

Предмет: Реферат о урађеној докторској дисертацији кандидата Драгане Ђ. Радовановић,
дипл. инж. техн.

Одлуком Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду бр. 35/246 од 06.07.2017. године, именовани смо за чланове Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Драгане Ђ. Радовановић, дипл. инж. техн. под насловом

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

После прегледа достављене дисертације и других пратећих материјала и разговора са Кандидатом, Комисија је сачинила следећи

РЕФЕРАТ

1. УВОД

1.1. Хронологија одобравања и израде дисертације

- Школске 2008/09. године – Кандидат Драгана Ђ. Радовановић, дипл. инж. техн., уписала је први семестар докторских академских студија на Технолошко-металуршком факултету у Београду, смер Металуршко инжењерство, под менторством др Жељка Камберовића, редовног професора.
- 19.03.2013. – Кандидат Драгана Ђ. Радовановић је пријавила тему докторске дисертације под називом: „Процес стабилизације и солидификације опасног муља образованог након третмана отпадне воде у примарној металургији бакра“.
- 13.10.2014. – Одобрено је мировање шк. 2013/14. због неге детета до годину дана.
- 20.07.2015. – На седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета у Београду донета је Одлука о именовану Комисије за оцену подобности теме и кандидата за израду докторске дисертације.
- 30.10.2015. – На седници Наставно-научног већа Факултета донета је Одлука о прихватању Реферата Комисије за оцену подобности теме и кандидата за израду докторске дисертације и одобрена је израда докторске дисертације. За ментора је одређен др Жељко Камберовић, редовни професор Технолошко-металуршког факултета у Београду.
- 30.10.2015. – Наставно-научно веће Технолошко-металуршког факултета у Београду одобрило је продужење рока за завршетак докторских студија Драгане Ђ. Радовановић, дипл.инж. техн., бр. индекса 4002/2008, за још два семестра.
- 23.11.2015. – На седници Већа научних области техничких наука Универзитета у Београду дата је сагласност на предлог теме докторске дисертације кандидата Драгане Ђ. Радовановић, дипл.инж. техн., под називом: „Процес стабилизације и солидификације опасног муља образованог након третмана отпадне воде у примарној металургији бакра“.
- 14.04.2016. – Одобрено је мировање шк. 2015/16. због неге детета до годину дана, чиме је продужење рока за завршетак докторских студија Драгане Ђ. Радовановић, дипл.инж. техн., бр. индекса 4002/2008, за још два семестра одложено на шк. 2016/17.

- 06.07.2017 – На седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета у Београду донета је Одлука о именовану Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Драгана Ђ. Радовановић, дипл.инж. техн.

1.2. Научна област дисертације

Истраживања у оквиру ове дисертације припадају научној области Металуршко инжењерство, за коју је Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду матична установа. Ментор др Жељко Камберовић, редовни професор Технолошко-металуршког факултета у Београду, је на основу објављених публикација и искуства компетентан да руководи израдом ове докторске дисертације.

1.3. Биографски подаци о кандидату

Драгана Ђ. Радовановић (рођ. Ившић), дипл. инж. технологије, рођена је 8.1.1985. године у Београду. Завршила је XII београдску гимназију „Димитрије Туцовић” 2003. године као носилац Вукове дипломе. Школске 2003/2004 године уписала је Технолошко-металуршки факултет, Универзитета у Београду. Студије је завршила 2008. године на смеру Хемијско инжењерство, са просечном оценом студија 8,94. Дипломски рад под називом „Одређивање волуметријских величина бинарних смеша алкохола са дициклохексиламином” одбранила је са оценом 10. Добитник је награде фонда „Панта С. Тутунџић“ за изузетан успех на студијама. Школске 2008/09 године уписала је докторске студије на Технолошко-металуршком факултету, Универзитета у Београду, смер Металуршко инжењерство. Положила је све испите предвиђене планом и програмом на докторским студијама са просечном оценом 10,0. Завршни испит „Оптимизација процеса лужења хидрометалуршког поступка прераде штампаних плоча из електронског отпада” одбранила је 2010. године са оценом 10.

Од 2008. године запослена је на Технолошко-металуршком факултету, Универзитета у Београду, а од 2009. године у Иновационом центру Технолошко-металуршког факултета у Београду, као истраживач приправник. Учесник је следећих пројеката Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије: пројекат технолошког развоја „Добијање наноструктурних прахова у циљу производње нових дисперзно ојачаних синтерованих материјала у систему $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ “, ТР 19032, ангажована од 2008. до 2011. године; и пројекат технолошког развоја „Иновативна синергија нус-продуката, минимизације отпада и чистије производње у металургији“, ТР 34033, ангажована од 2011. године (пројекат је у току); оба под руководством Проф. др Жељка Камберовића. У звање истраживач сарадник изабрана је 2013. године.

Од 2009. године Драгана Ђ. Радовановић се бави експерименталним истраживањима у области Металуршког инжењерства, која се односе на процесе третмана отпадних токова из примарне металургије основних метала укључујући третман отпадних вода, процесе стабилизације и солидификације муљевитог отпада, стабилизацију изразито миграторних елемената у отпадним токовима из примарне металургије основних метала, могућност валоризације вредних метала из отпадних токова, третман електронског и електричног отпада. Добро влада инжењерским софтверима, међу којима су значајни „HSC Chemistry“ и „SuperPro Designer“. Учествовала је у интерном мапирању иновационог потенцијала за потребе пројекта „Технолошко брокерство и мапирање иновационог потенцијала ТМФ-а и ИЦ ТМФ-а“. Похађала је курсеве „Fundamental and Applications of Controlled Release and Drug Delivery“, одржаног на Универзитету у Београду; курс „Mathematical Modeling with MATLAB“, организатор GAMAX Laboratory Solutions Ltd; "Креирање иновација: поглед у будућност ИКТ-а", организатор Центар за ТрансферТехнологије Универзитета у Београду и компанија Ериксон.

