobijena vrednost energije aktivacije od  $15,55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ukazuje na dominantan uticaj difuzije na brzinu reakcije luženja.

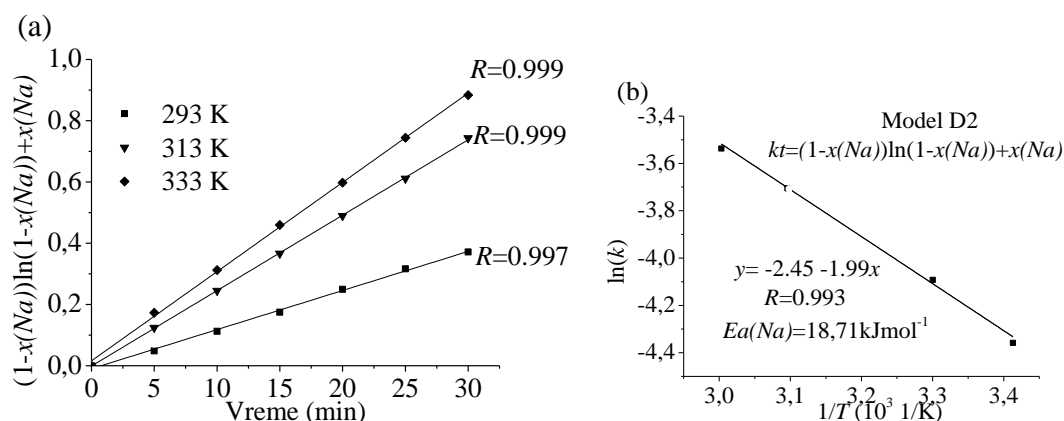


Slika 29. Prikaz zavisnosti: a)  $kt = (1 - (2/3)x) - (1 - x)^{2/3}$  od vremena i b)  $\ln(k)$  od  $1000/T$  za proces luženja As

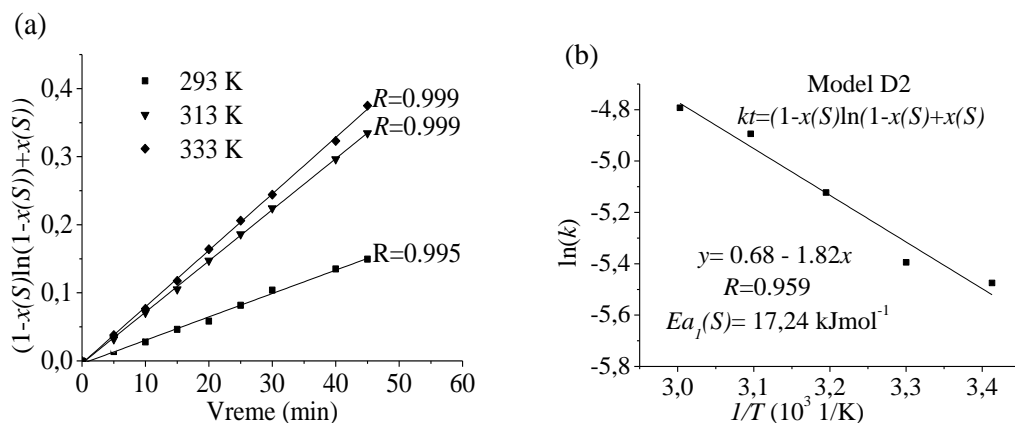
Isti kinetički model je određen i za proces uklanjanja As iz koncentrata bakra luženjem rastvorom natrijum-hipohlorita, u alkalnim oksidacionim uslovima sredine [156]. Ispitivanje

je pokazalo da luženje rastvorne soli  $\text{AsO}_4^{3-}$  definiše difuzioni mehanizam opisan kinetičkom jednačinom D4:  $(1 - 2/3x) - (1 - x)^{2/3} = kt$  i sa energijom aktivacije  $30 \pm 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Luženje Na i S, na osnovu rezultata izoternog luženja, najbolje je opisala kinetička jednačina dvo-dimenzione difuzije, cilindrične simetrije D2:  $kt = (1 - x)\ln(1 - x) + x$  (Slika 30, a i 31, a). Jednačina je izvedena iz pretpostavke da su čvrste čestice cilindričnog oblika i da se difuzija dešava radijalno, kroz cilindrični sloj, sa povećanjem reakcione zone [157]. Vrednosti  $E_a$  luženja Na i S su bile  $18,71 \text{ kJmol}^{-1}$  i  $17,24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , redom, (Slika 30, b i 31, b).



Slika 30. Prikaz zavisnosti: a)  $(1 - x)\ln(1 - x) + x$  od vremena; (b)  $\ln(k)$  od  $1/T$  za luženje Na



Slika 31. Prikaz zavisnosti: a)  $(1 - x)\ln(1 - x) + x$  od vremena; (b)  $\ln(k)$  od  $1/T$  za luženje S



### 5.3.3 KARAKTERIZACIJA OLOVNE ALKALNE ŠLJAKE POSLE PREDTRETMANA

Hemijska karakterizacija olovne alkalne šljake posle predtretmana je potvrdila visok sadržaj Fe (32,34 %) i Pb (10,84 %) u šljaci, sa značajno nižim sadržajem S (3,14 %), C (1,7 %), Na (0,86 %) i As (0,03 %), u poređenju sa polaznom olovnom alkalnom šljakom (Tabela 29).

Table 29. Hemijska analiza olovne alkalne šljake posle predtretmana

Element	Olovna šljaka posle predtretmana, %
Fe	32,34 ± 2,01 <sup>a</sup>
Na	0,86 ± 0,08
Pb	10,84 ± 1,06
As	0,03 ± 0,01
TS <sup>b</sup>	3,14 ± 0,94
TIC <sup>b</sup>	1,70 ± 0,04

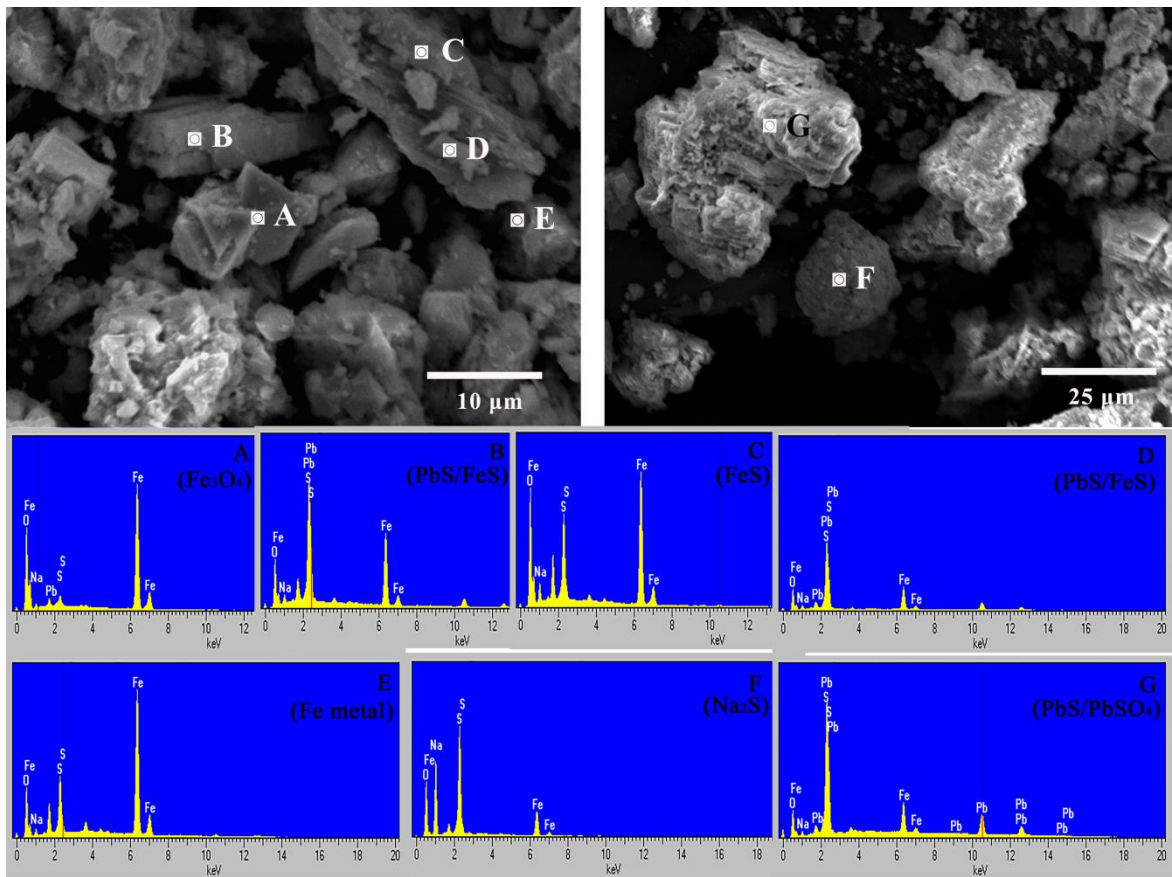
a Osnovna vrednost i standardna devijacija n=3

b TS, ukupan sumpor; TIC, ukupan neorganski ugljenik

Mineraloške analize šljake posle predtretmana (Slike 32 i 33), po metodama XRD i SEM-EDS, ukazale su na prisustvo dominantnih oblika nerastvornih jedinjenja u šljaci (magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), anglezit (PbSO<sub>4</sub>), troilit (FeS), galenit (PbS), vistit (FeO) i hematit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)). Prisustvo Na<sub>2</sub>S je potvrđeno SEM-EDS analizom (Slika 33, tačka F).

Na osnovu dobijenih rezultata je zaključeno da je predtretanom šljake najviše uklonjen vodo-rastvorni deo natrijumovih soli (sulfata, karbonata, arsenata i arsenita), pri čemu se težina šljake smanjila za 31,86 % pri maksimalnom vrednostima stepena izluženja.

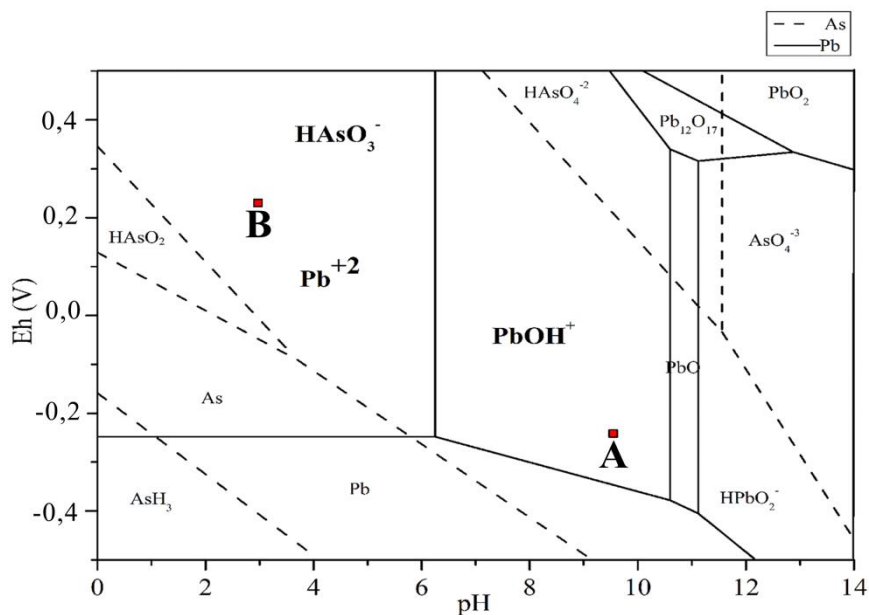




Slika 33. SEM-EDS analiza olovne alkalne šljake posle predtretmana

Tabela 30. Koncentracije Pb i As u rastvorima od luženja olovne alkalne šljake pre i posle predtretmana po TCLP testu

		Šljaka	Šljaka posle predtretmana	MDK, mg·L <sup>-1</sup>
Osobine rastvora	Eh, mV	-233,1	235,0	
	pH	9,61	3,06	6,00 – 11,00
Koncentracija, mg L <sup>-1</sup>	Pb	0,150	12,30	5,00
	As	5,47	0,30	5,00



Slika 34. Eh–pH dijagram sistema As-Pb-H<sub>2</sub>O polazne šljake (tačka A) i šljake posle predtretmana (tačka B) dobijenih sa ispitivanjem luženja šljake po TCLP proceduri

Stepen izluženja Pb iz polazne šljake je bio veoma nizak za pH vrednost 9,61 i Eh vrednost -233,1 mV, što je bila posledica niske rastvorljivosti olovo(II)-hidroksida u ovim uslovima (Slika 34, tačka A). Saikia i ostali [94] su ukazali na mogućnost stvaranja PbClOH u rangu pH 6 - 12, kao i na mogućnost taloženja Pb u obliku PbAsO<sub>4</sub> i Pb<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (pH 6 - 10). Međutim, olovna alkalna šljaka posle predtretmana je zbog luženja Pb (12,30 mg·L<sup>-1</sup>) iznad MDK (5,00 mg·L<sup>-1</sup>) imala karakteristike opasnog otpada (Tabela 29). Visok stepen izluženja Pb iz šljake, posle uklanjanja u vodi rastvornih komponenata, bio je posledica stvaranja jako kiselih uslova sredine (pH 3,03, Eh = 235,0 mV) u rastvoru od TCLP testa. U tim uslovima Pb je najstabilnije u rastvornom obliku Pb<sup>2+</sup> jona (Slika 34, a, tačka B).

Uklanjanje rastvornih soli iz prašine generisane u postrojenju za sekundarno topljenje olova imalo je isti efekat na luženje As i Pb [158], sa smanjenjem stepena izluženja As i povećanjem stepena izluženja Pb u kiselim uslovima sredine. Povećanje kiselosti rastvora je bilo posledica oksidacije i rastvaranja sulfida (FeS<sub>2</sub>) sadržanih u predtretiranoj šljaci u većem procentu i hidrolize Fe<sup>3+</sup> jona [10].

