

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

Предмет: Реферат о урађеној докторској дисертацији кандидата мр Марије Д. Штуловић, дипл. инж. технол.

Одлуком број 35/197. од 30.05.2019. године, именовани смо за чланове Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације кандидата мр Марије Д. Штуловић, дипл. инж. технол., под насловом

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

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

28.12.2010. год.- Кандидат мр Марија Д. Штуловић, дипл. инж. технол., одбранила је магистарску тезу са темом: „Испитивање могућности стабилизације и солидификације отпадне шљаке из металургије олова“, под менторством др Мирјане Ристић, редовног професора Технолошко-металуршког факултета.

19.06.2015. год.- Кандидат мр Марија Д. Штуловић, дип. инж.технол., је пријавила тему докторске дисертације под насловом: „Оловна алкална шљака у иновативном процесу рециклаже са предтретманом, стабилизацијом и солидификацијом“.

20.07.2015. год. - На седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета, донета је Одлука број 35/312 о именовању Комисије за оцену подобности теме и кандидата за израду докторске дисертације.

30.10.2015. год.– На седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета донета је Одлука број 35/497 о прихватању Реферата Комисије за оцену подобности теме и кандидата за израду докторске дисертације и одобрена је израда докторске дисертације мр Марије Д. Штуловић, дип. инж.технол., под насловом: „Оловна алкална шљака у иновативном процесу рециклаже са предтретманом, стабилизацијом и солидификацијом“. За ментора је одређен др Жељко Камберовић, редовни професор Технолошко-металуршког факултета у Београду.

30.11.2015. год. – На седници Већа научних области техничких наука Универзитета у Београду дата је Сагласност број 61206-5060/2-15 на предлог теме докторске дисертације кандидата мр Марије Д. Штуловић, дипл. инж. технол., под насловом: „Оловна алкална шљака у иновативном процесу рециклаже са предtretманом, стабилизацијом и солидификацијом“.

29.12.2015. год. - На лични захтев кандидата, донето је Решење број 05-10/49 којим је одобрено мировање права и обавеза за израду докторске дисертације због одржавања трудноће од 01.12.2015. год. до 06.04.2016. год., на основу Извешатаја лекара специјалисте.

14.04.2016. год. - На лични захтев кандидата донето је Решење број 05-10/10-1 којим је одобрено мировање права и обавеза за израду докторске дисертације од 06.04.2016. до 06.04.2017. год., због неге детета до годину дана.

30.05.2019. год. – На седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета у Београду донета је Одлука број 35/197 о именовању Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата мр Марије Д. Штуловић, дипл. инж. технол.

1.2. Научна област дисертације

Истраживања у оквиру ове дисертације припадају научним областимаMetalуршко инжењерство и Инжењерство заштите животне средине, за које је Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду матична установа. Ментор др Жељко Камберовић, редовни професор Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду, је на основу објављених публикација и искустава компетентан да руководи израдом ове докторске дисертације.

1.3. Биографски подаци о кандидату

Марија Д. Штуловић (рођ. Кнежевић), рођена је 25.09.1977. године у Ужицу. Гимназију „Миодраг Миловановић Луне” је завршила 1996. године у Ужицу.

Школске 1996/97 године уписала је Технолошко-металуршки факултет, Универзитета у Београду. Студије је завршила 2004. године на смеру Органска хемијска технологија и полимерно инжењерство, са просечном оценом студија 7,86. Дипломски рад под називом „Синтеза и полимеризација винилних мономера који садрже сумпор” одбранила је са оценом 10,00. Ментор у изради дипломског рада је била проф. др Иванка Поповић, редовни професор Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду.

Школске 2005/06 године уписала је магистарске студије на Технолошко-металуршком факултету, Универзитета у Београду, смер Инжењерство заштите животне средине. Положила је све испите предвиђене планом и програмом на магистарским студијама са просечном оценом 10,00. Магистарски рад на тему „Испитивање могућности стабилизације и солидификације отпадне шљаке из металургије олова” одбранила је 2010. године са оценом 10,00. Ментор у изради магистарског рада је била проф. др Мирјана Ристић, редовни професор на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, на катедри за инжењерство заштите животне средине.

Докторску дисертацију, на тему „Оловна алкална шљака у иновативном процесу рециклаже са предтретманом, стабилизацијом и солидификацијом”, пријавила је 2015. године, на Технолошко-металуршком факултету, Универзитета у Београду, на катедри за металуршко инжењерство. За ментора је одређен др Жељко Камберовић, редовни професор Технолошко-металуршког факултета у Београду.

Од 2006. до 2011. године била је запослена у „ИРЦ НИЦ ” а.д. Ужице, а од 2011 године у Иновационом центру Технолошко-металуршког факултета у Београду, у звању истраживач-сарадник од 03.12.2015. године.

Ангажована је на пројектима Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије.

2. ОПИС ДИСЕРТАЦИЈЕ

2.1. Садржај дисертације

Докторска дисертација кандидата мр Марије Д. Штуловић, дипл. инж. технол., под насловом: „Оловна алкална шљака у иновативном процесу рециклаже са предтретманом, стабилизацијом и солидификацијом“ написана је на укупно 130 страна и садржи 7 поглавља, 42 слике (графички прикази), 39 табела и 163 литературна 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, 3 обавезна прилога, тј. изјаве, као и оцена извештаја о провери оригиналности докторске дисертације.