Драгана Ђ. Радовановић је аутор и коаутор 13 радова који су публиковани у научним часописима и саопштени на научним скуповима. Из области истраживања из које је предложена тема докторске дисертације до сада је објављено следеће: 1 рад у истакнутом

научном часопису међународног значаја (M22), 3 рада у научним часописима међународног значаја (M23), 1 рад у водећем националном часопису (M51) и 1 у научном часопису (M53), затим 4 саопштења на скуповима међународног значаја (M33) и 1 саопштење на скупу националног значаја (M63). Такође, 1 ново техничко решење (M83).

Активно се служи енглеским језиком и поседује основно знање француског језика.

2. ОПИС ДИСЕРТАЦИЈЕ

2.1. Садржај дисертације

Докторска дисертација Драгане Ђ. Радовановић, дипл. инж. техн., под називом „Процес стабилизације и солидификације опасног муља образованог након третмана отпадне воде у примарној металургији бакра“ написана је на укупно 131 страни и садржи 7 поглавља, 47 слика (графичких приказа), 40 табела и 138 литературних навода. Састоји се од следећих поглавља: Увод, Теоријски део, Преглед литературних резултата, Експериментални део, Анализа резултата и дискусија, Закључак и Литература. Дисертација садржи и изводе на српском и енглеском језику, изјаву захвалности, биографске податке кандидата, списак научних радова и саопштења произашла из резултата докторске дисертације и 3 обавезна прилога, тј. изјаве.

2.2. Кратак приказ појединачних поглавља

У **уводном делу** је представљен процес стабилизације и солидификације (C/C) као најбоља доступна техника за третман индустријског муљевитог и чврстог отпада. Ова метода се заснива на мешању опасног отпада са агенсом за стабилизацију оптималног састава при чему долази до физичких и хемијских промена у отпаду, а добијени солидификат има карактеристике неопасног или инертног отпада и погодан је за безбедно одлагање. Предмет дисертације је развој и оптимизација C/C процеса опасног муља који настаје третманом отпадне воде у примарној топионици бакра са високим садржајем основних (Cu, Zn, Pb, Ni) и токсичних метала (As). Дефинисани су принципи испитивања ефикасности C/C процеса који укључују праћење развоја притисне чврстоће и отпорности добијених солидификата на лужење контаминената и зависе од развоја хидратисане структуре солидификоване матрице. Као идеалан процес третмана отпада, који обједињује валоризацију вредних компоненти из отпада и стабилизацију, предложен је процес *in situ* стабилизације клинкера насталих током пирометалуршког процеса третмана отпадних муљева из примарне производње цинка са садржајем бакра, а који би представљао идеалан процес третмана отпада обједињавајући валоризацију вредних компоненти из отпада уз истовремену стабилизацију остатка који би поседовао карактеристике неопасног отпада. С тим циљем испитивани су отпадни муљеви настали током дугогодишњег процеса производње и прераде цинка.

У **теоријском делу** је детаљније описан C/C процес и летећи пепео који је испитиван као главни агенс за стабилизацију отпадног муља из примарне топионице бакра и магнезијум(II)-оксид као додатак топитељу у питометалуршком процесу третмана. Дато је разјашњење поступка имплементације C/C процеса који се састоји од испитивања отпада и добијених солидификата и оптимизације процеса на лабораторијском нивоу, испитивања изабраног C/C система на нивоу пилот постројења и избора крајњег сценарија третмана. У овом поглављу су описани процеси у примарној топионици бакра који доводе до стварања опасног отпадног муља: процеси топљења и конвертовања концентрата руде бакра при којима настаје отпадни гас, затим третман отпадног гаса у мокрим скруберима и торњевима за хлађење при чему се генерише изразито кисела отпадна вода са високим садржајем метала (Zn, Cu, Pb, Ni, Cd, As). Описани су и принципи третмана индустријске отпадне воде при којима настаје отпадни муљ, пре свега хемијско таложење основних метала у облику хидроксида и коталожење арсена употребом желез(III)-сулфата. Такође, представљене су могућности и трендови у индустријској пракси у вези са валоризацијом метала присутних у процесној прабини из процеса топљења и конвертовања, а који улазе у састав опасног муља током третмана отпадних гасова и отпадне воде у топионици бакра. У овом поглављу су описани и

процеси при којима настају отпадни муљеви из хидрометалушког поступка добијања цинка са високим садржајем бакра.

У поглављу **Преглед литературних резултата** приказана је доступна научна литература везана за третмана отпада који садржи метале процесом стабилизације и солидификације коришћењем различитих врста агенаса за стабилизацију (везива). Велику пажњу у научним истраживањима новијег датума привукла је употреба летећег пепела као везива у C/C процесу. Летећи пепео је нус-продукт сагоревања угља у термоелектранама и по свом садржају оксида (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и CaO) спада у пуцоланске материјале који у контакту са водом и CaO показују цементна својства стварајући хидратисану структуру калцијум-силиката (CSH) и калцијум-алумината (CAH) одговорних за развој притисне чврстоће и стабилне матрице солидификата. Подаци у литератури су показали да употреба летећег пепела као агенса доводи до стабилизације већег броја метала у ширем опсегу pH вредности. Присуство метала у отпаду доводи до успоравања, чак и инхибиције реакције хидратације пуцолана стварањем нерастворних једињења на површини новонасталих хидрата, чиме значајно утичу на ефикасност C/C процеса. Методе испитивања ефикасности C/C процеса укључују испитивање физичких и хемијских карактеристика добијених солидификата. Мерење притисне чврстоће (*eng. unconfined compressive strength, UCS*) даје основну информацију да ли је отпадни материјал стабилисан или не, а најмања потребна вредност UCS за безбедно одлагање износи 0,35 МПа. Тестови лужења се користе за оцену мобилности контаминената присутних у третираном отпаду. У националном закону прихваћена су два стандардизована теста лужења TCLP (*eng. Toxicity Characteristic Leaching Procedure*) и EN 12457. Ниво излужења метала је функција pH вредности и зависи од пуферског капацитета солидификоване матрице, односно, њене отпорности на различите услове средине, а одређује се применом теста за одређивање капацитета за неутрализацију киселине (*eng. Acid Neutralization Capacity test, ANC*). Резултати теста капацитета за неутрализацију киселине се даље могу користити у диференцијалној ANC анализи (d-ANC). Ова процедура омогућава индиректну минералошку анализу солидификоване структуре, а резултати више студија су показали да d-ANC анализа може бити ефикасна алтернатива рендгенској дифрактометријској анализи (XRD) за испитивање структуре солидификованих матрица. У циљу испитивања могућности *in situ* стабилизације при третману отпадних муљева из хидрометалушке производње цинка са високим садржајем бакра дата су најновија достигнућа у вези са валоризацијом метала из отпада пирометалуршким поступцима уз испитивање утицаја састава шарже на стабилност добијених клинкера.