### 5.3.4. REZULTATI ISPITIVANJA PROCESA KONTINUALNOG PREDTRETMANA OLOVNE ALKALNE ŠLJAKE VODOM

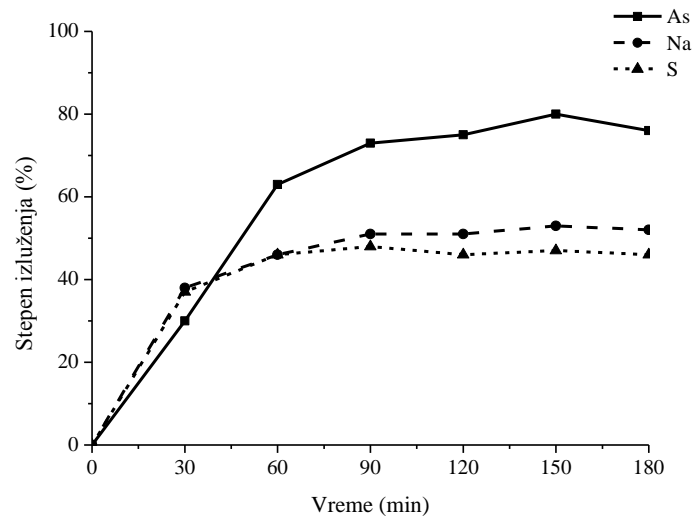
Osnovi cilj ispitivanja procesa kontinualnog predtretmana olovne alkalne šljake vodom u inovativnom uređaju, rotirajućem-cilindričnom ispirać-odvajaču [128] bio je razvoj patentnog postupka razdvajanja šljake na željene frakcije (sitnu i krupnu), sa generisanjem rastvora od ispiranja, bogatog solima natrijumovih jedinjenja ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Krupnija frakcija šljake je vraćena u proces topljenja, u cilju postizanja maksimalnog stepena iskorišćenja korisnih metala. Sitnija frakcija šljake je stabilisana u cementnoj matrici betona, a za rastvor od luženja je ispitana mogućnost korišćenja u proizvodnji  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , zajedno sa rastvorom soli od desumporizacije olovne paste. Materijalni bilans opisanog procesa kontinualnog ispiranja je prikazan u Tabeli 31.

Tabela 31. Rezultati testa kontinualnog ispiranja olovne alkalne šljake

Ulaz		Izlaz	
Šljaka, %	100	Frakcija +1 mm, %	11,53
		Frakcija -1 mm, %	69,23
		Gubitak mase, %	19,24

Uslovi kontinualnog predtretmana u inovativnom uređaju određeni su na osnovu prethodno prikazanih rezultata ispitivanja diskontinualnog procesa luženja olovne alkalne šljake u reakcionom balonu. Luženja Na, S i As su određena za uslove rada inovativnog cilindričnog rotirajućeg kontinualnog ispirać-odvajač uređaja  $T = 313 \text{ K}$ ,  $L/S = 10$ ,  $w = 200 \text{ min}^{-1}$  sa podešavanjem vremena zadržavanja šljake u uređaju. Dobijeni rezultati su prikazani na Slici 35.

Izluženje As je bilo manjeg intenziteta od izluženja Na i S u prvih 40 min predtretmana (Slika 35), nakon čega se povećava u odnosu na vrednosti za Na i S. Maksimalna izluženja Na (do 50 %) i S (do 45 %) su dobijena za vreme predtretmana od 90 min, sa 70 % izluženja As. U ovim uslovima rada inovativnog uređaja, moguće je ostvariti maksimalni stepen iskorišćenja  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  iz rastvora, do 10 % u odnosu na dobijanje  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  iz procesa desumporizacije (Tabela 32). U skladu sa tim, predlaže se ulivanje generisanog rastvora od luženja (koncentracije do  $290\text{-}320 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  natrijum(I)-sulfata) u fazu desumporizacije paste za proizvodnju  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .



Slika 35. Zavisnost stepena izluženja As, Na i S od vremena tokom kontinualnog procesa predtretmana u inovativnom uređaju

Za industrijsko postrojenje sa kapacitetom prerade od oko 20000 t otpadnih olovniha akumulatora identifikovane su očekivane vrste i količine pojedinih materijala u ciklusu reciklaže i prikazane u Tabeli 32.

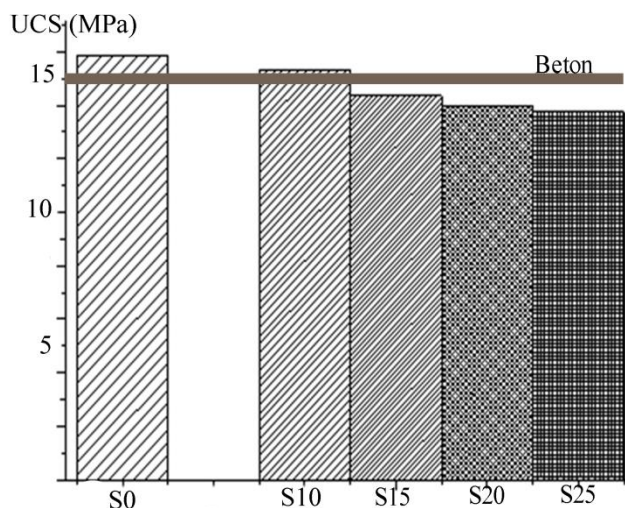
Tabela 32. Pregled materijala u ciklusu reciklaže 20000 akumulatora

Komponenta	Kapacitet, t·god <sup>-1</sup>
Polipropilen (PP)	1000
Otpadna (teška plastika) PE, PVC i slično	1000
Otpadna kiselina (10-15 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	3000
Metalno olovo	6000
Desulfurisana pasta (PbCO <sub>3</sub> )	7500
Rafinisano olovo i legure	11200
Otpadna olovna alkalna šljaka	1300
Krupna frakcija šljake, +1mm	150
Sitna frakcija šljake, 0-1 mm	900
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dobijen iz faze desumporizacije i neutralizacije	2500
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dobijen u procesu predtretmana	250

## 5.4. PROCES S/S OLOVNE ALKALNE ŠLJAKE U CEMENTNOJ MATRICI BETONA

### 5.4.1. PROCES S/S OLOVNE ALKALNE ŠLJAKE BEZ FAZE PREDTRETMANA

Prvi kriterijum u oceni efikasnosti procesa S/S olovne alkalne šljake u cementnoj matrici betona bilo je ispitivanje mehaničkih osobina solidifikata sa 10, 15, 20 i 25 % šljake u sastavu. Merena je pritisna čvrstoća (UCS) solidifikata S0, S10, S15, S20, S25, starosti 28 dana. Dobijeni rezultati meranja su prikazani na Slici 36



Slika 36. Pritisna čvrstoća solidifikata sa 0%, 10%, 15%, 20% i 25% olovne alkalne šljake u sastavu

Najviša vrednost UCS (15,32 MPa) je izmerena na solidifikatu sa minimalnom količinom olovne šljake (S10), što je bila vrednost najbliza vrednosti čvrstoće solidifikata koji u svom sastavu nije sadržao šljaku (S0) 15,87 MPa. Rezultati su pokazali slabljenje mehaničkih osobina solidifikata sa povećanjem sadržaja šljake u njima. Solidifikat sa najnižom izmerenom vrednosti UCS (13,75 MPa) sadržao je najveći procenat šljake (S25). Prisustvo zatvorene poroznosti u solidifikatu, kao rezultat nepotpunog vezivanja cementa i šljake, uticalo je na smanjenje pritisne čvrstoće materijala, što je potvrđeno je u prethodnim ispitivanjima [127, 159]. Međutim, minimalnu vrednost pritisne čvrstoće za efikasan proces S/S od 0,35 MPa [125], zadovoljili su svi ispitivani solidifikati. Izmerene vrednosti su bile približnije zahtevanim vrednostima čvrstoće za betone koja iznosi 15 MPa [126]. Negativan uticaj dodatka šljake na pritisnu čvrstoću cementnih maltera potvrđen je i u studiji Saikia i ostalih [102].

Drugi kriterijum u oceni efikasnosti procesa S/S olovne alkalne šljake u cementnoj matrici betona bili su rezultati TCLP testa. Izmerene vrednosti koncentracija elemenata u rastvorima od luženja solidifikata (S10 - S25) po TCLP testu [133] su prikazani u Tabeli 33.

Tabela 33. Koncentracije elemenata u rastvorima od luženja po TCLP testu

Element	MDK, mg L <sup>-1</sup>	Koncentracije, mg·L <sup>-1</sup>			
		S10	S15	S20	S25
As	5,00	0,13	0,13	0,18	0,22
Ba	100	0,41	0,48	0,57	0,65
Ca	-	283,6	631,3	774,2	779,9
Fe	-	0,10	0,28	0,24	0,31
Na	-	489,4	1060,3	1188,3	1865,4
Pb	5,00	0,12	0,12	0,13	0,17
S	-	604,5	4637,1	5290,4	11671,6
Zn	250	0,12	0,11	0,13	0,71
pH		8,03	8,15	8,20	8,78
Eh, mV		-15,5	-16,02	-17,76	-17,58

Koncentracije elemenata u rastvorima od luženja su se povećavale sa udelima šljake u solidifikatu od 10 do 25 %. Najviše koncentracije u rastvorima izmerene za S i Na su iznosile, redom, 11671,6 mg·L<sup>-1</sup> i 1865,4 mg·L<sup>-1</sup>, što je bila posledica rastvaranja Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sadržanog u šljaci [127]. Visoka koncentracija Ca (do 779,9 mg·L<sup>-1</sup>) bila je posledica rastvaranja cementne matrice solidifikata. U prvoj fazi luženja reagovao je portlandit zbog negativne vrednosti  $\Delta G_0$  reakcije neutralizacije i spontanog odigravanja reakcije rastvaranja na standardnim uslovima (Tabela 8). Koncentracije toksičnih elemenata Pb (u opsegu 1,2 do 1,7 mg·L<sup>-1</sup>) i As (u opsegu 1,0 do 2,2 mg·L<sup>-1</sup>), su bile manje od koncentracija S, Na i Ca, i niže od MDK (5 mg·L<sup>-1</sup>) (Tabela 33).

Na osnovu rezultata ispitivanja pritiskne čvrstoće i luženja toksičnih elemenata iz solidifikata može se zaključiti da je efikasnost procesa S/S do 25 % olovne alkalne šljake u cementnoj matrici betona bila na zadovoljavajućem nivou.

U nastavku istraživanja ispitano je luženje toksičnih elementa iz solidifikata u realnim uslovima okoline, na uzorku koji je sadržao najveći udeo šljake (S25). Rezultati merenja



koncentracija toksičnih elemenata u rastvorima od luženja posle 6 i 12 meseci su prikazani u Tabeli 34.

Tabela 34. Koncentracije elemenata u rastvorima od luženja solidifikata u realnim uslovima okoline

Element	Koncentracija, mg·L <sup>-1</sup>	
	6 meseci	12 meseci
As	8,91	8,63
Fe	0,68	1,52
Pb	3,11	2,91
Zn	0,65	0,95
Ca	5,61	5,44
Ni	0,94	0,95
S	5624	5962
pH	12,80	12,06
Eh, mV	-314,4	-278,3

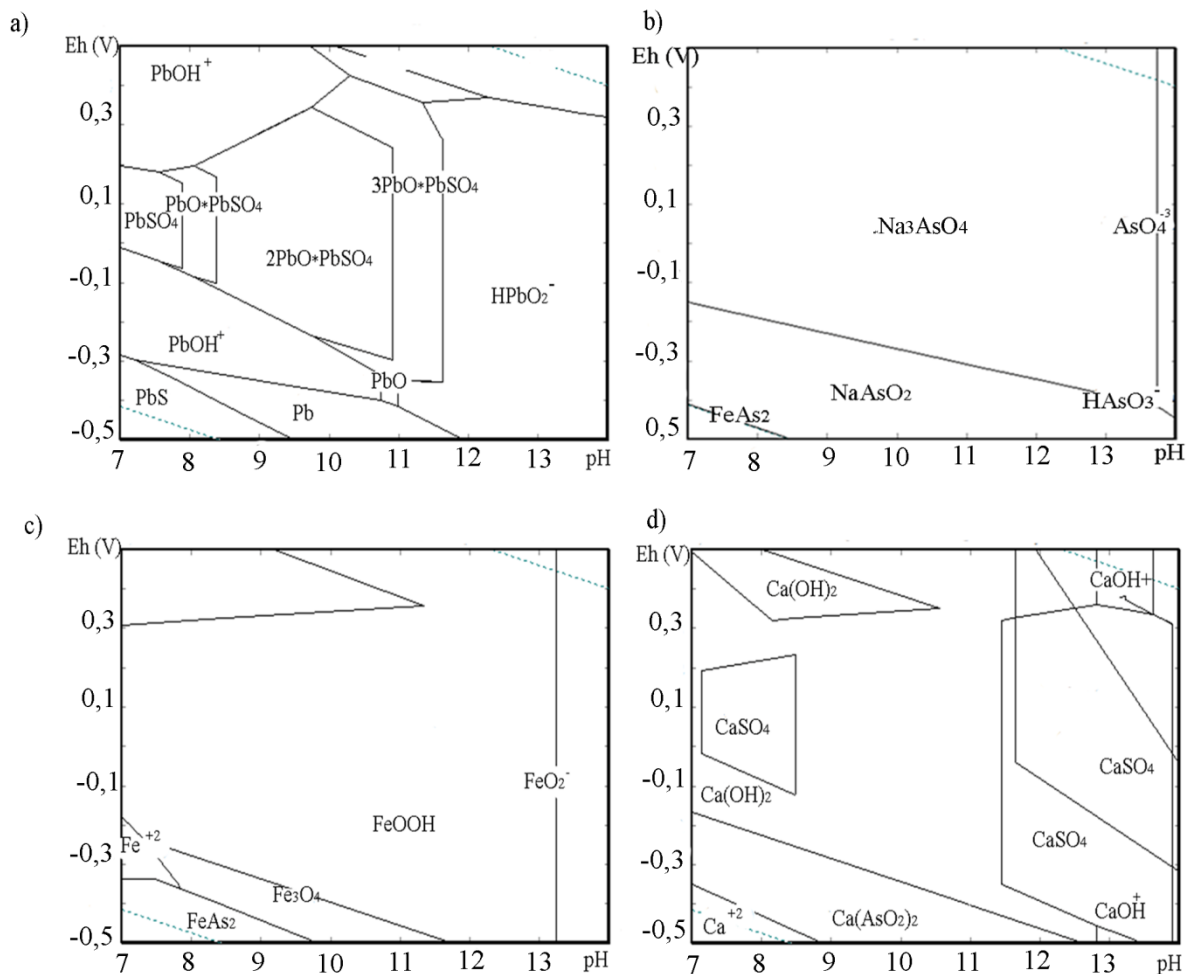
Koncentracije elemenata u rastvorima od luženja u realnim uslovima okoline (Tabela 34) bile su slične za period od 6 i 12 meseci luženja, sa blagim padom pH vrednosti rastvora od 12,80 do 12,06. Najviše izmerene vrednosti koncentracije bile su za S (5624 mg·L<sup>-1</sup> i 5462 mg·L<sup>-1</sup>). U poređenju sa rezultatima TCLP testa (Tabela 31), izmerene vrednosti za S su bile niže u realnim uslovima (Tabela 32). Negativna promena u koncentraciji uočena je i za Ca, sa padom do 5,61 i 5,44 mg·L<sup>-1</sup> u rastvorima od luženja u realnim uslovima okoline.

Za razliku od S i Ca, koncentracija toksičnih elemenata Pb (3,11 mg·L<sup>-1</sup>) i As (8,91 mg·L<sup>-1</sup>), bile su znatno više u rastvorima od luženja u realnim uslovima u odnosu na koncentracije u rastvorima od TCLP testa (Tabele 31 i 32).