2.2. Кратак приказ појединачних поглавља

У **уводном делу** докторске дисертације поменут је стратешки значај олова за индустријски развој и глобалну економију. Истакнута је доминантна улога секундарне металургије олова, са развојем процеса производње и прераде оловних акумулатора. Дефинисани су примарни циљеви развоја процеса рециклаже оловних акумулатора, са економског и еколошког аспекта. Предложен је традиционални и највише коришћен пирометалуршки процес прераде сировина на бази олова, са топљењем сировина у ротационој пећи. Истакнут је значај одрживог развоја предложеног процеса, са очувањем и заштитом животне средине, због емисије загађујућих материја и генерисања оловне шљаке, као опасне врсте индустријског отпада. Описан је еколошки интерес развоја комбинованих процеса прераде значајних количина оловне пасте из истрошених акумулатора у примарним топионицама олова. Одрживи развој пирометалуршких процеса заснива се на генерисању мањих количина оловних шљака, валорозацији корисних компонената и искоришћењу шљака у производњи грађевинских материјала, са посебним освртом на смањење негативних утицаја процеса на животну средину. У складу са тим, дефинисан је предмет истраживања дисертације, који је обухватио испитивање комбинованог процеса топљења оловних сировина из примарних и секундарних извора, као и могућност предтретмана, стабилизације и солидификације индустријског узорка оловне алкалне шљаке из

процеса редукционог топљења оловних сировина са додатком топитеља натријум(І)-карбоната. Оловна алкална шљака је опасна врста индустријског отпада (Европски каталог отпада, шифра 100401), са специфичним својствима у погледу: нестабилности приликом складиштења у атмосферским условима, растворљивости у води, присуства токсичних и миграторних елемената.

У теориском делу дисертације описан је значај секундарне металургије олова и истрошених оловних акумулатора као највеће сировинске базе у преради олова. Истакнута је доминантна употреба олова у производњи оловних акумулатора, као и ограничења у производњи и употреби олова, регулисана законским прописима ЕУ, због велике токсичности његових једињења. Оловни акумулатори, као секундарни електрохемисјки извори енергије који се користе за акумулацију електричне енергије, описани су са типичним саставом компонената и реакцијама које се одигравају са пуњењем/пражњењем акумулатора, као и услови престанка њиховог рада. Избор технологије прераде истрошених оловних акумулатора је дефинисан у зависности од фазе предтретмана, тј. сепарације компонената акумулатора пре фазе топљења. Прерада истрошених оловних акумулатора без фазе сепарације објашњена је по технологији Варта процеса, заснована на топљењу целих оловних акумулатора (без електролита), заједно са повратном шљаком и другим секундарним сировинама на бази олова. Прерада истрошених оловних акумулатора са фазом сепарације компонената објашњена је кроз следеће технолошке фазе процеса: хидросепарација компонената акумулатора, десулфуризација оловне пасте са кристализацијом натријум(І)-сулфата (опциона фаза), тољење металне фракције и десулфуризоване оловне пасте, рафинација сировог олова и легирање. Дефинисани су и остаци процеса рециклаже истрошених оловних акумулатора са посебним освртом на оловну шљаку. Описан је процес генерисања шљаке у пећи, у зависности од врсте оловних сировина, са проценом количине и састава шљаке. Посебна пажња је поклоњена оловним алкалним шљакама које се генеришу у процесима прераде секундарних сировина (оловних акумулатора), са додатком натријум(І)-карбоната као топитеља. У прилог испитивању алкалних шљака (система $\text{Na}_2\text{S}-\text{FeS}$) анализирани су и основни параметри процеса у којем се оне генеришу (једноставност система, минимална техничка и материјална улагања, могућност вођења процеса у широком опсегу оперативних параметара). Истакнута је мања вискозност шљаке, ефикасно задржавање сумпора и добро раздвајање метала и шљаке, као и већи степен задржавања олова у шљаци (до 15 %) и већи степен излужења токсичних елемената из шљаке. Наглашене су специфичне особине ове врсте шљаке (хигроскопност и нестабиланост у атмосфери ваздуха, промене масе и гранулометријског састава шљаке са временом). Управљање остацима процеса рециклаже истрошених оловних акумулатора описано је кроз фазе: рециклаже и поновног коришћења остатака у процесу, валоризације корисних метала, финалног одлагања остатака после третмана. Детаљно је описан тертман пирометалуршке шљаке, који највише зависи од концентрације метала у шљаци и излужења загађујућих материја из шљаке. Истакнута је потреба за рециклирањем шљаке са високим садржајем метала, као и употреба шљаке у производњи грађевинских материјала, у замену за природне агрегате, која највише зависи од потенцијалног излужења загађујућих материја.