У поглављу **Експериментални део** наведене су све фазе обухваћене експерименталним истраживањима, као и основни циљеви истраживања. Дефинисани су материјали коришћени у експерименталном раду. У лабораторијским условима је синтетисан муљ који по својим карактеристикама и саставу одговара отпадном муљу из примарне топионице бакра. Хемијски састав муља показује да поред калцијум(II)-сулфата, као производа неутрализације киселине, муљ садржи високе концентрације метала (Fe, Zn и Cu). Летећи пепео, као главно везиво у испитиваном C/C процесу, по свом хемијском саставу припада класи F. У току испитивања летећи пепео (FA) се користио или индивидуално или у смешама са калцијум(II)-хидроксидом (HL) и композитним портланд цементом (PC) као агенс двојног и тројног састава. Отпадни муљеви из производње цинка чине јазоритни муљ и талог након неутралног лужења (*eng. Neutral leaching residue, NLR*), које, поред Zn и Pb, одликује висок садржај бакра, као и присуство изразито миграторних елемената (As и Sb). Конвенционални базни топитељ у пирометалуршком процесу третмана оваквих Zn/Pb материјала је калцијум(II)-оксид, а у оквиру дисертације испитиваће се утицај додатка магнезијум(II)-оксида топитеља на стабилизацију насталих клинкера.

У овом поглављу описани су нивои експерименталног истраживања примењени у оквиру дисертације. Неопходно је било урадити симулације процеса третмана отпадних токова из примарне топионице бакра са детаљном анализом састава концентрата сулфидне руде бакра, састава отпадних гасова, настале отпадне воде, као и могућих реакција током процеса

третмана отпадних гасова и воде. Циљ ових симулација је био одређивање коначног састава и количине муља који настаје након пуштања у рад погона за третман ефлуената у оквиру нове топионице бабра РТБ Бор. Такође, симулиран је пирометалуршки процес третмана отпадних муљева из примарне производње цинка у циљу одређивања утицаја додатка MgO на фазни и хемијски састав насталих клинкера. На лабораторијском нивоу испитивана је ефикасност C/C процеса у циљу оптимизације процеса третмана отпадног муља, односно, у циљу одређивања оптималног састава солидификата који поседује најбоље карактеристике. Испитивање је вршено варирањем односа муљ/везиво и варирањем састава везива (агенса). Везиво је додавано муљу у количинама од 5, 10, 15, 20 и 25%, а састав везива је оптимизован током више серија експеримената: у првој серији испитиван је FA као индивидуални агенс, у другој серији је испитивана смеша FA са HL (90% FA + 10% HL; 75% FA + 25% HL; 50% FA + 50% HL), у трећој серији експеримената испитиван је утицај додатка PC летећем пепелу (95% Fa + 5% PC; 90% FA + 10% PC). У току последње серије експеримената испитиван је агенс тројног састава (70% FA + 25% HL + 5% PC; 45% FA + 45% HL + 10% PC). Укупно је испитано четрдесет узорака солидификата различитог састава. Ефикасност C/C процеса на лабораторијском нивоу је одређивана мерењем постигнуте UCS солидификата и концентрације излужених контаминената у узорцима након тестова лужења. UCS је мерена након 7, 14 и 28 дана старења солидификата, стандардизовани тест лужења EN 12457, који показује дуготрајне ефекте лужења на депонији, је примењен, такође, након 7, 14 и 28 дана старења, а TCLP тест, као тест за процену најгорег могућег сценарија, након 180 дана старења солидификата. Поред стандардизованих тестова лужења, примењен је и дуготрајни тест лужења под реалним условима средине (LEC тест). LEC тест се састојао у излагању солидификата утицају атмосфералија током годину дана и сакупљању настале процедурне воде након летњег и зимског периода. У процедурној води испитиван је садржај излужених метала. Пуферски капацитет солидификата је одређен применом ANC теста, а добијени резултати су даље искоришћени за d-ANC анализу солидификоване структуре. Минералозна испитивања структуре солидификата су, такође, укључила и XRD и скенирајућу електронску микроскопију (SEM). На нивоу пилот постројења испитиван је солидификат оптималног састава у циљу одређивања посебних карактеристика (време потребно за потпуну хомогенизацију, количина слободне воде, течљивост, време слегања и хидраулична кондуктивност) које утичу на избор крајњег сценарија C/C процеса. Пре третмана отпада у циљу његовог еколошки безбедног одлагања потребно је испитати могућност валоризације вредних компоненти присутних у отпаду. За валоризацију метала из отпадних токова обојене металургије обично се користе пирометалуршки и хидрометалуршки поступци, током којих опет настају опасни отпади које је потребно накнадно третирати. Идеалан поступак третмана отпада би био онај при коме би, поред валоризације, долазило и до *in situ* стабилизације отпада, односно до стабилизације отпада „на месту настанка“. Као идеалан процес третмана отпада описан је пирометалуршки процес третмана отпадних муљева из процеса производње цинка који је вршен на 1200°C током 1 h у малој лабораторијској ротационој пећи. Шаржу су чинили отпадни муљ (смеша 75% јарозита и 25% NLR) коме је додато 12% топитеља различитог састава и 30% кокса као редуцента. Оптимизација процеса *in situ* стабилизације је вршена варирањем додатка MgO топитељу и варирањем брзине хлађења добијених клинкера хлађењем на ваздуху и у води.