Bitna razlika u rastvorima od luženja je pH vrednost rastvora dobijenih po TCLP testu (pH 8,03 - 8,78) i u realnim uslovima okoline (12,80 - 12,06). Promena pH vrednosti je identifikovana kao dominantan faktor na luženje toksičnih elemenata (Pb, As) iz solidifikata po TCLP test i u realnim uslovima okoline.

U skladu sa prethodnim zaključkom, nastavak ispitivanja obuhvatio je Eh - pH analizu rastvora od luženja, zasnovanu na ispitivanju uticaja redoks potencijala (Eh) i pH vrednosti rastvora na rastvorljivost metala (Pb, As, Fe i Ca) i kapaciteti ekstrakcije elemenata iz

cementne matrice solidifikata. Eh-pH dijagram sistema As-Pb-S-Fe-Na-Ca-H<sub>2</sub>O na temperaturi 25 °C i pritisku 101,3 kPa prikazan je na Slici 37.



Slika 37. Eh-pH dijagram sistema As-Pb-S-Fe-Na-Ca-H<sub>2</sub>O na temperaturi 25 °C i ukupnom pritisku 101,3 kPa

Vrednosti pH rastvora od luženja po TCLP testu bile su u opsegu 8 - 9, sa tendencijom rasta sa dodatkom šljake u solidifikate. Redoks potencijal je bio u opsegu -15,51 do -17,58 mV. Analiza Eh-pH dijagrama je pokazala da se u sistemu As-Pb-S-Fe-Na-Ca-H<sub>2</sub>O, na temperaturi 25 °C i ukupnom pritisku 101,3 kPa, olovo nalazi u stabilnom obliku PbO·PbSO<sub>4</sub>, a arsen u obliku natrijumovih soli Na<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>, oksidacionog broja As(V), u opsegu pH vrednosti 8 - 9 i Eh od -15,51 do -17,58 mV (Slika 37, a, b). Identifikovane faze Pb i As, za koje su stvoreni uslovi precipitacije, kontrolišu rastvorljivost Pb i As iz solidifikata, u definisanim uslovima sredine.

Niska koncentracija Pb i As u rastvorima od luženja po TCLP testu, za pH vrednosti u opsegu 8 - 9, može biti i posledica adsorpcije elemenata na Hfo i Surf, po modelu

površinskog kompleksiranja [141-144]. U ovim uslovima sredine stvaraju se povoljni uslovi za formiranje getita ( $\text{FeOOH}$ ) (Slika 37,c) iz železa koji je sadržan u šljaci. U literaturi [160] je poznato da olovo ima mali hidratizirani jon, sa velikim afinitetom ka fizičkoj adsorpciji, jonskoj izmeni, površinskoj kompleksaciji i taloženju. Sa sadržajem železa kao adsorbensa povezana je i jednoslojna adsorpcija arsena na adsorbens po Langmuir modelu, [161]. Najstabilniji oblik Ca jona bila je faza  $\text{CaSO}_4$  (Slika 37, d).

Nasuprot tome, pH vrednosti rastvora od luženja u realnim uslovima okoline bile su u opsegu 12 - 13, i imale su tendenciju pada sa vremenom (od 6 do 12 meseci), što je bilo praćeno povećanjem Eh vrednosti od -314,4 do -278,3 mV (Slika 37). Povećanje pH vrednosti rastvora od luženja u realnim uslovima okoline imalo je veliki uticaj na intenzivnije luženje Pb zbog njegove amfoterne prirode [94] i formiranja rastvornih oblika  $\text{HPbO}_2^-$  (Slika 37, a). Više koncentracije As u rastvorima su bile posledica formiranja rastvornog  $\text{HAsO}_3^-$  jona (Slika 37, b). U definisanom osegu Eh-pH vrednosti, faza  $\text{FeOOH}$  je i dalje stabilna i može uticati na adsorpciju metalnih jona (Slika 37, c). Adsorpcione sposobnosti  $\text{FeOOH}$  faze opadaju sa pH vrednostima iznad 13. Joni Ca su i u alkalnim uslovima sredine ostali u obliku stabilne forme  $\text{CaSO}_4$  (Slika 37, d). De'an Pana i ostali [3] i Sara Bisone i ostali [144] uočili su isti efekat promene pH vrednosti na luženje Pb i As. Rastvorljivost As i Pb je bila niska u rastvorima sa pH vrednostima u opsegu 8 - 10, ali sa povećanjem mobilnosti ovih jona u kiselim i alkalnim uslovima.

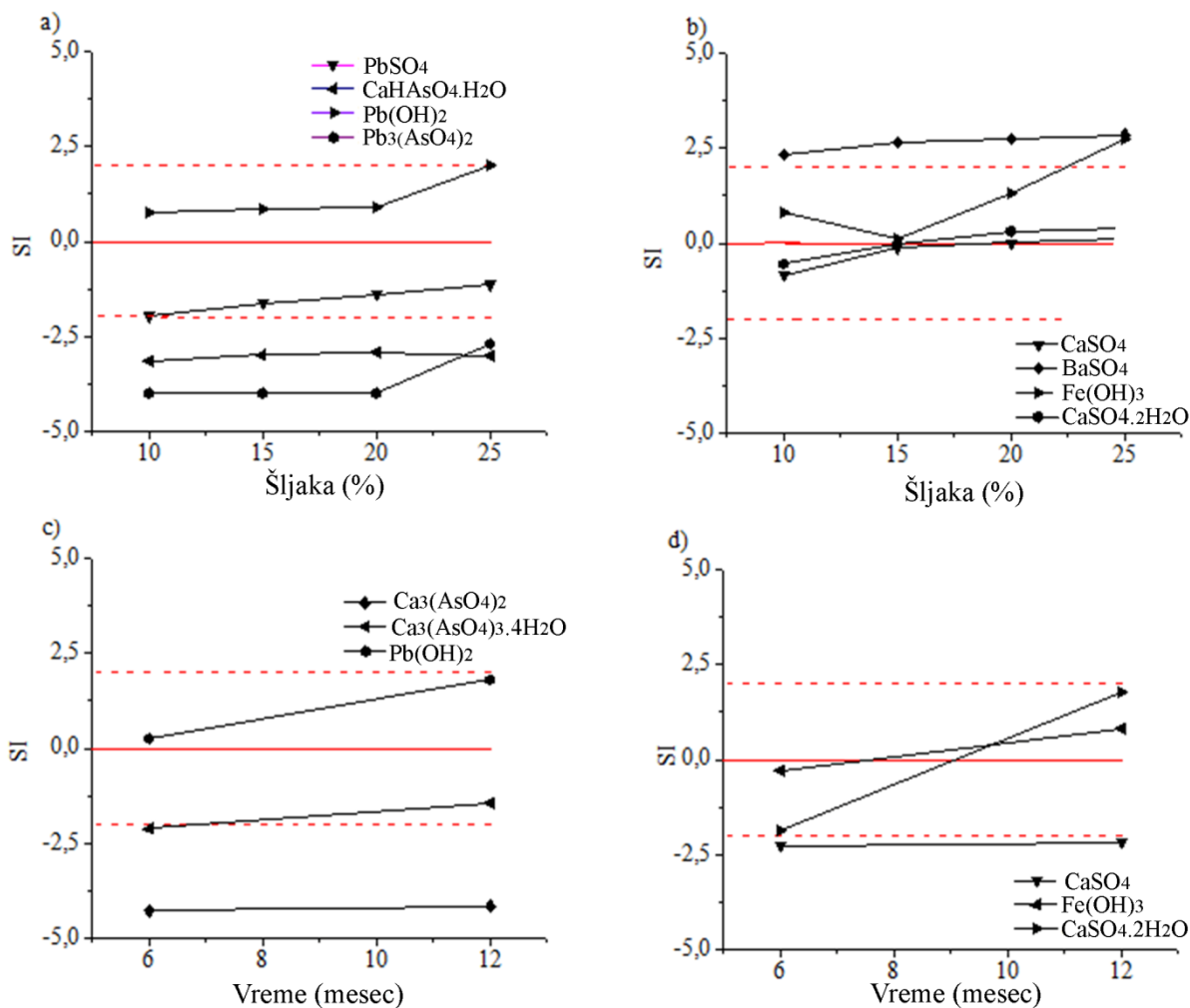
Osim analize Eh-pH dijagrama, za luženja solidifikata po TCLP testu i u realnim uslovima okoline analizirane su i vrednosti indeksa zasićenja rastvora (SI) [135]. Analiziran je uticaj taloženja pojedinih faza iz rastvora na luženje metala iz solidifikata. Indeksi zasićenja (SI) faza, koje su potencijalno kontrolisale rastvorljivost elemenata iz solidifikata, izračunati u PHREEQC programu [135], prikazani su u Tabeli 35 i na Slici 38.

Analiza vrednosti SI rastvora od TCLP testa ukazala je na mogućnost taloženja faza ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ), zbog pozitivne vrednosti SI za uslove luženja (pH 8,03 – 8,78; Eh -15,5 mV - -17,58 mV). Mogućnost formiranja getita ( $\text{FeOOH}$ ) i  $\text{CaSO}_4$  potvrđena je rezultatima Eh-pH analize (Slika 38, c) i d). Analizom SI vrednosti rastvora objašnjena je niska koncentracija Pb u rastvorima od luženja zbog mogućnosti taloženja  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ . Potencijalno taloženje  $\text{PbSO}_4$  sa SI vrednostima u opsegu -2,0 do 0,0 (Slika 39, a,b), potvrđena je i sa Eh-pH analizom (Slika 38, a), kao i adsorpcija na HfO [94]. Vrednosti SI za minerale As (Tabela 33, Slika 39,a, b) nisu bile u opsegu -2,00 do 2,00. Prisustvo As u obliku rastvornih mineral i niske koncentracije As u rastvorima od luženja po TCLP testu bili su u suprotnosti. Adsorpcija jona As na  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  i druge oblike HfO može biti

uzrok pojave pomenutog fenomena. Faza koja najviše kontroliše rastvorljivost As u datim uslovima bila je  $Pb_3(AsO_4)_2$  (Tabela 33, Slika 39, a) zbog povećanja njegove SI vrednosti od -4,00 do -2,70, sa povećanjem sadržaja šljake u solidifikatima. Koncentracija S u rastvorima od luženja bila je kontrolisana sa taloženjem sekundarnih faza  $CaSO_4$ ,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $BaSO_4$  iz rastvora.

Tabela 35. Vrednosti SI faza koje potencijalno kontrolišu rastvorljivost elemenata u uslovima luženja po TCLP testu i u realnim uslovima okoline

Faze	Formula	SI					
		TCLP test				Realni uslovi okoline	
		S10	S15	S20	S25	6 meseci	12 meseci
Anglezitet	$PbSO_4$	-1,97	-1,63	-1,40	-1,14	-10,73	-7,64
Anhidrit	$CaSO_4$	-0,85	-0,12	0,01	0,11	-2,27	-2,18
Barit	$BaSO_4$	2,34	2,64	2,75	2,86	n.d.	n.d.
$Ca_3(AsO_4)$	$Ca_3(AsO_4)_2$	-5,59	-5,04	-4,76	-3,91	-4,29	-4,16
$Ca_3(AsO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$Ca_3(AsO_4)_2 \cdot 4H_2O$	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-2,12	-1,46
$CaHAsO_4 \cdot H_2O$	$CaHAsO_4 \cdot H_2O$	-3,14	-3,00	-2,94	-3,01	-6,08	-5,28
$Fe(OH)_3(a)$	$Fe(OH)_3$	0,80	0,12	1,30	2,76	-0,32	0,79
Getit	$FeOOH$	6,69	6,87	7,19	8,66	5,20	6,32
Gips	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	-0,55	-0,04	0,31	0,41	-1,85	1,77
Hematit	$Fe_2O_3$	15,39	15,97	16,38	19,32	12,36	14,58
$Pb(OH)_2$	$Pb(OH)_2$	0,76	0,84	0,90	2,04	0,26	1,80
$Pb_3(AsO_4)_2$	$Pb_3(AsO_4)_2$	-4,00	-4,00	-4,00	-2,70	-25,19	-16,04



Slika 38. Vrednosti SI minerala u zavisnosti od a) i b) sadržaja šljake u solidifikatu (TCLP); c) i d) vremena (realni uslovi okoline)

Za luženje elemenata iz solidifikata pod realnim uslovima okoline (Tabela 34, Slika 38, c i d) pozitivne vrednosti SI u rastvorima (pH od 12,06 do 12,80; Eh od -278,3 mV do -314,4 mV) su imali: FeOOH, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, Pb(OH)<sub>2</sub>. Na osnovu dobijenih rezultata, može se zaključiti da taloženje identifikovanih faza kontroliše koncentraciju Ca, S, Fe i Pb jona u rastvorima od luženja u realnim uslovima okoline. Formiranje getita i CaSO<sub>4</sub> potvrđeno je i Eh-pH analizom (Slika 37, c i d). Povećane koncentracije Pb jona u alkalnim uslovima (pH 12) posledica su amfoternosti [94] i formiranja HPbO<sub>2</sub><sup>-</sup> jona u rastvorima (Slika 37, a). Mineral koji kontroliše rastvorljivost As je hidratizirani oblik arsenata Ca<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (Slika 38, c) sa SI vrednostima -2,12 i 1,46, redom (Tabela 34). Takođe,

moгуća je i adsorpcija As jona na  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (Slika 38, d) i druge oblike Hfo. Međutim, adsorpcija As se smanjuje sa povećanjem pH vrednosti iznad 13 (Slika 37, c).

#### 5.4.2. PROCES S/S OLOVNE ALKALNE ŠLJAKE POSLE FAZE PREDTRETMANA

Efikasnost procesa S/S olovne alkalne šljake posle faze predtretmana ispitana je u laboratorijskim uslovima, sa merenjem pritiskne čvrstoće solidifikata i sa procenom luženja toksičnih elemenata iz solidifikata po TCLP testu. Ispitivani su solidifikati sa 10 i 20 % olovne alkalne šljake posle faze predtretmana (S10 i S20).