У прегледу литературних резултата приказана је доступна научна литература везана за процес рециклаже истрошених оловних акумулатора кроз развој процеса по иновативним методама. Описани су следећи процеси: лужење оловног муља у уреа-ацетат раствору са цементацијом олова; лужење и десулфуризација оловне пасте са додатком метасулфонске киселине у циљу поновног добијања олово(II)-карбоната, праћени електролитичким процесом; лужење оловне пасте са ниско-температурним жарењем; директно превођење истрошене оловне пасте у нову олово-оксидну пасту. Пирометалуршки третман секундарних сировина на бази олова описан је у процесима примарног и секундарног топљења олова. У опису директног процеса топљења оловних концентрата посебна пажња је посвећена капацитетима прераде секундарних материјала, заједно са примарним оловним сировинама. Развијене су две технологије, са разликама у хемији процеса, и то су: производња олова директно из оксидације олово(II)-сулфида, у процесима QSL, SKS, TSL који се разликују само по дизајну реактора; производња олова из редукције шљаке генерисане у процесу оксидације олово(II)-сулфида до олово(II)-оксида, у процесу Kivcet. У преради секундарних сировина на бази олова описан је процес топљења у четири типа пећи (шахтне пећи, ротационе пећи, пламене пећи и електро пећи). Посебна пажња је посвећена опису дисконтинуалног рада ротационих пећи, које се тренутно највише користе у преради секундарних сировина на бази олова. Дат је и кратак опис континуалног рада ротационе пећи и пећи под нагибом, као последица унапређења у конструкцији пећи. Посебан акценат у истраживању је стављен на испитивања оловне алкалне шљаке која се генерише у пирометалуршком третману оловних сировина у краткој ротационој пећи. У зависности од врсте додатог топитеља, објашњен је процес генерисања калцијум-железо-силикатног система шљаке и оксидног шљака-каменац система (FeS-Na₂S), који се тренутно више користи у свету. Процес топљења оловних сировина у зависности од температуре и масених удела фаза (FeS и Na₂S), анализиран је по фазном дијаграму Na-S-Fe система. Детаљна карактеризације оловне алкалне шљаке (изглед, боја, просечна насипна густина, просечна величина честица, типичан хемијски и минералoшки састав) од великог је значаја у процени могућности искоришћења и третмана шљаке, као и у процени ризика од загађења животне средине. Утицај оловне алкалне шљаке на животну средину је објашњен са аспекта њеног комплексног хемијског састава. Описане су и стандардне методе процене атмосферских утицаја на одлагање шљаке, и то су: TCLP и EN 12457-2 тестови за праћење излужења загађујућих материја из шљаке у околину. Процеси поновног добијања метала из шљаке, као што су железо и мање количине цинка и олова, објашњени су са коришћењем следећих метода: пирометалуршке, хидрометалуршке (лужење са хлоридима, лужење са концентрованом сирећетном киселином и лужење са нитратом) и био-лужење. Искоришћење шљаке у грађевинским материјалима је објашњено кроз резултате досадашњих испитивања могућности употребе оловне алкалне шљаке у изградњи путева, као и у могућностима стабилизације и солидификације оловне алкалне шљаке у цементној матрици бетона, у замену за део природног агрегата.

У четвртом поглављу дисертације дат је преглед **експерименталног рада**. Дефинисани су циљеви експерименталног рада, кроз истраживања комбинованог топљења оловних сировина из примарних и секундарних извора, заједно са

испитивањима могућности предтретмана, стабилизације и солидификације оловне алкалне шљаке из процеса рециклаже оловних сировина.

У експерименталном делу рада дат је и преглед коришћених основних материјала процеса топљења оловних сировина у лабораторијским условима (оловна паста, олово карбонатни концентрат), као и процеса предтретмана, стабилизације и солидификације (индустријски узорак оловне алкалне шљаке). Дефинисани су помоћни материјали и хемикалије процеса топљења (металуршки кокс, суви кварц, натријум(I)-карбонат, опилци сировог железа), и процеса сатабилизације и солидификације (портланд цемент, ситан и крупан агрегат природног порекла). Дат је преглед коришћених метода карактеризације оловне шљаке, солидификата и раствора од излужења, као и опис моделовања процеса топопљења и излужења елемената из солидификата. У експерименталном делу дисертације дат је и опис процеса топљења олово карбонатних сировина у краткој ротационој пећи, у лабораторијским условима, у зависности од: односа олово карбонатних сировина у шаржи, избора прихватљивог система шљаке ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$), одређивања садржаја топитеља у шаржи, оптимизације параметара процеса (температура, време, ротација пећи). Миграторност елемената из оловне алкалне шљаке је описана у зависности од односа течно:чврсто (5, 10 и 15), брзине мешања раствора (200, 400 и 600 min^{-1}), температуре (293 К, 313 К, 333 К) и времена извођења експеримента. Кинетички параметри изотермног процеса излужења натријума, сумпора и арсена из шљаке су испитани у температурном интервалу 293 К – 343 К, при константном односу течно:чврсто 20 и брзини мешања раствора 600 min^{-1} . Предтретман оловне алкалне шљаке је описан у процесу континуалног испирања шљаке у иновативном уређају, цилиндричном-ротирајућем испирач-одвајачу (по патентираној методи). Процес стабилизације и солидификације оловне алкалне шљаке је испитан у цементној матрици бетона са по 10, 15, 20 и 25 % шљаке без фазе предтретмана и у цементној матрици бетона са по 10 и 20 % шљаке после фазе предтретмана. Шљака је коришћена у солидификату у замену за део природног агрегата ситне гранулације, заједно са портланд цементом (30%) и агрегатом крупне гранулације (30%).