Циљ свих извршених експеримената је био одређивање оптималног састава солидификата и стабилизованих клинкера који поседују карактеристике неопасног отпада и који се могу безбедно одложити.

У петом поглављу, **Анализа резултата и дискусија**, приказани су резултати симулација процеса третмана отпадних токова из примарне топионице бабра, испитивања ефикасности C/C процеса, утицаја количине и састава агенса за стабилизацију кроз карактеризацију добијених солидификата и стабилисаних клинкера. Резултати симулације третмана отпадних гасова насталих у процесима топљења и конвертовања, рађене у програмском пакету HSC Chemistry, су представљени у облику равнотежног састава метала у току отпадног гаса.

Претпостављено је да ће метали у облику сулфата и оксида бити потпуно растворени у отпадној води, док ће метали у металичном и сулфидном облику остати нерастворени и присутни у облику суспендованих честица. Симулација третмана настале отпадне воде, чији је састав одређен на основу резултата симулације отпадних гасова, урађена је у програмском пакету SuperPro Designer на основу могућих реакција и термодинамичких података добијених у програму HSC Chemistry. Третманом киселе отпадне воде настаје муљ са 75% воде. Главна компонента чврсте фазе је калцијум(II)-сулфат настао неутрализацијом сумпорне киселине. У муљу ће се такође таложити хидроксиди метала и нерастворне честице прашине из отпадних гасова. Симулацијом је одређено да третманом 8,66 m³/h отпадне воде настаје 10281,6 kg/h отпадног муља.

Ефикасност C/C процеса је процењена мерењем UCS солидификата и њихове стабилности на лужење применом разних тестова лужења. Резултати мерења UCS су показали да сви добијени солидификати различитог састава поседују притисну чврстоћу изнад 0,35 МПа након 28 дана старења. Анализирајући утицај састава агенса на развој UCS закључено је да највећи утицај има садржај SiO₂ и однос садржаја калцијума и силицијума (Ca/Si) у узорцима. Утицај састава агенса на развој притисне чврстоће се може представити односом FA+PC > FA > FA+HL+PC > FA+HL. Повећање удела HL у везиву узроковало је значајно смањење UCS. Разлог је HL додат у вишку који остаје неизреагован и недовољно SiO₂ у систему за развој CSH. Додатак PC који садржи SiO₂ доводи до повећања UCS што потврђује његову доминантну улогу у развоју UCS. Највећа вредност UCS је постигнута у систему са 10% PC у агенсу (1,14 МПа) док је најнижа вредност притисне чврстоће измерена за систем са 50% HL у везиву (0,55 МПа). Резултати EN 12457-4 теста лужења су показали да су концентрације свих основних метала биле испод границе детекције, док су концентрације детектованих As и Sb биле знатно испод максимално дозвољених концентрација (МДК) за неопасан отпад. Може се закључити да тест EN 12457-4, при којем се користи дестилована вода као агенс за лужење, није прикладан за класификацију третираног отпадног муља који садржи хидроксиде и гипс нерастворне у води. Резултати TCLP теста су показали знатно веће концентрације излужених метала што је омогућило праћење утицаја удела и састава везива у солидификатима, а тиме и оцену ефикасности C/C процеса. Утицај састава везива на стабилизацију метала се може приказати следећим односом: FA+HL (у вишку) > FA+HL+PC > FA+PC > FA+HL > FA. Додатак HL у вишку, иако смањује притисну чврстоћу, доводи до значајне стабилизације контаминената. Стабилизација од преко 99% основних метала (Cu, Zn, Pb, Ni) и преко 90% As је постигнута у систему са највећим садржајем HL (везиво састава 50% FA + 50% HL) у поређењу са нетретираним муљем. Два наведена примењена стандардизована теста која су усвојена у националном закону (EN 12457-4 и TCLP) су дала различиту класификацију солидификата са FA као јединим везивом. Према резултатима анализе концентрација излужених метала након EN 12457-4 теста наведени солидификат је класификован као неопасан отпад, док је према концентрацијама излужених метала након TCLP теста исти класификован као опасан отпад. У циљу одређивања концентрације излужених метала под реалним условима средине и реационалније оцене третираног отпада као опасног или неопасног у оквиру дисертације је предложен и примењен LEC тест који се састојао у излагању дискутабилног узорка утицају атмосфералија током годину дана и прикупљању дренажне воде након зимског и летњег периода. Овако постављен дуготрајни тест, са односом течност/чврсто одређеним на основу укупне количине падавина у округу предвиђене депоније и излагању солидификата утицају реалних услова средине представља новитет у испитивању ефикасности C/C процеса. За све испитиване метале резултати EN 12457-4 теста су били ближи концентрацијама након LEC теста, што потврђује улогу EN 12457-4 теста за одређивање дугорочног ефеката лужења на депонијама. Ниво излужења метала зависиће од пуферског капацитета солидификата који је одређен применом ANC теста. Утицај састава везива на ANC солидификата може се представити односом: FA+HL > FA+HL+PC > FA+PC > FA. Пуферски капацитет зависи од количине алкалних компонената у солидификованом/стабилисаном отпаду, па ће тако додатак HL везиву повећавати пуферски