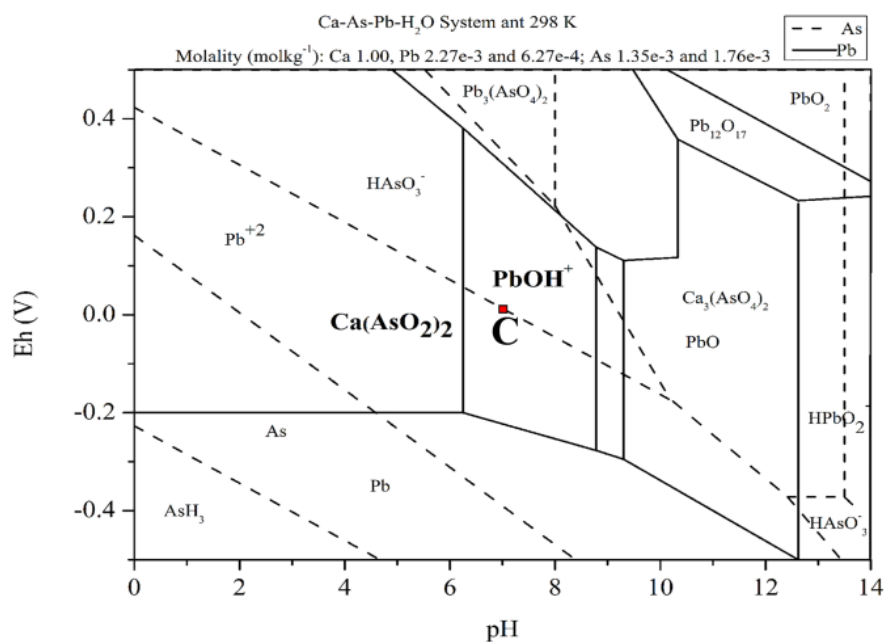
Izmerene su vrednosti UCS 15,32 MPa za solidifikat sa 10% šljake (S10) i 14,36 MPa za solidifikat sa 20% šljake (S20). U poređenju sa rezultatima UCS solidifikata S10 i S20 u kojima je sadržana olovna alkalna šljaka bez faze predtretmana (Slika 36), može se zaključiti da ispiranje šljake nije uticalo na mehanička svojstva solidifikata. Vrednosti UCS solidifikata oba solidifikata (S10 i S20) zadovoljili su uslov efikasnog procesa S/S (0,35 MPa) [125] i ukazali su na potencijanu mogućnost iskorišćenja olovne alkalne šljake posle predtretmana u proizvodnji betona (15 MPa) [126].

Koncentracije Pb (0,13 i 0,47  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) i As (0,10 i 0,13  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) u rastvorima od luženja po TCLP testu (Tabela 36) bile su niže od MDK. Izmerene vrednosti pH 7,02 - 7,16 i Eh od 15,32 do 23,00 uslovile su slične rezultate procesa luženja As i Pb iz solidifikata koji su sadržali olovnu alkalnu šljaku bez faze predtretmana.

Niska koncentracija Pb u rastvorima od luženja bila je posledica formiranja njegovog hidroksilnog oblika ( $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ), amfoternosti i minimalnog luženja pri pH vrednostima oko 8 (Slika 39, tačka C), što je potvrđeno i studijom Saikia i ostalih [94].

Table 36. Koncentracije Pb i As u rastvorima od luženja solidifikata S10 i S20 po TCLP testu

		S10	S20	MAC
Osobine rastvora	Eh, mV	15,32	23,0	
	pH	7,02	7,16	6-11
Koncentracije, $\text{mg L}^{-1}$	Pb	0,13	0,47	5,00
	As	0,10	0,13	5,00

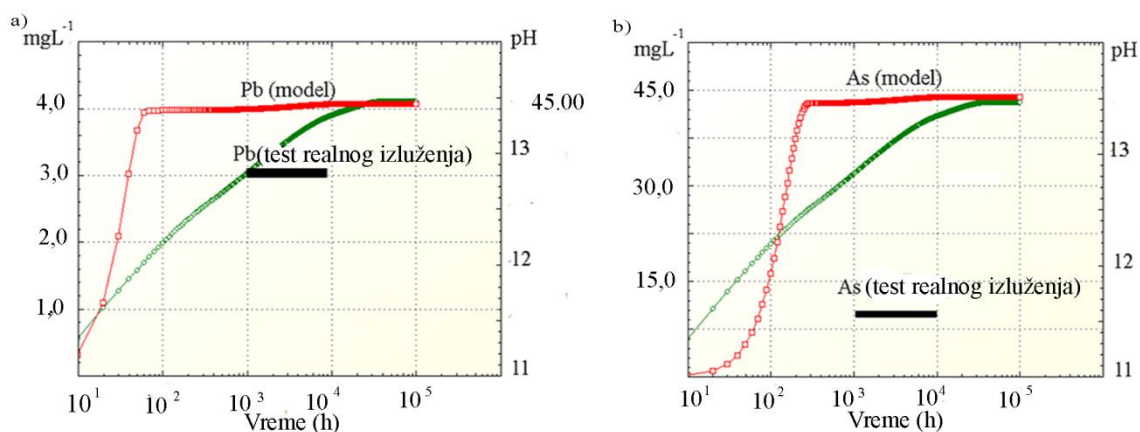


Slika 39. Eh-pH dijagram sistema Ca-As-Pb-H<sub>2</sub>O solidifikata po TCLP testu luženja

Koncentracija As je bila ispod MDK (5,00 mg·L<sup>-1</sup>). Niska koncentracija As u rastvoru bila je najviše posledica uklanjanja oko 70 % As iz šljake u fazi predtretmana, kao i posledica reakcije precipitacije sa Ca<sup>+2</sup> jonima u obliku Ca(AsO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (Slika 39, b). U studiji Saikia i ostalih [94], pokazano je da rastvorljivost As kontroliše formiranje PbAsO<sub>4</sub> i Pb<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> u pH opsegu 6 - 10 i Ca<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O za pH vrednosti iznad 13.

#### 5.4.3. REZULTATI MODELOVANJA LUŽENJA Pb I AS IZ SOLIDIFIKATA

Na osnovu mogućnosti kontrolisanog stanja ravnoteže u sistemu solidifikat-voda, u PHREEQC programu je simuliran profil koncentracija Pb i As, sa promenom pH vrednosti rastvora od luženja, za solidifikate koji su sadržali 25 % olovne alkalne šljake bez faze predtretmana (S25) (Slika 40). Zajedno sa simuliranim vrednostima koncentracija As i Pb u rastvorima od luženja solidifikata koji je sadržao 25 % olovne alkalne šljake bez faze predtretmana (S25), prikazane su i koncentracije As i Pb izmerene u rastvorima od luženja u realnim uslovima okoline.



Slika 40. Simulirane vrednosti: a) Pb i b) As; koncentracija i pH vrednosti rastvora u procesu luženja solidifikata S25 vodom (PHREEQC program)

Dominantne vrste elemenata u rastvorima i SI odabranih jedinjenja u različitim fazama procesa luženja prikazane su u Tabelama 37 i 38. Vrednosti SI minerala koje u datim uslovima najviše kontrolišu luženje elemenata dobijene po modelu su prikazane na Slici 41.

Povećanje pH vrednosti je simulirano sa rastvaranjem portlandita u prvoj fazi luženja, što je imalo veliki uticaj na krajnju vrednost pH. Termodinamički parametri su ukazali na spontano odigravanje reakcije rastvaranja portlandita i reakciju endoternog karaktera, sa negativnom vrednosti  $\Delta G_0$ . Povećanje pH vrednosti sa vremenom praćeno je i sa rastvaranjem kalcita i CSH matrice [136]. Model ukazuje na to da je kinetika rastvaranja CSH intenzivnija sa povećanjem koncentracije  $\text{OH}^-$  jona u rastvoru.

Polse 60 h luženja, za pH vrednosti 12 (Slika 40, a), olovo je dostiglo ravnotežnu vrednost koncentracije  $4,12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  u rastvoru. Prema rezultatima simulacije, Pb je najzastupljenije u obliku hidrksidnog kompleksa ( $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$  i  $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ ) (Tabela 37), zbog njegove amfoterne prirode [20]. Negativne vrednosti SI za jedinjenja Pb (Tabela 38) ukazuju na rastvorljivost olova u definisanim uslovima. Slika 41, a pokazuje da je  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  faza koja najviše može da utiče na rastvorljivost Pb pri visokim vrednostima pH zbog SI vrednosti oko -3,00. Kovacevic i ostali [141] i van Benschotenet i ostali [142] su zaključili da je adsorpcija Pb na Hfo i Surf jedan od mehanizama koji najviše kontrolišu oslobađanje Pb. Međutim, ovo nije potvrđeno ovim istraživanjem. Rezultati dobijeni modelovanjem su se više slagali sa rezultatima luženja u realnim uslovima okoline, kada adsorpcija Pb na Hfo i Surf nije bila razmatrana programom. Mali sadržaj rastvornih oblika Fe i Si u sistemu, dostupnih za adsorpciju, može biti razlog neslaganja rezultata realnog testa luženja i modelovanja procesa [144]. Takođe, izrazito visoka vrednost pH ( $\text{pH} > 13$ ) uticala je i na rastvaranje metala

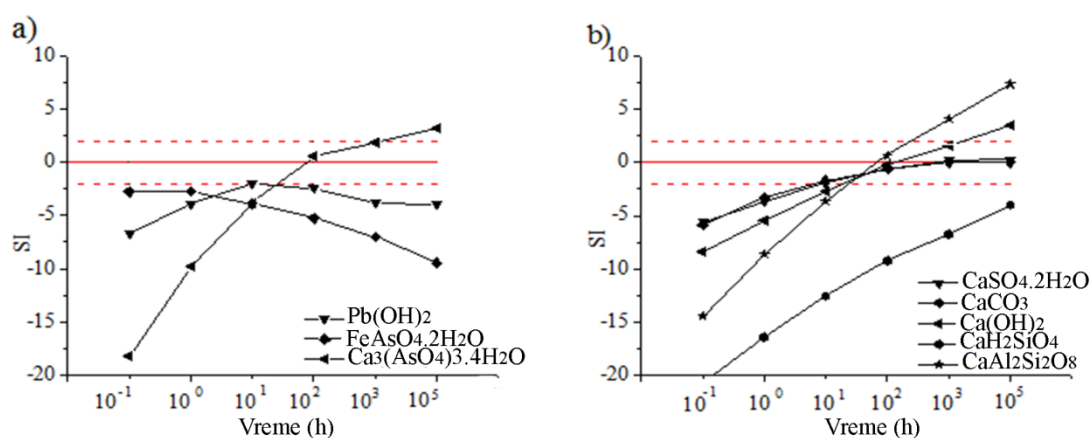


adsorbovanih u različite minerale. Sve to uticalo je na kontrolu ravnotežne koncentracije Pb u rastvoru.

Po rezultatima simulacije, koncentracija As u rastvoru se povećala do  $42,35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  posle 300 h, najverovatnije zbog povećanja brzine rastvaranja CSH matrice u visoko alkalnim sredinama (pH do 12,5), čemu je doprinela povećana koncentracija  $\text{OH}^-$  jona u rastvoru.

Simulacija po PHREEQC programu predvidela je oslobađanje As jona iz CSH matrice najviše u obliku  $\text{HAsO}_4^{-2}$  i  $\text{CaAsO}_4^-$  (Tabela 37). Koncentracija As u rastvoru, po modelu, zavisi od rastvaranja istaloženog skordita ( $\text{FeAsO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) sa povećanjem pH vrednosti rastvora i taloženja  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  sa Si vrednostima iznad 0,00 (Slika 41, a). Rezultati modela su u saglasnosti sa zaključcima Saikia i ostalih [94] po kojima stabilnost  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$  na visokim pH vrednostima ukazuje na veliki uticaj Ca na migratornost As. Međutim, rezultati SI prikazani u Tabeli 38 pokazuju da je SI za  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$  manji od 0,00 (Slika 41). Simulacija ukazuje i na konkurentan simultani proces taloženja Ca u obliku karbonata, hidroksida, sulfata i alumosilikata ( $\text{SI} > 0$ ) sa taloženjem Ca-arsenata (Slika 41, a, b), što može imati za posledicu povećanu koncentraciju As u rastvoru (do  $42,32 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) (Slika 40, b). Oslobađanje adsorbovanog As pri visokim pH vrednostima takođe je razlog očekivano visoke koncentracije As u rastvorima.

Niže vrednosti As koncentracije u rastvorima od luženja u realnim uslovima okoline ( $8,91$  i  $8,63 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), u poređenju sa rezultatima koji su dobijeni simulacijom ( $42,35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) (Slika 40, b), mogu se objasniti sa ko-taloženjem As sa novoformiranim cementnim komponentama ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,  $\text{CaH}_2\text{SiO}_4$ ) (Slika 41, b) [163]. Etringit i Ca-silikat-hidrat su cementni minerali koji se talože kao sekundarni minerali u procesu luženja sa visokim koncentracijama Ca i Si iz proizvoda i mogu obuhvatiti i oksianjone As [94].



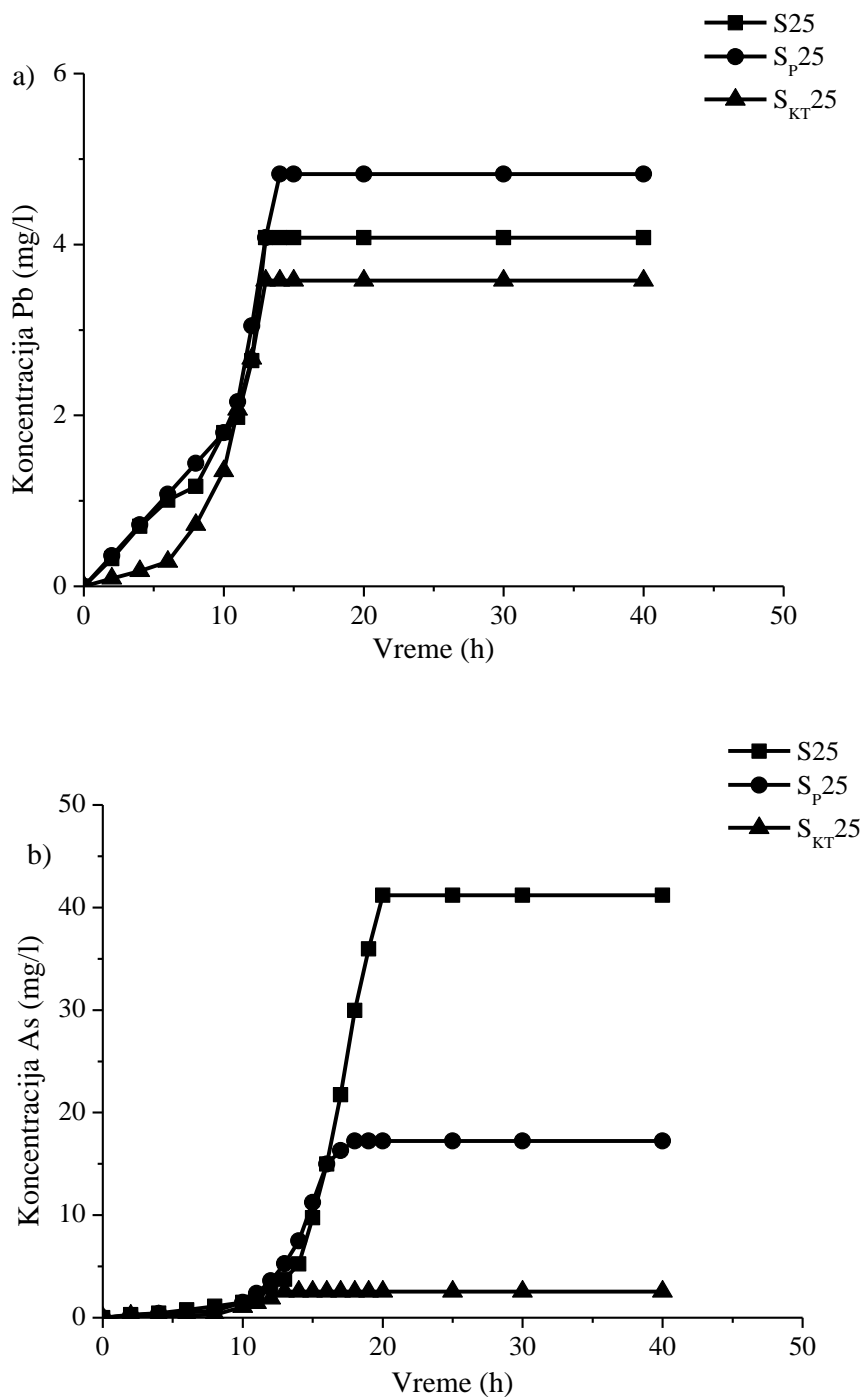
Slika 41. Vrednosti SI minerala: a) Pb i As; i b) Ca; u funkciji od vremena luženja (rezultati modelovanja solidifikata S25, PHREEQC program)