У петом поглављу дисертације, **анализа и дискусија резултата**, приказани су резултати карактеризације основних материјала који су коришћени у процесу редукционог топљења у краткој ротационој пећи (лабораторијски услови). Одређен је садржај воде у оловном концентрату, насипна густина узорка и расподела величина члестица концентрата. Карактеризација индустријског узорка оловне алкалне шљаке је показала разлике у хемисјком саставу шљаке крупније и ситније гранулације, највише у садржају натријума. Анализом минералског састава шљаке идентификоване су доминанте фазе железа (Fe_3O_4 , FeO , FeS), олова (PbSO_4 , PbS , метал) и остатака непрореаговалог кокса у шљаци. Уочена је промена гранулометријског састава шљаке са временом и повећавање удела ситније фракције до 79,23 %, после 30 дана одлагања шљаке. Прираштај у маси шљаке је био 23 %, после 10 дана одлагања, а удео воде 5,15 % у шљаци ситније гранулације. Закључено је да су уочене промене шљаке са временом биле највише последица садржаја натријума у шљаци, који у облику оксида реагује са водом и угљеник(IV)-оксидом из ваздуха, до формирања натријум(I)-карбоната. Други ефекат натријума на нестабилност шљаке је био због

присуства у облику ердита ($\text{NaFeS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), који се распадао на Na_2SO_4 , NaOH , FeS , FeS_2 , Fe_3O_4 . Релативно висока растворљивост шљаке ситније гранулације у води (од 22,60 % до 24,80 %), такође, била је последица садржаја натријума. Карактеризацију оловне алкалне шљаке у опасну врсту отпада су потврдили резултати излужења олова и арсена по EN12457-2 и TCLP тесту. У делу карактеризације помоћних материјала анализиран је хемијски састав материјала који су коришћени у процесу лабораторијског топљења, као и у процесу стабилизације и солидификације индустријског узорка оловне алкалне шљаке. Процес топљења олово карбонатних сировина у ротационој пећи у лабораториским условима је анализиран кроз резултате моделовања процеса и анализу термодинамичких параметара реакција у пећи, у зависности од температуре, са проценом механизма процеса топљења. Анализа дијаграма стабилности фаза у систему Pb-O-C, за услове константног парцијалног притиска кисеоника, на температурама 900 °C и 1000 °C, указала је на широку област стабилности растопа олова у редукционим условима, са могућношћу добијања олова на температурама изнад 510 °C. Анализа процеса је обухватила и оптимизацију састава генерисане шљаке, са коришћењем дијаграма за систем шљаке $\text{CaO-Na}_2\text{O-SiO}_2$ у зависности од температуре, која је показала да због високе концентрације калцијума (калцијум(II)-оксид), у концентрату, и велике потрошње топителја процес са генерисањем оптималне шљаке није оправдан. Наставак прорачуна је базиран на систему шљаке FeO-CaO-2SiO_2 са топљењем на температури 980 °C, а за комбиновано топљења оловне пасте и концентрата систем CaO-SiO_2 и $\text{Na}_2\text{O-FeO-SiO}_2$, за који је изабран жељени састав шарже (FeO 33,5 %, Na_2O 18,0 %, SiO_2 48,5 %) и очекивана температура топљења 675 °C. Резултати ефикасности екстракције олова указали су на мању ефикасност процеса топљења концентрата, у односу на топљење чисте пасте или комбинације паста-концентрат. Уочен је и негативан ефекат додатка концентрата у процесу топљења оловне пасте на ефикасност екстракције олова из сировина. Највећа ефикасност процеса оставрена је са додатком Na_2CO_3 , SiO_2 и Fe опилака у шаржу, и са генерисањем адекватног система шљаке. Са порастом температуре и са продуженим временом процеса у стационарном условима, повећавала се и ефикасност екстракције олова из сировина. Анализа шљаке генерисане у оптимизованом процесу топљења оловних сировина је обухватила одређивање количине генерисане шљаке (32,0 %) и садржаја елемената у шљаци (Pb 3,34 %, Fe 14,56 %, Na 7,23 %, Ca 4,36 %, Si 14,69 %, As 0,005 %, Sb 0,004 %, $\text{S} < 0,05\%$). Минералошком анализом генерисане шљаке идентификоване су фазе $\text{Na}_4\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{18})$, Fe_2SiO_4 , CaFe_2O_4 , FeO , $\text{FeO}(\text{OH})$, PbO , Pb_2O_3 , Pb_2SiO_4 . Прорачуната вредности вискозитета шљаке, на температури система 1100°C, била је 60 P ($\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$), а базицитет шљаке од 0,85, је указао на благо кисела својства шљаке. У поглављу анализе и дискусије обрађени су и резултати предтретмана оловне алкалне шљаке генерисане у индустријском процесу рециклаже секундарних оловних сировина. Резултати испитивања дисконтинуалног процеса испирања шљаке са водом, са променом параметара (однос течно:чврсто, брзина мешања, температура) са временом, су указали на ниску растворљивост олова и железа из шљаке, највише због њиховог присуства у нерастворним облицима (PbSO_4 , PbS , FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeS) и адсорпције олова на фазу гетита у алкалним растворима ($\text{pH} > 11$). Највећи степен излужења у води је имао натријум (95,78 %, после 30 мин), затим арсен (79,89 %, после