капацитет солидификата и утицати на смањење излужења контаминената. Примена FA као адитива и додатак PC, иако повећава UCS солидификата, смањује његов пуферски капацитет уносом киселих оксида (SiO_2 и Al_2O_3) у систем. Резултати испитивања притисне чврстоће, тестова лужења и ANC су показали да највећи утицај на ефикасност C/C процеса има додатак HL везиву у вишку, односно $\text{Ca}(\text{OH})_2$ који остаје неизреагован у реакцији хидратације са пуцоланским компонентама и тиме смањује UCS, али значајно утиче на повећање пуферског капацитета солидификата и стабилизацију контаминената. Примена XRD анализе није успела да детектује разлике у фазном саставу између солидификата са FA као јединим агенсом и солидификата са највећим садржајем HL, који међусобно показују највеће разлике у UCS и стабилизацији метала. Разлог би могао да буде аморфни $\text{Ca}(\text{OH})_2$ који се тешко детектује X-зрацима. Из тих разлога примењена је d-ANC анализа која је у литератури наведена као ефикасна алтернатива XRD анализи. Недостаци d-ANC анализе су да положај пикова на одређеним pH вредностима варира услед утицаја количине присутних фаза и њихове интеракције, састава везива и присуства металних хидроксида као нечистоћа. Из тих разлога резултати d-ANC анализе су преклопљени са Eh-pH дијаграмима за Ca-S- H_2O и Si-Ca- H_2O системе на 25°C , што представља новитет у примени ове анализе. Закључено је да се добијени пикови типично појављују на линијама између две области стабилности специфичних фаза и да је померање пикова дуж pH осе повезано са Eh вредностима раствора које у досадашњој примени ове анализе нису разматране. Примена модификоване d-ANC анализе је детерминисала присуство неизреагованог $\text{Ca}(\text{OH})_2$, додатог у вишку који узрокује повећање ANC и отпорност на лужење солидификата, али и пад вредности UCS. Присуство ове фазе је потврђено SEM анализом узорака солидификата. На основу резултата добијених на лабораторијском нивоу у циљу оцене ефикасности C/C процеса изабран је оптимални састав солидификата који се састоји од 80% муља и 20% агенса састава 50% FA + 50% HL. Примена овог састава везива на третман отпадног муља резултује стабилизацију од преко 99% основних метала и преко 90% As у поређењу са нетретираним муљем и развој притисне чврстоће изнад захтеваних 0,35 МПа, што класификује овај солидификат као неопасан отпад погодан за безбедно одлагање. Солидификат оптималног састава је испитиван на нивоу пилот постројења, а резултати су показали да би као крајњи сценарио C/C процеса могао бити изградња постројења за третман отпадног муља.

Као идеалан процес третмана отпадних муљева при којем се истовремено валоризују корисне компоненте из отпада и стабилизује остатак, у оквиру дисертације се испитивала *in situ* стабилизација клинкера који настају пирометалуршким процесом третмана отпадних муљева из примарне производње цинка. Употреба конвенционалног базног топителја (CaO) у процесу третмана је резултирало стварање клинкера који је окарактерисан као опасан отпад услед концентрација излужених As и Sb изнад МДК након EN 12457-4 теста лужења. Резултати симулације процеса третмана, урађене у програмском пакету HSC Chemistry, су показали да су ови елементи у клинкеру присутни као изразито мобилне фазе и да би метод за њихову имобилизацију могао да буде инкапсулација унутар стабилне матрице клинкера. Резултати испитивања утицаја варирања додатка MgO топителју и варирања брзине хлађења на стабилизацију клинкера су показали концентрације излужених As и Sb знатно испод МДК. Разлог је MgO који је остао инертан током процеса редукујући индекс базицитета и тиме фаворизујући формирање гушће аморфне структуре и инкапсулацију миграторних елемената унутар исте. Сви испитивани клинкери добијени додатком MgO су безбедни за даљу употребу или одлагање.

У шестом поглављу, сумирани су најзначајнији закључци проистекли из рада на овој дисертацији.

У седмом поглављу, приказана је Литература која садржи све референце цитиране у дисертацији.

3. ОЦЕНА ДИСЕРТАЦИЈЕ

3.1. Савременост и оригиналност

Задатак савременог друштва је свакако имплементација принципа одрживог развоја и очувања животне средине у чије оквира спада и третман индустријског отпада у циљу његовог безбедног одлагања. У спрези између све строжијих законских оквира са једне стране и све веће потражње за прерадом и употребом минералних сировина са друге, на третман и одлагање отпада је потребно гледати као на сигурно депоновање сировина за будуће генерације. Отпадне токове настале током металуршких процеса карактерише комплексан састав којег одликује висок садржај и контаминената и метала од интереса с тога се третману овакве врсте отпада треба приступити са посебном пажњом.

Неки од принципа процеса стабилизације и солидификације (C/C) су дефинисани још током осамдесетих година од стране Америчке агенције за заштиту животне средине (*eng. United States Environmental Protection Agency*). Европска комисија данас сматра овај процес најбољом доступном техником за третман муљевитог и чврстог индустријског отпада у оквиру Директива о Интегрисаној контроли и спречавању загађења (*eng. Integrated Pollution Prevention and Control*). Услед све строжијих критеријума у погледу класификације отпада као неопасног и његовог безбедног одлагања, C/C процес је тема многих научних радова у последње две деценије чији је циљ био испитивање могућег третмана различитих врста индустријског и комуналног отпада и ефикасности различитих примењених агенаса за стабилизацију. У радовима се, као најчешће испитиван агенс за стабилизацију, издваја цемент и његов утицај на стабилизацију различитих неорганских и органских контаминената, при чему се цемент додаје отпаду у одређеним процентима ако је отпад намењен одлагању, или отпад цементу, ако се овако третиран отпад користи у грађевинској индустрији као нпр. пунилац. У радовима се све више испитују отпадни материјали или нус-продукти који поседују пуцоланска својства као додаци цементу у C/C процесу, као што су прашина цементне пећи, шљака високе пећи и летећи пепео, или материјали који би поспешили ефикасност цемента као агенса у стабилизацији контаминената (креч, железно(II)-сулфат и полимерни материјали). Ипак, мали је број испитивања који као једини или главни агенс користе нус-продукте из индустрије или индустријске отпадне материјале, што би свакако побољшало економско-еколошке параметре процеса третмана. Поред специфичног агенса који је испитиван у оквиру дисертације, оригиналност се огледа и у комплексности третираног отпада у погледу састава и количине контаминената који садрже отпадни муљевити настали у металуршким процесима. Ефикасност процеса третмана се у дисертацији испитивао праћењем стабилизације и основних метала (Cu, Zn, Pb и Ni) и изразито миграторних и токсичних метала (As и Sb).