Tabela 37. Sastav rastvora i preraspodela vrsta u zavisnosti od vremena luženja  
(rezultati modelovanja, PHREEQC program)

Vreme, h	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>1</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>5</sup>
pH	9,41	10,37	11,33	12,19	12,82	13,46
pe	8,88	7,93	6,81	5,95	5,58	5,30
Dominantne vrste	Molalitet					
As(3)	9,86e-37	3,97e-36	6,68e-36	5,63e-36	6,43e-37	4,93e-40
H <sub>2</sub> AsO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5,99e-37	3,64e-36	5,42e-36			
HAsO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>				3,50e-36		
AsO <sub>3</sub> <sup>-</sup>					3,42e-37	4,93e-40
As(5)	3,94e-10	3,53e-8	3,22e-6	2,14e-4	5,74e-4	5,85e-4
HAsO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	3,85e-10	2,46e-8				
CaAsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>			2,79e-6	2,07e-4	5,62e-4	5,85e-4
Pb	1,97e-10	1,76e-8	1,56e-6	1,98e-5	1,99e-5	2,03e-5
Pb(OH) <sup>+</sup>	1,90e-10	1,57e-8				
Pb(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>			8,67e-7			
Pb(OH) <sub>4</sub> <sup>-2</sup>				1,72e-5	1,94e-5	1,94e-5

Tabela 38. SI vrednosti odabranih jedinjenja u različitim fazama procesa luženja (rezultati modelovanja, PHREEQC program)							
Faze	Formula	10 <sup>-1</sup> h	10 <sup>0</sup> h	10 <sup>1</sup> h	10 <sup>2</sup> h	10 <sup>3</sup> h	10 <sup>5</sup> h
Kalcit	CaCO <sub>3</sub>	-5,87	-3,32	-1,69	-0,62	-0,01	0,00
Portlandit	Ca(OH) <sub>2</sub>	-8,35	-5,47	-2,68	-0,25	1,52	3,59
Anhidrit	CaSO <sub>4</sub>	-5,88	-3,97	-2,25	-0,91	-0,09	0,02
Gips	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	-5,57	-3,66	-1,95	-0,61	0,21	0,27
Anortit	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	-14,43	-8,63	-3,68	0,68	4,06	7,34
Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	-53,37	-41,46	-30,19	-20,21	-12,36	-4,09
CaH <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	CaH <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	-20,77	-16,46	-12,60	-9,26	-6,77	-4,04
Ca <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Ca <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-31,73	-23,39	-17,32	-12,97	-11,68	-10,24
Ca <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Ca <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	-18,20	-9,86	-3,79	0,56	1,84	3,19
CaHAsO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	CaHAsO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	-9,28	-6,55	-4,91	-3,95	-4,19	-4,55
Skordit	FeAsO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	-2,79	-2,76	-3,90	-5,27	-7,01	-9,47
Gibsit	Al(OH) <sub>3</sub>	0,23	0,26	0,27	0,32	0,40	0,30
Fe(OH) <sub>3</sub>	Fe(OH) <sub>3</sub>	1,16	1,32	1,36	1,45	1,73	1,70
Getit	FeOOH	7,82	7,98	8,02	8,11	8,39	8,39
Hematit	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,65	17,97	18,04	18,23	18,08	18,81
Ceruzit	PbCO <sub>3</sub>	-9,51	-6,98	-6,30	-8,08	-10,63	-12,79
Anglezit	PbSO <sub>4</sub>	-10,66	-8,76	-7,99	-9,52	-11,84	-13,91
Pb(OH) <sub>2</sub>	Pb(OH) <sub>2</sub>	-6,73	-3,86	-2,01	-2,45	-3,83	-3,93
Pb <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Pb <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-26,58	-18,28	-15,04	-19,28	-27,45	-32,53
Pb <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	Pb <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	-48,56	-40,62	-37,41	-41,41	-47,89	-52,31
PbCO <sub>3</sub>	PbCO <sub>3</sub>	-9,11	-6,57	-5,89	-7,67	-10,22	-12,38
PbSiO <sub>3</sub>	PbSiO <sub>3</sub>	-11,92	-11,66	-11,89	-12,18	-12,54	-122,20

Simulirani profili koncentracija Pb i As, u rastvorima od luženja, za solidifikate koji su sadržali 25 % olovne alkalne šljake bez faze predtretmana (S25), posle faze predtretmana (S<sub>p</sub>25) i šljake generisane u procesu topljenja karbonatnih olovnih sirovina u laboratorijskim uslovima (S<sub>KT</sub>25) prikazani su na Slici 42.



Slika 42. Simulirane vrednosti: a) koncentracija Pb; i b) koncentracija As; u rastvorima od luženja solidifikata S25, S<sub>p</sub>25 i S<sub>KT</sub>25 vodom (rezultati modelovanja PHREEQC program)

Osnova za analizu rezultata simulacije (Slike 42) bili su rezultati hemijskog sastava solidifikata S25, S<sub>P</sub>25 i S<sub>KT</sub>25 prikazani su u Tabeli 39.

Table 39. Sastav solidifikata S25, S<sub>P</sub>25 i S<sub>KT</sub>25

Element	S25	S <sub>P</sub> 25	S <sub>KT</sub> 25
Pb	1,89	2,71	0,85
As	0,02	0,01	0,00
Al	3,18	3,44	3,44
TIC	0,45	0,43	1,85
Ca	33,79	30,77	31,54
Fe	9,13	12,00	7,56
Mg	1,07	1,18	1,18
Na	6,87	1,20	2,86
Si	6,60	7,72	11,04
TS	2,91	1,13	0,35

Analiza hemijskog sastava solidifikata ukazala je na najveći sadržaj Pb u solidifikatu koji je sadržao olovnu alkalnu šljaku posle faze predtretana (S<sub>P</sub>25), zbog zadržavanja olova u šljaci posle uklanjanja u vodi rastvornih komponenata. Najmanji sadržaj Pb bio je u solidifikatu sa šljakom generisanom u procesu topljenja olovo karbonatnih sirovina (koncentrata i olovne paste) (S<sub>KT</sub>25), zbog topljenja prilično čistih sirovina u šarži, bez prisustva neželjenih primesa.

Sadržaj arsena je bio najveći u solidifikatu S25 koji je sadržao šljaku bez predtretmana, manji u solidifikatu S<sub>P</sub>25 zbog smanjene koncentracije As u šljaci sa ispiranjem, i najmanji u solidifikatima S<sub>KT</sub>25 koji su sadržali generisanu olovnu alkalnu šljaku sa niskim sadržajem As.

Značajne promene su bile i u koncentracijama Na i S u ispitivanim solidifikatima, kao posledica predtretmana, uklanjanja u vodi rastvornih soli natrijuma i sumpora (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), kao i posledica topljenja karbonatnih sirovina olova u kontrolisanim uslovima.

Promenu koncentracija Pb i As u solidifikatima pratili su i simulirani profili koncentracija Pb i As u rastvorima od luženja solidifikata u vodi (Slika 42). Zbog povećane koncentracije

Pb u solidifikatima  $S_T25$  i simulirane vrednosti koncentracija olova u rastvorima od luženja solidifikata  $S_T25$  su bile najviše. Solidifikat  $S_{KT}25$  sa najnižom koncentracijom Pb u solidifikatima imao je i najniže simulirane koncentracije Pb u rastvorima od luženja po PHREEQC modelu.

Veliki uticaj na smanjenje simulirane vrednosti koncentracije As u rastvorima od luženja solidifikata  $S_{PT}25$  do  $17,23 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  imala je faza predtretmana olovne alkalne šljake i uklanjanja u vodi rastvornih komponenata. Najniži simulirani profil koncentracije As tokom luženja je predviđen za solidifikat  $S_{KT}25$  zbog sadržaja As u generisanoj šljaci u niskom procentu.

Na osnovu prethodno objašnjenih zavisnosti može se zaključiti da su sastav šarže pirometalurškog procesa redukcionog topljenja olovnih sirovina i parametri procesa najviše uticali na sastav generisane olovne šljake i njeno dalje iskorišćenje. Faza predtretmana i uklanjanje u vodi rastvornih komponenata olovne alkalne šljake omogućilo je valorizaciju korisnih metala iz šljake i ponovno dobijanje  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  iz rastvora od ispiranja. Takođe, faza predtretmana ima pozitivan uticaj na iskorišćenje jalovinskog dela šljake u proizvodnji građevinskih materijala (betona) do 25 %, u zamenu za deo finog agregata prirodnog porekla.

## 6. ZAKLJUČAK

Istraživanja koja su opisana u predmetnoj doktorskoj disertaciji obuhvatila su tri faze ispitivanja: proces redukcionog topljenja sirovina na bazi olova, iz primarnih (koncentrat) i sekundarnih (olovna pasta) izvora, sa analizom efikasnosti procesa, količine i osobina generisane šljake; predtretman industrijskog uzorka olovne alkalne šljake iz procesa reciklaže sekundarnih sirovina olova u inovativnom procesu; stabilizacija i solidifikacija olovne alkalne šljake u cementnoj matrici betona.

Rezultati prikazani u prvom delu disertacije ukazali su na mogućnost izvođenja procesa redukcionog topljenja karbonatnih primarnih sirovina olova (koncentrat) u kratkoj rotacionoj peći. U skladu sa rezultatima eksperimentalnih ispitivanja, za relativno nisku temperaturu redukcionog topljenja (1060 °C), u procesu je generisana šljaka prihvatljive količine i sadržaja olova. Viskozitet generisane šljake je bio zadovoljavajući i obezbedio je dobro radvajanje faza. Najveća efikasnost ekstrakcije olova iz koncentrata od 91,73 % postignuta je na povišenoj temperaturi (1100 °C) i sa produženim vremenom zadržavanja u peći, bez rotacije. Najveća efikasnost ekstrakcije olova u sveobuhvatnom eksperimentalnom ispitivanju od 98,38 % ostvarena je u topljenju koncentrata i desumporizovane olovne paste, sa udelima od po 50 % u odnosu na ukupnu količinu olovnih sirovina u šarži.

U drugom delu istraživanja ispitivan je industrijski uzorak olovne alkalne šljake, generisane u procesu reciklaže olovnih akumulatora. Detaljna fizičko-hemijska karakterizacija olovne alkalne šljake objasnila je higroskopnost, spontano usitnjavanje i rastvorljivost šljake u vodi, sa sadržajem Na, S i toksičnih elemenata (Pb, As) u šljaci.

Ispitan je profil luženja Na, S i As iz šljake vodom, sa promenom odnosa tečno:čvrsto, brzine mešanja rastvora i temperature, u funkciji od vremena. Najveći stepeni izluženja elemenata 95,78 % Na, 75,34 % S i 79,89 % As su ostvarena za  $L / S = 20$ ,  $w = 600 \text{ min}^{-1}$ ,  $T = 333 \text{ K}$  i 120 min. Luženje As iz šljake je objašnjeno procesom tro-dimenzione difuzije sa energijom aktivacije procesa od  $15,55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Luženja Na i S su objašnjena modelom dvo-stepene difuzije kroz cilindričan sloj proizvoda, sa energijama aktivacije  $18,71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  i  $17,24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , redom.

Dobijeni rezultati ispitivanja luženja su iskorišćeni u optimizaciji patentnog procesa kontinualnog predtretmana olovne alkalne šljake u inovativnom uređaju, rotirajućem-cilindričnom ispirać-odvajaču ( $T = 313 \text{ K}$ ,  $L / S = 10$ ,  $w = 200 \text{ min}^{-1}$  sa podešavanjem vremena zadržavanja). Ispitivanja su pokazala da je primenom kontinualnog postupka predtretmana olovne alkalne šljake vodom moguće ostvariti kontinualno razdvajanje korisnih

komponenta šljake, posle uklanjanja u vodi rastvornih jedinjenja, na: metal-sulfidnu fazu (frakcija +1 mm), koja se vraća u proces topljenja u cilju iskorišćenja korisnih metala; fazu sitnije granulacije (-1 mm) koja je dalje tretirana u procesu S/S sa cementom. Posle predtretama, rezultati TCLP testa su šljaku sitnije granulacije (- 1mm) klasifikovali u opasnu vrstu otpada zbog izluženja Pb u jako kiseloj sredini (pH ~ 3) preko MDK (5,00 mg·L<sup>-1</sup>), zbog čega je obavezan njen dalji tretman. Međutim, izluženje As nije identifikovano, u ovako jakim i agresivnim uslovima sredine, što je bio pozitivan efekat predtretamana.

Analiza koncentracija elemenata u rastvoru od kontinualnog ispiranja šljake posle 60 min je ukazala na najveće stepene izluženja Na od 45 %, S od 45 % i As od 70 %. U procesu ponovnog dobijanja Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> iz rastvora ostvaren je stepen iskorišćenja do 10 % od mase Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> koja kristališe iz faze defulfurizacije paste. U fazi predtretmana ostvareno je maksimalno smanjenje mase šljake od oko 30 % (za maksimalne uslove diskontinualanog ispiranja) i oko 20 % (za uslove kontinualnog ispiranja).

Ispitivanje procesa S/S industrijskog uzorka olovne alkalne šljake u cementnoj matrici betona bio je treći deo eksperimentalnog istraživanja. Procesom S/S tretirana je olovna alkalna šljaka bez faze predtretmana i posle predtretmana. Mehaničke osobine solidifikata pripremljenih sa obe vrste olovne alkalne šljake pokazale su zadovoljavajuće osobine u pogledu efikasnosti S/S procesa (UCS > 0,35 MPa) i ukazale na mogućnost upotrebe olovne šljake u proizvodnji betona (UCS ~ 15MPa). Dalja ispitivanja su se bazirala na proceni potencijalnog rizika od zagađenja i luženja toksičnih elementa iz solidifikata u kojima je deo finog agregata zamenjen sa olovnom šljakom.