120 мин) и сумпор (75,34 %, после 60 мин). Анализа Eh-pH дијаграма указала је на присуство натријума и сумпора највише у облику NaS_4O_3^- , а арсена у облику HAsO_3^- . Анализа кинетичких параметара излужења арсена је указала на тро-димензиону дифузију, сферне симетрије, по једначини Ginstling-Braunsteins D4: $(1-2/3x)-(1-x)^{2/3} = kt$, са енергијом активације процеса од $15,55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Анализе кинетичких параметара излужења натријума и сумпора су указале на дво-димензиону дифузију, цилиндричне симетрије, по једначини D2: $(1-x)\ln(1-x)+x = kt$, са енергијама активације процеса од $18,71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ и $17,24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Хемијска анализа оловне шљаке после испирања са водом је потврдила уклањања једињења натријума и повећану концентрацију метала (железо, олово) у нерстворним фазама, идентификованим и минералошким анализом (XRD, SEM-EDS). У описаном процесу испирања којим су остварени највећи степени излужења елемената, тежина шљаке је смањена, у односу на полазну, за 31,86 %. Анализа токсичности шљаке после предтретмана, по TCLP методи, је указала на позитиван ефекат предтретмана због концентрације арсена у раствору од излужења далеко испод максимално дозвољене концентрације (МДК) од $5,00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Међутим, излужење олова од $12,30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, је било изнад МДК од $5,00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, тако да је шљака и после предтретмана задржала карактеристике опасног отпада, и захтева даљи третман. Резултати испитивања процеса континуалног испирања оловне шљаке у иновативном уређају, ротирајући-цилиндрични испирач-одвајач, искоришћени су за развој патентованог поступка раздвајања шљаке на жељене фракције. Издвојена је крупнија фракција шљаке богата металним сулфидима, која је враћена у процес топљења, у циљу валоризације корисних компонената, као и ситнија фракција шљаке, богата оксидно-сулфатним фазама, искоришћења за стабилизацију у цементној матрици бетона. Раствор од испирања је планиран за искоришћење у производњи соли натријум(I)сулфата. За услове рада иновативног уређаја на температури 313 K, за однос течност:чврсто 10 и при брзини мешања 200 min^{-1} , са подешавањем времена задржавања, највећа излужења су измерена за натријум до 50 %, за сумпор до 45 % и за арсен до 70 %. Прорачуном је показано да се из раствора од испирања шљаке може остварити производња натријум(I)сулфата, до 10 % производње ове соли у фази десулфуризације оловне пасте. Анализа процеса стабилизације и солидификације оловне алкалне шљаке је указала на позитивну оцену ефикасности процеса у солидификатима који су садржали од 10 % до 25 % оловне алкалне шљаке (без фазе предтретмана), по резултатима стандардних метода испитивања притисне чврстоће (од 15,32 до 13,75 МПа), и резултата TCLP теста за концентрације токсичних елемената у растворима од излужења. Испитивање излужења загађујућих материја из солидификата са 25 % оловне шљаке, у релативним условима околине, од 6 и 12 месеци, је указало на интензивније излужење олова и арсена, са повећањем рН вредности раствора (рН 12,80 - 12,06). Вредност рН раствора је идентификован као доминантан фактор на излужење. Наставак испитивања обухватио је Eh-pH анализу дијаграма стабилности фаза система As-Pb-S-Fe-Na-H₂O. Идентификоване су фазе $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ и Na_3AsO_4 које су контролисале излужења олова и арсена по TCLP тесту и јони HPbO_2^- и HAsO_3^- који су контролисали излужења олова и арсена у релативним условима околине. Анализа стабилности система са индексом засићења раствора (SI), указала је на то да је концентрацију олова у раствору контролисало таложење $\text{Pb}(\text{OH})_2$ из раствора од излужења по TCLP тесту. Ниска

концентрација арсена у раствору од излужења по TCLP тесту и негативне вредности SI ($< -2,00$) за све фазе арсена, указале су на доминантну адсорпцију арсена на железне оксиде и хидроксиде. Повећана концентрација олова у алкалним растворима излужења, у реалним условима околине, била је последица амфотерности и формирања јона HPbO_2^- , а концентрација арсена била је контролисана са формирањем хидратисаног облика арсената $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ефикасност процеса стабилизације и солидификације алкалне шљаке после фазе предтретмана потврђена је мерењем притисне чврстоће солидификата старости 28 дана и ниским излужењем загађујућих материја по TCLP тесту, са позитивном оценом предтретмана шљаке, у погледу уклањања у води растворног облика арсена. Резултати моделовања (PHREEQC програм) излужења елемената из солидификата у води, су показали да се после 60 h, на pH 12, достогла равнотежна концентрација олова у раствору и да је олово било присутно у растворним облицима ($\text{SI} < 0$). Резултати су показали и то да се после 300 h, на pH 12,5, достигла равнотежна концентрација арсена у раствору, као последица растварања исталоженог скордита ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и таложења хидратисаног облика арсената $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Најбољи резултат симулације излужења елемената из солидификата у води је добијен за солидификат који је у свом саставу имао оловну шљаку са најмањим садржајем арсена, а моделовањем је потврђен и позитиван утицај предтретмана оловне шљаке и уклањања у води растворних једињења арсена.

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

Олово је метал који има стратешки значај за индустријски развој и глобалну економију. Доминантну улогу у индустрији олова има секундарна металургија, највише због развоја процеса производње и прераде оловних акумулатора. Примарни циљеви развоја процеса рециклаже оловних акумулатора су, поред снабдевања тржишта оловом и рециклаже не-металних компонената акумулатора, економски и еколошки принципи развоја процеса.

Пирометалуршки процеси прераде су традиционални и доминантни у рециклажи оловних сировина. Због токсичне природе олова, употреба олова у производњи и рециклажи је строго контролисана, са тенденцијом развоја одрживих метода „зелене“ рециклаже и акцентом на смањење емисије загађујућих материја из процеса у околину. Еколошки интереси развоја процеса прераде сировина на бази олова довели су до развоја комбинованих процеса прераде оловне пасте из истрошених оловних акумулатора заједно са примарним сировинама олова (концентратима).