Иако су критеријуми за оцену ефикасности C/C процеса јасно дефинисани, проблеми као што су различита класификација третираног отпада и анализа солидификоване структуре су забележени у научној литератури. У оквиру дисертације су овакви проблеми превазиђени поставком новог дуготрајног теста лужења под реалним условима средине и модификацијом диференцијалне ANC анализе преклапањем са Eh-pH дијаграмима чиме ова дисертација доприноси развоју система оцењивања ефикасности C/C процеса третмана опасног отпада.

3.2. Осврт на референтну и коришћену литературу

У докторској дисертацији цитирано је укупно 138 референци. Велики број цитираних референци представљају научни радови публиковани у последњих неколико година, што указује на актуелност теме ове докторске дисертације. Највећи број цитираних радова чине радови међународног значаја са тематиком релевантном за израду докторске дисертације. Међу цитираним референцама најзаступљенија је тема стабилизације и солидификације различитог индустријског отпада и синтетисаних материјала са високим садржајем метала. Стабилизација арсена, као изразито миграторног елемента који гради лако растворна и испарљива једињења, је тема већег броја цитираних радова. О могућности стабилизације антимоана, једног од праћених елемената у оквиру дисертације, постоји мало података у научној литератури, па је и број цитираних радова мали, што опет потврђује актуелност теме.

Одређени број референци за тему има и могућност валоризације корисних метала из отпадних токова. С обзиром да је у дисертацији примењен велики број тестова и анализа, у један део коришћене литературе спадају и званична документа, правилници, приручници и стандарди.

3.3. Опис и адекватност примењених научних метода

Равнотежни састав отпадних гасова из процеса топљења и конвертовања концентрата бакра, као и састав отпадне воде из примарне топионице бакра, која настаје третманом гасова у влажним скруберима, су одређени симулацијом у HSC Chemistry софтверском пакету. Третман отпадне воде, при којем настаје отпадни муљ, је симулиран у програму SuperPro Designer. Циљ ове симулације је одређивање количине и састава отпадног муља. Отпадном муљу су одређени густина, садржај воде и рН вредност као физичке особине од значаја за даље истраживање. Степен токсичности отпадног муља и летећег пепела, као главног агенса у C/C процесу, је одређен стандардизованим тестовима лужења који су прихваћени у националном закону: EN 12457-4 и TCLP. Орјентациони састав отпадног муља, летећег пепела и добијених солидификата је одређен рендгенско флуоресцентном спектрометријом (XRF метода). Оптимизација C/C процеса је вршена варирањем састава и количине везива, а ефикасност C/C процеса оцењивала мерењем притисне чврстоће добијених солидификата и миграторности елемената применом тестова лужења. Поред стандардних тестова лужења, EN 12457-4 и TCLP, солидификати су били изложени реалним атмосферским условима средине при чему се сакупљала њихова процедурна вода у току годину дана (LEC тест). Концентрација основних метала и арсена у узорцима раствора након тестова лужења и процедурној води је одређена оптичком емисионом спектроскопијом са индуктивно куплованом плазмом (ICP/OES). Такође, сваком раствору је одређена рН и Eh вредност. Како ниво излужења метала из солидификоване матрице зависи од капацитета солидификата за неутрализацију киселине (буферског капацитета), за његово одређивање примењен је ANC тест. ANC тест се састоји од серије лужења азотном киселином при чему се њена концентрација повећава од 0 (дестилована вода) до 2M, мери рН вредност раствора и цртају титрационе криве. Све карактеристике солидификата, које одређују ефикасност C/C процеса, зависе од развоја хидратисане структуре солидификоване матрице. Ова структура је посматрана помоћу сканирајуће електронске микроскопије (SEM). Минералoшки састав солидификата је одређен рендгенском дифрактометријом (XRD). Међутим, с обзиром да је солидификована матрица аморфне структуре, поред XRD методе је било неопходно применити алтернативну диференцијалну ANC анализу при којој се математичким операцијама титрационе криве, добијене ANC тестом, трансформишу у дискретне пикове на одређеној рН вредности. У циљу превазилажења недостатака ове алтернативне анализе, њени резултати су комбиновани са Eh- рН дијаграмима за прецизније одређивање састава солидификата аморфне структуре. Солидификат оптималног састава и количине везива се даље испитивао на нивоу пилот постројења. У оквиру ове фазе испитивања одређено је потребно време за потпуну хомогенизацију, могућност пумпања, време слегања (везивања), количина слободне воде и хидраулична кондуктивност солидификата. Наведена испитивања на нивоу пилот постројења су спроведена у циљу одређивања крајњег сценарија и имплементације C/C третмана у процес производње. Ефикасност *in situ* стабилизације клинкера добијених пирометалуршким процесом третмана отпадних муљева из процеса производње цинка је испитана применом стандардизованог теста EN 12457-4, док се утицај додатка MgO топитељу и варирање брзине хлађења на развој стабилне аморфне структуре клинкера анализирао применом енергетски дисперзивне спектроскопије (EDS) заједно са SEM анализом.

3.4. Применљивост остварених резултата

Резултати постигнути у оквиру израде дисертацији показују да се летећи пепео самостално и са додатком хидратисаног креча и цемента може ефикасно користити у третману муљевитог отпада са високим садржајем основних и токсичних метала. Овакав отпад, поред примарне

топионице бабра, настаје и при третману отпадних вода из осталих топионица обојених метала, као и других процеса металуршке и неорганске индустрије. Остварена висока ефикасност у стабилизацији контаминената (редукција излужења преко 99% основних метала и преко 90% арсена) омогућава примену летећег пепела у смеши са хидратисаним кречом и у третману отпада са нижим концентрацијама контаминената и једноставнијим саставом отпада у погледу разноврсности присутних метала. Резултати добијени у дисертацији су коришћени за пројектовање погона за третман муља који настаје третманом отпадне воде у примарној топионици бабра.