Rezultati procesa luženja toksičnih elemenata iz solidifikata, po standardnoj proceduri (TCLP), ukazali su na efikasan proces S/S do 25 % šljake (bez faze predtretamana i posle faze predtretamana) u cementnoj matrici betona. Kako laboratorijska potvrda efikasnosti procesa S/S nije dovoljna preporuka za bezbednu upotrebu olovne šljake u proizvodnji građevinskih materijala, ispitivanja procesa luženja solidifikata su nastavljena u realnim uslovima okoline. Povećane koncentracije toksičnih elemenata (Pb, As) su izmerene u rastvorima od luženja u realnim uslovima, koji su bili jako alkalni (pH > 12). Zaključak ovog dela istraživanja bio je da upotrebu olovne alkalne šljake u betonima, u realnim uslovima okoline, ograničava luženje As iz solidifikata u jako alkalnim uslovima sredine.

Značajan uticaj pH vrednosti rastvora na luženje metala iz solidifikata je potvrđeno Eh-pH i SI analizom, kao i rezultatima modelovanja u PHREEQC programu. Identifikovani su dominantni mehanizmi imobilizacije metala za pH vrednosti 8 - 9, taloženja Pb u obliku hidroksida i sulfata, kao i taloženja As u obliku Na<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>, sa adsorpcijom na Hfo/Surf.



Oslobađanje jona iz adsorbovanog sloja, simultano taloženje  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  sa drugim fazama Ca (sulfati, carbonate, hidroksidi), praćena ko-taloženjem As sa cementnim fazama identifikovani su kao dominantni fenomeni na luženje metala iz solidifikata u jako alkalnim rastvorima ( $\text{pH} > 12$ ). Zaključak ovog dela ispitivanja bio je da iskorišćenje olovne alkalne šljake u cementnim betonima ili njeno bezbedno odlaganje ograničava potencijalno luženje As.

Najznačajniji naučni doprinosi ove disertacije ogledaju se u:

- definisanju optimalnih uslova izvođenja redukcionog procesa topljenja olovnih sirovina, sa sastavom metalne komponente šarže od 50,0 % primarnog olovnog koncentrata i 50,0 % desumporizovane olovne paste, na temperaturi topljenja 1100 °C, u kratkoj rotacionoj peći, sa dodatkom  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  i železnih opiljaka. Ostvaren je najbolji stepen ekstrakcije olova iz sirovina od 98,38 % i generisana je slabo kisela šljaka, sa nižim sadržajem natrijuma (7,23 %), olova (3,34 %) i arsena (0,005 %), u poređenju sa industrijskim uzorkom olovne alkalne šljake.
- proceni potencijalnog zagađenja okoline od procednih voda od ispiranja olovne alkalne šljake, sa analizom migratornosti elemenata (Na, S, As, Pb, Fe, Ca) iz šljake. Visoke vrednosti stepena izluženja Na (95,78 %) i S (75,34 %) iz šljake vodom, bila su praćena i visokim vrednostima stepena izluženja As (79,89 %), na temperaturi rastvora 60 °C, za odnos tečno : čvrsto 20, pri brzini mešanja  $600 \text{ min}^{-1}$ .
- primeni rezultata ispitivanja migratornosti elemenata iz šljake u vodi u razvoju inovativnog postupka predtretmana olovne alkalne šljake, u kontinualnom cilindričnom-rotirajućem ispirać-odvajač uređaju. Predtretmanom su razdvojene željene frakcije šljake, krupnija frakcija šljake metal-sulfidnog sastava (11,53 %) je vraćena u proces topljenja u cilju valorizacije korisnih metala, sitnija frakcija šljake oksidno-sulfatnog sastava (69,23 %), iskorišćena je u procesu proizvodnje betona. Predtretmanom je smanjena masa šljake za 19,24 %, a proračunata masa  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  koja bi mogla kristalisati iz rastvora od ispiranja iznosila je 10 % proizvodnje  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  iz faze desumporizacije olovne paste.
- primeni novog postupka stabilizacije i solidifikacije olovne alkalne šljake, posle faze predtretmana, u cementnoj matrici betona, sa smanjenjem rizika od dugoročnog luženja arsena iz solidifikata, tj. betona u alkalnim rastvorima okoline. Programom PHREEQC simulirano je smanjenje dugoročnog luženja arsena iz solidifikata sa olovnom alkalnom šljakom posle faze predtretmana za oko 60 % u odnosu na

solidifikate koji su sadržali šljaku bez faze predtretmana, odnosno 95 % smanjenja za solidifikate koji su sadržali olovnu šljaku iz kombinovanog procesa topljenja olovnog koncentrata i desumporizovane olovne paste, sa manjim sadržajem Na, As i Pb.

Održivost procesa redukcionog topljenja olovnih sirovina ogleda se u kontrolisanom upravljanju ostacima procesa (olovna alkalna šljaka), maksimalnom iskorišćenju korisnih materijala, valorizaciji metalne frakcije i minimizaciji negativnih uticaja na životnu sredinu.

## 7. LITERATURA

- [1] Zhang, W., Yang, J., Wua, X., Hua, Y., Yu, W., Wang, J., Dong, J., Li, M., Liang, S., Hu, J., Kumar, R., V., A critical review on secondary lead recycling technology and its prospect, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 61(2016) 108–122.
- [2] Prengaman, R.D., Mirza, A.H., Recycling concepts for leade acid batteries, RSR Technologies, Inc., Dallas, TX, United States.
- [3] Pana, D., Lia, L., Tiana, X., Wua, Y., Chengb, N., Yuc, H., A review on lead slag generation, characteristics, and utilization, *Resources, Conservation & Recycling* 146 (2019) 140–155.
- [4] Seignez, N., Gauthier, A., Bulteel, D., Damidot, D., Potdevin, J., 2008. Leaching of lead metallurgical slags and pollutant mobility far from equilibrium conditions. *Appl. Geochem.* 23, 3699–3711.
- [5] Ettler, V., Johan, Z., Křibek, B., Šebek, O., Mihaljevič, M., 2009. Mineralogy and environmental stability of slags from the Tsumeb smelter. Namibia. *Appl. Geochem.* 24 (1), 1–15.
- [6] De Andrade Lima, L.R.P., Bernardez, L.A., 2013. Evaluation of the chemical stability of a landfilled primary lead smelting slag. *Environ. Earth Sci.* 68, 1033–1040.
- [7] Yang, X.L., Dai, H.X., Li, X., 2014. Valuable elements of lead-zinc slag recovery and research methods. *Territory Nat. Resour. Study* 1, 42–43.
- [8] Yu, X., Guo, X., Zhang, Y., Zhang, L., 2011. Recovery of zinc, lead and silver from zinc leaching residue. *International Conference on Materials for Renewable Energy & Environment*. pp. 1104–1108.
- [9] Alwaeli, M., 2017. Investigation of gamma radiation shielding and compressive strength properties of concrete containing scale and granulated lead-zinc slag wastes. *Journal of Clean Production.* 166, 157–162.
- [10] Buzatu, T., Talpoş, E., Petrescu, M.I., Ghica, V.G., Iacob, G., Buzatu, M., 2015. Utilization of granulated lead slag as a structural material in roads constructions. *Journal of Material Cycle and Waste Management* 17, 707–717.
- [11] Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Non-Ferrous Metals Industries, Integrated Pollution Prevention and Control, Final Draft, European Commission, 2017.
- [12] Ellis, T.W, Mirza A.H., The refining of secondary lead foruse in advanced lead-acid batteries. *Journal of Power Sources* 2010; 195: 4525 – 9.

- [13] Grgur, B. N., Alternativni izvori energije: Principi konverzije i skladištenja, ITNMS, ISBN 978-86-913303-6-1.
- [14] Gravita, 2013b. <http://www.gravitatechnomech.com/equipments/rotary-furnace.html> (Nov 2013).
- [15] Badanoiu, G., Buzatu, T., 2012. Structural and physicochemical analysis of waste from used lead-acid batteries. U.P.B. Sci. Bull., Series B 74 (1), 246e254.
- [16] Prengaman, R.D., Fujisawa, T., Dutrizac, J.E., Fuwa, A., Piret, N.L., Siegmund, A., (Eds.), Lead-Zinc '05, Kyoto, Japan, 2005, pp. 73e87.
- [17] Stevenson, M.W., 2004. Recovery and recycling of lead-acid batteries (Chapter 15). In: Mosely, P.T., Garche, J., Parker, C.D., Rand, D.A.J. (Eds.), Valve-Regulated Lead-Acid Batteries. Elsevier, pp. 491e512.
- [18] Leiby, R., Bricker, M., Spitz, R., Stewart, D.L., Stephens, R., Daley, J.C., (Eds.), 4th International Symposium on the Recycling of Metals and Engineered Materials, TMS, Warrendale, PA, 2000, pp. 141e151.
- [19] Blanpain, B., Arnout, S., Chintinne, M., Swinbourne, D.R., Chapter 8, Lead Recycling, Handbook of Recycling, <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-396459-5.00008-8>.
- [20] Kunicky, Z., 2013. Hydrometallurgical Treatment of Flue Dust from Lead Blast Furnace, Especially for Chlorine and Thallium Removal. Presented at the Meeting of the GDMB Lead Experts Committee, Aachen, Germany, May 15e17.
- [21] Kunicky, Z., in: Siegmund A., (Ed.), Lead-Zinc, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, NJ, 2010, pp. 743e746.
- [22] Hoecker, J., Plettenbergstrasse, 15, 31675, Bueckenburg, Germany, AZZ Automobil technische Zeitschrift, 1995, pp. 42e44.
- [23] Lundborg, B., DE 93500135/XAB; NEI-DK-1186, March 1992, ISBN 87-89309-61-8, p. 14.
- [24] Theo, L., IEEE International Symposium on Electronics and the Environment, ISEE-1998 (Cat. No. 98CH36145) Oak Brook, IL, USA, May 4e6, 1998.
- [25] Vračar, R., Jakšić, Lj., Selundarna metalurgija olova, Priština: Univerzitet; Kosovska Mitrovica: Fakultet Tehničkih nauka, 2001, str. 151, ISBN 86-7412-022-9.
- [26] Li, L., Zhu, X., Yang, D., Gao, L., Liu, J., Kumar, R.V., et al. Preparation and characterization of nano structured lead oxide from spent lead acid battery paste. J. Hazard. Mater. 2012; 203: 274–82.

- [27] Premchand Kumar R. In: Proceedings of national conference on lead and zinc recycling technology and environment. India Lead Zinc Association. New Delhi; 1998.
- [28] Wirtz, <http://www.wirtzusa.com/battrec/product/44.htm> Nov 2013.
- [29] Engitec, 2013a. <http://www.engitec.com/PDF/LEADREF.pdf> (Nov 2013).
- [30] Morachevskii, A.G., Vaisgant, Z.I., Rusin, A.I., Khabechev, M.N., Russ. J. Appl. Chem. 74 (2001) 1103e1105.
- [31] Ramus, K., Hawkins, P., Lead-acid battery recycling and the new Isasmelt process. Power Sources 1993; 42:299–313.
- [32] Olper, M., Maccagni, M., 2009. The secondary Pb challenge e the Engitec approach. Proceedings of EMC, 441.
- [33] Maccagni, M., New Desulphurization Approaches of Lead Battery Paste to Feed a Highly Innovative Lead Electrowinning, World of Metallurgy, ErzMetall 65 (2012) No.1.
- [34] Gomes, G.M.F., Mendes, T.F., Wada, K., 2011. Reduction in toxicity and generation of slag in secondary lead process. J. Clean. Prod. 19, 1096–1103.
- [35] Pan, H.Y., Geng, Y., Dong, H.J., Ali, M., Xiao, S.J., 2019. Sustainability evaluation of secondary lead production from spent lead acid batteries recycling. Resour. Conserv. Recycl. 140, 13–22.
- [36] Penpolcharoen, M., 2005. Utilization of secondary lead slag as construction material. Cement Concrete Res. 35, 1050–1055.
- [37] Hayes, P.C., Schlesinger, M.E., Steil, H.-U., Siegmund, A., 2010. Lead smelter survey. In: Siegmund, A., Centomo, L., Geenen, C., Piret, N., Richards, G., Stephens, R.I. (Eds.), Lead Zinc 2010, 5th Decennial Symposium. TMS, pp. 343e414.
- [38] Prengaman, R.D., J. Power Sources 144 (2005) 426e437.
- [39] Peters, K., in: Rand, D.A.J., Moseley, P.T., Garche, J., Parker, C.D., (Eds.), Valve-Regulated Lead-Acid Batteries, Elsevier, 2004, p. 141.
- [40] European List of Wastes, Commission Decision of 3 May 2000 replacing Decision 94/3/EEC
- [41] Queneau, P.B., Cregar, D.E., Mickey, D.R., in: Jaeck, M.L., (Ed.), Primary and Secondary Lead Processing, 28th Conference of Metallurgists, CIM, Halifax Pergamon Press, 1989, pp. 145e178.
- [42] Melin, A.E., Annual Meeting 1992 of the European Tin and Lead Smelters Club, Munich, Germany, pp. 1e13.

- [43] Kammer, U., Schenker, G., Wieden, H.D., in: Hager, J.P., (Ed.), EPD Congress, 1993, pp. 917e926.
- [44] Stevenson, M., 2009. Presentation at the International Secondary Lead Conference, Macau.
- [45] Onisei, S., Pontikes, Y., Van Gerven, T., Angelopoulos, G.N., Velea, T., Predica, V., Moldovan, P., 2012. Synthesis of inorganic polymers using fly ash and primary lead slag. *Journal of Hazardous Materials* 205e206, 101e110.
- [46] Directive 2008/98/EC Of The European Parliament and of The Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives, Official Journal of the European Union.
- [47] U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), 2008. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods. SW-846 Third Ed. (Accessed 28 February 2019). <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/index.htm>&gt;.
- [48] Krüger, J., Proposal for a BREF-note for Pb, Zn, Cd, Sb, University of Aachen for Eurometaux, 1999.
- [49] ILA, ILA comments on D3, 2013.
- [50] ILA, ILA proposal for the revision of Chapter 5, 2012.
- [51] Millotte, D., in: Fujisawa, T., Dutrizac, J.E., Fuwa, A., Piret, N.L., Siegmund, A., (Eds.), *Lead-Zinc '05*, (2005) pp. 885-898.
- [52] Schwartz, W., Haase, W., *NML Tech. J.*, Jamshedpur, India 6 (1964) 42-44.
- [53] Egan, R.C., Rao, V.M., Libsch, K.D., in: Cigan, J.M., Mackey, T.S., O'Keefe, T.J., (Eds.), *Lead-Zinc-Tin '80*, Metall. Soc. AIME, (1980) pp. 953-973.
- [54] Olper, M., Fracchia, P.L., U.S. Patent 5039337.
- [55] Olper, M., Maccagni, M., in: Hiskey, J.B., Warren, G.W., (Eds.), *Hydrometallurgy*, TMS, Warrendale, PA, 1993, pp. 1147e1167.
- [56] Volpe, M., Oliveri, D., Ferrara, G., Salvaggio, M., Piazza, S., Italiano, S., et al. Metallic lead recovery from lead-acid battery paste by urea acetate dissolution and cementation on iron. *Hydrometallurgy* 2009; 96:123–31.
- [57] Wang, Y., Wang, G., Ma, C., Liu, S., Yu, S., Huang, X. Study on the hydrometallurgical technology of preparing lead chloride from diachylumin waste lead storage battery. *Anhui Chem Ind* 2010;36:24–7 [in Chinese].
- [58] Qiu, D., Ke, C., Wang, Q., Zhang, S. Methods of recovering lead and lead compounds from spend lead paste. *Inorg Chem Ind* 2014;46:16–9 [in Chinese].