Пирометалуршки процеси прераде оловних сировина праћени су са генерисањем значајних количина оловне шљаке. Као отпад из термичке металургије олова (*European List of Wastes, Commission Decision of 3 May 2000 replacing Decision 94/3/EEC*), оловна шљака се класификује у опасну врсту индустријског отпада (шифра 100401). Међутим,

отпадне токове настале током поментих металуршких процеса карактерише комплексан састав, који одликује висок садржај метала и елемента од интереса, с тога се третману овакве врсте отпада треба приступити са посебном пажњом.

Оловна шљака се, тренутно, највише одлаже на депоније и складишта, при чему зазима велике површине земљишта, утиче на загађење земљишта и подземних вода, улази у ланац исхране биљног и животињског света, са негативним последицама и на здравље људи. Осим загађења животне средине, неконтролисано одлагање оловне шљаке има за последицу и губитак значајних количина металних ресурса, због садржаја корисних метала (железо, олово. ...) у шљаци, који би се могли поново користити у процесу рециклаже. У складу са тим, одрживи развој пирометалуршких процеса прераде сировина на бази олова заснива се на преради оловних сировина у процесима у којима се генеришу оловне шљаке у мањим количинама, валоризацији корисних компонената шљаке и њеном искоришћењу у производњи грађевинских материјала, са акцентом на смањење негативних утицаја процеса прераде и третмана шљаке на квалитет животног средине. Ризик од загађења животне средине токсичним елементима из шљаке смањује се са процесима екстракције (пирометалуршки и хидрометалуршки) или имобилизације (стабилизација и солидификација). На смањење количине генерисане шљаке утиче се и са развојем модела њеног даљег искоришћења, као замена за природни агрегат у процесима производње грађевинских материјала (бетона). Међутим, излужења токсичних елемената из производа који садрже отпад, су кључни фактор ограничења у коришћењу оловне шљаке у производњи грађевинских материјала.

У дисертацији је испитан комбиновани процес топљења оловних сировина из примарних и секундарних извора, као и иновативни третман оловне алкалне шљаке, заснован на принципима адекватног управљања отпадом из процеса рециклаже оловних сировина, са значајним доприносом валоризацији корисних компонената из шљаке и њеном искоришћењу у производњи грађевинских материјала, све у складу са одрживим развојем процеса рециклаже и очувањем животне средине. У оквиру дисертације излужења токсичних елемената из солидификата су анализирана са резултатима дуготрајног теста лужења под реалним условима средине, са Eh-pH дијаграмима и симулацијом процеса излужења (PHREEQC програмски пакет) токсичних елемената (олово, арсен) из солидификата, чиме ова дисертација доприноси развоју система оцењивања ефикасности C/C процеса третмана оловне алкалне шљаке и могућности њеног искоришћења у производњи грађевинског материјала (бетона).

3.2. Осврт на референтну и коришћену литературу

У докторској дисертацији цитирано је укупно 163 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 најзаступљеније су теме: топљење оловних сировина, анализа отпада који се генерише у процесима топљења, могућности валоризације корисних компонената из отпадних токова и искоришћење отпада у грађевинарству. Оловна алкална шљака је специфична врста индустријског

отпада из термичке прераде олова, највише због њене нестабилности у атмосферским условима и растворљивости у води. О могућностима предтретмана оловне алкалне шљаке, њене стабилизације и солидификације, постоји мање података у научној литератури, у односу на могућности третмана и искоришћења шљаке из примарне металургије олова. Поменути податак потврђује актуелност теме докторске дисертације. 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

У изради докторске дисертације су коришћене различите научне методе за карактеризацију оловне шљаке. Оптички базицитет и вискозитет шљаке су прорачунати по Ken Mills методама. Хемијски састави шљаке и солидификата су испитани са потпуним растварањем узорака у киселинама (HNO_3 , HF), загревањем раствора на температури од $180\text{ }^\circ\text{C}$, филтрацијом и анализом концентрације елемената у раствору са индуковано спрегнутом плазмом - атомска емисиона спектроскопија (ICP-OES). Минералоски састав шљаке је испитан по методи рендгенске дифракционе анализе (XRD), скенирајуће електронске микроскопије са енергетски диспергованом спектроскопијом (SEM-EDS) и оптичке микроскопије. Гранулометријски састав шљаке је испитан по методи DIN ISO 3310-1. Излужења загађујућих материја из шљаке и солидификата су испитана по стандардним методама (EN 12457-2, TCLP) и у реалним условима околине (12 месеци). Раствори од излужења су анализирани на концентрације елемената по методи индуктивно спрегнуте плазме – масена спектроскопија (ISP-MS) и Eh-pH вредности. Солидификати су анализирани на хемисјки састав после растварања у киселинама, са индуковано спрегнутом плазмом атомском емисионом спектроскопијом (ICP-OES), и притисну чврстоћу, после 28 дана очвршћавања, на серво хидрауличној кидалици типа INSTRON 1332.