Са друге стране, као идеалан процес третмана муља са високим садржајем бабра и испарљивих метала, може се применити пирометалуршки процес третмана уз примену адекватног састава топитеља, као што је додатак MgO калцијум(II)-оксиду, у циљу истовремене валоризације корисних метала из отпада и *in situ* стабилизације остатка (клинкера).

3.5. Оцена достигнутих способности кандидата за самостални научни рад

Кандидат Драгана Ђ. Радовановић, дипл. инж. техн. је током израде докторске дисертације показала способност планирања и реализације експеримената. Изразите истраживачке квалитете исказала је коришћењем различитих инструменталних метода, предлозима и поставкама нових и модификованих метода анализа, а при анализи резултата показала је самосталност, систематичност и креативност. На основу досадашњег рада и постигнутих резултата кандидата, Комисија сматра да Драгана Ђ. Радовановић поседује квалитете неопходне за самосталан научно-истраживачки рад.

4. ОСТВАРЕНИ НАУЧНИ ДОПРИНОС

4.1. Приказ остварених научних доприноса

Резултати добијени у оквиру дисертације дају значајан допринос експерименталном истраживању процеса стабилизације и солидификације, моделовању и симулацији, а потом и оптимизацији процесних параметара који укључују утицај количине и састава агенса на третман отпада. Резултати доприносе развоју система оцењивања ефикасности процеса третмана опасног отпада. Експериментално истраживање је вођено у циљу свеобухватне карактеризације улазног материјала, добијених солидификата и стабилисаних клинкера, дефинисања оптималног састава солидификата и клинкера, синергетског ефекта третмана отпадног муља коришћењем индустријског нус-продукта у циљу добијања неопасног отпада. Најзначајнији научни доприноси ове дисертације су:

- Предлог одрживог технолошког поступка стабилизације/солидификације за третман отпадног муља из примарне топионице бабра комплексног састава, са високим садржајем основних (Cu, Zn, Pb, Ni) и токсичних метала (As) синергетском употребом индустријског нус-продукта (летећег пепела) као главног агенса за стабилизацију.
- Дефинисање синергетских ефеката примене летећег пепела, као индивидуалног агенса за стабилизацију и у смешама са хидратисаним кречом и композитним портланд цементом у C/C процесу отпадног муља, у циљу добијања захтеваних механичких својстава, при чему је постигнута притисна чврстоћа солидификата вишеструко већа од захтеваних 0,35 МПа за безбедно одлагање.
- Дефинисање оптималног састава солидификата (80% муљ + 20% агенс) и агенса за стабилизацију (50% летећи пепео + 50% хидратисани креч), чиме је постигнута редукција излужења преко 99% основних метала (Cu, Zn, Pb, Ni) и преко 90% арсена.
- У оквиру дисертације је примењен иновативни дугорочни тест лужења солидификата под реалним атмосферским условима који укључује испитивање процедурне воде сакупљане током годину дана излагања солидификата истим, за разлику од стандардних тестова лужења који анализирају миграторност контаминената при различитим сценаријима.

- У дисертацији је први пут примењена модификована диференцијална ANC анализа (d-ANC) као алтернативни метод за испитивање фазне структуре солидификата, добијена комбиновањем резултата d-ANC са Eh-pH дијаграмима, што представља новитет у примени ове анализе којим се превазилазе њени недостаци наведени у поглављу 2.
- Дефинисање процесних параметара *in situ* стабилизације клинкера током пирометалуршког третмана муљева који садрже бакар, при чему је постигнута редукција излужења арсена за 95,5% и антимона за 98,2% применом MgO као додатка конвенционалном базном топитељу (CaO)

4.2. Критичка анализа резултата истраживања

На основу јасно дефинисаних предмета и циљева истраживања, а након детаљне анализе литературних података из области третмана опасног муљевитог и чврстог индустријског отпада, одређена је методологија истраживања која је и примењена у докторској дисертацији. Услед све строжијих законских оквира у погледу МДК при одлагању отпада, процес третмана отпада применом стабилизације и солидификације је свакако актуелна тема. Муљ који настаје у примарној топионици бакра након третмана отпадне воде, као и отпадни муљеви из хидрометалуршког поступка добијања цинка представљају опасан отпад са могућим великим утицајем по животну средину услед изразито комплексног састава како основних (Cu, Zn, Pb, Ni), тако и токсичних метала (As). Са друге стране, избор летећег пепела као главног агенса који се испитивао у C/C процесу представља ефектан пример синергије у третману опасног отпада применом индустријског нус-производа у циљу добијања неопасног отпада који је погодан за безбедно одлагање. Велики број испитиваних узорака и примењених анализа је спроведен из разлога да се што прецизније испита ефикасност третмана отпада, утврди утицај употребљеног агенса различитог састава и количине на стабилизацију контаминената и одреди потенцијани утицај на средину након одлагања третираног отпада. Предложени и примењени нови дуготрајни тест лужења под реалним условима средине који укључује сакупљање и анализу дренажне воде настале током годину дана излагања солидификата атмосфералијама и модификована d-ANC анализа, као алтернативна метода у испитивању аморфне солидификоване структуре, доприносе развоју система оцењивања ефикасности процеса третмана опасног отпада. Такође, процес *in situ* стабилизације клинкера који настаје током пирометалуршког третмана отпадних муљева из процеса хидрометалуршког добијања цинка са високим садржајем бакра преставља пример идеалног третмана опасног отпада при којем долази до истовремене валоризације корисних метала и стабилизације остатка (клинкера), а који се постиже једноставним варирањем састава шарже у пећи и брзине хлађења клинкера.

4.3. Верификација научних доприноса

Категорија M22:

1. **Radovanović, D.**, Kamberović, Ž., Andjić, Z., Ranitovic, M., Markovic, B.: The effect of CaO and MgO addition and cooling rate on stability of slag obtained after jarosite and neutral leaching residue treatment in the Waelz process, - *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2017, doi: <http://dx.doi.org/10.5277/ppmp1842>; (IF=0,901) (ISSN: 1643-1049)

Категорија M23:

2. **Ivšić-Bajčeta, D.**, Kamberović, Ž., Korać, M., Gavrilovski, M.: A solidification/ stabilization process for wastewater treatment sludge from a primary copper smelter, - *Journal of the Serbian Chemical Society*, vol.78, no. 5, pp. 725-739, 2013 (IF=0.889) (ISSN: 0352-5139)
3. 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, no. 3, pp. 149-163, 2013 (IF=0,439) (ISSN: 0324-8828)
4. **Radovanović, D.**, Kamberović, Ž., Korać, M., Rogan, J.: Solidified Structure and Leaching Properties of Metallurgical Wastewater Treatment Sludge after Solidification/Stabilization

Process, - *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, vol. 51, no. 1, pp. 34-43, 2016 (IF=1,425) (ISSN: 1093-4529)

Категорија M33:

5. **Ivšić-Bajčeta, D.**, Kamberović, Ž., Korać, M., Anđelić, B., Trujić, V.: „Possibilities of solidification/stabilization of sludge from wastewater treatment plant in TIR Bor with fly ash,“ - *Proceedings of XIX International Scientific and Professional Meeting EcoIst '11*, Bor, Srbija, 2011, pp. 420-426 (ISBN: 978-86-80987-84-2)
6. Manojlović, V., Kamberović, Ž., Simić, M., **Ivšić-Bajčeta, D.**, Korać, M., Pavlović, M., Tomović, A.: „Treatment of eaf-dust in dc plasma furnace - off-gas composition modelling and comparison with real measurements,“ - *III International Conference „Ecology of urban areas 2013“*, Zrenjanin, Ečka, Srbija, 2013, pp. 143-148 (ISBN: 978-86-7672-210-5)
7. **Ivšić-Bajčeta, D.**, Kamberović, Ž.: „Synergistic effect of fly ash and lime on treatment of sulfurous-acidic gaseous products of smelting in metallurgy,“ - *Proceedings of Integrated symposium with international participation 5th symposium on ash, slag and waste landfills in power plants and mines*, Subotica, Srbija, 2013, pp. 126-131 (ISSN 978 – 86 – 80809 – 79 – 3)
8. **Radovanović, D.**, Kamberović, Ž., Ranitović, M., Korać, M., Gavrilovski, M., Mihajlović, A.: „Integral treatment of copper smelter wastewater by copper mine overburden,“ - *47th International October Conference on Mining and Metallurgy*, Bor, Srbija, 2015, pp. 401-404 (ISBN: 9788678270475)

Категорија M51

9. **Ivšić-Bajčeta, D.**, Kamberović, Ž., Rogan, J., Ćirković, M., Pavlović, T.: Analysys of copper losses throughout weak acid effluent flows generated during off-gas treatment in the new copper smelter RTB Bor, - *Metallurgical & Materials Engineering*, vol. 19, no. 3, pp. 217-231, 2013 (ISSN: 2217-8961)

Категорија M53

10. **Radovanović, D.**, Ranitović, M., Kamberović, Ž., Korać, M., Gavrilovski, M.: Tretman otpadne vode iz nove topionice bakra RTB Bor, - *Procesna tehnika*, vol. 29, no. 1, pp. 20-26, 2017 (ISSN 2217-2319)

Категорија M63

11. **Ivšić-Bajčeta, D.**, Kamberović, Ž., Korać, M., Nikolić, V., Milijić, Z., Majinski, N., „Stabilization/solidification of wastewater treatment sludge from copper smelter RTB Bor, process implementation,“ - *Rudarstvo 2012*, Zlatibor, Srbija 2012, pp. 387-392 (ISBN: 978-86-80809-69-4)

Категорија M83

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

5. ЗАКЉУЧАК И ПРЕДЛОГ

На основу свега изложеног Комисија сматра да докторска дисертација кандидата Драгане Ђ. Радовановић, дипл. инж. техн. под називом „Процес стабилизације и солидификације опасног муља образованог након третмана отпадне воде у примарној металургији бакра“, представља значајан и оригиналан научни допринос у области Металуршког инжењерства, што је и потврђено објављивањем радова у научним часописима међународног и националног значаја и саопштењима на међународним и националним скуповима. Комисија износи мишљење да је кандидат током израде дисертације показао самосталност у научно-истраживачком раду и да су циљеви докторске дисертације у потпуности остварени. Комисија сматра да приказани резултати истраживања доприносе повећању знања о могућностима третмана опасног муљевитог отпада насталих у процесима примарне

металургије основних метала, комплексног састава са високим садржајем основних и токсичних метала, а у циљу добијања неопасног отпада погодног за одлагање уз поштовање све стриктнијих еколошких захтева.

Имајући у виду квалитет, обим и научни допринос постигнутих и приказаних резултата, Комисија предлаже Наставно-научном већу Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду да поднету докторску дисертацију, под називом „Процес стабилизације и солидификације опасног муља образованог након третмана отпадне воде у примарној металургији бакра“ кандидата Драгане Ђ. Радовановић, дипл. инж. техн., прихвати, изложи на увид јавности и упути на коначно усвајање Већу научних области техничких наука Универзитета у Београду, и да се након завршетка ове процедуре кандидат позове на усмену одбрану дисертације пред Комисијом у истом саставу.

У Београду, 20.11.2017.

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

Др Жељко Камберовић, редовни професор
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Др Ђорђе Вељовић, доцент
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Др Зоран Анђић, виши научни сарадник
Универзитет у Београду, Иновациони центар Хемијског
факултета

Др Марија Кораћ, научни саветник
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Др Бранислав Марковић, научни сарадник
Институт за технологију нуклеарних и других минералних
сировина, Београд