- [59] Gui, S.. Study on leaching property of lead mudin waste lead-acid batteries and its leaching condition by chloride leaching (thesis). Nanchang: Nanchang University; 2008 [inChinese].
- [60] Wang, Y. Study on the new hydrometallurgical process of preparing lead chemical products from diachylumin waste lead storage battery (thesis). Hefei: Hefei University of Technology; 2010 [inChinese].
- [61] Gao, P., Lv, W., Zhang, R., Liu, Y., Li, G., Bu, X., et al. Methanothermal treatment of carbonated mixtures of PbSO<sub>4</sub> and PbO<sub>2</sub> to synthesize  $\alpha$ -PbO for lead acid batteries. J Power Sources 2014; 248:363–9.
- [62] Gao, P., Liu, Y., Bu, X., Hu, M., Dai, Y., Gao, X., et al. Solvothermal synthesis of  $\alpha$ -PbO from lead dioxide and its electrochemical performance as a positive electrode material. J Power Sources 2013; 242:299–304.
- [63] Lei, L., Gao, P., Dai, Y. A method to prepare hyperfine PbO from active mass of spent lead acid batteries. CN patent102747227A;2011 [inChinese].
- [64] Lei, L. Reutilization of spent lead acid batteries and recycle of lead acid battery. CN 101488597; 2009 [inChinese].
- [65] Smith, N.W., Kinsbursky, S.A. Recovery of high purity PbO. US patent 7, 785, 561; 2010.
- [66] Smith, N.W., Kinsbursky, S.A. Recovery of high purity lead oxide from lead acid battery paste. US patent 8, 323, 595; 2012.
- [67] Smith, N.W., Kinsbursky, S.A. Process for obtaining pure litharge from lead acid battery paste. US patent 8, 562, 923; 2013.
- [68] Smith, NW., Kinsbursky, S.A. Recovery of high purity lead oxide from lead acid battery paste. US patent 8, 715, 615; 2014.
- [69] Ma, Y., Qiu, K. Recovery of lead from lead paste in spent lead acid battery by hydrometallurgical desumporization and vacuum thermal reduction. Waste Manag 2015; 40: 151–6.
- [70] Li, L., Hu, Y., Zhu, X., Yang, D., Wang, Q., Liu, J. ,et al. Lead citrate precursor route to synthesize nanostructural lead oxide from spent lead acid battery paste. Mater Res Bull 2013; 48:1700–8.
- [71] Yang, D., Liu, J., Wang, Q., Yuan, X., Zhu, X., Li, L., et al. A novel ultrafine lead oxide prepared from spent lead pastes for applicationas cathode of lead acid battery. J Power Sources 2014; 257:27–36.

- [72] Ma, C., Shu, Y., Chen, H. Recycling lead from spent lead pastes using oxalate and sodium oxalate and preparation of novel lead oxide for lead-acid batteries. *RSC Adv* 2015; 5:94895–902.
- [73] Tan, Q., Li, J. Recycling metals from wastes: a novel application of mechanochemistry. *Environ Sci Technol* 2015; 49:5849–61.
- [74] Sinclair, R., 2009. *The Extractive Metallurgy of Lead* (CD). Australasian Institute of Mining and Metallurgy. ISBN: 9781921522024.
- [75] Siegmund, A.H.eJ., 2000. Primary lead production e a survey of existing smelters and refineries. In: Dutrizac, J.E., Gonzalez, J.A., Henke, D.M., James, S.E., Siegmund, A.H.eJ. (Eds.), *Proc. Lead-Zinc 2000*. TMS, pp. 55e116.
- [76] Siegmund, A., 2003. Modern applied technologies for primary lead smelting at the beginning of the 21st century. In: Kongoli, F., Itagaki, K., Yamauchi, C., Sohn, H.Y. (Eds.), *Proc. Yazawa International Symposium “Metallurgical and Materials Processing: Principles and Technologies”*, High-Temperature Metal Production, vol. 2. TMS, pp. 43-62.
- [77] Stephens, R.L., 2005. Advances in primary lead smelting. In: Fujisawa, T., Dutrizac, J.E., Fuwa, A., Piret, N.L., Siegmund, A.H.-J. (Eds.), *Proc. International Symposium on Lead and Zinc Processing; Lead & Zinc '05*. MMIJ (Mining and Materials Processing Institute of Japan), pp. 45-72.
- [78] Meurer, U., Pullenberg, R., Griesel, 2005. Developing QSL technology to an economically superior process. In: Fujisawa, T., Dutrizac, J.E., Fuwa, A., Piret, N.L., Siegmund, A.H.eJ. (Eds.), *Proc. International Symposium on Lead and Zinc Processing; Lead & Zinc '05*. MMIJ (Mining and Materials Processing Institute of Japan), pp. 547-558.
- [79] Li, D., Suo, Y., 2010. Oxygen bottom-blowing smelting lead smelting technology by bottom blowing electrothermal reduction. In: Siegmund, A., Centomo, L., Geenen, C., Piret, N., Richards, G., Stephens, R.I. (Eds.), *Lead Zinc 2010, 5th Decennial Symposium*. TMS, pp. 483-486.
- [80] Sofra, J., Hughes, R., 2005. Ausmelt technology operation at commercial lead smelters. In: Fujisawa, T., Dutrizac, J.E., Fuwa, A., Piret, N.L., Siegmund, A.H.-J. (Eds.), *Proc. International Symposium on Lead and Zinc Processing; Lead & Zinc '05*. MMIJ (Mining and Materials Processing Institute of Japan), pp. 511e528.
- [81] Matthew, S.P., McKean, G.R., Player, R.L., Ramos, K.E., in: Mackey, T.S., Prengaman, R.D. (Eds.), *Lead-Zinc '90*, TMS, 1990, pp. 889-901.



- [82] Dutrizac, J.E., Gonzalez, J.A., Henke, D.M., James, S.E., Siegmund, A.H.-J., in: Mounsey, E.N., Piret, N.L. (Eds.), *Lead-Zinc 2000*, TMS, 2000, pp. 149-169.
- [83] Kerney, U., 2010. Recyclex PB production in Nordenham with bath smelting technology an update. In: Siegmund, A., Centomo, L., Geenen, C., Piret, N., Richards, G., Stephens, R.I. (Eds.), *Lead Zinc 2010, 5<sup>th</sup> Decennial Symposium*. TMS, pp. 415-427.
- [84] Eby, D.J., in: Mackey, T.S., Prengaman, R.D. (Eds.), *Lead-Zinc '90*, TMS, Warrendale, PA, 1990, pp. 825-839.
- [85] Prengaman, R.D., in: Fujisawa, T., Dutrizac, J.E., Fuwa, A., Piret, N.L., Siegmund, A. (Eds.), *Lead-Zinc '05*, Kyoto, Japan, 2005, pp. 73-87.
- [86] Forrest, H., Wilson, J.D. *Lead-Zinc '90*, in: T.S. Mackey, R.D. Prengaman (Eds.), *Lead-Zinc '90*, TMS, 1990, pp. 971-999.
- [87] Arnout, S., Nagels, E., Blanpain, B., 2011. Thermodynamics of lead recycling. In: *Proceedings of EMC 2011*, p. 363.
- [88] Terzić A., Pavlović Lj. , Milutinović-Nikolić A., Influence of the Phase Composition of Refractory Materials on Creep, *Science of Sintering*, 38 (2006) 255-263).
- [89] Gutiérrez-Paredes J., Romero-Serrano A, Hernández M.A, Chavez-Alcalá E, Zeifert B., Reduction of chromium oxide from slags, *Revista de Metalurgia Vol. Extr.*, 2005, 443-446.
- [90] Barna, R., Moszkowicz, P., Gervais, C., 2004. Leaching assessment of road materials containing primary lead and zinc slags. *Waste Manage.* 24, 945–955.
- [91] Mills, K., *The Estimation Of Slag Properties*, Department of aterials, Imperial College, London, Short course presented as part of Southern African Pyrometallurgy 2011, 7 March 2011.
- [92] Vučurović D., Ilić I., *Teorija metalurških procesa, Teorija metalurških šljaka, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd*, 1995.
- [93] Deng, J., Ma, X., Zhang, Y., Li, Y., Zhu, W., Effects of pyrite on the spontaneous combustion of coal, *Int.J. Coal Sci. Technol.* 2 (2015), pp. 306–311. doi:10.1007/s40789-015-0085-y.
- [94] Saikia, N., Borah, R., Konwar, K., Vandecasteele, C. pH dependent leachings of some trace metals and metalloid species from lead smelter slag and their fate in natural geochemical environment, *Groundwater for Sustainable Development Volume 7*, September 2018, Pages 348-358.

- [95] Yin, N., Sivry, Y., Guyot, F., Lens, P.N.L., van Hullebusch, E.D., 2016. Evaluation on chemical stability of lead blast furnace (LBF) and imperial smelting furnace (ISF) slags. *J. Environ. Manage.* 180, 310–323.
- [96] Da Silva, W.R., Da Silva, F.B.V., Araújo, P.R.M., Do Nascimento, C.W.A., 2017. Assessing human health risks and strategies for phytoremediation in soils contaminated with As, Cd, Pb, and Zn by slag disposal. *Ecotox. Environ. Saf.* 144, 522–530.
- [97] Zheng, S.A., Zheng, X.Q., Chen, C., 2012. Leaching behavior of heavy metals and transformation of their speciation in polluted soil receiving simulated acid rain. *PLoS One* 7, 49664.
- [98] Deng, X.H., Chai, L.Y., Yang, Z.H., Yuan, Y.N., 2015. Study of the characteristics of heavy metal pollution at Pb/Zn smelting slag site. *Ecol. Environ. Sci.* 24, 1534–1539.
- [99] Tukker, A., Buist, H., van Oers, L., van der Voet, E., 2006. Risks to health and environment of the use of lead in products in the EU. *Resour. Conserv. Recycl.* 49, 89–109.
- [100] U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), 2008 U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods. SW-846 Third Ed. (2008) (Accessed 28 February 2019) <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/index.htm&gt>.
- [101] De Andrade Lima, L.R.P., Bernardez, L.A., 2011. Characterization of the lead smelter slag in Santo Amaro, Bahia, Brazil. *J. Hazard. Mater.* 189, 692–699.
- [102] Saikia, N., Cornelis, G., Cizer, Z., Vandecasteele, C., Van Gemert, D., Van Balen, K., Van Gerven, T., 2012. Use of Pb blast furnace slag as a partial substitute for fine aggregate in cement mortar. *J. Mater. Cycles Waste Manage.* 14, 102–112.
- [103] Ettler, V., Johan, Z. (2014) 12 years of leaching of contaminants from Pb smelter slags: Geochemical/mineralogical controls and slag recycling potential. *Appl Geochem* 40:97-103. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.11.001>
- [104] Guo, H., Yin, S.H., Yu, Q.J., Yang, X., Huang, H.L., Yang, Y., Gao, F., 2018. Iron recovery and active residue production from basic oxygen furnace (BOF) slag for supplementary cementitious materials. *Resour. Conserv. Recycl.* 129, 209–218.
- [105] Li, K.M., Cui, Y.R., Wang, S.J., He, J.S., 2012a. Status of lead pyrometallurgy and comprehensive utilization of its waste slag. *China Nonferrous Metall.* 70–73.

- [106] Li, M., Peng, B., Chai, L.Y., Peng, N., Yan, H., Hou, D.K., 2012b. Recovery of iron from zinc leaching residue by selective reduction roasting with carbon. *J. Hazard. Mater.* 237–238, 323–330.
- [107] Yu, W., Sun, T.C., Hu, T.Y., 2015. Desulfuration behavior of low-grade iron ore-coal briquette during the process of direct reduction followed by magnetic separation. *ISIJ Int.* 55, 329–331.
- [108] Golpayegani, M.H., Abdollahzadeh, A.A., 2017. Optimization of operating parameters and kinetics for chloride leaching of lead from melting furnace slag. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 27 (12), 2704–2714.
- [109] Forte, F., Horckmans, L., Broos, K., Kim, E., Kukurugya, F., Binnemans, K., 2017. Closedloop solvometallurgical process for recovery of lead from iron-rich secondary lead smelter residues. *RSC Adv.* 7, 49999–50005.
- [110] Gok, O., Anderson, C.G., 2013. Dissolution of low-grade chalcopyrite concentrate in acidified nitrite electrolyte. *Hydrometallurgy* 134–135, 40–46.
- [111] Shu, Y.H., Ma, C., Zhu, L.G., Chen, H.Y., 2015. Leaching of lead slag component by sodium chloride and diluted nitric acid and synthesis of ultrafine lead oxide powders. *J. Power Sources* 281, 219–226.
- [112] Kim, E., Horckmans, L., Spooren, J., Vrancken, K.C., Quaghebeur, M., Broos, K., 2017a. Selective leaching of Pb, Cu, Ni and Zn from secondary lead smelting residues. *Hydrometallurgy* 169, 372–381.
- [113] Kim, E., Roosen, J., Horckmans, L., Spooren, J., Broos, K., Binnemans, K., Vrancken, K.C., Quaghebeur, M., 2017b. Process development for hydrometallurgical recovery of valuable metals from sulfide-rich residue generated in a secondary lead smelter. *Hydrometallurgy* 169, 589–598.
- [114] Pollmann, K., Kutschke, S., Matys, S., Raff, J., Hlawacek, G., Lederer, F.L., 2018. Biorecycling of metals: recycling of technical products using biological applications. *Biotechnol. Adv.* 36 (4), 1048–1062.
- [115] Halinen, A., Rahunen, N., Kaksonen, A.H., Puhakka, J.A., 2009. Heap bioleaching of a complex sulfide ore. *Hydrometallurgy* 98, 92–100.
- [116] Panda, S., Mishra, S., Rao, D.S., Pradhan, N., Mohapatra, U., Angadi, S., Mishra, B.K., 2015. Extraction of copper from copper slag: mineralogical insights, physical beneficiation and bioleaching studies. *Korean J. Chem. Eng.* 32 (4), 667–676.