Процес топљења оловних сировина у ротационој пећи је моделован у HSC софтверу, са анализом хемизма и термодинамичких параметара (ΔG - стандардна промена Гибсове енергије, ΔS - стандардна промена ентропије, ΔH - стандардна промена енталпије), реакција које се теоријски одигравају у пећи у зависности од температуре ($50 - 1150\text{ }^\circ\text{C}$). Процес предтретмана оловне алкалне шљаке у води је анализиран у зависности од Eh-pH вредности раствора и концентрације елемената у раствору (HSC софтвер). Програмски пакет PHREEQC је коришћен у симулацији излужења олова и арсена, у зависности од промене pH вредности раствора. Излужења су симулирана из солидификата са: оловном шљаком генерисаном у процесу топљења оловног концентрата и десулфуризоване оловне пасте; оловном алкалном шљаком из индустријског процеса рециклаже истрошених оловних акумулатора пре и после фазе предтретмана. Дефинисани у основни термодинамички параметри процеса у HSC софтверу, за производе и реакције растварања минералних фаза, дефинисаних у матрици солидификата. Моделом су разматрани феномени адсорпције олова и арсена на хидратисане железне оксиде и силикате, као и индекси засићења раствора од излужења.

3.4. Применљивост остварених резултата

Резултати постигнути у оквиру израде дисертацији показали су да је у процесу редукционог топљења карбонатних сировина олова (50 % оловног концентрата, 50 % десулфуризоване оловне пасте) могуће остварити ефикасност процеса екстракције олова из сировина од 98,38%, са генерисањем оловне шљаке задовољавајућег вискозитета и добрим одвајањем шљаке од метала.

Резултати испитивања индустријског узорка оловне алкалне шљаке, су потврдили њену нестабилност (формирање прашкасте форме) у атмосферским условима и растворљивост у води, као и могућност излужења до око 96 % натријума, 75 % сумпора и 79 % арсена из шљаке у води, на температури 333 К, при брзини мешања од 600 min^{-1} и за однос течно:чврсто 20. Остварено је смањење количине шљаке, са дисконтинуалним испирањем у води, од око 30 %.

Резултати континуалног процеса испирања оловне алкалне шљаке у иновативном уређају, ротирајућем-цилиндричном испирач-одвајачу, по патентираној методи, су указали на могућност континуалног раздвајања корисних компонената шљаке после предтретмана (уклањања у води растворних једињења, и то до 45 % натријума, 45 % сумпора и 70 % арсена за услове рада иновативног уређаја на температури 313 К, при брзини мешања од 200 min^{-1} и за однос течно:чврсто 10. Измерено је смањење количине шљаке, са континуалним испирањем у води, од око 20 %. Метал-сулфидна фаза крупније гранулације (+1 mm) је враћена у процеса топљења оловних сировина, у циљу искоришћења корисних метала. Оскидно-сулфатна фаза шљаке ситније гранулације (-1 mm) је даље третирана у процесу стабилизације и солидификације са цементом и природним агрегатима, у циљу производње бетона. Прорачуном је показано да се раствор од излужења може искористити за процес поновног добијања натријум(I)-сулфата, у количини од 10 % у односу на количину соли која се добија из фазе десулфуризације оловне пасте.

Ефикасност процеса стабилизације и солидификације оловне алкалне шљаке (25 %) пре и после фазе предтретмана у цементној матрици бетона је поврћења стандардним тестовима испитивања притисне чврстоће и излужења загађујућих материја (TCLP).

Резултати испитивања излужења токсичних елемената из солидификата са 25 % оловне алкалне шљаке, без фазе предтретмана, у реалним условима околине, указали су на излужење арсена из солидификата у алкалним растворима као ограничавајући фактор искоришћења оловне алкалне шљаке у производњи бетона. Добијени резултат је потврдио значај фазе предтретмана оловне алкалне шљаке у којој се са растворним делом шљаке у води, уклањаја и значајна количина арсена. Наиме, фаза претретмана позитивно утиче на могућност искоришћења оловне алкалне шљаке у процесу производње бетона.

3.5. Оцена достигнутих способности кандидата за самостални научни рад

Кандидат мр Марија Д. Штуловић, дип. инж. технол. 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 Марија Д. Штуловић поседује квалитете неопходне за самосталан научно-истраживачки рад.

4. ОСТВАРЕНИ НАУЧНИ ДОПРИНОС

4.1. Приказ остварених научних доприноса

Резултати добијени у оквиру дисертације дали су значајан допринос развоју процеса комбинованог топљења оловног концентрата и десулфуризоване оловне пасте, кроз анализе оствареног степена екстракције олова из сировина, количине и састава генерисане шљаке. Значајан допринос дисертације огледа се и у разумевању процеса излужења елемената (натријум сумпор, арсен, железо, олово) из оловне алкалне шљаке у води, на основу којег је дат предлог предтретмана шљаке са циљем максималне валоризације корисних компонената и искоришћења у производњи грађевинских материјала. Експериментално истраживање је обухватило карактеризацију сировина које су корошћене у процесу топљења и генерисаних шљака, као и дефинисање оптималног састава солидиката, у погледу количине и састава оловне шљаке која је коришћена у његовој припреми.