- [117] Cheng, Y., Guo, Z.H., Liu, X.D., Yin, H.Q., Qiu, G.Z., Pan, F.K., Liu, H.W., 2009. The bioleaching feasibility for Pb/Zn smelting slag and community characteristics of indigenous moderate-thermophilic bacteria. *Bioresour. Technol.* 100, 2737–2740.
- [118] Li, H.W., An, J.J., Yuan, H.X., Wang, S.L., 2016. Study on comprehensive utilization of historical left lead and zinc smelting slag. *Environ. Eng.* 34, 661–665.
- [119] Brito, J.D., Saikia, N., 2013. Use of industrial waste as aggregate: properties of concrete. *Green Energy Technol.* 54, 115–228.
- [120] Cardoso, C., Camões, A., Eires, R., Mota, A., Araújo, J., Castro, F., Carvalho, J., 2018. Using foundry slag of ferrous metals as fine aggregate for concrete. *Resour. Conserv. Recycl.* 138, 130–141.
- [121] Meng, Y., Ling, T., Mo, K.H., 2018. Recycling of wastes for value-added applications in concrete blocks: an overview. *Resour. Conserv. Recycl.* 138, 298–312.
- [122] De Angelis, G., Medici, F., 2012. Reuse of slags containing lead and zinc as aggregate in a Portland cement matrix. *J. Solid Waste Technol. Manage.* 38, 117–123.
- [123] Mosavinezhad, S.H.G., Nabavi, S.E., 2012. Effect of 30% ground granulated blast furnace, lead and zinc slags as sand replacements on the strength of concrete. *KSCE J. Civ.Eng.* 16, 989–993.
- [124] Cioffi, R., Lavorgna, M., Santoro, L., 2000. Reuse of secondary lead smelter slag in the manufacture of concrete blocks. In: Woolley, G.R., Goumans, J.J.J.M., Wainwright, P.J. (Eds.), *Waste Management Series*. Elsevier, pp. 741–749.
- [125] Hills, C.D.; Pollard, S.J.T.. The influence of interference effects on the mechanical, microstructural and fixation characteristics of cement-solidified hazardous waste forms. *Journal of Hazardous Materials* 1997, 52, 171–191
- [126] Quantities for ordering building materials. Cement and Concrete Institute file:///G:/Rad%20o%20simulaciji/Literatura/Ref%20za%2015%20MPa%20Concreat.pdf
- [127] Knežević, M., Ispitivanje mogućnosti stabilizacije i solidifikacije otpadne šljake iz metalurgije olova, Magistarska teza, 2010, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu.
- [128] The procedure of processing the waste lead-acid alkaline slag into useful products, Application number P- 2013/0151, Filing date: 18.04.2013, Legal status: Registered, Publication date of application: (A) 31.10.2014 5/2014, IPC: C22B 7/04.
- [129] Wainwright, J.H., *The Volumetric determination of Lead*, New York Section, March 5, 1997.

- [130] USEPA (1996). U.S. Environmental Protection Agency, Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices, Method 3052. Washington, DC: Office of Solid Waste and Emergency Response, U.S. Government Printing Office. <http://www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/EPA-Method-3052.pdf> (Accessed 01.08.16)
- [131] ASTM D2216-10 Standard Test Methods for Laboratory Determination of Water (Moisture) Content of Soil and Rock by Mass
- [132] European Committee for Standardization, 2002. EN 12457–2. Characterization of Waste Leaching-Compliance Test of Leaching of Granular Waste Material and Sludges – Part 2: One-Stage Batch Test at a Liquid to Solid Ratio of 10 l/kg for Materials With Particle Size Below 4 mm (With or Without Particle Reduction). Czech Standard Institute, Prague.
- [133] METHOD 1311 Toxicity characteristic leaching procedure. <https://www.epa.gov/sites/-production/files/2015-12/documents/1311.pdf>
- [134] Roine, A. HSC Chemistry® v 9; Outotec Research Oy Center: Pori, Finland, 2016.
- [135] Parkhurst, D.L.; Appelo, C.A.J.. Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3—a Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. U.S. Geological Survey Techniques and Methods, 2013, book 6, chapter A43, 497 p.B. 6, chapter A43 6–43A.
- [136] Berner, U.R., Radionuclide Speciation in the Porewater of Hydrated Cement II. The Incongruent Dissolution of Hydrated Calciumsilicates, EIR, Wurenlingen, 1987.
- [137] Halim, C.E.; Short, S.A.; Scott, J.A.; Amal, R.; Low, G.. Modelling the leaching of Pb, Cd, As, and Cr from cementitious waste using PHREEQC. *Journal of Hazardous Materials* 2005, 125, 45–61.
- [138] Liu, De-G.; Ke, Y.; Min, X. B.; Liang, Y. J.; Wang, Z.B.; Li, Y.C.; Fei, Yao, J.W.; Xu, H.; Jiang, G.H.. Cotreatment of MSWI Fly Ash and Granulated Lead Smelting Slag Using a Geopolymer System. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 2019.
- [139] Halim, C.E.; Amal, R.; Beydoun, D.; Scott, J.; Low, G.. Implications of the structure of cementitious wastes containing Pb(II), Cd(II), As(V), and Cr(VI) on the leaching of metals. *Cement Concrete Research* 1998, 34, 1093–1102.

- [140] Chou, L.; Garrels, R.M.; Wollast, R.. Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals. *Chemical Geology* 1989, 78, 269–282.
- [141] Kovacevic, D.; Pohlmeier, A.; Ozbas, G.; Narres, H.D.; Kallay, M.J.N.. The adsorption of lead species on goethite. *Colloids and Surfaces A* 2000, 166, 225–233.
- [142] Benschoten, J.E.; Young, W.H.; Matsumoto, M.R.; Reed, B.E.. A nonelectrostatic surface complexation model for lead sorption on soils and mineral surfaces. *Journal of Environmental Quality* 1998, 27, 24–30.
- [143] Dugger, D.L.; Stanton, J.H.; Irby, B.N.; McConnell, B.L.; Cummings, W.W.; Maatman, R.W.. The exchange of twenty metal ions with the weakly acidic silanol group of silica gel. *The Journal of Physical Chemistry A* 1964, 68, 757–760.
- [144] Bisone, S.; Chatain, V.; Blanc, D.; Gautier, M.; Bayard, R.. Geochemical characterization and modeling of arsenic behavior in a highly contaminated mining soil. *Environmental Earth Sciences* 2016.
- [145] Levenspiel, O. (1962) *Chemical Reaction Engineering*. John Wiley & Sons, New York.
- [146] Khawam, A., Flanagan, R. D. (2006) *Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 17315–17328
- [147] Deng, J., Ma, X., Zhang, Y., Li, Y., Zhu, W., Effects of pyrite on the spontaneous combustion of coal, *Int.J. Coal Sci. Technol.* 2 (2015), pp. 306–311.
- [148] Ettler, V., Komárková, M., Jehlicka, J., Coufal, P., Hradil, D., Machovic, V., Delorme, F. Leaching of lead metallurgical slag in citric solutions—implications for disposal and weathering in soil environments. *Chemosphere* 2004, 57, 567–577.
- [149] Sarig, S., Kahana, F., *Thermochimica Acta* 14 (1976) 263–268.
- [150] Lakernik, M. M., *Metalurgija olova* (in Russian).
- [151] Data of Geochemistry, [https://books.google.rs/books?id=E31XAAAAMAAJ&printsec=frontcover&source=gbs\\_ge\\_summary\\_r&cad=0#v=onepage&q&f=false](https://books.google.rs/books?id=E31XAAAAMAAJ&printsec=frontcover&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false), Page L37.
- [152] Lassin, A., Piantone, P., Burnol, A., Bodenan, F., Chateau, L., Lerouge, C., Crouzet, C., Guyonnet, D., Bailly, L. (2007) Reactivity of waste generated during lead recycling: An integrated study. *J Hazard Mater* 139:430–437.
- [153] Lassin, A., Piantone, P., Crouzet, C., Bodenan, F., Blanc, P. (2014) Estimated thermodynamic properties of NaFeS<sub>2</sub> and erdite (NaFeS<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O). *Appl Geochem* 45:14–24. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.02.015> Get rights and content.

- [154] Cornelis, G., Johnson, C., Van Gerven, T., Vandecasteele, C. (2008) Leaching mechanisms of oxyanionic metalloids and metal species in alkaline solid wastes: A review. *Appl Geochem* 23:955–976.
- [155] Bharmoria, P., Gehlot, P. S., Gupta, H., Kumar, A., Temperature-Dependent Solubility Transition of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Water and the Effect of NaCl Therein: Solution Structures and Salt Water Dynamics, *The Journal of Physical Chemistry B* (2014) 118(44):12734-12742, DOI: 10.1021/jp507949h.
- [156] Mihajlovic, I., Strabac, N., Zivkovic, Z., Kovacevic, R., Stehernik, M., A potential method for arsenic removal from copper concentrates, *Minerals Engineering* 20(2007) 26-33.
- [157] Khawam, A., Flanagan, D. (2006). Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals. *The Journal of Physical Chemistry*, 110(35),17315-17328.
- [158] Vitkova, M., Ettler, V., Sebek, O., Mihaljevic, M., Grygar, T., Rohovec, J., The pH-dependent leaching of inorganic contaminants from secondary lead smelter fly ash, *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 427–433.
- [159] Hodul, J.; Dohnálková, B.; Drochytka, R.. Solidification of hazardous waste with the aim of material utilization of solidification products. *Procedia Engineering* 2015,108, 639 – 646.
- [160] Mao, Y.; Muhammad, F.; Yu, L.; Xia, M.; Huang, X.; Jiao, B.; Shiao, Y.C.; Li, D.. Solidification of Lead-Zinc Smelting Slag through Bentonite Supported Alkali-Activated Slag Cementitious Material. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 2019.
- [161] Mamindy-Pajany, Y.; Hurel, C.; Marmier, N.; Roméo, M.. Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: Effects of pH, concentration and reversibility. *Desalination* 2011, 28193–99.
- [162] Malviya, R., Chaudhary, R. (2006) Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: A review. *J Hazard Mater* 137:267–276.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.065> Recycling. In : *Handbook of Recycling*. Boston: Elsevier, pp. 95–111
- [163] Hoek, E.E.; Bonouvrie, P.A.; Comans, R.N.J.. Sorption of As and Se on mineral components of fly ash: relevance for leaching processes. *Applied Geochemistry* 1994, 9, 403–412.

## **BIOGRAFSKI PODACI O KANDIDATU**

Mr Marija D. Štulović (rođ. Knežević), dipl. inž. tehnol., rođena je 25.09.1977. god. u Užicu. Završila je gimnaziju "Miodrag Milovanovic Lune" u Užicu, 1996. godine.

Školske 1996/97 godine upisala je Tehnološko-metalurški fakultet, Univerziteta u Beogradu. Studije je završila 2004. godine na smeru za organsku hemijsku tehnologiju i polimerno inženjerstvo, sa prosečnom ocenom studija 7,86. Diplomski rad na temu "Sinteza i polimerizacija vinilnih monomera koji sadrže sumpor" odbranila je sa ocenom 10,00. Mentor u izradi diplomskog rada je bila prof. dr Ivanka Popović, redovni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu.

Školske 2005/06 godine upisala je magistarske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, smer inženjerstvo zaštite životne sredine. Položila je sve ispite predviđene planom i programom na magistarskim studijama sa prosečnom ocenom 10,00. Magistarski rad na temu "Ispitivanje mogućnosti stabilizacije i solidifikacije otpadne šljake iz metalurgije olova" odbranila je 2010. godine sa ocenom 10,00. Mentor u izradi magistarske teze je bila prof. dr Mirjana Ristić, redovni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu.

Od 2006. godine je angažovana na istraživanjima u okviru jednog inovacionog projekta i četiri projekta iz oblasti tehnološkog razvoja, uz učešće u izradi glavnih tehnoloških projekata, studija i elaborata iz zaštite životne sredine, sa zapolsenjem u „IRC NIC“ A.D. Užice (od 2006. do 2011. god.) i Inovacionom Centru Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu (od 2011. god).

Doktorsku disertaciju na temu "Olovna alkalna šljaka u inovativnom procesu reciklaže sa predtretmanom, stabilizacijom i solidifikacijom", prijavila je 2015. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, na katedri za metalurško inženjerstvo. Mentor u izradi doktorske disertacije je prof. dr Željko Kamberović, redovni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu.



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

*Radovi objavljeni u istaknutim međunarodnim časopisima (M22)*

1. **Štulović M.**, Radovanović D., Kamberović Ž., Korać M., Anđić Z.: Assessment of Leaching Characteristics of Solidified Products Containing Secondary Alkaline Lead Slag, - *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol 16, no 2005, 2019, DOI:10.3390/ijerph16112005, (IF 2017 **2,145**)(ISSN 1660-4601)

*Radovi objavljeni u međunarodnim časopisima (M23)*

1. **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*, Vol 39 (3) 2013, pp. 149-163. ISSN 0324-8828

*Radovi objavljeni u časopisu međunarodnog značaja verifinovan posebnim odlukama (M24)*

1. **Štulović M.**, Mihajlović A., Anđić Z., Korać M., Kamberović Ž.: Positive synergistic effect of the reuse and the treatment of hazardous waste on pyrometallurgical process of lead recovery from waste lead-acid batteries, *Metallurgical & Materials Engineering*, Vol. 20, No 3 (2014), pp. 171-181, ISSN 2217-8961

*Radovi saopšteni na skupu međunarodnog značaja štampani u celini (M33)*

1. **M. Knežević**, M. Korać, Ž. Kamberović, M. Gavrilovski, Z. Anđić, Dependence of concrete properties on secondary lead slag share and additive type selection, XIX International Scientific and Professional Meeting, "Ecological Truth" ECO-IST'11, Bor, Serbia, 1-4 june, pp. 127-133
2. **Štulović M.**, Mihajlović A., Ranitović M.: *The assesment of Environmetal and Health Risks from the Secondary lead slag*, - IX Simpozijum reciklažne tehnologije i održivi razvoj, SRTOR 10-12 Septembar 2014, Zaječar, Srbija, Zbornik radova 185-189, ISBN 978-86-6305-025-9

*Radovi u časopisima nacionalnog značaja (M52)*

1. **M. Knežević**, M. Korać, Ž. Kamberović, M. Ristić, Possibility of secondary lead slag stabilization in concrete with presence of selected additives, *Journal of Metallurgy, Association of metallurgical engineers of Serbia*, Vol. 16 (3) 2010, pp. 195-204
2. Ž. Kamberović, M. Korać, Z. Anđić, **M. Štulović**, T. Kovačević, A. Vujović, I. Ilić, Conceptual design for treatment of mining and metallurgical wastewaters which contains arsenic and antimony, *Association of metallurgical engineers of Serbia*, Vol 18 (4) 2012, pp. 321-331

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а \_\_\_\_\_ Марија Д. Штуловић \_\_\_\_\_

број индекса \_\_\_\_\_

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Оловна алкална шљака у иновативном процесу рециклаже

са предтретманом, стабилизацијом и солидификацијом

---

- 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 Марија Д. Штуловић

Број индекса \_\_\_\_\_

Студијски програм Металуршко инжењерство

Наслов рада Оловна алкална шљака у иновативном процесу рециклаже са предтретманом, стабилизацијом и солидификацијом

Ментор др Жељко Камберовић, редовни професор  
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Потписани/а Марија Д. Штуловић

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:

Оловна алкална шљака у иновативном процесу рециклаже са

---

предтретманом, стабилизацијом и солидификацијом

---

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,

---