Најзначајнији научни доприноси дисертације огледају се у:

- Дефинисању оптималних услова извођења редукционог процеса топљења оловних сировина, са саставом металне компоненте шарже од 50,0 % примарног оловног концентрата и 50,0 % десулфуризована оловна пасте, на температури топљења 1100 °C, у краткој ротационој пећи, са додатком силицијум(IV)-оксида, железних опилака и натријум(I)-карбоната. Остварен је најбољи степен екстракције олова из сировина од 98,38 % и генерисана је слабо кисела шљака, са нижим садржајем натријума (7,23 %), олова (3,34 %) и арсена (0,005 %), у поређењу са индустријским узорком оловне алкалне шљаке.
- Процени потенцијалног загађење околине од процедурних вода од испирања оловне алкалне шљаке, са анализом миграторности елемената (Na, S, As, Pb, Fe, Ca) из шљаке. Интензивна излужења натријума (95,78 %) и сумпора (75,34 %) из шљаке у води, била су праћена и са интензивним излужењем арсена (79,89 %), у води, на температури од 60 °C, за однос течност:чврсто 20 и при брзини мешања од 600 min⁻¹
- Примени резултата испитивања миграторности елемената из шљаке у води у развоју иновативног поступка предтретмана оловне алкалне шљаке, у континуалном цилиндричном-ротирајућем испирач-одвајач уређају. Предтретманом су раздвојене жељене фазе шљаке, крупнија фракција шљаке метал-сулфидног састава (11,53 %), је враћена у процес топљења у циљу валоризације корисних метала из шљаке, ситнија фракција шљаке оксидно-сулфатног састава (69,23 %), искоришћења је у процесу производње бетона. Маса шљаке је смањена за 19,24 %, а прорачуната маса натријум(I)-сулфата која би могла кристалисати из раствора од испирања износила је 10 % производње натријум(I)-сулфата из фазе десулфуризације оловне пасте.

- Примени новог поступка стабилизације и солидификације оловне алкалне шљаке, после фазе предtretмана, у цементној матрици бетона, са смањеним ризиком од дугорочног излужења арсена из солидификата, тј. бетона у алкалним растворима околине. Програмом PHREEQC симулирано је смањено дугорочно излужење арсена из солидификата са оловном алкалном шљаком после предtretмана за око 60 % у односу на солидификате који су садржали шљаку пре фазе предtretмана, односно за око 95 % за солидификате који су садржали оловну шљаку из комбинованог процеса топљења оловног концентрата и десулфуризоване оловне пасте, са мањим садржајем натријума, арсена и олова.

4.2. Критичка анализа резултата истраживања

На основу јасно дефинисаних предмета и циљева истраживања, а након детаљне анализе литературних података из области третмана опасног отпада (оловне шљаке) из пиromеталуршких процеса рециклаже оловних сировина, одређена је методологија истраживања која је и примењена у докторској дисертацији.

Услед све строжијих законских оквира у погледу заштите животне средине, анализа процеса рециклаже и технологије које се примењују у третману генерисаног отпада су актуелна тема.

Примарна и секундарна производња олова се заснива на сличним техникама прераде сировина, што указује на могућност њиховог комбиновања, у циљу очувања енергије, смањења производних трошкова и поновног коришћења материјала од значаја. Због ограничених количина примарних сировина, од великог су значаја развоји процеса у којима је могућа прерада значајаног дела секундарних сировина и нуспроизвода из процеса секундарне металургије олова заједно са концентратима и примарним сировинама олова.

Оловна алкална шљака која се генерише у процесу топљења оловних сировина представља опасан отпад са могућим великим утицајем по животну средину услед изразито комплексног састава како тешких метала, тако и миграторних елемената. Испитивање могућности валоризације корисних метала из шљаке, смањења количине шљаке која је намењена за одлагање и њено искоришћење у производњи грађевинских материјала, са посебним освртом на очување животне средине, су од великог значаја за одрживи развој пиromеталуршког процеса топљења оловних сировина.

4.3. Верификација научних доприноса

Категорија 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)

Категорија 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, no 3, 2013, pp. 149-163. (IF 2011 0,520) (ISSN 0324-8828)

Категорија М24:

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.

Категорија М33:

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.

Категорија М52:

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, no 3, pp. 195-204, 2010

5. ЗАКЉУЧАК И ПРЕДЛОГ

На основу свега изложеног Комисија сматра да докторска дисертација кандидата мр Марије Д. Штуловић, дипл. инж. технол., под насловом: „Оловна алкална шљака у иновативном процесу рециклаже са предтретманом, стабилизацијом и солидификацијом“, представља значајан и оригиналан научни допринос у области Металуршког инжењерства и Инжењерства заштите животне средине, 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 испитивањима пирометалуршког третмана примарних и секундарних сировина на бази олова, као и предтретмана, стабилизације и солидификације оловне алкалне шљаке из процеса рециклаже истрошених оловних акумулатора. Испитиване су генерисане шљаке, комплексног састава са високим садржајем растворне компоненте и миграторних елемената, а у циљу валоризације корисних компонената шљаке после предтретамана и искоришћења шљаке после процеса предтретамана, стабилизације/солидификације у процесу производње гарђевинског материјала (бетона).

Имајући у виду квалитет, обим и научни допринос постигнутих и приказаних резултата, Комисија предлаже Наставно-научном већу Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду да поднегу докторску дисертацију, под називом „Оловна алкална шљака у иновативном процесу рециклаже са предтретманом, стабилизацијом и солидификацијом“ кандидата мр Марије Д. Штуловић, дипл. инж. технол., 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, 24.06.2019. год.

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

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

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

Др Мирослав Сокић, научни саветник
Научни саветник, Институт за технологију нуклеарних и
других минералних сировина Београд

Др Васо Манојловић, доцент
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет