

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Nela S. Petronijević

**ISPITIVANJE MEHANIZMA
NEUTRALIZACIJE KISELIH RUDNIČKIH
VODA KORIŠĆENJEM FLOTACIJSKE
JALOVINE I LETEĆEG PEPELA**

Doktorska disertacija

Beograd, 2022

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Nela S. Petronijević

**ANALYSIS OF THE MECHANISM OF ACID
MINE DRAINAGE NEUTRALIZATION USING
FLOTATION TAILINGS AND FLY ASH**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2022

Podaci o mentoru i članovima komisije:**Mentor:**

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

Članovi komisije:

Dr Antonije Onjia, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu,
Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Vaso Manojlović, vanredni profesor
Univerzitet u Beogradu,
Tehnološko-metalurški fakultet

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

Dr Dragana Radovanović, naučni saradnik
Univerzitet u Beogradu,
Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta

Dr Srđan Stanković naučni saradnik
Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hanover, Nemačka
„Savezni institut za geonauke i prirodne resurse, Hanover, Nemačka“

Doktorand:

Nela Petronijević
Mast. inž. geologije, istraživač saradnik
Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina

Datum odbrane:

Zahvalnost

Doktorska disertacija je urađena u Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina u metalurškoj laboratoriji, uz finansijsku podršku Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, a u okviru projekta TR 34023 i TR 34033 i grantu broj 451-03-68/2020-14/200023 and 451-03-68/2020-14/200135.

Pre svega, želim da se srdačno zahvalim svom mentoru Prof. dr Željku Kamberoviću na prilici da upišem doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu. Zahvaljujući njegovim smernicama za naučno-istraživački rad, idejama, savetima, ukazanoj slobodi tokom istraživačkog rada, poverenju, razumevanju i podršci uspešno sam prebrodila sve novitete tokom izrade ove doktorske disertacije.

Zahvalna sam Dr Srećku Stopiću koji mi je omogućio inicijalni kontakt sa profesorom Dr Željkom Kamberovićem.

Dr Dragani Radovanović i Dr Srđanu Stankoviću dugujem posebnu zahvalnost za nesebičnu pomoć u svakom segmentu izrade doktorske disertacije, u izboru teme, pripremi eksperimentalnog dela kao i u stručnim tumačenjima rezultata, ali i detaljnom iščitavanju teksta disertacije i sugestijama, kako bi se izbegle nejasnoće ili greške u pisanju, kojim su nesumnjivo doprineli kvalitetu disertacije.

Zahvaljujem se Dr Antoniji Onjia na iskrenoj podršci i stručnim smernicama prilikom izrade disertacije.

Najiskreniju zahvalnost dugujem Dr Miroslavu Sokiću, bez čije pomoći izrada ove doktorske disertacije ne bi bila moguća, za omogućen nesmetan rad u laboratoriji i terenu, kao i nesebičnu podršku u pomoć u svakoj fazi izrade doktorske disertacije.

Dr Branislavu Marković, Snežani Zildžović, dr Jovici Stojanoviću i ostalim koleginicama iz laboratorije ITNMS-a se zahvaljujem na velikoj pomoći prilikom pripreme i realizacije eksperimentalnog dela, dok koleginci dr Mariji Štulović dugujem posebnu pažnju za безусловnu i bezrezervnu pomoć za prenošenje znanja o softverskim simulacijama i obradi rezultata. Koleginici dr Nataši Đorđević i kolegama Gvozdeni Jovanoviću i Mladenu Bugarčiću beskrajno hvala na svim rečima motivacije i podrške, koje su u pojedinim trenucima bili od velike važnosti.

Zahvaljujem se dragim kolegama sa Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, kao i Inovacionog centra Tehnološkog fakulteta na podršci i saradnji.

Najveću zahvalnost dugujem svojoj porodici, posebno suprugu Saši, sestri Maji i roditeljima Dragici i Stanku bez čije ljubavi i podrške izradu disertacije ne bi bilo moguće ni zamisliti.

Svom ocu Stanku Petronijeviću od srca posvećujem ovu disertaciju.

Ispitivanje mehanizma neutralizacije kiselih rudničkih voda korišćenjem flotacijske jalovine i letećeg pepela

Rezime:

U doktorskoj disertaciji su predstavljeni rezultati istraživanja primene otpadnih sirovina, flotacijske jalovine i letećeg pepela, za neutralizaciju kisele rudničke vode sa jasnim definisanjem mehanizma odvijanja samog postupka. Kao alternativni agensi za neutralizaciju kisele rudničke vode jezera „Robule“ (pH 2,47) korišćeni su flotacijska jalovina iz rudnika bakra Majdanpek (FJM) i pepeo sa dve lokacije: termoelektrana „Nikola Tesla“-Obrenovac (EF) i termoelektrana „Kostolac“ (KOST).

U okviru fizičko-hemijske karakterizacije polaznih uzoraka flotacijske jalovine FJM i pepela EF i KOST određen je hemijski i mineraloški sastav uz ispitivanje stepena lužljivosti i stabilnosti otpadnih materijala testovima definisanim zakonom za ove postupke, TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*), EN 12457-4 i testa za utvrđivanje kapaciteta neutralizacije kiselosti ANC testa. Utvrđeno je da se radi o baznim materijalima koji poseduju značajan kapacitet neutralizacije kiseline i zato predstavljaju veoma efikasno alternativno sredstvo za neutralizaciju kiselih rudničkih voda i uklanjanje prisutnih metala. Za simulaciju vodenog tretmana agensima za neutralizaciju FJM, EF i KOST korišćen je program PHREEQC i dobijeni rezultati su predstavljeni u obliku indeksa zasićenja (SI) odgovarajućih mineralnih faza, koji su promenili vrednost pri specifičnim vrednostima pH.

Rezultati su pokazali da je postupkom neutralizacije sa FJM istaloženo više od 99% Al, Fe i Cu, 98% Pb i 92% Zn. Koncentracije Cd i Mn su povećane u rastvoru usled ispiranja ovih metala iz flotacijske jalovine. Da bi se koncentracija Mn smanjila ispod dozvoljenih granica ispuštanja, urađen je dodatni tretman primenom hidratisanog kreča kako bi se pH povećao do 10 i tako obezbedili uslovi za njegovo uklanjanje. Rezultati su pokazali da se FJM može primeniti u aktivnom tretmanu kiselih rudničkih voda u kombinaciji sa hidratisanim krečom. Čvrsti ostatak flotacijske jalovine FJM7d, nakon neutralizacije AMD, ima visoku koncentraciju S i povećan sadržaj teških metala koji su se istaložili u obliku hidroksida tokom postupka neutralizacije. Nakon neutralizacije kiselih rudničkih voda (*AMD-Acid Mine Drainage*) primenom FJM, čvrsti ostatak ima za oko 4 % više čestica čije su dimenzije manje od 63 μm , dok se sadržaj čestica krupnoće iznad 250 μm smanjuje. Ovome idu u prilog i izmerene vrednosti zapreminske gustine pre, 1,21 g/cm^3 i posle, 1,17 g/cm^3 AMD tretmana. Ovi podaci su ukazali da je postupak luženja praćen usitnjavanjem karbonata tokom tretmana. Zbog koncentracije Sb od 24 mg/kg, prema EN 12457-4 testu, FJM pre tretmana se klasifikuje kao opasan otpad, jer je maksimalna dozvoljena koncentracija 5 mg/kg Sb. Međutim, FJM7d, kao čvrsti ostatak nakon tretmana je u kategoriji neopasnog otpada, jer sadrži 0,7 mg/kg Sb. Za antimon u zakonskoj regulativi Republike Srbije ne postoje definisane granične vrednosti za efluent. Na osnovu sva tri testa luženja TCLP testa, EN 12457-4 testa i testa dugotrajnog luženja snegom rezultati FJM7d pokazuju koncentracije opasnih elemenata znatno ispod propisanih granica.

Laboratorijska ispitivanja su potvrdila da se pepeo EF i KOST mogu primeniti u postupku neutralizacije kisele rudničke vode jezera „Robule“. Rezultati su pokazali da je postupkom neutralizacije sa letećim pepelom EF i KOST istaloženo više od 99% Al, Fe i Cu i Zn i 89% Pb. Iako pripadaju istoj klasi pepela, prikupljeni uzorci su pokazali značajne razlike u mineralnom sastavu koji vode različitim mogućnostima za neutralizaciju kiselih rudničkih voda. Mehanizam neutralizacije kod letećeg pepela se svodi na uklanjanje Fe^{3+} i Al^{3+} jona i formiranje nerastvorljivih (oksi)hidroksidnih jedinjenja, koje se dešava u prvih 5 minuta neutralizacije, pri pH 4,38 za EF uzorak i 5,15 za uzorak KOST i stvara povoljne uslove za koprecipitaciju ostalih metala u tragovima (Cu, Zn, Ni, Pb i Cd) iz AMD-a, što je

dodatno poboljšano adsorpcijom katjona na česticama letećeg pepela. Takođe je sprovedena i uporedna analiza neutralizacije kiselih rudničkih voda alternativnim i konvencionalnim sredstvom za neutralizaciju. Faktori koji utiču na pH i prirodu konačno dobijenog rastvora AMD su količina pepela ili jalovine u odnosu na AMD, količina hidrolizujućih sastojaka dostupnih u AMD i vreme trajanja reakcije. Na osnovu rezultata EN 12457-4 testa pepeo EF i KOST koji su korišćeni za neutralizaciju kisele rudničke vode jezera „Robule“, se svrstavaju u kategoriju opasnog otpada zbog povećanog sadržaja Sb. Koncentracije ostalih elemenata u rastvoru za luženje su znatno ispod propisanog nivoa TCLP i EN12457-4 testova. Kako bi se ispitala stabilnost metala i njihova mobilnost pri padavinama na samom mestu deponovanja, primenjen je dugotrajni test luženja otopljenim snegom. Cilj primene ovog testa jeste simulacija uslova na samom terenu izlaganjem pepela dugotajnom uticaju padavina (otopljeni sneg) u laboratoriji. Rezultati dugotrajnog testa su pokazali smanjenje Sb u uzorku pepela i mogućnost mobilnosti antimona u životnu sredinu izlaganjem padavinama, pa je pepeo i posle tretmana otopljenim snegom zadržao kategoriju opasnog otpada.

Kao krajnji rezultat neutralizacije kisele rudničke vode jezera „Robule“ primenom alternativnih agenasa flotacijske jalovine i letećeg pepela dobijena je prečišćena voda koja je bezbedna za ispuštanje u životnu sredinu, što je i bio cilj.

Ključne reči: kisele rudničke vode, flotacijska jalovina, leteći pepeo, smanjenje otpada, tretman kiselih rudničkih voda, neutralizacija, alternativni materijali za neutralizaciju kiselih rudničkih voda

Naučna oblast: inženjerstvo zaštite životne sredine

ANALYSIS OF THE MECHANISM OF ACID MINE DRAINAGE NEUTRALIZATION USING FLOTATION TAILING AND FLY ASH

Summary

This doctoral dissertation presents the experimental findings of using waste raw materials, flotation tailings, and fly ash from coal combustion to neutralize acid mine water, as well as the mechanism of neutralization. Alternative resources for neutralizing acid mine water of Lake Robule included flotation tailing from the copper mine Majdanpek (FJM) and fly ash from two power plants: „Nikola Tesla“– Obrenovac (EF) and „Kostolac“ power plant (KOST) (pH 2.47).

The chemical and mineralogical composition of the initial samples of flotation tailing FJM and fly ash EF and KOST was evaluated by assessing leaching and stability of samples using two standard leaching tests: TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*) and EN 12457-4, as well as the ANC (*Acid Neutralization Capacity*) test. These base materials were shown to have a large capacity to neutralize acid, making them a highly effective alternative material for neutralizing acid mine drainage and eliminating metals. The software PHREEQC was used to model the aqueous speciation of FJM, EF, and KOST neutralizing agents, and the results were presented as saturation index (SI) of the corresponding mineral phases, formed during the treatment of lake water with flotation tailings and fly ash based on pH and element concentrations in the solutions. The FJM neutralization experiment precipitated more than 99 percent of Al, Fe, and Cu, 98 percent of Pb, and 92 percent of Zn, according to the findings. Leaching of these metals from flotation tailings raises Cd and Mn concentrations. Additional treatment was undertaken using hydrated lime to boost the pH to 10 and so offer circumstances for its removal, in order to reduce the concentration of Mn below the authorized limits by Serbian legislation. FJM can also be used safely in the active treatment of acid mine waters when combined with hydrated lime, according to the findings. FJM7d, the solid residue of flotation tailings following AMD (*Acid Mine Drainage*) neutralization, has a high concentration of S and a higher quantity of heavy metals that precipitated in the form of their hydroxides during the neutralization process. The solid residue has around 4% more particles with dimensions smaller than 63 μm after AMD neutralization with FJM, but the concentration of particles larger than 250 μm decreases. The measured bulk density values before and after AMD treatment, 1.21 g / cm³ and 1.17 g / cm³, support this. These findings suggested that during treatment, the leaching process was followed by carbonate comminution. According to the EN 12457-4 test, FJM before treatment is categorized as hazardous waste due to the Sb concentration of 24 mg/kg, because the maximum allowable value is 5 mg/kg Sb. FJM7d, on the other hand, is classified as non-hazardous waste as a solid residue after treatment because it contains 0.7 mg/kg Sb. There are no defined effluent limit values for antimony in the legislation of the Republic of Serbia. FJM7d results demonstrate hazardous element concentrations substantially below the allowed limits in all three tests, TCLP leaching tests, EN 12457-4 test, and long-term melted snow leaching test. Long-term leaching with melting snow had the goal of simulating environmental conditions in the lab for a year. The results of the normal leaching techniques were compared to the results of the obtained drainage water. Laboratory tests have demonstrated that fly ash EF and KOST can be used to neutralize acid mine water from Lake „Robule“. The EF and KOST neutralization experiment precipitated more than 99 percent of Al, Fe, and Cu, and Zn and 89 percent of Pb, according to the findings.

Both neutralization materials, flotation tailing and fly ash, due to their basic character, lead to increasing of pH. Although both ashes belong to the so-called F class of fly ash, collected samples showed significant differences in mineral composition that lead to different possibilities for neutralization of acidic mine waters. The removal of Fe^{3+} and Al^{3+} ions and formation of insoluble (oxy)hydroxide compounds, that happens in first 5 minutes of neutralization, at pH 4.38 for EF sample and 5.15 for the KOST sample creates favourable conditions for co-precipitation of other trace metals (Cu, Zn, Ni, Pb, and Cd) from AMD, which is further enhanced by cation adsorption on fly ash particles. The amount of ash added to the neutralization process, the amount of hydrolyzing chemicals accessible in AMD, and the duration of the neutralization process all influence the pH and chemical composition of the final purified AMD solution. Due to the increasing level of Sb, the ash EF and KOST used for neutralization of acid mine water in Lake Robule are classed as hazardous waste based on the findings of the EN 12457-4 test. Other element concentrations in the leaching solution are much lower than the TCLP and EN12457-4 test requirements. Leaching with melting snow was used to assess the leaching of Sb under outdoor circumstances and its mobility. The amount of Sb in the ash was lowered, which suggests that Sb can be removed from the environment by leaching with precipitation, keeping the ash in the hazardous waste category.

The purpose of this dissertation was to produce purified water that was safe for release into the environment as a result of the neutralization of the acid mine water of Lake „Robule“ utilizing alternative materials such as flotation tailings and two fly ash.

Keywords: *Acid Mine Drainage (AMD), flotation tailing, fly ash, waste minimization, Acid mine drainage treatment, neutralization, alternative materials for AMD neutralization*

Naučná oblast: Environmental Engineering

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	3
2.1. Rudarstvo kao izvor različitog otpada	3
2.2. Flotacijska jalovina	5
2.3. Leteći pepeo nastao sagorevanjem uglja	8
2.4. Kisele rudničke vode	10
2.4.1. Izvori AMD i njihov uticaj	13
2.4.2. Kisele rudničke vode jezera „Robule“	15
2.4.3. Tretmani kiselih rudničkih voda	17
2.4.3.1. Prevencija kiselih rudničkih voda	18
2.4.3.2. Metode za tretman kiselih rudničkih voda	20
2.4.3.3. Procesi za tretman kiselih rudničkih voda	24
2.4.3.4. Sredstva za neutralizaciju	27
2.4.3.5. Flotacijska jalovina i leteći pepeo kao agensi za neutralizaciju	30
3. LITERATURNI PREGLED	33
3.1. Ispitivanja AMD jezera „Robule“	33
3.2. Flotacijska jalovina i leteći pepeo-alternativni agensi za tretman AMD	34
3.2.1. Flotacijska jalovina	34
3.2.2. Leteći pepeo	35
3.3. Druga alternativna sredstva za neutralizaciju AMD	39
4. EKSPERIMENTALNI DEO	40
4.1. Cilj eksperimentalnog rada	40
4.2. Materijal i metode	40
4.2.1. Uzorkovanje kisele rudničke vode, pepela i jalovine	40
4.2.2. Karakterizacija čvrstih uzoraka	42
4.2.3. Karakterizacija tečnih uzoraka	43
4.2.4. Analiza čvrstog otpada	44
4.2.5. Određivanje reprezentativnog uzorka jalovine i pepela	48
4.2.6. Praćenje kinetike elemenata u uzorku jalovine i pepela	48
4.2.7. Upotreba NaOH kao konvencionalnog agensa za neutralizaciju	49
4.2.8. Upotreba hidratisanog kreča za dalji tretman vode nakon neutralizacije	49
5. REZULTATI I DISKUSIJA	49
5.1. Karakterizacija polaznih uzoraka	49
5.1.1. Fizičko-hemijski parametri kisele rudničke vode jezera „Robule“	49
5.1.2. Karakterizacija flotacijske jalovine iz rudnika bakra Majdanpek (FJM)	50
5.1.3. Karakterizacija polaznog uzorka pepela EF	53

5.1.4. Karakterizacija polaznog uzorka pepela KOST.....	56
5.2. Rezultati određivanja reprezentativnog uzorka jalovine i pepela.....	58
5.3. Simulacija vodenog tretmana PHREEQC programom	59
5.3.1. Simulacije PHREEQC programa za FJM	59
5.3.2. Simulacije PHREEQC programa za EF.....	60
5.3.3. Simulacije PHREEQC programa za KOST	61
5.4. Praćenje kinetike i koncentracije elemenata.....	61
5.4.1. Kinetika taloženja sa FJM.....	62
5.4.2. Kinetika taloženja sa EF	66
5.4.3. Kinetika taloženja kod KOST	Error! Bookmark not defined.
5.5. Poređenje stepena neutralizacije u odnosu na konvencionalna sredstva.....	73
5.5.1. Efikasnost taloženja metala-FJM, EF, KOST i NaOH	73
5.5.2. Upotreba hidratisanog kreča za dalji tretman vode nakon neutralizacije	74
5.6. Karakterizacija taloga nastalih u postupku neutralizacije	76
5.6.1. Hemijska analiza taloga	76
5.6.2. Rendgenska difrakcija (XRD) taloga.....	77
5.6.3. Granulometrijski sastav taloga FJM7d	78
5.6.4. ANC test.....	79
5.6.5. TCLP i EN 12457-4 test	83
5.6.6. Dugotrajni test luženja otopljenim snegom	85
6. ZAKLJUČAK.....	88
7. LITERATURA	90

1. UVOD

Nastanak rudarstva usko je vezan za težnju ljudi da prirodne resurse podrede svojim potrebama. Na teritoriji Republike Srbije eksploatacija ruda datira pre rimskog perioda (Vujić i sar., 2014).

Rudarstvo, kao oslonac privrednog i društvenog razvoja, osim porasta životnog standarda ima za posledicu degradaciju životne sredine uz sve veću potrošnju i iscrpljivanje prirodnih resursa. Želja za brzom industrijalizacijom, brzim ekonomskim i društvenim razvojem i nezavisnošću, tokom XX veka, nije marila za čestu upotrebu neadekvatne, neretko i zastarele tehnologije. Nasuprot tome, savremeni modeli poslovanja obuhvataju efikasno upravljanje prirodnim resursima uz jačanje svesti pojedinaca, ali i korporacija o zaštiti životne sredine uz istovremeno ostvarivanje ekonomske koristi. Takođe, u savremenom svetu je zastupljen i multidisciplinarni pristup analize uticaja rudarskog otpada na životnu sredinu. Brojni autori su se bavili ovom tematikom (Venditti i sar., 2000; Nikonov i sar., 2019; Petronijević i sar., 2020).

Kao jedan od najvećih ekoloških problema na globalnom nivou identifikovane su kisele rudničke vode ili AMD (eng. *Acid Mine Drainage*), koje su usko vezane za rudarske aktivnosti. Problematika u upravljanju AMD, jeste veoma zahtevna, kako zbog njihove toksične prirode i migratornosti, tako i zbog velikih zapremina koje se jako brzo generišu kada proces formiranja AMD jednom započne (Kefeni i sar., 2017; Johnson i Hallberg, 2005). Toksični metali, kao i ostale štetne materije iz AMD, postaju glavni izvor zagađenja podzemnih i površinskih tokova čime se smanjuju već nedovoljne rezerve kvalitetnih pijaćih voda (UNESCO, 1974; Galhardi i Bonotto, 2016). Zagađenje voda dovodi do zagađenja obradivih površina i zemljišta što ima za posledicu i kontaminaciju poljoprivrednih kultura koje se na takvim zemljištima gaje. Kontaminirana hrana ulazi u lanac ishrane i nepovoljno utiče i na zdravlje ljudi i na zdravlje životinja (Masindi i Novel, 2016). U zavisnosti od geografskog položaja, geohemijskih, geoloških, hidrogeoloških, hidroloških uslova na terenu, AMD mogu da se ulivaju u potoke ili veće reke, koje će nizvodno biti sastavni deo većih vodnih sistema i slivova. Na taj način može da dođe i do međunarodnih ekoloških problema, čime zagađenje kiselim rudničkim vodama postaje problem regionalnog karaktera (Bogdanović i sar., 2013).

U Republici Srbiji su površinskom eksploatacijom mineralnih sirovina zauzete velike površine zemljišta. U Istočnoj Srbiji, rudarstvo je glavna industrijska grana. Najveće promene, po intenzitetu i površini, dešavaju se na područjima eksploatacije uglja i to: u Kolubarsko-tamnavskom, Podunavsko-kostolačkom i Kosovsko-lignitskom basenu, kao i na području eksploatacije bakra kao što je Borsko-majdanpečki basen (Pejčinović i Urošević, 1996).

U proteklih sto godina rada rudnika i eksploatacije uglja ili ruda Cu, Ag, Au itd, kao i direktnim deponovanjem rudarskog otpada i nuspojava koje ga prate, nastale su promene koje su ostavile dugoročne negativne posledice na životnu sredinu. Naime, usled deponovanja velikih zapremina čvrstih otpadnih materijala (raskrivke površinskih kopova, flotacijske jalovine, letećeg pepela itd.) životna sredina trpi negativne promene i posledice, a neretko dolazi do pojave kiselih rudničkih voda kojima se degradiraju velike površine zemljišta i vodenih tokova (Lilić, 2015).

Kao primer negativnih posledica izazvanih rudarskim aktivnostima može se uzeti grad Bor u čijoj se neposrednoj okolini formiralo veštačko akumulaciono jezero kiselih rudničkih voda „Robule“. Jezero je formirano ispiranjem sulfidne rudne raskrivke atmosferalijama i sadrži visoke koncentracije metala kao i nisku vrednost pH. Zapremina jezera je približno ista iz godine u godinu, što indicira da se odigravaju istovremeno dva procesa i to: konstantno dopunjavanje atmosferskim padavinama i istovremeno isticanje vode iz jezera. Prosečni dotok ove vode u Borsku reku je 484 m³/dan.

Predmet ove doktorske disertacije jeste razvoj i optimizacija procesa neutralizacije kiselih rudničkih voda korišćenjem otpadnih sirovina, u cilju smanjenja zagađenja životne sredine. Disertacija obuhvata proces neutralizacije kiselih rudničkih voda „Robule“ pomoću otpadnih sirovina i to: flotacijske jalovine, nastale u procesu flotacijske koncentracije bakra u rudniku

Majdanpek i letećeg pepela nastalog sagorevanjem uglja u elektranama „Drmno“ Kostolac i TE „Nikola Tesla“ u Obrenovcu. Flotacijska jalovina, direktno spada u rudarski otpad, dok je leteći pepeo otpad koji nastaje sagorevanjem uglja u termoelektranama. U praksi nije ustaljeno, niti je namera ove doktorske disertacije, da se vrši preklasifikacija letećeg pepela, ali može se smatrati da je formiranje letećeg pepela indirektna posledica rudarskih aktivnosti, tj. posledica sagorevanja uglja koji se iskopava rudarskim aktivnostima. U svakom slučaju, flotacijska jalovina i leteći pepeo su otpadne materije koje su predmet opširnih strategija za odlaganje otpadnih sirovina.

Najveći problemi današnjice, koji su povezani sa ove dve otpadne sirovine, flotacijskom jalovinom i letećim pepelom, je njihovo pravilno deponovanje, kao i saniranja posledica neregularnog odlaganja (Karanac, 2018; UNECE, 2014). Njihova primena u tretmanu kiselih rudničkih voda predstavlja ekološki i ekonomski napredak u sprovođenju principa održivog razvoja. Imperativ je racionalna upotreba otpadnih sirovina, smanjenje količine otpadnih materija i emisije zagađujućih materija u okolinu (kroz vodu ili vazduh), a takođe i prevenciju formiranja novih količina otpada. Za već odložene količine otpadnih materijala, najpovoljniji scenario jeste njegova ponovna upotreba uz minimizaciju štetnih uticaja otpadnih sirovina, ali i što efikasniji i ekonomičniji tretman u cilju njegovog bezbednog odlaganja (Radovanović, 2018; Ristović i sar., 2022).

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Rudarstvo kao izvor različitog otpada

Kroz istoriju čovečanstva, kao jedna od najstarijih grana industrije, rudarstvo je predstavljalo simbol moći i bogatstva za većinu civilizacija. O značaju rudarstva direktno nam svedoče nazivi epoha u prošlosti: kameno doba (do 3500 godina pre nove ere) i metalno doba - bakarno, bronzano i železno (od 3500 godina p.n.e do danas). Ekstraktivna industrija u celini igra presudnu ulogu u društvenom i ekonomskom razvoju nacija (Ericsson i Löf, 2019). Vremenom se potražnja za sirovinama povećava, ali i interes za što većom eksploatacijom i što manjim oslanjanjem na uvoz sirovina. Potrebu za metalima ljudska civilizacija skupo plaća (Stanković, 2016). Ogromne količine rudarskog otpada koji nastane predstavljaju veliku opasnost po životnu sredinu (Sheoran S. i Sheoran V., 2006). Odlaganjem rudarskog otpada uništava se obradivo zemljište i predeli pokriveni šumama, površinski i podzemni vodeni tokovi (Mudd, 2007; Mudd i Patterson, 2010; Mudd, 2008). Raspršene sitne čestice sa rudarskih deponija, nošene vetrom, padaju na useve ili domaćinstva, pa se tako negativni efekti rudarstva odražavaju na sve životne resurse: zemljište, vodu, vazduh, kao i proizvodnju hrane kroz nagomilavanje otrovnih supstanci. Osim po površini, toksični elementi, se raznose i po dubini i tako dolazi do narušavanja ekosistema na širem prostoru, ali i do narušavanja biljnih i životinjskih zajednica i njihovih staništa (Spasić i sar., 2005; Adamović i sar., 2021).

Količina nastalog rudarskog otpada zavisi, na prvom mestu, od vrste mineralne sirovine koja se eksploatiše, a zatim i od tehnologije koja se koristi u procesu eksploatacije, odlaganja, ali i pripreme rude i deponovanja jalovine. Granulometrijski sastav vanbilansnih delova ležišta varira od peskovite do šljunkovite frakcije, pa čak i do bloka veličine od par metara. Ovaj širok dijapazon krupnoće omogućava bolju cirkulaciju vode i različitih rastvora što intenzivira oksidacione procese u deponovanom otpadu (Đorđević i sar., 2016).

Rudarski otpad koje nastaje tokom eksploatacije, ekstrakcije i prerade mineralnih sirovina klasifikuje se kao:

a) **Rudna raskrivka** predstavlja zemlju i stene koje se otklanjaju kako bi se imao nesmetan pristup rudnom ležištu otvorenog kopa. Obično se rudna raskrivka deponije u blizini kopa, na gomili, gde ne ometa napredovanje radova. Zavisno od sastava, ali i migratornosti elemenata rudna raskrivka se generalno smatra kao slab zagađivač životne sredine a često se koristi u fazi zatvaranja rudnika u oblikovanju pejzaža i revegetaciji (Dimitrijević i Milić, 2017).

b) **Otpadne stene** (tzv. **gomile nekorisnih materijala**) sadrže niske koncentracije minerala, nedovoljne kako bi ekstrakcija bila ekonomski isplativa. Ukoliko ne sadrže veće količine sulfidnih minerala i nemaju potencijal za generisanje AMD odlažu se u blizini rudnika na gomili, a u slučaju prisustva sulfidnih minerala pod vodom ili zemljom i biljnim prekrivačem.

c) **Jalovina** predstavlja samlevene minerale i stene koji nastaju kao otpadni materijal iz pripreme mineralnih sirovina, izrazito uniformne granulacije i to 50-90% veličina čestica 0,074 mm. Može da sadrži hemikalije iz procesa flotacije i obično se odlaže kao suspenzija u jalovištima. (Stevanović i sar., 2009; Stevanović i sar., 2013; Dimitrijević i Milić, 2017).

Odložena jalovina sa određenim sadržajem sulfidnih minerala, uglavnom pirita, usled izlaganja vazduhu, vodom ili padavinama biva izvor AMD. Zavisno od granulacije, koeficijenta filtracije, stepena poroznosti i permeabilnosti vrši se prodor AMD po vertikali i u okolna zemljišta (Benzaazoua i Kongolo, 2003). Zbog male veličine čestica, koje mogu biti dispergovane vetrom ili vodenim transportom flotacijska jalovišta se smatraju kompleksnim zagađivačem životne sredine (Godirilwe i sar., 2021). Usled spontanog izlaganja atmosferskim faktorima, jalovina biva izložena raspadanju i ispuštanju teški metala koji se dalje transpuortuju u vodu, vazduh, zemljište i postaju glavni izvor zagađenja životne sredine (Randelović, 2015). Napušteni rudnici bakra i jalovišta mogu stvarati kiselu vodu desetinama, stotinama, pa i hiljadama godina (Dimitrijević, 2012a). Na taj

način su stotine hektara zemlje i hiljade kilometara reka i izvora širom sveta ugroženi su cirkulacijom AMD-a (Johnson i Hallberg, 2005).

d) **Rudničke vode** nastaju na više načina, variraju u kvalitetu i potencijalu za zagađenje životne sredine zavisno od sastava rudarskog otpada i geohemijskih uslova na terenu. Iziskuju redovan monitoring i implementaciju različitih strategija za upravljanje vodama kako bi se smanjilo formiranje rudničkih voda (Nišić, 2018; Oldecop i sar., 2011). Takođe, već generisane rudničke vode je potrebno podvrgnuti odgovarajućim tretmanima pre jednostavnog ispuštanja u životnu okolinu (Dimitrijević i Milić, 2017).

U svetskoj literaturi rudničke vode su dobile epitet „višeglava zver“ zbog širokog spektra negativnih uticaja koji ostvaruju u životnoj sredini (RoyChowdhury i sar., 2015). Kisele rudničke vode, utiču na oslobađanje metala iz rudnog tela u životnu sredinu, čime oni bivaju dostupni za vodene organizme. Teški metali ne podležu procesu samoprečišćavanja već se akumuliraju u sedimentima i bioakumulacijom ulaze u lanac ishrane (Pruvot i sar., 2006).

e) **Mulj** od tretmana rudničke vode nastaje u aktivnim postrojenjima gde se vrši prerada rudničke vode. Uglavnom sadrži čvrste čestice uklonjene iz vode i hemikalije dodate radi povećanja efikasnosti procesa. Može sadržati kadmijum ili arsen i u tim slučajevima se klasifikuje kao opasan otpad (Dimitrijević i Milić, 2017).

f) **Gasoviti otpad** čine čestice prašine nastale miniranjem, koje se raznose sa flotacijskih i kopovskih jalovišta, sumpor oksidi (SOx) i druga isparljiva jedinjenja (Dimitrijević i Milić, 2017).

g) **Leteći pepeo** nastaje pri radu termoelektrana i sagorevanju uglja. On nije direktna posledica rudarstva, ali se može grubo svrstati u indirektnu posledicu rudarenja, tj. posledica sagorevanja uglja koji se iskopava rudarskim aktivnostima. Osim što se javljaju kao posledica rudarstva, još jedna zajednička karakteristika flotacijske jalovine i letećeg pepela jeste i visoka pH vrednost kao posledica procesa flotacije ili sagorevanja.

U Republici Srbiji zbog velikog obima proizvodnje bakra u Rudarsko-topioničarskom basenu Bor (RTB Bor), došlo je do stvaranja i velikih količina otpadnog materijala. Tako je u neposrednoj blizini grada Bora odloženo oko 250 000 t površinske jalovine i 88 000 t flotacijskog mulja. Imajući u vidu potvrđene rezerve rude bakra od 700 miliona tona na ovom području, kao i prisustvo plemenitih metala, posebno zlata, rudarske i metalurške aktivnosti biće prisutne i u budućnosti. Sve to ukazuje na potencijalno stvaranje velikih količina jalovine i drugog otpadnog materijala koji mogu da ugroze životnu sredinu ukoliko se ne budu adekvatno tretirali i odlagali (Stevanović i sar., 2013; Brininstool, 2007; Stevanović i sar., 2009).

Potencijalni izvori zagađenja iz rudarske industrije su: prašina, degradirano zemljište, drenaža sedimenata, izlivanje jalovine, pucanje brana, vazdušne emisije, uništavanje lokacije napuštenom opremom, izgradnjom postrojenja i objekata, nestabilnost zemljišta usled miniranja, vazdušnih udara i pojava štetnih gasova. Posebno treba istaći da nastali otpad iz rudarsko-pirometalurške proizvodnje bakra, kao i neadekvatno postupanje sa njim i mogućnost formiranja kiselih rudničkih voda, može da ima dalekosežne negativne posledice na živi svet i ekosisteme. Zabrinutost za održivi razvoj rudarstva je opravdana i neophodno je razmatrati ravnotežu socijalnih, ekonomskih i ekoloških rizika (Mudd, 2007).

Tokom 2018. godine globalna potražnja za bakrom bila je $23,6 \cdot 10^6$ t. Procena je da će do kraja 2027. godine potražnja rasti do $29,8 \cdot 10^6$ t sa godišnjim porastom od 2,6% . Svetske rezerve bakra procenjene su na 5,6 milijardi tona. Najveće procenjene rezerve su u Čileu koji je u 2018. godini bio i najveći proizvođač bakra sa $5,8 \cdot 10^6$ t (International Copper Study Group, 2019). U Republici Srbiji procena ukupne geološke rezerve rude bakra jeste $2,6 \cdot 10^9$ t dok su ukupne rezerve bakra $8,1 \cdot 10^6$ t (Link1).

Revalorizacija metala iz rude niskog kvaliteta ili jalovine je opravdana, jer je ekonomski i ekološki prihvatljivije koristiti dosadašnje zalihe nego pokrenuti novi rudnik i novu proizvodnju. Tako se čuvaju resursi za buduće generacije i tretiranjem već odloženih količina otpada redukuje se

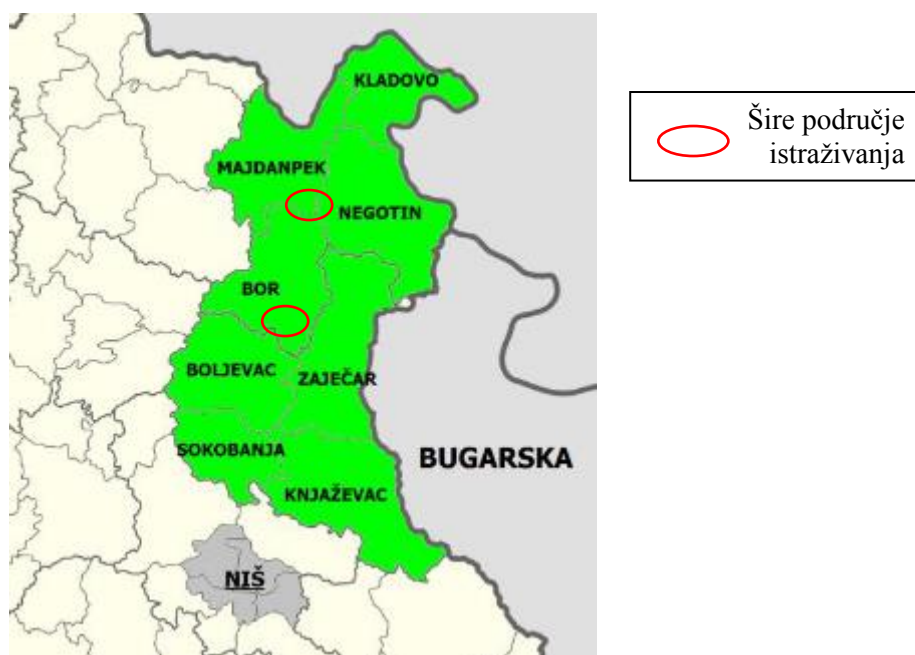
kontaminacija životne sredine, emisija toksični metala i formiranje kiselih rudničkih voda (Antonijević i sar., 2008).

Rudarski otpad mora predstavljati zajedničku brigu, kako korporacija tako i političkog državnog aparata, tačnije sektora za zaštitu zdravlja i zaštitu životne sredine. On je sam po sebi potencijalni resurs vrednih metala koji, ukoliko je neiskorišćen ili nepravilno deponovan, predstavlja jedan od glavnih zagađivača životne sredine. U ovom kontekstu, upravljanje rudarskim vodama na lokalnom, regionalnom i nacionalnom nivou je jedno od ključnih aspekti rudarskog rada i regulacije (IIED, 2003).

2.2. Flotacijska jalovina

Značajno mesto u zagađenju životne sredine i voda u našoj zemlji predstavljaju jalovišta nastala u ekstraktivnoj industriji (flotacijska jalovišta i odlagališta Bora i Majdanpeka, Rudnika, Velikog Majdana, Zajače, Raške, Vranja i druga), kao i deponije pepela i šljake nastale u radu termoelektrana i toplana (Obradović i sar., 2012). Rudnik Majdanpek se nalazi u severnom delu Timočke eruptivne zone, u krednim vulkanitima, delimično i manjim subvulkanskim intruzijama u granitskim-gnajsevima i jurskim krečnjacima u okviru Karpatsko-balkanskog pojasa i predstavlja jedno od najvećih ležišta bakra u Srbiji (Janković, 1990). Prema literaturnim podacima od ukupnog broja površina pod jalovinom, 90-95 % jalovišta je formirano deponovanjem jalovine koja je nastala preradom rude postupkom flotacijske koncentracije (Antonijević i sar., 2008; Hansen i sar., 2005; Dold, 2008).

Flotacijska jalovina sastoji se od minerala gange (gange je naziv za materijal koji nema vrednost, okružuje i pomešan je sa korisnim mineralima u ležištu), uglavnom kvarca, pirita i silikata sa malim sadržajem bakra, ali i drugih vrednih metala koji nisu ekstrahovani iz rude procesom flotacijske koncentracije. Takođe, za flotacijska jalovišta može se reći da su najveće, ali i najosetljivije deponije u industrijskoj praksi, a posebno kod koncentracije ruda bakra. Takve deponije se nalaze u Istočnoj Srbiji u reonu opština Bor i Majdanpek gde se vrši eksploatacija rude bakra. Šira područja istraživanja rudnika Bor i Majdanpek prikazana su na karti Istočne Srbije, slika 2.1., (Lekovski i sar., 2012). Sitnozrni materijal sa flotacijskog jalovišta je jedan od većih zagađivača vazduha na širem prostoru. Zbog njegove disperzije vetrom u vazduh i na okolna zemljišta, ali i degradacije zemljišta erozijom, spiranja jalovine putem kiše, kontaminacije površinskih i podzemnih tokova nedozvoljenim materijama flotacijska jalovina je klasifikovana kao multifaktorski zagađivač (Lilić i sar., 2008; Wang i sar., 2019). Ova zagađenja se uglavnom karakterišu niskom pH vrednošću, povećanim koncentracijama teških metala, suspendovanih i finih čestica jalovine deponovane u dolini Borske, Kriveljske reke, Timoka i Dunava, na površini više od 2000 ha (Obradović i sar., 2012).



Slika 2.1. Mapa istočne Srbije sa lokacijom rudnika Bor i Majdanpek (Link 2)

Rudnik bakra Bor je počeo sa radom početkom XX veka, tačnije 1903. godine i u borskom rudarskom basenu do sad je deponovano oko 673,5 miliona tona raskrivke i flotacijske jalovine, a više od 29000 ha zemljišta je degradirano i oko 60,6% ukupnog poljoprivrednog zemljišta borskog okruga. Od decembra 2019. godine, rudnik bakra Bor i Majdanpek posluje u vlasništvu Zijin Mining Group u okviru kog postoje četiri flotacijska jalovišta: flotacijsko jalovište Bor, flotacijsko jalovište rudnog tela H, flotacijsko jalovište Veliki Krivelj i Majdanpek (Stanković, 2016).

Flotacijsko jalovište Bor je napušteno ali i delimično rekultivisano, dok su ostala tri aktivna. Najveća koncentracija bakra jeste u okviru starog flotacijskog jalovišta Bor. Ovo nalazište je bilo u upotrebi u periodu od 1933-1987 godine i za taj period je deponovano oko $27 \cdot 10^6$ t flotacijske jalovine. Prema literaturnim podacima ova jalovina sadrži prosečno 0,2-0,3% Cu, 0,3-0,6 g/t Au i 2,5-3 g/t (Antonijević i sar., 2008; Bugarin i sar., 2012; Bogdanović i sar., 2011; Stevanović, 2012; Stevanović i sar., 2013).

Ono što je zajedničko za sva četiri jalovišta jeste da su aktivni, kontinuirani, dugotrajni i značajni zagađivači vode, vazduha i zemljišta. Količine, mineraloški sastav i prosečni sadržaj Cu flotacijskih jalovišta u okviru RTB Bor (Zijin Mining Group) su prikazani u tabeli 2.1.

Tabela 2.1. Količina i mineraloški sastav flotacijskih jalovišta u okviru RTB Bor (Stanković, 2016)

Rudnik	Naziv jalovišta	Količina, Mt	Prosečni sadržaj Cu		Vrsta minerala
			%	t	
Bor	Staro flotacijsko jalovište	27	0,3	81000	50% oksidi 50% sulfidi*
Veliki Krivelj	Veliki Krivelj	130	0,15	195000	halkopirit
Bor	RTH	50	0,2	100000	/
Majdanpek	Majdanpek	378	0,77	2920000	/

*kovelin, halkopirit, enargit, halkozin

Osim raspršivanja finih čestica, jalovišta su i jedan od izvora kiselih rudničkih voda. Jalovišta i pogoni RTB Bor formiraju velike količine kiselih voda koje u godišnjem proseku

kontaminiraju vodotokove sa približno 1285 t Fe, 500 t Cu, 52 t Zn, 62 t Mn, 1,8 t Pb i 1,3 t Ni, 400 kg As i oko 250 kg Cd (Korać i Kamberović, 2007). Ove vode se slivaju u „Robule“ jezero i dalje u Borsku i Kriveljsku reku, zatim u Timok i Dunav. Kako je u donjem toku Timok delom i međugranična reka, to je problem zagađenja ove reke postao međunarodni (Bogdanović i sar., 2013).

Jedan od problema vezanih za flotacijska jalovišta jeste mogućnost proboja brane koja, nezavisno od ostatka rudarskog otpada, predstavlja potencijalni ekološki problem. Potencijalnim probom flotacijske brane, oslobađa se poplavni talas velike energije. On ugrožava ekosistem nizvodno (ljudsku i životinjsku populaciju) i zato projektovanje flotacijskog jalovišta zahteva sprovođenje opsežnih bezbednosnih mera u cilju zaštite životne sredine i ljudi nizvodno od brane (Briaud, 2008; Hanson i Cook, 2004). Ovakvi ekscesi su, nažalost, brojni i dešavaju se usled prirodnih nepogoda ili tehničkih nedostataka na konstrukciji same brane. Tada dolazi do zagađenja vode i zemjišta, uništavanja biljnih i životinjskih staništa kao i kuća okolnog stanovništva.

Treba naglasiti da u Republici Srbiji postupkom flotacijske koncentracije u RTB Bor nastaju velike količine flotacijske jalovine (Stevanović, 2012). U istočnoj Srbiji, u okviru RTB Bor i Majdanpek poznata je ugroženost reka Pek i Šaške od flotacijskog jalovišta Majdanpek, Kriveljske reke od odlagališta Veliki Krivelj, sliva reke Timok od Borske flotacije (Lekovski i sar., 2013). Usled višedecenijske eksploatacije došlo je do proboja brane flotacijske jalovine u Majdanpeku i do prekograničnog zagađenja vodotokova i podzemnih voda, što RTB Bor čini značajnim ekološkim žarištem Srbije i Evrope (Stanković i sar., 2021; Marković i sar., 2020; Štirbanović i sar., 2021; Đorđievski i Stanković, 2018).

Slične ekološke katastrofe dešavale su se u našem regionu, u Rumuniji, Bugarskoj, Makedoniji, Mađarskoj, ali i na globalnom nivou. Ekscesi katastrofalnih razmera desili su se u Čileu 1965. godine kada je poginulo više od 200 ljudi pri izlivanju od preko 2×10^6 m³ jalovine (a svakodnevno se proizvede oko 230000 t suve jalovine) (Boger, 2009), zatim u Bugarskoj nakon obilnih padavina izliveno je preko 450000 m³ jalovine koja je uništila pola sela Sgorigrad, 1 km nizvodno od brane i poginulo je 488 ljudi. Takođe kao posledica jakih kiša pamt se i proboj brane u Ujedinjenom Kraljevstvu kada se izlilo preko 160000 m³ jalovine i život izgubilo 166 ljudi. U zapadnoj Virdžiniji (SAD) februara 1972. godine nakon kolapsa brane izlilo se pola miliona metara kubnih jalovine, pri čemu je nastradalo preko 100 ljudi, uništeno 500 kuća i autoput u vrednosti od 65 miliona dolara. Nažalost, posledice neadekvatnih tehničkih rešenja flotacijskih jalovišta i posledice poplavnih talasa dešavaju se i danas. Tokom 2019. i 2020. godine zabeleženo je 9 ekcesa u Brazilu, Indiji, Mjanmaru, Peruu, Kini i Meksiku čime su zagađene rezerve pijaće vode, uništeni hektari obradivog zemljišta, uništeni mostovi, preko sto porodica je ostalo odsečeno od sveta, a broj žrtava je preko 500 (Link 3).

Osim što izazivaju probleme katastrofalnih razmera, gubljenje ljudskih života, zagađenje životne sredine, disperziju zagađujućih čestica i formiranje kiselih rudničkih voda, flotacijska jalovišta takođe predstavljaju i ekonomski gubitak zbog finansijskog ulaganja u bezbedno deponovanje, pojave spontanog izluživanja korisnih komponenata, ali i daljeg dodatnog ulaganja u sanaciju tog nepovratno izgubljenog izluženja koje zagađuje okolinu. Tako na primer, prema podacima istraživača koji se bave problematikom vezanom za jalovišta i rudničke otpadne vode u RTB Bor, gubici bakra kroz metalurške otpadne vode iznosi oko 400 t godišnje i 300 t godišnje ukupno za otpadne vode iz raskrivke, komunalne otpadne vode, otpadne vode podzemnog kopa Bor i otpadne vode potoka Saraka (Đorđievski i sar., 2018). Imajući u vidu sve negativne posledice koje mogu da izazovu velike količine trajno deponovane flotacijske jalovine, nameće se zaključak da bi se ovaj problem mogao rešiti adekvatnim dodatnim tretmanom jalovine. Tako bi se smanjila koncentracija zaostalih teških metala kao potencijalnih zagađujućih elemenata. Takođe, smanjila bi se i količina deponovane jalovine na samom jalovištu (Stanković i sar., 2018).

2.3. Leteći pepeo nastao sagorevanjem uglja

Velike količine pepela i otpadnih gasova (najviše CO₂) nastaju sagorevanjem uglja u termoelektranama. U toku proizvodnje 1 MW električne energije nastane između 4,3 t i 11 t pepela. Procena je da u svetu nastane oko 800x10⁶ tona pepela (Bhatt i sar., 2019; Arun i sar., 2012; Životić i sar. 2012) Zbog velikih zaliha na globalnom nivou, leteći pepeo se smatra sekundarnim resursom i to petim po redu (Wei i sar., 2015). Iako se radi o vrednoj sekundarnoj sirovini, u svetu se iskoristi manje od 30% ukupno nastalog pepela (Jayaranjan i sar., 2014). Ostatak od 70% letećeg pepela je potrebno skladištiti i deponovati. Obzirom da je leteći pepeo mineralni ostatak nastao sagorevanjem uglja u visokim pećima termoelektrana i da se uklanja elektrofilterima iz gasovitih proizvoda, dimenzije njegovih čestica su jako male (interval 0,005-0,074 mm). Ovako dobijen pepeo poznat je kao elektrofilterski pepeo i čini 75-85% ukupne količine pepela. Ostatak su krupnije frakcije poznate kao „bottom ash“ ili pepeo sa dna peći. Čestice letećeg pepela su lako pokretne zbog svog sfernog oblika, male zapremine i dimenzija. Kada je pepeo na deponijama odložen na neadekvatan način može doći do njegovog raznošenja vetrom, pri čemu se zagađuje vazduh i životna sredina. Zagađenjem vode, vazduha, tla, površinskih i podzemnih voda dolazi do narušavanja vegetacije, lanca ishrane, ali i narušavanje stabilnosti ekosistema. Sve to utiče na zdravlje ljudi i životinja. Negativan uticaj pepela kod ljudi se ispoljava kao iritacija očiju, kože, nosa, grla i respiratornog trakta. Takođe, može da dođe i do trovanja ako pepeo sadrži arsen (Connors, 2015).

Deponovanja pepela, pored toga što može da izazove velike posledice ako je deponovanje neadekvatno sprovedeno, ima i ekonomske posledice. Naime, takse za deponovanje pepela su jako visoke. Svake godine se formira skoro 120 miliona tona letećeg pepela, što zahteva oko 30000 hektara zemlje za odlaganje. Gotovo 1 hektar zemlje potreban je za odlaganje pepela koji je nastao tokom proizvodnje 1 MV električne energije (Arun i sar., 2012). Upotrebom letećeg pepela kao sekundarne sirovine, ispunjavaju se brojni benefiti kao što je smanjenje troškova ekonomske takse za deponovanje i održavanje i smanjenje negativnog uticaja na životnu sredinu i ljude (Karanac, 2018).

Istorija letećeg pepela započeta je pre više od 2000 godina, mnogo pre nego što su moderne elektrane počele da proizvode pepeo od uglja. Još u doba starih Rimljana, znalo se za pucolanska svojstva vulkanskog pepela, koji su u kombinaciji sa krečom koristili i proizvodili efikasan cement (Arun i sar., 2012). Leteći pepeo se u svetu upotrebljava u različite svrhe: kao adsorbent dimnih i sumpornih gasova, NO_x, uklanjanje toksičnih otpada (metala iz otpadnih voda, neorganskih ili organskih komponenata iz otpadnih voda, uklanjanje fosfata, fluorida, bora, fenolnih jedinjenja, pesticida), zatim za sintezu zeolita, zapunjavanje rudnika, građevinske radove i cementnoj industriji (Ahmaruzzaman, 2010).

Procenat iskorišćenja letećeg pepela je različita u različitim regionima i državama. U Sjedinjenim Američkim Državama je 2006. godine iskorišćeno oko 35% proizvedenog elektrofilterskog pepela, tačnije 32,4·10⁶ tona elektrofilterskog pepela, dok je oko 55% deponovano. Količina deponovanog pepela implicira da postoji značajan prostor za njegovu dalju upotrebu. Poređenja radi, u Evropskoj Uniji se reciklira preko 90% čvrstog otpada nastalog sagorevanjem uglja, uključujući i elektrofilterski pepeo. Upotreba pepela je samo 14% ukupne proizvodnje. Vrhunske proizvodnje, poput Kine i Indije, imaju iskorišćenje manje od 50 %, dok Danska, Italija i Holandija 100 % za 2015. godinu (Yao i sar., 2015). Što se zemalja u region tiče, na primer, u Makedoniji se samo 10 % letećeg pepela koristi u cementnoj industriji. Stopa iskorišćenja od 10 % je daleko ispod globalne stope iskorišćenja koja iznosi 25% (Sijakova Ivanova i sar., 2011).

Doprinos Srbije u globalnoj produkciji letećeg pepela je dosta mali i iznosi oko 6 miliona tona godišnje koji nastaje sagorevanjem od oko 32 miliona tona uglja (Kisić i sar., 2013; Karličić, 2018). U Republici Srbiji se godišnje iskoristi samo 2,7 % letećeg pepela i to u cementnoj industriji. Međutim, stručnjaci procenjuju da se od ukupne godišnje proizvodnje letećeg pepela može realno iskoristiti više u cementnoj industriji, a to je 10-12%. Primena pepela kao sirovinske komponente za proizvodnju portland cementnog klinkera (PC-klinkera) kod nas predstavlja jedan nov način

recikliranja ovog materijala (Jovanović i sar., 2005). Kada se govori o primeni letećeg pepela u industriji cementa treba naglasiti da je ta industrija drugi najveći izvor emisije CO₂, posle sagorevanja uglja u termoelektranama. Svetska proizvodnja cementa je 2010. godine je iznosila 3300 miliona tona. Tri najveća proizvođača su Kina, Indija i SAD sa 1800 miliona tona, 220 miliona tona i 63,5 miliona tona cementa, respektivno (USGS, 2011)

Glavne karakteristike pepela su specifična gustina, raspodela veličine čestica i poroznost (Karanac, 2018). Leteći pepeo je jedan od najsloženijih materijala (Van Hook, 1979), jer je u njemu prepoznato 316 pojedinačnih minerala i 188 mineralnih grupa (Vassilev i Vassileva, 2007). Međutim, pepeo se uglavnom sastoji od oksida kao što su SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, CaO i nesagorelog ugljenika (Belviso, 2018; Yao i sar., 2015). U tabeli 2.2 prikazan je standardni hemijski sastav elektrofilterskog pepela koji je nastao sagorevanjem bitumeniziranog uglja, delimično bitumeniziranog uglja i lignita kao i gubitak žarenja (GŽ). Gubitak pri žarenju definiše količinu ugljenika koji je ostao u elektrofilterskom pepelu. Gubitak pri žarenju je definisan spaljivanjem na 950°C u prisustvu kiseonika u električnoj peći.

Tabela 2.2. Procenat jedinjenja u bitumeniziranom uglju, delimično bitumeniziranom uglju i lignite (Belviso, 2018)

Oksid	Bitumenizirani ugalj (%)	Delimično bitumenizirani ugalj (%)	Lignit (%)
SiO ₂	20-60	40-60	15-45
Al ₂ O ₃	5-35	20-30	10-25
Fe ₂ O ₃	10-40	4-10	4-15
CaO	1-12	5-30	15-40
MgO	0-5	1-6	3-10
SO ₃	0-4	0-2	0-10
Na ₂ O	0-4	0-2	0-6
K ₂ O	0-3	0-4	0-4
GŽ	0-15	0-3	0-5

Jedan od kriterijuma za klasifikaciju letećeg pepela jeste vrsta uglja od kog je postao. U osnovi postoje četiri vrste uglja: antracit, bitumenski, sub-bitumenski i lignit. Glavne komponente bitumenskog letećeg pepela u uglju su silicijum dioksid, glinica, oksid gvožđa i kalcijum, sa različitim količinama ugljenika. Leteći pepeo od lignita i sub-bitumenskog uglja karakterišu veće koncentracije kalcijuma i magnezijum-oksida i smanjeni procenti silicijum-dioksida i oksida gvožđa, kao i niži sadržaj ugljenika, u poređenju sa bitumenskim pepelom. U komunalnim kotlovima sagoreva se vrlo malo antracitnog uglja, tako da postoje i male količine letećeg pepela koji nastaje sagorevanjem antracitnog uglja (Gaffney i Marley, 2009).

Standardizaciju klasa elektrofilterskog pepela uvelo je Američko društvo za ispitivanje materijala (eng. American Society for Testing and Materials, ASTM). Standard ASTM C618-05 definiše dve osnovne klase pepela (C i F) koje definišu hemijska, fizička i mehanička svojstva pepela. Glavna razlika između klasa je u sadržaju kalcijuma, silicijum dioksida, glinice i gvožđa (ASTM C618-05, 2005; Belviso, 2018). Klasa C nastaje sagorevanjem lignita ili delimično bitumeniziranog uglja i može imati 30-40 % CaO i više alkalija (Na i K) nego F klasa. Klasa F nastaje uglavnom sagorevanjem bitumeniziranog uglja ili antracita i ukupni kalcijum se obično kreće od 1-12 %, uglavnom kao Ca(OH)₂, CaSO₄, staklaste komponente u kombinaciji sa SiO₂ i aluminijum oksidom (Ram i Masto, 2014; Arun i sar., 2012).

Hemijski sastav pepela uglavnom čine oksidi Si, Ca, Al, Fe, Mg, S zajedno sa C i elementima u tragovima poput Co, Cd, As, Se, Zn, Mo, Mn, Pb, B, Cu, Ni, jer oni nisu isparljivi i imaju visoke tačke topljenja (Ibrahim, 2015). Pored neorganskih jedinjenja pepeo može da sadrži i

organska jedinjenja kao što su policiklični aromatični ugljovodonici (PAH), polihlorovani bifenili (PCB), kao i radioaktivne elemente (Yao i sar., 2015)

Još jedna od karakteristika letećeg pepela jeste i njegova alkalnost. Neki leteći pepeo ima alkalnost od pH 4,5 dok drugi imaju izraziti visoke vrednosti i do pH 12. (Karapanagioti i Atalay, 1996). Alkalnost letećeg pepela je posledica prisustva minerala kalcita, amorfnih silikata, hematita, kvarca, oksida metala, slobodnog ugljenika, minerala mulita (EPA, 1986). Prema EPRI (eng. Electric Power Research Institute) alkalnost zavisi od sadržaja kalcijuma, jer se on nalazi u formi visoko reaktivnog CaO (EPRI, 1988) i doprinos kalcijuma visokom alkalitetu može se definisati kroz jednačinu (Theis i Wirth, 1977):



U cilju što većeg stepena potrošnje i iskorišćenja letećeg pepela intenzivno se radi na definisanju karakteristika ovog važnog resursa (Karličić, 2018). Fizičko-hemijska svojstva pepela i njegov sastav, zavise od vrste uglja koji sagoreva (bitumenizirani, delimično bitumenizirani ugalj i lignit), tipa sagorevanja i uslova procesa, sadržaja nesagorivog ugljenik, sistema za odvođenje šljake i pepela na deponiju, strategije kontrole zagađenja vazduha u termoelektranama i tehnikama za skladištanje i rukovanje (Životić i sar. 2012, Jayaranjan isar., 2014; Yao i sar., 2015; Zacco i sar., 2014).

Razlozi za upotrebu pepela su višestruki: a) minimalno smanjenje troškova odlaganja, b) smanjivanje prostora za skladištenje što omogućava upotrebu zemljišta za druge namene i smanjenje zahteva za dozvole za deponovanje, c) dobijanje nadoknada od prodaja nusproizvoda i od troškova obrade i odlaganja i d) zamena skupih proizvoda nusproizvodima.

Leteći pepeli u Republici Srbiji, nastaju sagorevanjem lignita, ali su shodno svim karakteristikama svrstani u klasu F zbog niskog sadržaja CaO (Karanac, 2018). U našoj zemlji oko 65 % električne energije se proizvede sagorevanjem lignita. Najveći procenat u eksploataciji ima površinski kop Kolubara (oko $28 \cdot 10^6$). Prema planovima ovaj ugalj će se koristiti kao osnovna sirovina za proizvodnju električne energije u Srbiji do 2050. godine, što vodi ka formiranju novih količina pepela i šljake (Životić i sar. 2012).

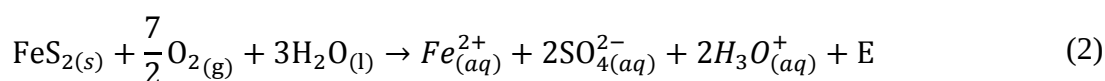
2.4. Kisele rudničke vode

Poslednjih godina politika Evropske Unije sve više se okreće ekološkom aspektu rudarstva, uvodeći nove zakonske mere, politiku koja promoviše ekološku stranu rudarstva, gde je neophodno sve veća sredstva i resurse ulagati u održive tehnologije. Imajući u vidu da je sama lokacija jezera „Robule“ u blizini grada Bor, ali i granice, ispitivanja iziskuju posebnu pažnju i kontrolu zagađenja da dalja zagađenja ne bi dobila regionalni karakter.

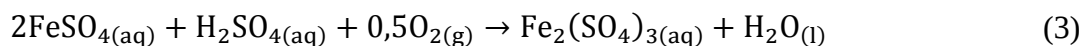
Osim rudničkog i flotacijskog otpada veliki, ako ne i najveći, problem rudarske industrije, ali i najveći ekološki problem planete, predstavljaju kisele rudničke vode (Johnson i Hallberg, 2005; Pokhrel i Dubey, 2013). Kisele rudničke vode se javljaju kao posledica odlaganja sulfidnog otpada, flotacijske jalovine ili rudne raskrivke (Dimitrijević i Milić, 2017). Karakteriše je niska pH vrednost i visoke koncentracije potencijalno toksičnih rastvorenih metala, metaloida i sulfata (Ouyang i sar., 2015; Stanković, 2016; Dimitrijević, 2012a). Kada se jednom formiraju ovi kiseli rastvori, obogaćeni visokim koncentracijama metala, teško se kontrolišu, ali i zaustavljaju, čak do mere kada je nemoguće očuvati održivi biodiverzitet. Ovo zapravo i jeste ključna karakteristika kiselih rudničkih voda (Aguiar i sar., 2016; Baruah i Khare, 2010; Grande i sar., 2010; Qureshi i sar., 2016). Sanacija ove ekološke katastrofe nije nimalo jeftina niti jednostavna, tako da se sa sigurnošću može reći da su AMD, kako ekološki tako i globalni ekonomski problem. Prateća su pojava, kako aktivnih tako i zatvorenih rudnika, formiraju se u kratkom ili dužem vremenskom periodu i nastaju kao posledica oksidacije sulfidnih minerala (Stanković, 2016; Dimitrijević,

2012a). Tokom eksploatacije, sulfidni minerali bivaju izloženi različitim oksidacionim mehanizmima (tj. kontaktu sa vodom ili kiseonikom iz atmosfere ili prisustvu mikroorganizama) i postaju hemijski nestabilni (Akcil i Koldas, 2006). Hemijska nestabilnost, dovodi do niza reakcija i stvaranju kiselih rudničkih voda. Oksidacija sulfidnih minerala (galenit, sfalerit, halkopirit, pirit) je dugo i sistematski proučavana na svetskom nivou i kao glavni izvor kiselih rudničkih voda, smatra se oksidacija pirita (FeS_2) koji je karakterističan za skoro sve geološke sredine, a uglavnom je u sprezi sa rudama metala i pojavama uglja (Blodau, 2006; Chen, 2007; Li i sar., 2009; Han i sar., 2017; Pierre i sar., 2015; Plante i sar., 2012; Plante i sar., 2014). Kao i ostali sulfidi, pirit je stabilan pod jakim redukcionim uslovima. Kako je napred navedeno, izlaganju pirita oksidacionim uslovima, njegova struktura će se destabilizovati i razoroti različitim oksidacionim mehanizmima (Dimitrijević i Milić, 2017).

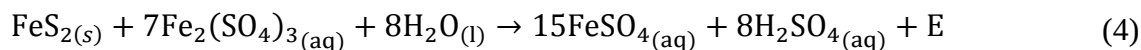
Oksidacija pirita je predstavljena različitim reakcijama. U slučaju direktne oksidacije kiseonikom, (Neculita i sar., 2007; Rajak i Singh, 2019), sa ili bez prisustva mikroorganizama, kiseonik direktno oksiduje pirit, što prikazuje jednačina:



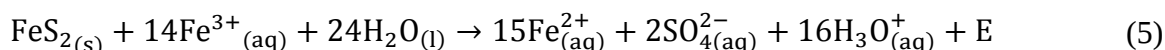
U prisustvu kiseonika dvovalentno gvožđe se oksiduje do trovalentnog gvožđa u obliku gvožđe(III) sulfata što pokazuje jednačina:



Trovalentno gvožđe je izuzetno snažan oksidacioni agens, (RoyChowdhury i sar., 2015; Dimitrijević, 2012a), koji može oksidovati pirit (jednačina 4) i druge sulfidne minerale čak i kada je odnos trovalentnog gvožđa prema dvovalentnom 10^{-6} i u odnosu na kiseonik znatno efikasnije ubrzava proces stvaranja Fe^{2+} i sumporne kiseline, što pokazuje jednačina:

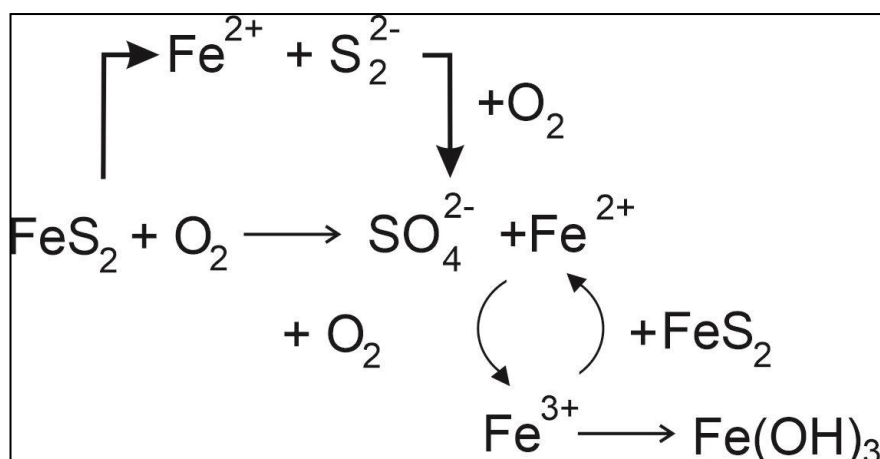


ili



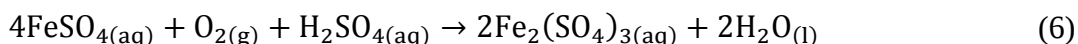
Oksidacija pirita pomoću Fe^{3+} dovodi do nastanka veće količine Fe^{2+} , koje se opet prevodi u Fe^{3+} (jednačina 3) koji oksiduje pirit (reakcija 5) i opet nastaje Fe^{2+} . Reakcije 3-5 su reverzibilan proces konverzije koji traje sve dok postoje zaliha pirita ili trovalentnog Fe jona. Stehiometrijska reakcija 5 ne prikazuje ulogu kiseonika koji je neophodan za konverziju Fe^{2+} u Fe^{3+} (Banks i sar., 1997; Dimitrijević i Milić, 2017).

Uprošćeni dijagram oksidacije pirita prikazan je na slici 2.2.



Slika 2.2. Uprošćeni dijagram reakcionih puteva oksidacije pirita (Buzzi i sar., 2013)

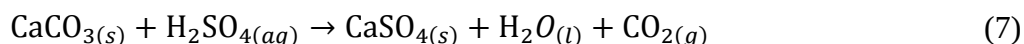
Mikroorganizmi koji oksiduju gvožđe pristni su u formi katalizatora i utiču na brzinu formiranja AMD. Ove bakterije su autohtone u mnogim sredinama uključujući i sulfidna rudna tela. Oksidacija i redukcija sulfidnih vrsta minerala, bez prisustva bakterija imaju tendenciju da budu jako spori (Dimitrijević, 2012a). Ključna funkcija mikroorganizama jeste oksidacija Fe (II) u Fe(III), kao što pokazuje reakcija:

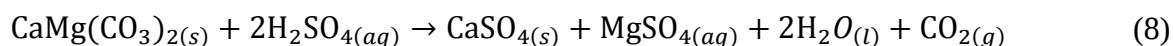


Bakterije ubrzavaju oksidaciju za faktor 10^6 iako je katalitički efekat na terenu znatno niži (10 do 100 puta) (Dimitrijević, 2012a). Brzina oksidacije sulfidnih minerala zavisi i od njihovih fizičkih i hemijskih karakteristika kao što su: vrsta minerala, površina, frakcija, morfologija, stepen kristalizacije. Tako na primer, neki sulfidi metala (Cu, Pb i Zn) imaju tendenciju da formiraju minerale niske rastvoljivosti koji ih inkapsuliraju i sprečavaju dalju oksidaciju. Takođe, važnu ulogu ima i kristalna struktura minerala, jer su neke strukture stabilnije i samim tim otpornije na oksidaciju, zbog povećane površine i brže reakcije manjih kristala (Wieder i Lang, 1982).

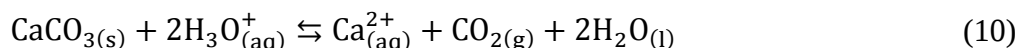
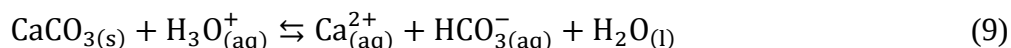
Brzina formiranja AMD je u funkciji i veličine čestice, manje čestice uvećavaju svoju aktivnu površinu u kontaktu sa agensima raspadanja. S tim u vezi, fine čestice jalovine će se brže raspasti nego velike stenske gromade (Indian Minerals Yearbook 2012, 2014). Takođe, brzina formiranja AMD zavisi od Eh/pH, temperature i vrste oksidansa, brzine oksidacije pirita, kapaciteta puferovanja karbonatnih minerala i prisutnih acidofilnih bakterija (Prasad i Mortimer, 2011). Brzina reakcije se povećava smanjenjem pH vrednosti i najbrža je oko pH 3,5 dok raste sa povećanjem temperature. Shodno svemu navedenom, za formiranje kiselih rudničkih voda je neophodno prisustvo pirita (sulfidnih minerala), kiseonika, vode, mikroorganizma (uglavnom *Acidithiobacillus ferrooxidans*), dok promena i vrednost temperature imaju, takođe, direktan uticaj na odvijanje procesa oksidacije sulfidnih minerala (Dimitrijević, 2012a).

Pored minerala sposobnih da generišu kisele rudničke vode, postoje i minerali poput karbonata i silikata, koji mogu u prirodi da neutrlišu AMD. Povećanje pH vrednosti dolazi usled neutralizacije AMD i trošenja kiseline na rastvaranje karbonatnih i silikatnih minerala. Karbonatni minerali se brzo rastvaraju i to ih čini efikasnim u neutralizaciji kiseline (Dragojević i sar., 1994; Kotton i Uilkinson, 1979; Arsenijević, 1998; Đorđević i Dražić, 1987). Rastvaranje kalcita i dolomita se odvija po sledećim reakcijama:

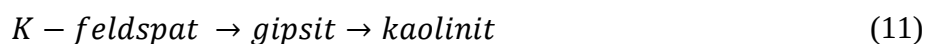




Kalcit je najčešći i najreaktivniji karbonatni mineral. Rastvorljivost kalcita zavisi od koncentracije H^+ jona.



Zbog hemijske reakcije prikazane jednačinom 9, pH vrednost će porasti na 6,5-7, dok se u kiselijoj sredini odvija reakcija 10. Na pH 7, HCO_3^- joni će biti dominantniji. Kao posledica povećanja pH vrednosti, može doći do taloženja kalcita. Osim karbonata i alumosilikati mogu imati pufersko dejstvo koje se ispoljava na niskim vrednostima pH i može da neutrališe već postojeću kiselinu. Pri reakciji rastvaranja većina alumosilikata troši H^+ jone i oslobađa bazne (Ca, Mg, F(II)) ili alkalne (Na, K) i rastvoreni Si i Al u poroznoj jalovini. Alumosilikati se rastvaraju sporije od hidroksida metala ali i od karbonata i kontrolisano je pH vrednošću i koncentracijom Na, K, Si i Ca. Uglavnom se rastvaranje feldspata vrši prema reakciji (Guanghui Yuan i sar., 2019)



2.4.1. Izvori AMD i njihov uticaj

Formiranje AMD se obično, ali ne i isključivo, javlja u gvožđe-sulfidnim agregatnim stenama, odnosno, tamo gde ima pirita, FeS_2 , (Dimitrijević, 2012a). Kvalitativne informacije o prirodi AMD mogu se identifikovati vizuelnim pregledom stena i otpadnih voda. Organske mrlje i mutna voda ukazuju na prisustvo gvožđa sa pH vrednošću iznad 3,5 dok su mrlje boje vina sa bistrim otpadnim vodama siguran pokazatelj gvožđa sa pH vrednošću manjom od 3,5. Prisustvo aluminijuma može se otkriti mrljama bele boje sa pH vrednošću iznad 4,5. Međutim, mrlje od čokoladno smeđe do crne boje jasno ukazuju na prisustvo mangana u otpadnim vodama na nivou pH većem od 7 (Saha i Sinha, 2018).

Izvori AMD se mogu klasifikovati u dve grupe: primarni i sekundarni, što je prikazano u tabeli 2.3 (Akcil i Koldas, 2006).

Tabela 2.3. Izvori kiselih rudničkih voda (Akcil i Koldas, 2006).

Primarni izvori	Sekundarni izvori
Rudnička deponija	Tretman preostalog mulja
Ostaci jalovine	Izlomljeni kamen
Podzemni i površinski rudarski radovi	Koncentrisano opterećenje
Pumpne/prirodno ispuštene podzemne vode	Zalihe
Difuzno curenje iz izmenjene jalovine u rehabilitovanim područjima	Izlivanje koncentrata duž puteva
Kamen koji se koristi za izgradnju puteva, brana itd.	Deponije za hitne slučajeve

Visok nivo kiselih rudničkih voda je često posledica slabe implementacije strategijskog upravljanja i kontrolisanja AMD. Takva postavka stvari ima za posledicu ispoljavanje njihovog sve većeg negativnog uticaja (Macias i sar. 2012; Bell i sar., 2002; Akcil i Koldas, 2006, Michalkova i sar., 2013; Hansen i sar. 2002; Akcil i Koldas, 2006; Gerhardt i sar., 2004; Modabberi i Alizadegan,

2013; Jennings i sar., 2008; Ouyang i sar., 2015). Prema podacima Američke agencije za zaštitu životne sredine (US-EPA) kisele rudničke vode su klasifikovane kao jedan od najznačajnijih oblika zagađenja voda na globalnom nivou. AMD je multifaktorski zagađivač koji na životnu sredinu ima fizički, biološki i ekološki uticaj. Kao posledica negativnog sinhronog delovanja AMD, lanci ishrane i ekosistemi se konstantno urušavaju i krajnji rezultat je nepovratno uništavanje staništa, uginuće vodenih i kopnenih organizama i narušavanje životnog ciklusa. Kontaminacija izvora vode i zemljišta usled procesnih voda čvrstog rudarskog otpada je, takođe, povezana sa nekim od bolesti današnjice. Utvrđeno je da čest unos vode zagađene hromom može izazvati anemiju ili rak želuca. Takođe, konzumiranje u velikim količinama vode obogaćene gvožđem dovodi do stanja poznatog kao hemohromatoza. Tada dolazi do oštećenja tkiva usled prekomernog akumuliranja gvožđa (Indian Minerals Yearbook 2012, 2014).

Pretpostavka je da je u Evropi oko 10000 aktivnih ili neaktivnih rudnika, odakle se izliva $5 \cdot 10^{10} \text{ m}^3$ zagađene vode. U Kini je preko 20 Mha zagađeno teškim metalima što je oko 20 % obradovih površina (Chen, 2007). Registrovano je da u okolini takvih područja, od ukupnog broja umrlog stanovništva, 51 % je umrlo od posledica trovanja teškim metalima prilikom obrade kontaminiranog zemljište.

Stepen zagađenja AMD-om zavisi od niza faktora. Na primer, vode rudnika u Švedskoj (Albrecht, 2018) su izrazito kisele (pH 2,3) i bogate Zn (460 mg/L) i Fe (400 mg/L), a imaju male koncentracije (0,3-49 mg/L) i drugih metala kao što su Mn, Co, Cd, Mn, Ni i As (Hedrich i Johnson, 2014). Slična situacija je u južnoj Africi gde je Fe(II) veoma visok ali njegove koncentracije zavise od lokacije do lokacije (Kefeni i sar., 2015a). U Španiji je potvrđeno prisustvo Fe(II) od 2040 mg/L i Al (III) od 194 mg/L ali, takođe, i značajno izražene varijacije u koncentracijama (Asta i sar., 2010; Valente i sar., 2013).

Negativan uticaj AMD se manifestuju kroz toksičnost metala, proces taloženja, kiselost i salinizaciju (Gray, 1997). Posledice koje AMD mogu da izazovu kod svih živih bića i negativno utiču na njihovo zdravlje, kao i na samo okruženje (Dimitrijević, 2012a) su sledeće:

1. Akumuliranje toksičnih metala u organizmu.
2. Potpuno uništavanje živog sveta u rekama i drugim vodotocima zbog povišenog sadržaja hidroksilnih soli Fe, Al ili As. Ovakve vode nije moguće koristiti, kako za vodosnabdevanje, tako i za rekreaciju ili tehničku vodu. Takođe, estetski izgled ovako zagađene vode je vidno narušen zbog promena boje.
3. Opasnost po zdravlje ljudi usled ispuštanja velikih zapremina otpadnih rudničkih voda.
4. Korišćenjem otpadnih rudničkih voda za navodnjavanje postoji velika opasnost uništavanja već postojećih voda koje su bile pogodne za ove svrhe.
5. Otpadne rudničke vode u kontaktu sa raznom opremom, betonskim konstrukcijama, građevinskim objektima izakivaju njihovu ubrzanu koroziju.

Samo jedan kontakt između površinskih čistih voda i AMD je dovoljan, pa da se njihov kvalitet drastično promeni. Kao negativan ishod je nemogućnost održavanja biodiveziteta i strukturna nestabilnost i sklonost ka eroziji okolnog zemljišta. Koliki će negativan uticaj AMD da izazove zavisi od hemijskih karakteristika kiselih rudničkih voda, puferskog kapaciteta sredine i udaljenosti recepijenta (primaoca zagađenja) od mesta nastanka zagađenja. Rezultati ispitivanja AMD jasno pokazuju široke varijacije sadržaja minerala i rastvorenih jona u AMD prema geološkim slojevima rudarskih područja. Stoga, osiguravanje dugoročne ekološke održivosti će zahtevati efektivnu i efikasnu tehnologiju koja može minimizirati negativne uticaje AMD-a (Bussiere, 2009). Na slici 2.3 su prikazani neki od najdrastičnijih primera degradacije životne sredine pod uticajem AMD (Kefeni 2017).



Slika 2.3. Posledice kiselih rudničkih voda na okolinu (Link 4 i 5)

2.4.2. Kisela rudnička voda jezera „Robule“

Krajem sedamdesetih godina prošlog veka, rudnička raskrivka RTB Bor odlagana je na više lokacija, od kojih je „Visoki Planir“ („Oštrejski planir“) sa oko 150 miliona tona odložene raskrivke. Kao posledica odlaganja i zatrpavanja vodotokova, atmosferskog uticaja, oksidacije pirita i izluživanja teških metala formirano je kiselo rudničko jezero „Robule“ (slika 2.4).



Slika 2.4. Kiselo jezero „Robule“ kod Bora (foto: Jelena Janković)

Crvena boja jezerske vode potiče od velike koncentracije Fe^{3+} jona. Jezero se nalazi u neposrednoj blizini grada Bora i veštačka je akumulacija vode koju karakteriše niska pH vrednost i visoka koncentracija metala. Procenjeno je da se 1285 tona i to: Fe 500 t, Cu 52 t, Zn 62 t, Mn 1,8t, Pb 1,3 t, Ni 400 kg, As i oko 250 kg Cd uliva u „Robule“, zatim Kriveljsku i Borsku reku koje se dalje ulivaju u Timok i Dunav (Gardić i sar., 2017).

Zatrpani nadzemni tokovi su izbili ispod deponije i formirali veštačku akumulaciju „Robule“ dužine oko 450 m i širine oko 150 m na najudaljenijim tačkama. Sulfidni minerali iz raskrivke, prvenstveno pirit, pri izloženosti kiseoniku, vodi i nizu hemijskih i bioloških procesa stvaraju kisele rudničke vode (Stanković, 2016). Ove vode se nakon obilnih padavina gravitaciono slivaju u jezero „Robule“, koje je prema ovom mehanizmu postalo kiselo i zagađeno visokim

koncentracijama metala, najviše Fe, Mn, Zn i Cu (Korać i Kamberović, 2007; Beškoski i sar., 2009).

Uzorkovanjem i karakterizacijom raskrivke „Oštrejski planir“ utvrđeno je prisustvo Cu čije je sadržaj iznad dozvoljenih koncentracija (Alagić i Randelović, 2015). Shodno tome, raskrivka ne bi trebala da bude jednostavno odložena, već tretirana i deponovana. Takođe, postoji mogućnost eksploatacije ovog odlagališta luženjem ili klasičnim otkopavanjem i valorizacije bakra umesto njenog spontanog atmosferskog luženja i zagađivanja životne sredine. Procedne vode iz ove raskrivke nije moguće uzorkovati zbog složenosti kretanja i poniranja, ali su zato vode jezera „Robule“, kao posledice deponovanja raskrivke, testirane i ispitane u brojnim istraživanjima (Stevanović i sar., 2013; Korać i Kamberović, 2007; Beškoski i sar., 2009).

Hemijski sastav kiselih rudničkih voda jezera „Robule“ i pH vrednost prikazani su u tabeli 2.4 (Gardić i sar., 2017). Vrednosti parametara hemijskog sastava određivani su Masenom spektrometrijom induktivno spregnute plazme (ICP-MS) za As, Cd, Co, Cr, Cs, Ni, Pb, Sr, Se i AAS (Atomskom Apsorpcionom Spektroskopijom) metodom za : Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, S and Zn elemente.

Tabela 2.4. Hemijski sastav kiselih rudničkih voda jezera „Robule“ (Gardić i sar., 2017)

Element	Vrednost, mg/L	Element	Vrednost, mg/L
Al	330,8	Cr	0,0017
Cu	64,4	Co	1,3544
Fe	554,5	Ni	0,6434
Mn	122,6	As	0,0069
S	3843,2	Se	0,0178
Zn	26,5	Ca	59,4
Sr	1,0746	Cs	0,0005
Cd	0,0731	Pb	0,0021
Mg	1478,7	pH	2,7*

*bez jedinice

Procenjuje se da je u Boru i okolini za proteklih 100 godina deponovano više od $780 \cdot 10^6$ t rudarskog otpada (kopovske raskrivke i flotacijske jalovine) koji sadrži preko $1,14 \cdot 10^6$ t Cu. Takođe, procenjeno je da se izluživanjem rudarskog otpada godišnje nepovratno gubi 290-350 t Cu zagađujući površinske tokove (Milićević i sar., 2013). Prema podacima svetske banke i studije uticaja, iz jezera „Robule“ dnevno istekne oko 500 m^3 vode. Vodostaj jezera je približno konstantan, što znači da je prihranjivanje jezera vodom sličnog kapaciteta kao i isticanje, što ukazuje na značajne količine Cu koje se nepovratno gube.

Imajući u vidu sva dosadašnja istraživanja vezana za fizičko-hemijske karakteristike vode jezera „Robule“ i zaključke do kojih su istraživači došli, može se sa punim pravom reći da se radi o vodi visokog stepena zagađenja. Ona predstavlja potencijalni izvor zagađenja za podzemne i površinske vode, zemljište, biljni i životinjski svet.

U Republici Srbiji, zaštita površinskih voda vrši se zakonskom regulativom prema Pravilniku o parametrima ekološkog i hemijskog statusa površinskih voda i parametrima hemijskog kvantitativnog statusa podzemnih voda („Sl. glasnik RS“, br. 74/2011), kao i Uredbom o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje („Sl. glasnik RS“, br. 67/2011, 48/2012 i 50/2012).

Maksimalne količine opasnih materija u vodama najreprezentativnijih, karakterističnih elemenata, po klasama određenim propisima o klasifikaciji voda su prikazane u tabeli 2.5 („Sl. glasnik RS“, br. 50/2012).

Tabela 2.5. Granične vrednosti zagađujućih materija u površinskim vodama („Sl. glasnik RS“, br. 50/2012)

Parametar	Granične vrednosti				
	Klasa1	Klasa 2	Klasa 3	Klasa 4	Klasa 5
pH	6,5-8,5	6,5-8,5	6,5-8,5	6,5-8,5	<6,5 ili <8,5
As, µg/l	<5 (ili PN*)	10	50	100	>100
B	300 (ili PN)	1000	1000	2500	>2500
Cu µg/l	5 (T**=10) 22 (T=50) 40 (T=100) 112 (T=300)	5 (T=10) 22 (T=50) 40 (T=100) 112 (T=300)	500	1000	>1000
Zn, µg/l	30 (T=10) 200 (T=50) 300 (T=100) 500 (T=500)	300 (T=10) 700 (T=50) 1000 (T=100) 2000 (T=500)	2000	5000	>5000
Cr (ukupni), µg/l	25 (ili PN)	50	100	250	>250
Fe (ukupno), µg/l	200	500	1000	2000	>2000
Mn (ukupni), µg/l	50	100	300	1000	>1000

*PN-prirodni nivo; **T-tvrdoća vode (mg/l CaCO₃)

2.4.3. Tretmani kiselih rudničkih voda

Razmere negativnog uticaja AMD-a na životnu sredinu i živi svet najbolje ilustruje visina finansijskih ulaganja u sanaciju nastalog problema. Prema podacima iz 2011. godine na globalnom nivou se uloži oko 100 milijardi američkih dolara za sanaciju uticaja kiselih rudničkih voda (Hudson-Edwards i sar., 2011). Približno oko 15000 do 23000 km vodotokova u Sjedinjenim Američkim Državama je veoma zagađeno kiselim rudničkim vodama, pri čemu je 8000-16000 km u najgorem stepenu kontaminacije (USDA, 1993; Jennigs i sar., 2008; Skousen JG, 2000). Treba naglasiti da je 90% AMD formirno u napuštenim ili dubokim rudnicima (Skousen, 2014).

Ovi podaci o stepenu kontaminacije nedvosmisleno ukazuju na direktnu pretnju po zdravlje ljudi. Istovremeno, Američke agencije za zaštitu životne sredine (USA Environmental Protection Agency-EPA), koja je realno sagledala postojeći problem, je pet godina ranije tražila 12 puta veći bužet od ukupnog godišnjeg budžeta superfonda EPA za uređenje napuštenih rudnika (Lovingood i sar., 2004). Sa druge strane, u Kanadi je tokom poslednje decenije potrošeno desetina miliona dolara na rehabilitaciju napuštenih rudnika (Miscellany, 2007). Osim ekomskih pokazatelja, sve češće javljaju su statistike o broju žrtava i direktnog uticaja na život ljudi. Tako na primer, eksploatacija rudnika Dabaoshan-a, (tzv. ozloglašeni rudnik) jednog od najvećih površinskih kopova u Južnoj Kini, dovela je do odlaganja velike količine rudarskog otpada i formiranje velike količine AMD-a. Podaci u slučaju ovog rudnika pokazuju zagađenje 83 sela, 68500 m² neobrađenih polja i oko 2200 m² vodenih površina. (Li i sar., 2009).

Navedeni podaci ukazuju da je rehabilitacija napuštenih rudarskih oblasti, u cilju sprečavanja nastajanja AMD, veoma skupa, čak i za najrazvijenije države (Dimitirjević i Milić, 2017) i da su posledice formiranja AMD izražene u ciframa za zagađene oblasti poražavajuće, pa je rešavanje ovog problema veoma izazovan zadatak na globalnom nivou.

Pojava kiselih rudničkih voda karakteristična je za oko 70 % rudarskih oblasti u svetu (Nordstrom i sar., 2000; Nordstrom, 2011). Kisele rudničke vode zahtevaju tretman kojim bi se njihov kvalitet sveo na karakteristike u okviru maksimalno dozvoljenih koncentracija za ispuštanje u recepijent, koji neće dovesti do negativnog uticaja na životnu sredinu. Tretman kiselih rudničkih voda podrazumeva dve osnovne strategije: **prevenciju** i **sanaciju**. Pojam „prevencija“ podrazumeva sprečavanje nastanka kiselih rudničkih voda, a pojam „sanacija“ je jedan vid tretmana već formiranih kiselih rudničkih voda u cilju postizanja odgovarajućih karakteristika pre ispuštanja u recepijent (Moodley i sar., 2018).

2.4.3.1. Prevencija kiselih rudničkih voda

Prevencija kiselih rudničkih voda se svodi na inhibiranje oksidacije sulfidnih minerala (Aubertin i sar., 2016; Kefeni i sar., 2017). Ideja ove metode jeste da se trajno sprečava mogućnost formiranja AMD i samim tim se ne zahteva dalji tretman, na primer, kao što je odlaganje mulja ili sekundarno obaranje metala (Diao et al., 2013; Sánchez-Andrea i sar., 2014). Ipak, postoji i stav da prevencija nije najbolja tehnika za upravljanje kiselim rudničkim vodama, jer metode tretmana nisu uvek pouzdane i zavise od više faktora (Wei i sar., 2016). Postoji više metoda i mehanizama prevencije kiselih rudničkih voda i to:

1. Aplikiranje tankog zaštitnog sloja
2. Prekrivanje suvim otpadom
3. Zatrpavanje
4. Podvodno skladištenje sulfidnog materijala

1. Aplikiranje tankog zaštitnog sloja (organskog ili neorganskog) na površinu sulfidnih minerala se vrši sa ciljem sprečavanja oksidacije vodom, kiseonikom ili mikroorganizmima. Za izolaciju površine sulfida koristi se širok spektar materijala: polimeri, plastika, permanganati, fosfati i silika (SiO_2), krečnjak, kreč, leteći pepeo, natrijum oleat, 8-hidroksihinolin i fosfolipid (Moncrieff, 2006; Dimitrijević i Milić, 2017; Dimitrijević i Alagić, 2012).

Kada se za formiranje zaštitnog sloja primenjuju hemijski premazi postoji mogućnost njihovog negativnog uticaja na životnu sredinu, jer su nestabilni na niskim pH vrednostima. Takođe, kod njih je otežano i ispitivanje stepena efikasnosti u otklanjanju zagađivača. Ova vrsta premaza se ispituje pod različitim uslovima, što onemogućava poređenje efikasnosti premaza (Pehkonen i Yuan, 2018).

Osim negativnog uticaja premaza na životnu sredinu zbog svog hemijskog sastava, negativne posledice njegove primene mogu da nastanu zbog predtretmana koji često obuhvata upotrebu vodonik peroksida (H_2O_2) ili hipohlorita. To je slučaj kod premaza na bazi silana koji se dobijaju iz silicijuma (Armentia i sar., 2018). Silan i silicijum imaju neorganske atome silicijuma zbog kojih dolazi do čvrstog prijanjanja na površinu. Silan se više koristi od silicijuma, jer poseduje organsku funkcionalnu grupu koja ima veću fleksibilnost, otpornost na pucanje, trajnost i prijanjanje (Diao i sar., 2013). Praksa je pokazala da je premazi na bazi silana veoma uspešno suzbijaju oksidaciju pirita što ih svrstava u red efikasnih alternativnih sredstava za sanaciju AMD. Do sad se kao najbolje sredstvo za hemijsku prevenciju pokazala upotreba DTC-TETA (natrijum trietilentetraamin-bisditiokarbamat), kao sredstva koje inhibira oksidaciju pirita bez upotrebe predtretmana, tj. H_2O_2 . Stabilan je na niskoj pH što ga čini otpornim na hidrolozu (Luo i sar., 2016; Cai i sar., 2005; Ustamehmetoglu i sar., 2013).

Osim konvencionalnih premaza u upotrebi su i alternativni premazi. Jedan od njih je i biofilm na površini sulfidnog minerala koji se formira od sulfatoredukujućih bakterija (SRB) ili drugih anaeroba (Rambabu, 2020; Jin i sar., 2008a; Ruehl i Hiibel, 2020). Kao alternativa koriste se i površinski aktivne materije/baktericidi koji suzbijaju aktivnost gvožđe oksidujućih bakterija.

Materijal koji se koristi u ove svrhe su kanalizacioni mulj, mulj iz papirne industrije, ostaci iz mlečne industrije, pirogroždana, oksalna i benzojeva kiselina.

Urađena je studija gde je korišćen otpad iz mlekare kao izvor hranljivih materija za SRB čiji rezultati su pokazali povećanje pH nakon 7 dana i smanjenje koncentracija metala. Za period od 213 dana oko piritu se formirao biofilm, koji se sastojao od dva sloja (gornja dva sloja: anaerobi i fakultativne bakterije i unutrašnji sloj: fakultativne i obligatne anaerobe). Interakcija između slojeva još uvek nije poznata, ali je predloženo da bakterijska ćelija u biofilmu potencijalno može da služi kao deo za adsorpciju. Iako još uvek nije u potpunosti razjašnjen mehanizam funkcionisanja ovaj metod pokazao se kao uspešan (Jin i sar., 2008a; Ruehl i Hiibel, 2020).

Prednost SRB metode je upotreba bezopasnih otpadnih materijala koji dobro funkcionišu na niskim pH vrednostima i brzo neutrališu pH. Ukoliko postoji konstantan izvor nutrienata tretman je kontinuiran, lako se primenjuje i finansijski je relativno povoljan. Nedostak metode je činjenica da je mehanizam funkcionisanja teško razumljiv. Pre početka samog tretmana neophodno je uraditi opsežna modelovanja, na primer, tačku formiranja AMD, proticaj i dubine vode. Takođe neke bakterije su toksične po vodeni svet i ne mogu se koristiti dok baktericidi obezbeđuju samo privremenu inhibiciju AMD i dugoročna stabilnost nije još uvek potpuno razjašnjena (Moodley i sar., 2018).

Ovakav vid tretmana može se koristiti samostalno ili u kombinaciji sa drugim metodama remedijacije. Nanošenje zaštitnog sloja vrši se uglavnom raspršivanjem, što ovoj metodi daje veliku primenu na teško dostupnim zidovima jamskih prostorija. Metoda još uvek nije dovoljno ispitana, ali preliminarni rezultati su ohrabrujući. Pozitivna strana ovog načina prevencije generisanja AMD je što ima značajne razlike u odnosu na metode kojima je cilj pasivizacija preferencijalnih puteva AMD, kao što su alkalni prekrivači ili kape. Sa druge strane, nedostatak metode je nedovoljna efikasnost kod svih tipova zagađenih materijala, da su supstance za zaštitu relativno skupe i da im nije dovoljno ispitan rok trajanja niti stepen efikasnosti (Taylor i sar. 2005).

2. Prekrivanje suvim otpadom (Waste Heap Dry Cover) je metoda koja se zasniva na formiranju jednoslojnih ili višeslojnih slabo propusnih sistema, nereaktivnih čvrstih materijala, na otpadnim stenama i jalovini. Materijali koji se koriste u ove svrhe su zemljište, otpadni mulj, prašina iz peći, glina, cement, a može i jalovina kao „suva pokrivka“ (*Hardpans*). Prednost tehnike je smanjenje deponovanog otpada i rehabilitacija rudnika, dok je nedostatak što ne sprečava u potpunosti formiranje kiselih rudničkih voda (AMD) zbog zasićenosti vodama i hidrauličke propustljivosti. Takođe, kao nedostatak može se navesti i indirektno menjanje izgleda pejzaža i narušavanje prirodnog ambijenta zbog neophodnosti otkopavanja velike količine materijala (Matsumoto i sar., 2019; O’Kane i Wels, 2003).

Prekrivke za povećanje alkalnosti smatraju se efikasnim tretmanom bilo za kratke ili duže vremenske periode, čak i kao završni korak u izolaciji zagađivača, jer smanjuju prenos zagađenja, prašine i erozije (Dimitrijević i Milić, 2017). Ipak ova se tehnika ne bavi samim zagađivačem i njegovim uticajem, niti smanjivanjem njegove koncentracije i zapremine, već samo ograničavanjem transporta. Primena tretmana zavisi od pristupa kontaminiranoj lokaciji kao i pristupačnosti zagađenom zemljištu, uslovima transporta rudarskog otpada, ali i materijala za pokrivanje, opreme i mehanizacije. Pre instaliranja bilo koje vrste prekrivke neophodno je uraditi karakterizaciju i konturisanje čvrstog otpada. Takođe, treba voditi računa o odnosu visine i širine odloženog rudarskog otpada, izgradnji drenažnih kanala i bazena za zadržavanje bujičnih voda (Taylor i sar. 2005).

Zavisno od vrste materijala i lokacije prepoznaju se sledeće prekrivke: 1) jednostavne zemljišne kape (tj. nasipanje zemljišta u cilju formiranja fizičke barijere između okoline i otpadnih stena), 2) drenažni slojevi (koji se formiraju od šljunkovitih frakcija ili sintetičkih materijala u cilju odvođenja padavina i sprečavanja kontakta sa sulfidima), 3) geotekstilne kape, 4) poklopci za evapotranspiraciju (ili jednostavne i ekonomične prekrivke koje čini sloj zemljišta sa biljkama), 5) nepropusne pokrivke (tj. glinovite ili sintetičke podloge koje onemogućavaju prodiranje vode), 6) ojačani poklopci (kamen koji održava infiltriranje padavina na minimumu), 7) vegetativni poklopci

(ili sloj zemljišta sa razvijenim rizomskim sistemom za sprečavanje erozije), 8) fitostabilizacija (ili nanošenje zemljišta i biljaka koje preko koronovog sistema koji adsorbuje metale iz zemljišta onemogućavajući njihov dalji transport u podzemne vode) i 9) elektrohemijske (čelične katodne i magnezijumske anode koje sprečavanju migraciju kiseonika kroz površinu jalovine i sprečavaju formiranje AMD). (Skousem i sar, 2018). Prednosti prekrivki ogledaju se kroz: a) samostalno korišćenje ili kombinovanje, b) primenljivost u različitim uslovima izgradnje (udaljena ili gradska područja), c) primenljivost za različite količine otpada i d) mogućnost izgradnje za različite vremenske uslove. Osnovni nedostatak prekrivki je njihovo kontinualno održavanje da bi zadržale istu efikasnost (Matsumoto i sar., 2016).

3. Zatrpavanje je metoda ponovnog popunjavanje površinskog ili podzemnog rudnika otpadnim stenama nastalim tokom otkopavanja koje sadrže sulfide, jalovinom, cementom, zemljištem. Prednost zatrpavanja je indirektno smanjivanje zapremine otpadnih voda koje se tretiraju i bezbedno odlaganje otpada (utiče na stabilnost otpada). Nedostatak zatrpavanja je moguća infiltracija kiseonika. Zato se ova metoda kombinuje sa metodama koje podrazumevaju dodavanje alkalija. Takođe, materijal za zatrpavanje se meša sa materijalom koji ima puferski kapacitet da neutrališe formiranje kiseline (otpadna stena, krečnjak). U pojedinim slučajevima se formiraju diverzion i rovovi i barijere za injektiranje. Ako se dodaje kreč proizvodi se veća količina mulja, što poskupljuje tehniku. Pored krečnjaka, materijali kao što su pepeo koji je nastao sagorevanjem u fluidizovanom sloju (FBC) i leteći pepeo takođe se koriste kao alkalne dopune (Johnson i Hallberg, 2005; Gabr i sar. 1994).

Svaka lokacija rudnika je specifična, pa je neophodna kompletna analiza uslova zatrpavanja. Ako na lokaciji postoje otpadne stene, njihova zapremina je uglavnom nedovoljna za zatrpavanje, a zbog pukotina u stenama i mogućnosti da budu izvor AMD neophodno je da se podvrgnu određenom predtretmanu (Mhlongo i sar., 2019; Pilecki sar., 2021).

4. Podvodno skladištanje sulfidnog materijala je jedna od tehnika prevencije nastajanja AMD. Podvodno skladištanje jalovine je dugo primenjivana tehnika, dok se nove tehnike inkapsulacije sulfidnih nosioca pirita i dalje ispituju. Najčešće korišćen metod inkapsulacije je izolacija pomoću jednoslojnog ili višeslojnog zemljišnog pokrivača koji sadrži glinovite i alkalne komponente. Cilj je sprečavanja curenja vode i moguće oksidacije pirita. Ova metoda prevencija je pouzdana kod rudnika koji imaju slabopropusne sedimente u podlozi (Kvon, 2019).

2.4.3.2. Metode za tretman kiselih rudničkih voda

Sanacija već formiranih kiselih rudničkih voda odvija se skupljanjem i neutralizacijom aktivnim ili pasivnim tretmanom. Cilj obe tehnologije tretmana je smanjenje kiselosti i koncentracije metala uz podizanje pH vrednosti i smanjenje koncentracije sulfata i saliniteta. U zavisnosti od vrste tretmana metode za sanaciju AMD se dele na:

1. Aktivne metode

2. Pasivne metode

Aktivne metode obuhvataju kontinualno dodavanje alkalija do željenog stepena neutralizacije kiselih voda, za razliku od pasivnih metoda gde se sistem povremeno održava. Kod ovih metoda postoji mogućnost ekstrakcije metala na odgovarajućim vrednostima pH. Zasnivaju se na dodavanju reagenasa koji povećavaju pH vrednosti i stvaranju redoks uslove. Tretman ovim metodama se naziva i „konvencionalni” tretman. Konvencionalna sredstva koja se najčešće upotrebljavaju su krečnjak (CaCO_3), dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), magnezit (MgCO_3), kalcijum oksid (CaO), hidratizirani kreč ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), magnezijum oksid (MgO), magnezijum hidroksid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), natrijum karbonat (Na_2CO_3), natrijum hidroksid (NaOH) i amonijak (NH_3) (Taylor i sar. 2005; Dimitrijević i sar., 2012).

Osnovna prednost aktivnih metoda je ekonomičnost, ne zagagađuju životnu sredinu, ne stvaraju dodatni otpad i ne zahtevaju dodatne površinu za tretman ili izgradnju postrojenja. Kao

glavni nedostaci izdvaja se to što zahtevaju kontinuiran prinos hemikalija kao neutrališućih agenasa, energetski priključak, neretko i dodatnu opremu tipa mešača za nesmetan proces neutralizacije, redovno održavanje i zapošljavanje potrebnih kadrova za održavanje sistema. Sve to dodatno poskupljuju postupak neutralizacije, ali i smanjuje efikasnost u slučaju neispunjavanja svih navedenih zahteva.

Efikasnost i cena sistema takođe variraju u zavisnosti od vrste korišćenog sredstva za neutralizaciju. Krečnjak je jeftin, ali je slabije rastvorljiv u hladnoj vodi i stoga manje efikasan od drugih hemijskih agenasa. Pritom, krečnjak može da izazove kolmiranje sloja i da spreči dalju neutralizaciju (Skousen, 2014). Hidratisani kreč je takođe povoljan reagens ali nije dovoljno efikasan u slučaju obaranja Mn npr. koji zahteva pH uslove preko 9, a nekad i preko 10,5 (Skousen, 2014). Hemijski reagensi poput kaustične sode ili amonijaka su opasni za rukovanje i dosta skuplji dok upotreba amonijaka može izazvati dodatne probleme kao što je npr nitrifikacija u vodnom telu (Skousen i sar, 2019; Skousen i sar, 1990; Viadero i sar., 2006).

Hemijska svojstva pojedinih neutralizacionih agenasa (pH i rastvorljivost u hladnoj vodi), troškovi po toni neutralisane kiseline, prednosti i nedostaci njihove upotrebe, kao i postignuta efikasnost u neutralizaciji AMD prikazane su u tabeli 2.6.

Tabela 2.6. Karakteristike pojedinih materijala za neutralizaciju AMD (Taylor i sar. 2005, Dimitrijević i sar., 2012)

Neutralizacioni agens	pH	Rastvorljivost u hladnoj vodi mg/L	AU\$ /toni neutralisane kiseline	Prednost	Nedostatak	Efikasnost %
CaCO_3	8-9,4	14	15-45	Povoljan materijal, bezbedan i lak za upotrebu	Slaba rastvorljivost u hladnoj vodi, može izazvati kolmiranja krečnjačkog sloja	30
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	8-9,5	10-300	15-45	-	-	-
MgCO_3	9,5-10	60-100	-	Povoljan agens	Veoma je reaktivan, zahteva posebnu opremu za pravilno mešanje, kinetika rastvaranja je neznatno niža nego kod CaO	-
CaO	12,4	1,3-1,85	130-300	Isplativ agens, jednostavna tehnologija, dekantovana voda iz taložnika je dovoljno kvalitetna za ispuštanje	Veoma je reaktivan, upotreba zahteva posebnu opremu za pravilno mešanje, visoki troškovi održavanja, visok pH koji zahteva Mn, pri taloženju može da ometa precipitaciju Al, mulj nema komercijalnu vrednost i gustinu da bi se lakše upravljalo njim	90
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	12,4	1,3-1,85	150-350	Isplativ reagens kod jako kiselih AMD sa velikim protokom	Hidrofoban, njegova upotreba zahteva aerator za mešanje	90
MgO	9,5-10,8	1-50	300-600	-	-	-
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	9,5-10,8	1-50	400-650	Isplativ reagens kod jako kiselih AMD sa velikim protokom	Hidrofoban, njegova upotreba zahteva aerator za mešanje	-
Na_2CO_3	11,6	75	500	Isplativ reagens kod slabo kiselih AMD sa malim protokom	Adsorbuje vlagu i širi se i zadržava u ivicama rezervoara u sistemu koševa	60
NaOH	14	450	700-900	Moguća upotreba na udaljenim lokacijama, lako se rastvara i disperguje u vodi	Veliki troškovi upotrebe, nije siguran za rukovanje i njegovom upotrebom formiraju se velike zapremine otpadnog mulja	100
NH_3	9,2	900	400-600	Reaktivan i lako rastvorljiv, troškovi upotrebe 50-70% manji nego kod upotrebe NaOH	Nije lak za rukovanje, dovodi do povećanja koncentracije otrovnih nitrata i zahteva adekvatno obučene kadrove za rukovanje	100

Pasivne metode za tretman AMD podrazumevaju skup metoda koje se svode na konstruisanje močvara tzv. mokrih polja za remedijaciju kiselih rudničkih voda po principu samoprečišćavanja u prirodnim močvarama (Taylor i sar. 2005; Dimitrijević i Alagić, 2012).

Tehnologije pasivnog tretmana mogu se podeliti na biološke (oslanjaju na bakterijsku aktivnost) i geohemijske (baziraju se na materijalima koji stvaraju alkalne uslove poput krečnjaka). (Taylor i sar. 2005). Ovaj tretman ima mnogo prednosti u poređenju sa konvencionalnim sistemima tretiranja AMD (Dunbabin i Bowmer, 1992, Eger i Melchert, 1992). Dodavanje hemikalija i potrošnja energije su skoro eliminisani, operativni troškovi i troškovi održavanja znatno su manji nego kod aktivnih sistema za prečišćavanje. Konstruisanje veštačkih močvarnih područja započinje karakterizacijom AMD koje se tretiraju (Skousen i sar., 2017; Skousen i sar., 2000).

Pasivnim metodama neutralizacije pripadaju sledeći tretmani i veštački ekološki sistemi:

1. Tretman krečnjačkim peskom obuhvata dodavanje krečnjaka veličine peskovitih frakcija u vodene tokove koji neutrališe kisele vode. Prednost ove metode je što vodotok svojim kretanjem vrši ispiranje površine karbonatnih čestica i smanjuje mogućnost kolmiranja hidroksidima gvožđa i aluminijuma. Uglavnom se koristi u kombinaciji sa drugim metodama radi većeg stepena efikasnosti (Skousen i sar., 2017).

2. Krečnjački diverzion bunari LDW, (eng. *Limestone Diversion Well*), se sastoje od vertikalne cilindrične cevi za dovod AMD u metalni ili betonski bunar ispunjen krečnjakom veličine peskovite frakcije u kome se odvija proces neutralizacije. Metoda je laka za implementaciju, a nedostaci su što često nije dovoljna za kompletan tretman i potreba za konstantnim održavanjem (Arnold i sar., 1988; Arnold, 1991; DEP, 2000; Sibrell i sar., 2013).

3. Otvoreni krečnjački kanali su ispunjeni krupnim agregatima krečnjaka sa visokim sadržajem kalcijuma (Ziemkiewicz i Brant, 1996). Uglavnom se koriste kao deo drugog tretmana ili ukoliko je potrebno kao predtretman u funkciji preusmeravanja AMD do druge lokacije. Ako su kanali malog nagiba može da dođe do kolmiranja krečnjačkog sloja čime se smanjuje neutralizacioni kapacitet i zato nisu funkcionalni na nagibima manjim od 20%, kao ni kod tretiranja većih periodičnih tokova, što im je ozbiljan nedostatak (DEP, 2000; Ziemkiewicz i sar., 1997).

4. Anoksični krečnjački kanali ALD, (eng. *Anoxic Limestone Drains*) su zatvoreni potpovršinski rovovi, ispunjeni krečnjakom prekrivenim plastikom, kako bi se spečila oksidacija AMD, prodor vode i sačuvao CO₂. Preko sloja plastike za izolaciju postavlja se sloj gline ili sabijene zemlje, sa vegetacijom odgovarajućih karakteristika korenja kako bi se sprečila erozija. Prednost im je ekonomičnost, jednostavnost konstrukcije i održavanja, ne zahtevaju veliku površinu, mogu biti samostalni ili u kombinaciji sa drugim tehnikama, dopuna krečnom se vrši svakih 15-20 godina i jednostavno se otklanjaju nastale naslage hidroksida metala. Nedostatak im je nizak stepen pouzdanosti u dužem vremenskom periodu, ograničen opseg prihvatljivih geohemijskih uslova, predtretman ako su vode bogate Al³⁺, Fe³⁺ ili rastvorenim kiseonikom, upotreba transporta i teške mehanizacije ako su na udaljenom lokacijama, izolacija rova ako je bunar u hladnoj oblasti i ovaj sistem uklanjanja sulfata u malim koncentracijama (MEND, 1999; Rajak, 2018).

5. Piroluzitni krečnjački sloj, specijalno konstruisan sa inokuliranim aerobnim mikroorganizmima (uglavnom alge) služi za uspešno uklanjanje Mn iz AMD, što je prednost. Nedostatak je neophodnost predtretmana za uklanjanje Fe i Al, a i poželjno je da pH vrednost bude iznad 7, jer je učinak uklanjanje Mn u takvim uslovima mnogo veći. Takođe, vode čiji pH ne premašuje vrednosti u opsegu 3-5 se mogu tretirati ovom metodom i vrednosti pH koje se dostižu su do maksimalnih 8 (Taylor i sar. 2005).

6. Konstruisane močvare CW, (eng. *Constructed Wetlands*) su sistem biomimikrije, odnosno imitacije funkcionisanja prirodnog prečišćavanja u močvarama i barskim terenima projektovan da prirodno i biološki proizvede alkalnu sredinu (RoyChowdhury i sar., 2015). Mogu biti konstruisane kao: bazeni sa nivoom kontaminirane vode iznad površine podloge, bazeni sa nivoom zagađene

vode ispod površine podloge i kombinacija prethodne dve (Grismer i Shepherd, 2011). Mogu koristiti za tretman AMD različitog porekla, a nedostaci su što njihovu primenu definišu temperaturni uslovi, prisustvo kiseonika, pH vrednosti koje nije moguće uvek držati pod kontrolom i vremenom može doći do nakupljanja N, P ili biološke potrošnje kiseonika (tj. povećanja zagađenja tretiranih voda).

7. Permeabilne (propustljive) reaktivne barijere PRB (eng. *Permeable Reactive Barriers*) su kontinualni tretmani, na samoj lokaciji zagađenja, pogodni su za različite terenske uslove i remedijaciju različitih vrsta zagađenih voda (Moodley i sar., 2018). Nedostaci tretmana su spori procesi remedijacije, specifičnost za svaku lokaciju, primenjuje se za AMD formirane do 20 m dubine i nepoznat dugoročni učinak (Moodley i sar., 2018).

8. Mikrobiološki reaktori vrše tretman AMD upotrebom mikroorganizama, pri čemu dolazi do povećanja pH vrednosti zagađenih voda uz transformaciju zagađenja. Najčešće korišćen bioreaktor jeste „sulfat-redukujući“ bioreaktor (SRB), koji funkcioniše u opsegu pH 3-8 i u anaerobnim uslovima (RoyChowdhury i sar., 2015). Prednost im je primena u širokom dijapazonu pH i protoka kao i uklanjanje širokog opsega metala i metaloida, a nedostatak je oslobađanje štetnih organskih materija, promena supstrata sa vremenom i uticaj klimatskih parametara na efikasnost (Reisman i sar., 2003; Zaluski i sar., 2003).

9. GaRDS (eng. *Gas Redox and Displacement System*) je tehnika istiskivanja kiseonika iz sulfidnih ležišta, kako ne bi došlo do oksidacije sulfidnih minerala, uz pomoć smeše gasova CO₂ i CH₄ koji nastaju raspadanjem organske materije u eksternom anaerobnom bioreaktoru ili preko CH₄ u zemljištu. Metoda nije pogodna na lokacijama gde su moguća urušavanja tla ili gde su jako visoki troškovi formiranja nisko propusnih barijera (Taylor i Waring, 2001).

10. Rovovi za remedijaciju AMD su slični metodi otvorenih krečnjačkih kanala, ali umesto krečnjačkog sloja, za neutralizaciju koristi se neki drugi nus proizvod odgovarajućih karakteristika. Mogu se formirati u postojećim drenažnim kanalima ili u dodatno formiranim. Ovaj tretman se uglavnom koristi da se stvore tzv. „zalihe alkalnosti“ nekontaminiranih voda uzvodno od potencijalnog mesta stvaranja AMD (Ziemkiewicz i Brant, 1996). Često se koristi u kombinaciji sa nekim drugim metodama, na primer, u kombinaciji sa otvorenim krečnjačkim kanalima (Simmons i sar., 2002a, b) ili kao kombinacija sa konstrukcijama za preusmeravanje vode ili močvarnim poljima (Scousen i sar., 2017).

2.4.3.3. Procesi za tretman kiselih rudničkih voda

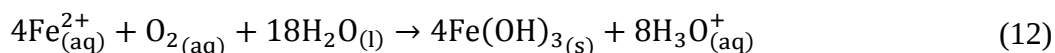
Aktivne i pasivne metode za tretman kiselih rudničkih voda bazirane na određenim fizičkim, biološkim i hemijskim procesima koji se odvijaju tokom tretmana kao što su: neutralizacija, adsorpcija, oksidacija-flokulacija-taloženje, jonska izmena, elektrohemijski procesi i membranski procesi.

1. Neutralizacija je tretman AMD kod kojeg se dodavanjem alkalnih materijala i različitih hemikalija postiže povećanje pH vrednosti i pospešuje se taloženje hidroksida. Najčešće upotrebljavan agens za neutralizaciju je živi kreč CaO. Nakon rastvaranja hidratisanog kreča, pH vrednost rastvora raste i talože se hidroksidi metala. Većina materijala koji se koriste za neutralizaciju AMD ima svoje nedostatke, međutim kombinovanjem više materijala ti nedostaci se mogu otkloniti, a posebno dugoročne performanse (Obiri-Niarko i sar., 2014). Tako, na primer, unutar jedne močvare koristi se više različitih alternativnih supstrata kao što je kombinovanje kreča i kokosa (Allende i sar., 2014) kao i horizontalno strujanje vode unutar močvarnog područja. U zavisnosti od hemijskog sastava AMD, kombinuju se i različite alternativne metode u cilju postizanja što većeg učinka u postupku neutralizacije.

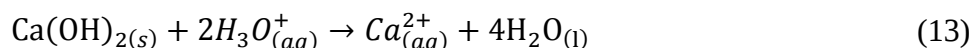
2. Adsorpcija uključuje upotrebu adsorbenata za selektivnu adsorpciju metala iz AMD dok se talože oksidi i hidroksidi za neutralizaciju pH. U adsorpciji koristi se biomasa, glina, kora drveta,

listovi biljaka čaja, šljake iz visokih peći, leteći pepeo, prirodni zeolit, komercijalni hemijski oksidi i hidroksidi (Esmaeili i sar., 2019; Aigbe i sar., 2021; Motsi i sar., 2009; Levio-Raiman i sar., 2021; Wolowiec i sar., 2019). Prednost adsorpcije je što je laka za upotrebu, efikasna, formiraju se male zapremine mulja i ne zahteva upotrebu hemikalija. Negativna strana adsorpcije je nizak adsorpcioni kapacitet konvencionalnih sredstava, ne mogu se tretirati AMD koje sadrže suspendovane čestice, skupa regeneracija adsorbenta i u svakom ciklusu postoji gubitak značajnih količina materijala.

3. Oksidacija ili aeracija je proces uvođenja kiseonika u otpadne rudničke vode sa ciljem oksidacije rastvornih metala (Fe, Mn, As) u manje rastvorne oblike (Dimitrijević i Milić 2017). Uvođenjem kiseonika u vodu, oksidacija se završava jednačinom:



Tretmani aeracije se vrlo često koriste u kombinaciji sa agensima sa neutralizaciju ili flokulaciju u cilju povećanja pH vrednosti i ubrzavanja procesa taloženja metala, jer je neorganska oksidacija Fe^{2+} spora ispod pH 5 (Skousen i sar., 2000). Aeracija ima više tehnika, a neke od njih su kaskadna aeracija, aeracija kapajuć filter (eng. *trickling filter aeration*) i „In-line“ aeracija Venturijevom cevi. Ove tehnike uglavnom se koriste kod tretmana rudničkih voda koje sadrže metale u granicama preko maksimalno dozvoljenih, a imaju nizak sadržaj kiseonika. Prednost ove metode je njena jednostavnost ali i činjenica da postrojenja za aeraciju mogu da se konstruišu na različitim lokacijama, za male i veće protoke, primenjuju samostalno ili u kombinaciji sa drugim tretmanima. Njihovom primenom smanjuju se troškovi tretmana kiselih rudničkih voda i potreba za hemikalijama (Dimitrijević i Milić, 2017). Dodavanje alkalija odnosi se na svaki postupak kojim se podiže pH vrednost i suzbija kiselost hidrolizom metala pri dodavanju supstanci za povećanje alkalnosti. Na primer, uvođenjem alkalnog kreča ili hidroksida mehanizam se odvija reakcijom:



4. Talozenje je postupak za uklanjanje istaloženih metala hidroksida iz rastvora. Uklanjanje se vrši taloženjem gravitacijom usled dovoljno dugog zadržavanja u taložniku (Gaikwad i Gupta, 2007). Obično proces taloženja i razdvajanje faza odvija se u taložnicima ili jezerima zatvorenih kopova (bazenima). U slučaju taloženja u nekoj od vodnih akumulacija talozi ostaju na dnu, dok se razdvajanje kod taložnika vrši filtriranjem. Reagensi koji se koriste su alkalni, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH i $\text{Mg}(\text{OH})_2$ i sulfidni, NaHS , FeS , Na_2S , CaS i biogeni sulfid. Kao koagulanti dodaju se $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ ili FeCl_3 (INAP, 2009). Nakon tretmana krečom i povećanja pH vrednosti konvencionalni tretman obuhvata dodavanje flokulanata kako bi se pospešilo taloženja metala u obliku većih čestica (Saha i Sinha, 2018). Talozenje se generalno odvija brže u toplijim vodama, uz brže izdavanje krupnijih frakcija (Gaikwad i Gupta, 2007).

Taloženje hidroksida. Kao posledica povećanja pH vrednosti dolazi do taloženja metala (Cu, Fe, Pb, Zn) u obliku hidroksida, usled hemijskih reakcija između negativno naelektrisanih hidroksilnih jona i pozitivno naelektrisanih metala. Nakon taloženja hidroksida, uglavnom se u taložnicima vrši odvajanje hidroksida i prečišćene vode. Obično su hidroksidi u obliku suspenzije ili mulja koji zahteva dalji tretman. Vremenom se razvio tretman za smanjenje količine ovog mulja, tzv. HDS proces (engl. *High Density Sludge*) kojim se formira mulj visoke gustine (Dimitrijević i Milić, 2017).

Taloženje sulfida. Nastaje pri interakciji zagađenih rudničkih voda i sulfida, gde nastaju sulfidi metala, uglavnom Zn, Cd i Mn. Tretman je manje efikasan za Mn, dok je visoka efikasnost uklanjanja Zn (99%) i Cd (90%). Odvajanje sulfida ovih metala od vode vrši se preko taložnika,

dok se mulj upućuje na filter presu radi otklanjanja viška vode i dobijanja sulfidavelike čistoće (Dimitrijević i Milić, 2017). Razlika sulfidnog i hidroksilnog mulja je u gustini (sulfidni je gušći), pa se metali se lakše izdvajaju (INAP, 2009).

5. Jonska izmena je reverzibilna razmena jona između čvrste materije (jonoizmenjivačke smole-sintetičkog porekla, zeoliti, bentoniti, treset-prirodnog porekla) i tečnosti, gde se nepoželjni joni u rudničkim vodama izmenjuju sa jonima čije je prisustvo prihvatljivo u vodama. Reakcije jonske razmene su stehiometrijske (tj. predvidive na osnovu hemijskih odnosa) i reverzibilne (Gaikwad i Gupta, 2007). Najbolje rezultate jonska izmena daje u opsegu pH 4-8, gde se u rastvoru nalazi, sa malo suspendovanih čestica, i nizak sadržaj Fe i Al (Dimitrijević i Milić, 2017). U kolonama (posude oblika valjka sa drenažnim dnom) nalaze se smole, u koje se dodaju rastvori gde dolazi do jonske razmene i kada se dostigne jonoizmenjivački kapacitet smole, regeneracijom se odstranjuju joni nakupljeni na smoli. (Gaikwad i Gupta, 2007).

Kapacitet jonoizmenjivačke smole zavisi od funkcija smole, broj raspoloževih mesta za izmene i hemijski sastav otpadne vode. Prednost ove metode je upotreba poznate veličine agregata za manje i srednje protoke, brza reakcije i izbegavanje formiranja taloga. Ipak nedostaci metode ogledaju se kroz hemijske karakteristike AMD, nepouzdanost za niske pH vrednosti, nepozdanost kod voda sa visokim sadržajem Mn, Fe, Al, suspendovanih materija, potrebom za regeneracijom smola i visokim troškovima održavanja (Dimitrijević i Milić, 2017).

6. Elektrohemijski procesi na kojima se baziraju određene tehnologije imaju neutrališuća sredstva i mogu se upotrebiti za svaku formu kiselih rudničkih voda (jezera, jama ili potoka). Iako su ove tehnike brze, ipak su privremene i konvencionalni materijali su skloni kolmiranju i začepeljivanju, pri čemu karbonati ne mogu da podignu pH vrednost iznad pH 8.

Elektrokoagulacija je metoda gde se upotrebom struje vrši zgrušavanje organskih i suspendovanih čvrstih materija u vodi. Koagulisane organske materije imaju sposobnost adsorpcije jonskih vrsta i odvajanje čvrste i tečne faze. Princip rada jeste rastvaranje, odnosno trošenje anoda. Zavisno od vode koja se tretira u opticaju su uglavnom Al i Fe anoda. Kada se u okviru rezervoara, postigne potreban napon između elektroda dolazi do oksidacije na anodi i redukcije na katodi. Tada dolazi do formiranja Al^{3+} ili Fe^{3+} jona kod aluminijumske ili čelične anode (Dimitrijević i Milić, 2017). Nakon formiranja Fe^{3+} ili Al^{3+} jona, dolazi do formiranja hidroksida ovih metala, koju mogu imati i ulogu flokulanata i taložiti neke zagađivače. Prednost metode ogleda se u tome što ne zahteva dalji tretman za regulisanje pH vrednosti efluenta, jer se sam proces obavlja na približno neutralnim pH vrednostima. Takođe, smatra se ekološki čistom tehnikom, jer nema dodavanja hemikalija, a osnovni nedostatak ogleda se u potrošnji i zameni elektroda i energije (Mamelkina i sar., 2017).

Elektrokinetika predstavlja tehnologiju koja obuhvata razdvajanje, a zatim i uklanjanje zagađenja iz čvrste faze. Na krajevima zagađene oblasti se postavljaju keramičke elektrode za elektrolizu. Za funkcionisanje ovog procesa, neophodno je prisustvo vode, kao elektrolita ali i medijuma za transport zagađenih čestica do elektroda za njihovu neutralizaciju (Dimitrijević i Milić, 2017). Prednosti elektrokinetike ogledaju se u mogućnosti uklanjanja kontaminanta u sredinama niske propusnosti, uklanjanja zagađenja različitih koncentracija i modifikovanja intenziteta na (relativno) malim površinama (Kalumba i Mudenge, 2019; Ferreira i sar., 2022). Ipak osnovni nedostaci se ogledaju kroz nemogućnost primene u uslovima gde je vlaga manja od 10 % i u slučaju prisustva materijala koji su u funkciji izolatora u sredini i izazivaju promene elektropovodljivosti. Tada se moraju koristiti inertne elektrode gde dolazi do formiranja neželjenih proizvoda (Dimitrijević i Milić, 2017).

Elektrodijaliza podrazumeva odvajanje jonizovanih čestica pod dejstvom elektromotrone sile koja se formira sa obe strane membrane u uređaju za elektrodijalizu. Osnova ovog uređaja su dve membrane, anjonizmenjivačke i katjonizmenjivačke, koje se uglavnom smenjuju i formiraju više komora. Osnovni problem jeste taloženje soli na membranama što dovodi do smanjenja

efikasnosti. Problem se prevazilazi upotrebom membrana sa funkcijom anode i katode istovremeno: menjanjem polariteta dolazi do promene smera kretanja toka i fizičkim putem se čiste membrane (Krstić i sar., 2011).

7. Membranski procesi predstavljaju razmenu mase kroz membranu, tj. tanku barijeru koja dozvoljava selektivni transport. Tipovi membranskih procesa razlikuju se u veličini otvora membrane kao i rudničkih voda koje se tretiraju. Mehanizam separacije (razdvajanja) se bazira na selektivno propusnim barijerama, ali i dobroj hemijskoj, biološkoj i mehaničkoj propusnosti. Brzina filtracije kroz membranu regulisana je pogonskom silom, a efikasnost veličinom i oblikom čestica. Nakon prolaza kroz barijeru dobija se prečišćen deo koji se naziva permeat, a nepropušten deo je koncentrat ili retentat. Prema sili pogona postoji razlika u pritisku, koncentraciji, temperaturi, hemijskom ili električnom potencijalu, a samim tim i postupku tretmana. Postupci mogu biti: mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija i reversna osmoza (Dimitrijević i Milić, 2017).

2.4.3.4. Sredstva za neutralizaciju

Sredstva koji se koriste za neutralizaciju kiselih rudničkih voda mogu biti konvencionalna i alternativna.

1. Konvencionalna sredstva

Za neutralizaciju kiselih rudničkih voda koriste se različita konvencionalna sredstva koja zahvaljujući svojim alkalnim svojstvima povećavaju pH vrednost tretirane vode pri čemu mogu da postignu visok stepen efikasnosti tokom postupka. Najčešće se koriste negašeni kreč CaO (efikasnost 90%), zatim krečnjak CaCO_3 (efikasnost neutralizacije 30%), kalcinisana soda Na_2CO_3 (efikasnost 60 %), živa (kaustična) soda NaOH (efikasnost 100%) i amonijak NH_3 (efikasnost 100%) (Dimitrijević i sar., 2012).

Na izbor sredstva za neutralizaciju utiču brojni faktori na relaciji ekologija-ekonomija (Schouwenaars i sar., 2007). Rezultati istraživača koji su se bavili izučavanjem pojedinih materijala za neutralizaciju, utvrđen je sledeći redosled prema postignutoj efikasnosti tokom tretmana: kaustična soda $\geq$ hidratizirani kreč $\geq$ kreč $\geq$ kriptokristalni magnezit $\geq$ periklas $\geq$ soda pepeo $\geq$ brucit $\geq$ krečnjak (Masindi i sar., 2017).

Upotreba klasičnih materijala i metoda u procesu tretmana AMD ima niz negativnih karakteristika, kao što su: a) upotreba toksičnih hemikalija, b) visoki troškovi izgradnje, c) formiranje i održavanje, d) niska efikasnost, e) neodgovarajući dizajn i f) teško određivanje funkcionalnosti. Zato alternativne metode i materijali za neutralizaciju svakodnevno postaju sve atraktivnije i raznovrsnije.

2. Alternativna sredstva

Iscrpljivanjem prirodnih resursa i stvaranjem novih količina otpada, savremena istraživanja su bazirana na iznalaženje mogućnosti primene otpada iz drugih industrijskih grana ili biootpada za neutralizaciju AMD. Zbog toga je sve više zastupljena ideja o upotrebi jedne vrste otpada u tretiranju druge vrste, jer se time ostvaruje, kako ekonomska, tako i ekološka dobit. U idealnom slučaju, rešenje bilo kog industrijskog problema je održivo samo ako je energetske efikasno, da samo po sebi nije izvor zagađenja, da je ekonomski isplativo i da stvara malo ili nimalo otpada, odnosno da nije novi izvor zagađenja (Radivojević, 2018).

Podsticanje upotrebe otpada iz jedne industrijske grane za prečišćavanje i sanaciju otpada iz druge doprinosi, ne samo uštedi zbog eliminacije troškova formiranja deponija, već doprinosi zaštiti životne sredine od daljeg zagađenja. Alternativni materijali, koji u potpunosti zamenjuju komercijalne ili su njihova dopuna, našli su veliku primenu na globalnom nivou, što je doprinelo podizanju proseka konzumacije otpada, kao i smanjenje buduće količine koja bi se deponovala. Razvijene zemlje imaju veoma detaljne strategije o efikasnom korišćenju resursa i smanjenju količine otpada. Osnovu dobrih strategija čini cirkularna ekonomija i eliminisanje neefikasnog tzv.

linernog ekonomskog modela: uzmi (iz prirode), napravi (u procesu proizvodnje), iskoristi i baci (na otpad). Uvođenjem cirkularne ekonomije doprinosi se upotrebi resursa što je moguće duže, sa maksimalnim iskorišćenjem. Takvom načinu poslovanja doprinosi upotreba otpadnih materijala koje je neophodno regenerisati, dati im jedan „novi život” i nastaviti njihovu upotrebu kao alternativni materijal (Radivojević, 2018). Tako na primer, pepeo koji je nusproizvod u industriji papira može da se koristi pri formiranju šljake u proizvodnji nerđajućeg čelika u elektrolučnim pećima (Jarnerud i sar., 2020).

A) Nusproizvodi industrije papira, čeličana i fosfatnog otpada.

Otpad iz fabrika papira i čelika su našli široku primenu u sanaciji AMD, tačnije kao preventivne mere u formiranju AMD (Jarnerud i sar., 2020; Jarnerud i sar., 2021).

U industriji čelika mogu da se koriste sledeći nusproizvodi: kreč-CaO, leteći pepeo (FA-Fly Ash), ostaci zelene tečnosti (GLD-Green Liquor Dregs), pepeo drveta (WA-Wood Ash), šljaka iz osnovne peći za kiseonik (BOF-Basic Oxygen Furnace) i šljaka za dekarbonizaciju kiseonika argonom (AOD-Argon oxygen decarburization). CaO se formira tokom procesa kaustizacije, FA je nusproizvod sagorevanja fosilnih goriva, GLD nastaje u Kraftovom procesu (Kraft process) u proizvodnji celuloze i ima visok sadržaj CaCO_3 , WA nastaje sagorevanjem drveta, dok BOF i AOD šljake nastaju u procesu rafinacije (Heviánková i sar., 2014). GLD nastaje sagorevanjem „crnog likera” u Kraftovom procesu i uglavnom se sastoji od kalcijum-oksida i karbonata. Poboljšava svojstva konvencionalnih suvih prekrivki niskog kvaliteta, a mala čvrstoća smatra se negativnom osobinom (Mäkitalo 2012; Mäkitalo i sar., 2016). WA nastaje kao proizvod sagorevanja drveta i poboljšava efikasnost hidratisanog kreča kod uklanjanja metala i taloženja mulja. Takođe, povećava i stepen uklanjanja Ni (20%), Mn (30%) i Zn (53%), a tokom neutralizacije proizvode se manje zapremine mulja u odnosu na neutralizaciju krečom (Heviánková i sar., 2014). BOF šljaka nastaje u preradi čelika i sastoji se od kalcijum silikata i oksida. Predstavlja potencijalnu zamenu za kreč u tretmanu AMD, ipak male efikasnosti zbog visokog sadržaja Si koji formira „staklenu šljaku” i stvara nepropusnu površinu za AMD. Mehanizam neutralizacije se razlikuje od neutralizacije krečnjakom, ali je njegova efikasnost približna krečnjaku (Ziemkiewicz i Skouse, 1999). Vrednosti pH se podižu potrošnjom H^+ jona i formiranjem H_4SiO_4 . Postoji i visok udeo oksida Ca, Mg, Si sa relativno niskim udelom štetnih teških metala Al, Fe, Ti, i Mn. Efikasnost tretmana negativno utiče izluživanje ovih metala iz šljake (Taylor i sar., 2005). AOD je proizvod prerade čelika, uglavnom od kalcijum silikata i oksida (Mäkitalo, 2012; Alakangas i sar., 2013; Nason i sar., 2014; Name i Sheridan, 2014). Dok oksidna jedinjenja povećavaju pH i talože metale, silikatna jedinjenja pomažu u taloženju mulja iz tretmana (Heviánková i sar., 2014). Tretman AMD letećim pepelom (FA) obezbeđuje jeftinu i alternativnu tehniku za tretman otpadnih rudničkih voda.

Ono što je zajedničko za sve navedene alternativne materijale za neutralizaciju AMD, FA, GLD i AOD kao nusproizvoda, je činjenica da mogu da sadrže povišene količine metala koji su štetni za životnu sredinu pa ih je zato neophodno detaljno ispitati pre upotrebe (Steenari i sar., 1999; Mäkitalo, 2012; Alakangas i sar., 2013).

Otpadni materijal iz papirne industrije ima široku primenu kao dopunski materijal pri tehnici zapunjavanja rudnika radi poboljšanja performansi materijala za zapunjavanje i popunjavanja šupljina koje mogu biti potencijalni izvor AMD (Haile i sar., 2021; Quina i Pinheiro, 2020).

Milioni tona fosfatnih otpadnih stena nastaje tokom eksploatacije fosfata. Takođe, tokom postupaka drobljenja, prosejavanja, pranja i flotacijske koncentracije stvara se velika količina jalovine, fosfatni mulj, koji se deponuje u neposrednoj blizini pogona za pripremu. U poslednje vreme otpadne fosfatne stene i fosfatni mulj, kao nusproizvodi, postali veoma značajan potencijal za dalju upotrebu. Na prvom mestu je upotreba za kontrolu kiselosti AMD, a po mogućstvu i za potpunu neutralizaciju kiselosti AMD. Ovaj otpad spada u alkalni otpad, jer može da sadrži značajne količine kalcita (do 46 %) i dolomita (do 16%) (Hakkou i sar., 2016; Ouakibi i sar., 2014).

B) Nusproizvodi industrije mesa, guma i AMD otpada (adsorbenti)

Otpad iz industrije mesa („koštani obrok”) je smeša mlevenih kostiju životinja i može da se koristi kao adsorbens u tretmanu AMD. Hemijski sastav je hidroksilapatit, hidratizovani kreč i kalcit. U ovom slučaju mehanizam neutralizacije AMD se zasniva na adsorpciji Pb, Cu, Zn i Cd ili njihovom taloženju kao metalni fosfati ili karbonati (Sartz i Bäckström, 2013). Kao i kod drugih metoda koje funkcionišu na bazi filtracije i ovde može da dođe do začepljenja filtera što predstavlja tehnički problem.

Nusprodukti pirolize otpadnih guma smatraju se ekološkim problemom, ali pirolizovane gume se smatraju vrednim komercijalnim proizvodom. Gume se spaljuju na visokim temperaturama, u odsustvu kiseonika, za proizvodnju pirolitičkog ulja i gasa, koji se koriste kao sirovina i gorivo (Miguel i sar., 1998). Pirolitički pepeo dobijen na taj način ima visok sadržaj ugljenika i koristi se u industriji mastila kao i u proizvodnji jeftinih adsorbentnih materijala (Teng i sar., 1995). Poslednjih godina vrše se istraživanje mogućnosti selektivnog uklanjanje olova i arsena iz otpadnih voda pomoću jeftinog materijala na bazi pirolitičkog ugljenika iz recikliranih guma (Deligiannakis i sar., 2015). Rezultati su pokazali da pirolitički ugljenik može da veže arsen u širokom opsegu pH vrednosti i to od 4 do 9. Odnosno, pirolitički ugljenik nakon tretmana sa HNO_3 i kalcinacije na 500°C može da adsorbuje 8,8 mg As i 27,7 mg Pb po gramu materijala. Takođe, ova vrsta ugljenika može selektivno da adsorbuje ove metale kada se istovremeno nalaze u vodenom rastvoru. Prvo se adsorbuje Pb od strane pirolitičkog ugljenika i pri tome se formira PbS kao dodatno mesto za vezivanje As. Ovo je jedinstven primer gde jedan toksičan metal (Pb(II)) deluje sinergistički na adsorpciju drugog (As(III)) na odgovarajuću matricu.

Tokom proteklih decenija organsko-neorganski hibridni polimeri su primenjivani u različitim oblastima uključujući i adsorpciju zagađivača iz otpadnih voda (AMD) i odvajanje u čvrstom stanju. Mogu se dobiti na više načina: sol-gel metodom, procesom samosastavljanja (mezopore), sklapanjem ili disperzijom nanograđivnih blokova i kao međusobno prožimajuće mreže i hijerarhijske strukture. Kod ovih jedinjenja funk multidisciplinarni pristup cionalna varijacija organskih materijala kombinuje se sa prednostima čvrstog i termički stabilnog neorganskog supstrata. Takođe, modifikovani su odgovarajućim funkcionalnim grupama kako bi se postigla visokoeffikasna adsorpcija jona teških metala. Ovako koncipirani materijali imaju visoke afinitete prema određenim jonima metala uz postizanje relativno velikih kapaciteta adsorpcije (Samiey i sar., 2014). Kao nusproizvod tretmana AMD može da nastane SHM (Schvertmannite). To je mineral koja se sastoji od gvožđe-oksihidroksisulfata, poznat kao narandžasti talog u AMD (Bigham i sar., 1996). U kombinaciji sa organskim polimerom razvijan je kao adsorbens i pokazao je veće adsorpcione kapacitete za arsen nego komercijalni adsorbensi (Zawierucha i sar., 2020).

C) Organski supstrati

Značajan problem sa većinom studija, uključujući biološka sredstva za prevlačenje je da su performanse SRB-a (sulfato-redukujuće bakterije) precenjene, dok su drugi mehanizmi uklanjanja zagađivača, zapravo, potcenjeni (Moodley i sar., 2018). Upoređivanje tri različita organska supstrata (pileće đubrivo, mlečno stajsko đubrivo i prašina) dali su dobre rezultate koji su posledica sorpcije metala česticama gnoja i taloženja kao hidroksida. Čestice gnoja za koje su vezani metali sadržale su karboksilne, hidroksilne i aminske funkcionalne grupe (Zhang i Wang, 2014).

Izvor organskog ugljenika za redukciju sulfata su neizostavni deo tehnologija koje zavise od disimilatorne redukcije sulfata (DSR) (eng. *Dissimilatory Sulfate Reduction*) koja kao krajnji proizvod daje sulfide, za razliku od asimilatornog smanjenja sulfata (ASR) (eng. *Assimilative Sulfate Reduction*) koji kao krajnji proizvod daje cistein (Kolmert i Johnson, 2001; Gibert i sar., 2008; McCullough i Lund, 2011; Kolmert i Johnson, 2001). Organski ugljenik poboljšava performanse tretmana obezbeđujući izvor energije SRB, povećavajući redukovanje sulfata (Costa i

sar., 2009; Neculita i Zaguri, 2008). Kao izvor ugljenika ispitivan je otpad iz vinarije koji sadrži etanol i potvrđeno je da se on može uspešno koristiti, ali uz dodavanje kalcitne jalovine (održava optimalnu pH) za razvoj SRB. Kao drugi izvor ispitivana je procedna voda deponija, koja je rezultat vertikalne perkolacije (lat. *percolatio*-ceđenje) vode kroz deponiju i karakteriše je visoka koncentracija organskog ugljenika (Costa i sar., 2009; Neculita i Zaguri, 2008).

Otpadni materijal koji pokazuje hemijsku i biološku neutralizaciju su najčešće otpadne školjke koje imaju visoku sposobnost neutralizacije kiseline (više od 80% težine CaCO_3), dobru hidrauličku provodljivost ($1 \cdot 10^{-3}$ m/s) i izvor ugljenika za SRB. Tipičan primer je rudnik Stockton (Novi Zeland) gde više od 80% izvađenih školjki završi na deponiji (Weber i sar., 2008), a ispitivanje je rađeno i u bioreaktorima gde su školjke korišćene kao zamena za kreč (Mackenzie i sar., 2011; McCauley, 2011; Uster i sar., 2014; Trumm i sar., 2015).

Za izvor ugljenika korišćeno je meso dagnji, svežih školjki kao organskih sastojaka. Problem neprijatnih mirisa su rešeni potapanjem školjki u vodu unutar reaktora ili nasipanjem sloja finog krečnjaka preko školjki (Weber i sar., 2015). Metoda formiranja reaktora sa školjkama je detaljno ispitana i formirani su modeli sa uzlaznim protokom u cilju smanjenja formiranja mulja i produžavanja dugovečnosti reaktora. Trenutno se na Novom Zelandu ispituje funkcija JEDNOG ovakvog bioreaktora, kao i njihova funkcionalnost u odsustvu i prisustvu organskog matriksa (West i sar., 2013). Osim školjki proučavane su i ljuštore rakova i ljuske pilećih jaja. Efikasnost neutralizacije AMD poboljšava se pomoću komposta pečuraka u pasivnom tretmanu (100% efikasna za uklanjanje Al i Zn kao alternativa kreču) (Nevcombe i Brennan, 2010). Takođe, za uspešnu neutralizaciju AMD može se upotrebiti i hitin iz oklopa zglavkara (insekata, rakova), mekušaca i gljiva (Robinson-Lora i Brennan, 2009).

2.4.3.5. Flotacijska jalovina i leteći pepeo kao agensi za neutralizaciju

Mnogi autori su ispitivali kaskadnu neutralizaciju i najbolji redosled dodavanja agenasa. Za što ekonomičniju i ekološki opredeljenu proizvodnju, neophodno je dosadašnji otpad smanjiti na minimum, suzbiti formiranje novih količina otpada, kako pre tretmana, tako i posle. U ovoj doktorskoj disertaciji predložena je neutralizacija upotrebom flotacijske jalovine Majdanpek ili letećeg pepela u orvom koraku, a zatim potpuna neutralizacija pomoću Ca(OH)_2 . Flotacijska jalovina i leteći pepeo imaju visoke vrednosti pH, što je posledica procesa njihovog nastajanja. Puferski kapacitet ova dva materijala je ispitivan u eksperimentalnom radu ove doktorske disertacije.

Održivi razvoj i kontrolisana eksploatacija mineralnih sirovina je imperativ savremenog doba. Više nije aktuelan princip koji su ranije zastupale rudarske kompanije, a to je maksimalni profit preferencijalnom ekstrakcijom rude sa većim udelom metala (Mudd i Patterson, 2010). Evropska unija i međunarodna politika su prepoznale negativan uticaj rudarskih aktivnosti na životnu sredinu i posledice na ljudski i životinjski svet i implementirale u nove zakonske regulative održivo korišćenje prirodnih resursa (BRGM, 2001; Anon, 2004). Rudnici proizvode najveće količine otpada, jer je samo mali deo iskopanog materijala koristan, a ostalo je jalovina. U metalnoj industriji proizvodnja Cu, Pb i Zn izazivaju najveću degradaciju životne sredine. Međutim, treba naglasiti da se pored pomenutih izvora zagađenja, u opasne zagađivače ubrajaju se i odbačeni proizvodi, odnosno otpad, leteći pepeo, agensi koji se koriste u poljoprivredi kao i izduvni gasovi automobila, odnosno saobraćaj (Dudka i Adriano, 1997).

Rudarski otpad u Srbiji, njegova sistematizacija, poreklo, mesto postanka i održivo korišćenje bili su predmet istraživanja velikog broja stručnjaka iz ove oblasti (Nišić i sar., 2019; Knežević i sar., 2018; Nišić i Knežević, 2018; Đorđević i sar., 2017; Dimitrijević M.D. i sar., 2002). Smanjenje otpada u rudarskoj proizvodnji bakra postiže se kroz nekoliko segmenata i to: smanjiti što je više moguće nastanak otpadnog materijala u svim delovima tehnološkog procesa, prikupljanje nastalog otpada i njegova reciklaža ili neutralizaciju i bezbedno odlaganje otpada. U cilju održivog korišćenja već postojećeg, deponovanog, otpada kao i novih količina čije je nastajanje bilo

neizbežno u određenom tehnološkom postupku, neophodan je multidisciplinarni pristup (Grujić, 1996; Miljković, 2002; Lekovski i sar., 2013). Neophodno je jasno definisati postupke i metode pripreme i obrade otpada za određenu primenu. Izabrani postupci i metode moraju biti ekološki prihvatljivi, ekonomski opravdani, komercijalni i napredni u skladu sa savremenim dostignućima u toj oblasti.

U skladu sa temom ove doktorske disertacije i istraživanjima koji su u njoj prikazana, u daljem tekstu biće opisani otpadni materijali, flotacijska jalovina i leteći pepeo, koji su korišćeni za neutralizaciju kisele rudničke voda (AMD) jezera „Robule“.

A) Flotacijska jalovina Majdanpek

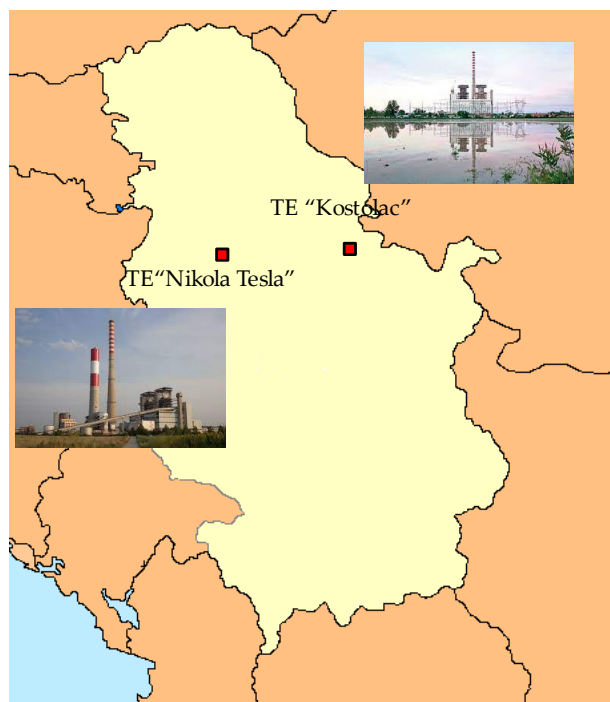
Rudnik Majdanpek je rudnik bakra (u manjoj količini zlata i srebra) koji se nalazi u Majdanpeku, u severnom delu istočne Srbije. Jedan je od najstarijih rudnika na području Srbije i posluje kao sastavni deo rudarsko topioničarskog basena Bor, u vlasništvu Serbia Zijin Copper, d.o.o.Bor od 2019. godine. Rudnik se sastoji od dva površinska kopa: Južni revir i Severni revir, kao i Flotacije bakra Majdanpek (Stevanović, 2012; Stevanović O., 1963) Iako je rudarski otpad u okolini Bora detaljno proučavan, detaljna ispitivanja flotacijske jalovine Majdanpek nisu do sad izvedena. Pretpostavka je da od 1961. godine, nakon puštanja rudnika u rad proizvedeno približno 378 miliona tona flotacijske jalovine. Prema podacima dobijenim od uprave ovog rudnika bakra, prosečni sadržaj metala u flotacijskom jalovištu je 770 g/t Cu, 0,155 g/t Au i 1,066 g/t Ag. Prema ovim podacima, jednostavnim proračunom može se izračunati da flotacijsko jalovište može da sadrži 292000 t bakra, 59 t zlata i 403 t srebra.

Ljudske potrebe za bakrom rastu svakodnevno, jer je sve širi dijapazon njegove primene kako u električnom i telekomunikacionom sektoru, tako i različitim granama industrije. Kako bi se zadovoljili rastući zahtevi neophodno je ekstrahovati rudu sa nižim stepenom bakra, jer je bakronosna ruda sa većim procentom bakra u velikoj meri već eksploatisana. Ruda sa manjim procentom bakra, ima i veći udeo otpadne frakcije. Uprkos milijardama već odložene jalovine, otvaranjem novih rudnika neizbežno će se formirati dodatne količine jalovine. Neophodno je naglasiti, da će usled većeg procenta otpadne frakcije, velikom brzinom rasti i potrebne površine za njeno odlaganje, u odnosu na raniji period kada je ruda bila bogatija. Shodno tome, pretpostavlja se da će i sekundarni izvori bakra poput flotacijske jalovine predstavljati važan izvor sirovina za proizvodnju bakra (Onuaguluchi i Eren, 2012). U korist ove pretpostavke je i činjenica da je naučni i tehnološki razvoj omogućio valorizaciju vrednih komponenti iz sirovine u kojima je sadržaj bakra oko 0,2-0,3 %, što u prošlosti nije bilo ekonomski isplativo. Osim Cu, pojedinačna koncentracija i drugih korisnih elemenata, kao što su Zn, Ag, i Au je vrlo niska, ali je ukupna količina u odloženoj jalovini značajna. To je bio razlog ozbiljne analize i iznalaženja mogućnosti njihove valorizacije.

Imajući u vidu sve napred navedeno, koncipirana je i ova doktorska disertacija. Naime, do sada direktna eksploatacija iz flotacijske jalovine nije bila ekonomski opravdana. Međutim, primenom odgovarajućeg integralnog tretmana sa kiselim otpadom, koji bi bio zamena sumpornoj kiselini, postala bi ekološki opravdana i preporučljiva. Na ovaj način povećala bi se potrošnja i iskorišćavanja otpadnih sirovina, što je i predloženo u okviru ove doktorske disertacije kao jedan od njenih ciljeva.

B) Leteći pepeo termoelektrana „Nikola Tesla“ i „Kostolac“

U eksperimentima ove doktorske disertacije korišćen je elektrofilterski pepeo, nastao sagorevanjem uglja u termoelektranama „Nikola Tesla“ i „Kostolac“. Geografski položaj ovih postrojenja prakazan je na slici 2.5.



Slika 2.5. Geografski položaj termoelektrana „Nikola Tesla“ i „Kostolac“ (Link 6 i 7)

U Republici Srbiji, proizvodnja uglja odvija na površinskim kopovima rudarskih basena Kolubare (75%) i Kostolca (25%). Eksploatise se lignit koji predstavlja sedimentnu stenu nastalu od prirodno kompresovanog treseta, smeđe je boje, pa se naziva još i smeđi ugalj. Smatra se najnižim rangom uglja, sadrži od 60-70% ugljenika i ima relativno nisku toplotnu moć. Zbog svojih karakterista pogodan je za primenu u termoelektranama kao osnovno gorivo za dobijanje električne energije. Skoro 90% iskopanog uglja koristi se za ovu namenu. Sagorevanjem uglja u kotlovima nastaje elektrofilterski pepeo (leteći pepeo ili eng. *Fly ash*) i to približno 80%, koji se pomoću elektrostatičkih filtera izdvaja zajedno sa gasovima. Ostatak od oko 20% čini šljaka koja pada na dno kotla, jer u njenom granulometrijskom sastavu preovlađuju krupnije frakcije. Šljaka i pepeo se deponuju na različite načine (Karanac, 2018; Karličić, 2018).

Prema standardu Američkog udruženja za ispitivanje materijala (eng. *American Society for Testing and Materials*, ASTM) C618 razlikuju se dve klase pepela nastalog saorevanjem uglja i to: klasa F i klasa C. Kriterijumi za određivanje klase pepela su sadržaj Ca, Si, Al i Fe (Belviso, 2018). Pepeo koji ima više od 20% CaO pripada klasi C i nastaje sagorevanjem lignita ili delimično bituminiziranog uglja, dok pepeo sa sadržajem CaO do 10% pripada klasi F i nastaje sagorevanjem bituminiziranog uglja ili antracita (Ram i Masto, 2014). Pepeo u Srbiji pripada klasi F iako nastaje sagorevanjem lignita, jer ima nizak sadržaj CaO (Terzić i sar., 2013; Terzić i sar., 2015).

3. LITERATURNI PREGLED

Tretman kiselih rudničkih voda je bio predmet interesovanja velikog broja istraživača kako sa aspekta iznalaženja adekvatnog postupka i sredstava za tretman, tako i sa aspekta definisanja mehanizma delovanja primenjenih sredstava. Trenutno se u svetu sanacija već formiranih kiselih rudničkih voda uglavnom odvija kroz proces neutralizacije i luženja u cilju taloženja metala i prečišćavanja vode ispod maksimalno dozvoljenih koncentracija zagađujućih materija u skladu sa zakonskom regulativom (Johnson i Hallberg, 2005; Kaur i sar., 2018; Brierley C i Brierley J, 2013).

3.1. Ispitivanja AMD jezera „Robule“

Ispitivanje vode jezera „Robule“ i mogućnost njene neutralizacija je bio veliki izazov istraživača u našoj zemlji kome su pristupali sa različitim aspektima.

Više autora je u svojim ispitivanjima istaklo da je voda u jezeru „Robule“ kisela i izmerena pH vrednost je 2,47. Takođe, sadrži veliku koncentraciju teških metala od kojih su najzastupljeniji aluminijum ($1017,62 \text{ mg/dm}^3$), gvožđe (287 mg/dm^3), bakar ($66,39 \text{ mg/dm}^3$), mangan (66 mg/dm^3) i cink ($17,6 \text{ mg/dm}^3$) (Orešćanin i Kollar, 2012; Korać i Kamberović, 2007). Takođe, potvrđene su ekstremno visoke vrednosti sulfata (7500 mg/dm^3). Prema Radiću toksikološka karakterizacija vode iz jezera „Robule“ je pokazala njen snažan toksičan učinak na različitim uzorcima (*Daphnia magna*, luk/*Allium cepa*, *Lemna minor* test) (Radić i sar., 2014; Orešćanin i Kollar, 2012).

Tretmanom kiselih rudničkih voda „Robule“, pored pomenutih istraživača Orešćanin i Kollara bavila se i Pavlović sa saradnicima koji su koristili kaskadni reaktor za precipitaciju teških metala iz sintetisanog rastvora karakteristika sličnih jezeru „Robule“. Kao neutrališući agens su koristili 1 M NaOH (Pavlović i sar., 2007).

Istraživači su se bavili problematikom kiselih rudničkih voda „Saraka“ i „Robule“ sa aspekta njihove neutralizacije i daljeg tretmana nastalog mulja. Ispitivana je toksičnost nastalog mulja i mogućnost njegovog luženja i odlaganja (Gardić i sar., 2017). Prema njihovim istraživanjima, mulj nakon dvostepene neutralizacije na pH 4 i pH 8 je izlagan temperaturama od 40, 105 i 200°C radi stabilizacije, a zatim je na svakom od uzoraka urađen EN- 12457 i TCLP test. Rezultati su pokazali da mulj ne može biti odložen bez prethodnog tretmana.

Marković i sar. 2020. su takođe sprovedi eksperimente dvostepene neutralizacije, u cilju izdvajanja i razdvajanja gvožđa i bakra u talozima na različitim pH vrednostima. Kao agens za neutralizaciju upotrebljeno je krečno mleko. Primećeno je drastično poboljšanje kvaliteta vode, ali je koncentracija zaostalog mangana bila velika. Mangan je uklonjen upotrebom hitozina koji potiče iz oklopa rakova, kao prirodnog organskog adsorbenta. Takođe, utvrđeno je da hitozin uklanja i jone sulfata pri pH uslovima nižim od 8. Nedostatak ovog postupka je taj što se nakon adsorpcije mangana, mora ponovo povećati pH vrednost pre ispuštanja u životnu sredinu.

Grupa autora je u svojim istraživanjima pokazala da se hidratisanim krečom kao konvencionalnim agensom za dvostepenu neutralizaciju do pH 4 i pH 7 mogu ukloniti Fe, Al, Cu, As, Co i Ni iz vode jezera „Robule“. Cilj je bio da se dobiju dva mulja, prvi na nižoj pH vrednosti bogat gvožđem i drugi na višoj pH vrednosti bogat jonima bakra sa mogućnošću njegove potencijalne ekstrakcije (Masuda i sar., 2019).

Stanković se u svojim istraživanjima bavio procesom bioluženja mineralnih koncentrata iz kisele rudničke vode jezera „Robule“, pri čemu je zaključio da je bolje kreirati složenije bakterijske konzorcijume, nego koristiti konzorcijume bakterija uzetih iz životne sredine čiji je diverzitet po pravilu veoma ograničen (Stanković, 2016).

Prema rezultatima Beškoscog i saradnika, kroz tridesetogodišnje praćenje fizičko-hemijskih parametara jezera, najveća koncentracija Cu u jezeru je zabeležena 1975. godine (153 mg/L) a najniža 2008. godine (96 mg/L). Smanjenje koncentracije Cu u vodi jezera je verovatno posledica oksidacije sulfidnih minerala Cu u jalovištu koje okružuje jezero. Najveće vrednosti za Fe

zabeležene su 1988. godine (961 mg/L) a najniže 1975. godine (443 mg/L). U oba slučaja više od 90% Fe registrovano je u feri obliku, obliku trovalentnog jona Fe. Takođe, su tih godina respektivno, zabeležene najviše (527 mV) i najniže (297 mV) vrednosti redoks potencijala (Beškoski i sar., 2009).

Rezultati fizičko-hemijskih parametara jezera „Robule“, na mesečnom nivou, u periodu jun 2011.-maj 2012. godine, publikovani su u radu Stevanovića i njegovih saradnika (Stevanović i sar., 2013). U radu su prikazane promene pH vrednosti vode i koncentracije sulfata i metala. Vrednosti pH se kreću od 4,2 (letnji period) do 2,56 (novembar). Najniže koncentracije sulfata (4604,2 mg/L) i gvožđa (526,4 mg/L) izmerene su u mesecu kad je bila najviša pH vrednost. Najveće koncentracije sulfata izmerene su dva puta i iznosile su 1570,6 mg/L. Takođe, u studiji je publikovano da su najniže vrednosti bakra (53 mg/L) i cinka (24,3 mg/L) registrovane tokom novembra 2011. godine, dok su najviše vrednosti bakra (77,2 mg/L), cinka (30,4 mg/L) i gvožđa (835,6 mg/L) registrovane tokom aprila 2012. godine. Studija uglavnom potvrđuje rezultate koje su prethodno publikovali Korać i Kamberović, osim za vrednosti sulfata (Korać i Kamberović, 2007). Ipak, prethodna studija prikazuje vrednosti koncentracije ukupnog ugljenika u vodi (3,4 mg/L), hemijsku potrošnju kiseonika (4,03 mgO₂/L), biohemijsku potrošnju kiseonika (4,63 mgO₂/L) i koncentraciju rastvorenog kiseonika (11,92 mg/L).

3.2. Flotacijska jalovina i leteći pepeo-alternativni agensi za tretman AMD

Jedan od tretmana kiselih rudničkih voda je postupak neutralizacije koji može da se vrši kako konvencionalnim sredstvima, tako i alternativnim kao što je flotacijska jalovina i leteći pepeo.

Do sada u praksi nisu rađena ispitivanja mogućnosti primene flotacijske jalovine za neutralizaciju kisele rudničke vode. Flotacijska jalovina poseduje visoku alkalnost, isto kao i leteći pepeo što ih klasifikuje kao sredstva povoljna za neutralizaciju AMD. Takođe, karakteriše ih i široka dostupnost, ali i opsežne strategije za bezbedno rukovanje i odlaganje na posebno dizajnirane deponije, koje zahtevaju dodatne finansijske izdatke. Reciklaža obe otpadne sirovine, kroz neutralizaciju kiselih rudničkih voda može smanjiti rizike po životnu sredinu i smanjenje budućih količina koje bi se deponovale. Kako bi se u potpunosti iskoristile karakteristike deponovane flotacijske jalovine i letećeg pepela, na što ekonomičniji način, predložen je direktan tretman kiselih rudničkih voda ovim sirovinama uz ispitivanje mogućnosti tretmana i mehanizma reakcija, kao i stabilnosti ostatka nakon tretmana.

3.2.1. Flotacijska jalovina

Zbog velikih odloženih količina flotacijske jalovine mnogi naučnici su se bavili valorizacijom metala i iskorišćavanjem ovog otpadnog resursa, čije negativne posledice imaju trenutni ali i dugoročni negativan uticaj na životno okruženje.

Antonijević i saradnici su se bavili luženjem bakra iz flotacijske jalovine rudnika bakra Bor u staklenom reaktoru sa dodavanjem gvožđe hlorida u 0,1 mol/dm³ rastvor sumporne kiseline, kao oksidansa (Antonijević i sar., 2008). Odnos čvrste i tečne faze (S/L-solid/liquid) iznosio je 1:5. Nakon 30 h ispiranja, ostvaren je prinos bakra od 88%.

Stevanović i saradnici sprovodili su luženje na istim uzorcima flotacijske jalovine, samo u kolonama uz upotrebu sumporne kiseline koncentracije 0,1 mol/dm³, sa ili bez oksidacionih sredstava u odnosu čvrste u tečne faze 1:1. Najveći postignut prinos bakra je 89,87% tokom kiselinskog luženja u koloni, za uzorak sa 10 m dubine bez dodavanja oksidacionog sredstva (Stevanović i sar., 2013; Stevanović, 2012).

Stanković i saradnici su koristili vodeni rastvor bogat acidofilnim bakterijama i železom dobijenim iz ekstremno kiselog jezera „Robule“ u blizini Bora, za luženje bakra iz flotacijske jalovine Bor u rotacionoj mešalici. Prosečan stepen ispiranja bakra bio je približno 80%. (Stanković i sar., 2015).

Sokić i saradnici su sprovedli eksperimente luženja bakra iz oksidno-sulfidne rude iz rudnika bakra Cerovo, koji je takođe deo RTB Bor. Dobijeni stepen ispiranje bakra iznosio je 73,8% nakon samo 3 h luženja rastvorom sumporne kiseline koncentracije $0,3 \text{ mol/dm}^3$ (Sokić i sar., 2015).

Stevanović i sar. su testirali luženje bakra iz rudne raskrivke rudnika Cerovo, koji uglavnom sadrži oksidne minerale bakra, praćeno procesom solventne ekstrakcije (Stevanović i sar., 2009).

Nedavno su Stanković i saradnici izvršili luženje bakra iz flotacijske jalovine borskog jalovišta rastvorom sumporne kiseline koncentracije $0,2 \text{ mol/dm}^3$. Ostatak luženja je dalje tretiran postupkom flotacijske koncentracije. Prosečan stepen uklanjanja bakra u fazi luženja je bio 70%, dok je nakon ponovne flotacije ostatka luženja taj stepen povećan na 83-85%. Koncentracija ukupnog bakra je na kraju procesa smanjena 3 puta u odnosu na sadržaj koji je bio u polaznom uzorku borske jalovine pre procesa luženja (Stanković i sar., 2018).

Takođe, Baisui i saradnici sprovedli su opsežna ispitivanja luženja jalovine pod visokim pritiskom, HPL postupak, (high-pressure leaching) u autoklavu, na temperaturama od $140-180^\circ\text{C}$ Cu. Više od 94,4% Cu je rastvoreno iz uzorka pomoću HPL postupka gde je kao medijum bila voda u prisustvu pirita, pri čemu je i gvožđe rastvarano zajedno sa bakrom. Na kraju, kao rezultat predloženog HPL postupka ekstrakcije rastvaračem je 86,2% dobijenog bakra iz flotacijske jalovine (Hana i sar., 2018).

3.2.2. Leteći pepeo

Istraživanja mogućnosti tretmana AMD letećim pepelom su pokazala da se na ovaj način može smanjiti koncentracija sulfata u AMD pri tretmanu kiselih rudničkih voda do pH vrednosti 9 (Madzivire i sar., 2011). Takođe, nedavne studije su pokazale da se može koristiti kombinacija letećeg pepela i $\text{Al}(\text{OH})_3$ za tretiranje neutralne drenažne rudničke vode. Na taj način se koncentracija sulfata smanjila na nivo koncentracije u vodi za piće ($400-600 \text{ mg/L}$ -Klasa II) Da bi kombinacija ova dva alternativna sredstva dala dobre rezultate i podigla vrednost pH iznad 11 bile su neophodne velike količine letećeg pepela, pa je to jedan od ograničavajućih faktora njihovog kombinovanja. Međutim, dodavanjem kreča i uglja od kog je nastao leteći pepeo kao i $\text{Al}(\text{OH})_3$ i njihovim tretmanom u reaktoru sa mlaznom puzetljom (jet loop reactor) i taj nedostatak je otklonjen (Madzivire i sar., 2011; Madzivire i sar., 2015). Glavna pozitivna osobina letećeg pepela je da on smanjuje luženje metala u zemljištu zahvaljujući pucolanskim svojstvima, jer u kontaktu sa vodom formira čvrsti sloj gipsa i hidratisanog silikata (Neuschütz, 2009).

Dokazano je da leteći pepeo može da kontroliše stvaranje AMD „in situ“ u rudnicima, ali i za sanaciju kiselih zemljišta. Pepeo povećava pH i imobilizuje zagađujuće elemente kao amorfne hidrokside ili oksihidrokside. Kako se pH povećava iznad 3, Fe^{3+} se taloži u obliku amornog hidroksida ili/i oksihidroksida, za koje je poznato da imaju velike površine i da mogu da adsorbuju i deo SO_4^{2-} (Xenidis i sar., 2002; Kumar i sar., 2008).

Poznata je upotreba zeolitisanog letećeg pepela za neutralizaciju kiselih rudničkih voda i praksa je pokazala da pepeo sintetisanih zeolita ima veći stepen efikasnosti (Moreno i sar., 2001; Rios i sar., 2008; Prasad i Kumar, 2019).

Rezultati velikog broja istraživanja su potvrdili efikasnost letećeg pepela u neutralizaciji AMD i da neutralizacija AMD optimizovanim količinama letećeg pepela može postati veoma korisna u smislu bezbednog i ekonomskog odlaganja otpada, posebno kada su termoelektrane i rudnici uglja na maloj udaljenosti što se lokacije tiče. Istraživači su zaključili da se primenom letećeg pepela koncentracije metala i sulfatnih jona u AMD smanjuju, a fizičko-hemijske karakteristike AMD se poboljšavaju. Prethodna istraživanja pokazuju da se leteći pepeo može koristiti za efikasnu neutralizaciju AMD. Ipak, dodatna istraživanja treba da se fokusiraju na novonastali otpad, njegovu stabilnost, njegov potencijal za ispiranje i njegov opšti uticaj na životnu sredinu (Shirin i sar., 2021; Yeheyis i sar., 2009).

Imajući u vidu da u Srbiji nastaju velike količine letećeg pepela, nameće se zaključak da je to otpadna sirovina koja može da se primeni za tretman AMD. Literaturni podaci ukazuju da se u

termoelektranama JP EPS (Javno preduzeće „Elektroprivreda Srbije“) stvaraju velike količine pepela sagorevanjem uglja niskog kvaliteta, lignita Kostolac i Kolubara (Karanac, 2018). U Republici Srbiji godišnje se proizvede više miliona tona pepela. Na deponijama do sada je odloženo oko $300 \cdot 10^6$ t pepela i šljake zajedno. Od ukupne količine upotrebi se samo 3%, dok se ostatak i dalje skladišti na deponijama, što je enorman trošak za deponovanje ovog vrednog sekundarnog izvora (Kisić i sar., 2013).

U tabela 3.1 su prikazani uporedni rezultati hemijskih karakteristika letećeg pepela nastalog u Srbiji koje su objavili autori u svojim publikacijama (Karličić, 2018).

Tabela 3.1. Hemijske karakteristike letećeg pepela u Srbiji (Karličić, 2018).

Ispitivani parametar, %	Uzorak 1	Uzorak 2	Uzorak 3	Uzorak 4
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	-	79,14-83,3	-	-
SiO_2	32,98-55,38	27,67-36,27	55,09-57,58	47,38-58,88
Al_2O_3	12,24-23,22	-	22,68-24,92	13,36-25,39
Fe_2O_3	5,46-11,44	-	4,88-5,96	2,03-4,69
CaO slobodni	-	0,01-0,55	0,17-0,29	-
CaO reaktivni	1,05-11,71	5,95-8,05	5,97-6,74	3,99-9,67
MgO	1,83-3,28	2,61-3,04	2,03-2,57	2,8-4,74
SO_3	0,12-2,45	0,64-1,51	1,55-2,36	3,01-8,7
K_2O	0,67-1,23	-	0,9-0,99	0,71-1,02
CO_2	-	-	0,25-0,50	-
TiO_2	-	-	0,55-0,63	0,55-1,06
S	0,05-0,98	-	-	-
Akalijs kao Na_2O	0,43-0,57	1,25-1,94	-	0,34-0,52
P_2O_5	-	-	0,04-0,05	0,04-0,13
Cl^{2-}	-	0,04-0,05	-	-
Gubitak žarenjem	2,11-10,5	2,37-5,9	2,14-2,51	1,05-2,67
Amorfna faza	45-66	-	-	-
Kvarc	5-31	-	-	-
Feldspat	5-25	-	-	-
pH	7,77-13-15	-	-	-
Reakcija	-	-	Izrazito kisela	-

Šešlija i saradnici su ispitivali 36 uzoraka pepela iz basena Kolubara i Kostolac (uzorak 1, tabela 3.1). Pojedine fizičko-hemijske i mineraloške karakteristike su veoma promenljive i na osnovu toga smatraju da su dobar potencijal za rešavanje, kako tehnoloških, tako i ekoloških problema. Uglavnom sadrže veliki procenat amorfne materije (45-66%), a od minerala dominiraju kvarc (5-31%) i feldspat (5-25%). Gustina se kreće od 2,04-2,32 g/cm³, a udeo frakcija ispod 63 μm od 10-81% (Šešlija i sar., 2016).

U Institutu za ispitivanje materijala (IMS)-Beograd tokom 2006 godine prvi put je rađena detaljna analiza kvaliteta suvog pepela iz više termoelektrana (uzorak 2, tabela 3.1). Uzorci za analizu su uzeti pre nego što se nastali pepeo izdvojen na elektrofilterima mešao sa vodom i šljakom iz ložišta i kao takav odlagao na deponiju. Analiza je rađena na po 6 uzoraka za svaku termoelektranu u kojima je sagorevao lignit niskog kvaliteta, donje toplotne moći 6000-8000 kJ/kg, sa sadržajem vlage 45-53% i visokim udelom ksilita. Na svim uzorcima je konstatovana dobra pucolanska aktivnost nakon 15 dana (IMS, 2006). Leteći pepeo se smatra pucolanskim materijalom, jer sadrže silicijum-dioksid i aluminijum-oksidi. Pri hidrataciji kalcijum silikata oslobađa se kalcijum-hidroksid i reaguje sa silicijum-dioksidom. U toj reakciji nastaje kalcijum silikat hidrat, čija je uloga da svež beton pretvori u čvrstu masu (Karličić i sar., 2014).

Za potrebe rekonstrukcije sistema za transport u termoelektrani „Nikola Tesla B“ vršena je karakterizacija letećeg pepela lignita Kolubara koji se izdvaja ispod ekonomajzera, grejača vazduha i ispod elektrofiltera, (uzorak 3, tabela 3.1). Rezultati su pokazali da ispitivani pepeo ima nasipnu gustinu od 574-652 kg/m³, nasipnu gustinu u zbijenom stanju 706,5-795,1 kg/m³, a fizičku gustinu 2,08-2,15 g/cm³ (Energoprojekt Entel, 2007).

U okviru iste elektrane, druga grupa autora iz Rudarskog instituta (RI)-Beograd je za potrebe rekonstrukcije sistema za otpeljeljivanje ispitala 12 uzoraka pepela lignita Kolubara (uzorak 4, tabela 3.1). Utvrđeno da se nasipna gustina kretala u opsegu 566-755 kg/m³, nasipna gustina u zbijenom stanju 650-1043 kg/m³, a fizička gustina 1,97-2,13 g/cm³ (RI, 2007). Srednji prečnik za ovu grupu uzoraka je u veoma širokom opsegu 35,7-337 μm (Karličić, 2018).

Grupa autora je određivala hemijski sastav elektrofilterskog pepela iz termoelektrane „Nikola Tesla“ (TENT) u Obrenovcu kao sirovinske komponente za proizvodnju portland cementnog klinkera (PC-klinkera) (Jovanović i sar., 2005). Dobijeni hemijski sastav prikazan je u tabeli 3.2.

Tabela 3.2. Hemijski sastav elektrofilterskog pepela TENT-a (Jovanović i sar., 2005).

Oksid	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	MnO
%	54,96	22,61	7,22	8,08	2,66	0,94	0,89	0,73	0,065

GŽ (gubitak žarenja) na 950°C iznosi 2,03%

Kostolački basen lignita predstavlja ekonomski najznačajnije ležište ove vrste uglja u Srbiji i izuzetno važan energetska resurs. Obezbeđuje nesmetani rad dve termoelektrane „Kostolac A i B“ instalisane snage 921 MW. Prema dostupnim podacima ove dve termoelektrane sagorevaju više od 25 000 t uglja svakog dana, pri čemu nastane više od 5,5 t letećeg pepela, kao produkta sagorevanja, za odlaganje na dnevnom nivou i proizvedu oko 3700 GWh električne energije, što je 11% od ukupno proizvedene električne energije u elektroenergetskom sistemu Srbije, (Đorđević i sar., 2018).

Pojedini autori su u svojim publikacijama predstavili postupak određivanja hemijskog sastava pepela iz termoelektrane „Kostolac A i B“ savremenom ICP-OES analizom (eng. *Inductively Coupled Plasma-Optical emission spectrometry*). Pri tome, upoređivan je hemijski sastav polaznog uzorka i uzorka tretiranih sa hladnom i toplom HCl. Rezultati tako dobijene hemijske analize prikazani su u tabeli 3.3 (Milošević, 2015).

Tabela 3.3. ICP-OES analiza pepela termoelektrane „Kostolac A i B“ (Milošević, 2015).

Metal	Sadržaj, ppm	MDK*, ppm
Vanadijum	3,05-22	150
Hrom	0,32-7,00	100
Mangan	0,65-57,52	1500-3000
Fvožde	140,42-4000	1000
Kobalt	0,26-3,68	20-50
Nikl	0,27-6,96	20-60
Bakar	1,44-23,43	60-150
Cink	3,08-30,95	100-300
Astat	0,98-6,00	25
Kadmijum	0,02-0,47	1-5
Olovo	0,20-2,36	20-300

*MDK-Maksimalno dozvoljena koncentracija

Na osnovu rezultata ICP-OES analize može se reći da leteći pepeo termoelektrane „Kostolac A i B“ ne sadrži povećane koncentracije metala. Izuzetak su pojedini uzorci gde je sadržaj Fe prelazio maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK). Iako vrednosti sadržaja metala ne prelazi

MDK konstantna izloženost ovoj sirovini može izazvati ozbiljne zdravstvene posledice (Milošević, 2015).

Brzaković se bavio poređenjem hemijskog sastava pepela termoelektrane „Kostolac A i B“ uzetog sa elektrofiltera, tabela 3.4 i hemijskog sastava šljake i pepela termoelektrane „Kostolac A i B“ uzetih sa elektrofiltera i iz hidromešavine, tabela 3.5 (Brzaković, 2002).

Tabela 3.4. Hemijski analiza pepela termoelektrane „Kostolac A i B“ (Brzaković, 2002)

Komponenta	Sadržaj, %	
	Kostolac A	Kostolac B
Vlaga na 105°C	0,02-0,17	0,03-0,14
GŽ* na 900°C	3,69-4,86	3,23-4,42
SiO ₂	52,98-54,63	52,18-56,02
Al ₂ O ₃ +TiO ₂	19,92-21,76	17,53-20,32
Fe ₂ O ₃	7,35-7,68	7,16-7,71
CaO	6,19-6,45	6,21-6,62
MgO	1,21-1,36	1,10-1,42
BaO	1,13-1,53	1,03-1,53
SO ₃	2,06-3,69	3,12-4,56
Na ₂ O	0,52-0,62	0,50-0,69
K ₂ O	0,72-0,88	0,72-0,96
P ₂ O ₅	0,18-0,16	0,11-0,19

*GŽ-gubitak žarenja

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 3.4 i ujednačenog hemijskog sastava pepela iz bloka A i bloka B, autor je zaključio da je upotrebljeni ugalj sličnog kvaliteta i da su uslovi sagorevnja u kotlovima praktično uvek u istom režimu rada (Brzaković, 2002).

Tabela 3.5. Hemijski analiza pepela i šljake termoelektrane „Kostolac A i B“ (Brzaković, 2002)

Komponenta	Sadržaj, %		
	Šljaka	Pepeo	Pepeo u hidromešavini
GŽ	24,75	2,62	4,03
SiO ₂	38,68	46,84	46,76
Al ₂ O ₃	18,79	22,99	20,34
TiO ₂	0,88	1,08	1,02
Fe ₂ O ₃	6,44	9,40	11,47
CaO	5,86	9,51	10,22
MgO	1,81	4,37	3,47
SO ₃	1,54	1,83	1,13
Na ₂ O	0,29	0,29	0,38
K ₂ O	0,8	1,00	1,01
P ₂ O ₅	0,08	0,10	0,11

GŽ-gubitak žarenja

Na osnovu ispitivanja uzoraka šljake i pepela uzetih sa elektrofiltera i iz hidromešavine prikazanih u tabeli 3.5, autor je konstatovao visoku vrednost gubitka žarenja šljake (24,75%) koja potiče od visokog sadržaja nesagorelog uglja u šljaci koji iznosi oko 22%. Međutim, kod pepela uzetog sa elektrofiltera gubitak žarenjem iznosi 2,62%, dok kod pepela iz vodene suspenzije (hidromešavina) gubitak žarenjem je 4,03%, a što u potpunosti odgovara vrednostima prikazanim u 3.4 (Brzaković, 2002).

Analizirajući rezultate istraživanja koje su autori publikovali i zaključke do kojih su došli smanjenje količina pepela na deponijama moraju biti prioritetni ciljevi, jer vremenom pepeo može imati štetni uticaj na životnu sredinu. Jedan od načina da je primena pepela za neutralizaciju AMD.

3.3. Druga alternativna sredstva za neutralizaciju AMD

Postoji otpad koji poseduje visoku alkalnost što ga klasifikuje kao sredstvo povoljno za neutralizaciju kisele sredine. Upotrebom alternativnih materijala u procesu neutralizacije, smanjuju se količine upotrebljenih konvencionalnih sredstava, a samim tim se ostvaruju i ekonomski benefiti (Turingan i sar., 2020).

Primenom otpadnih materijala, na primer, iz industrije celuloze i papira koji sadrže CaO mogu se neutralisati kisele otpadne vode iz čeličana. Sadržaj CaO jedinjenja u ovom otpadu može dostići 60-90%. Da su ove fabrike veliki izvori otpadnog materijala može se ilustrovati na primeru Švedske. U 2019. godini deponovano je oko 136 000 t različitog otpada iz pogona za proizvodnju celuloze i papira (Jarnerud i sar., 2021).

Postoji primer da se za neutralizaciju kiselih otpadnih voda iz industrije stakla može koristiti otpad koji nastaje tokom procesa obrade mermera (Petruzzeli i sar., 2009).

Grupa autora je ispitivala mogućnost upotrebe alkalnog otpadnog materijala iz industrijske prerade glinice za neutralizaciju kiselih rudničkih voda. Rezultati su pokazali da ova vrsta otpadnog materijala može, do određenog stepena, da zameni konvencionalne alkalije kao što su kreč, NaOH i Na_2CO_3 , u zavisnosti od sastava AMD (Kaur i sar., 2018).

Kao alternativna sredstva za neutralizaciju mogu biti otpadi iz fabrika koje se bave proizvodnjom hrane, odnosno preradom mesa živine i ribe, zatim jaja, mleka, voća, vina i drugo (Jayathilakan i sar., 2012).

Za neutralizaciju AMD može da se primene i sekundarni materijali kao što je crveni mulj koji nastaje pri preradi boksita u glinicu Bajerovim postupkom. Primenom ovog alternativnog sredstva uspešno se iz AMD izdvajaju Al, Zn, Mn i elementi retkih zemalja (Keller, 2020;. Qureshi i sar., 2018).

Istraživanja su pokazala da je u pojedinim slučajevima za efikasniji tretman rudničkih voda koje sadrže metale dobro kombinovati konvencionalna i alternativna sredstva. Tako je za uklanjanje teških metala iz otpadne vode rudnika „Mount Morgan“ (Centralni Kvinslend, Austaralia) primenjena kombinacija Bajerovog taloga (alternativno sredstvo) i kreča (konvencionalno sredstvo). Efikasnost ovako koncipiranog tretmana je bio mnogo veći nego kada se koristio samo natrijum hidroksid ili natrijum karbonat (konvencionalna sredstva), ili samo Bajerova talog. Ovaj talog nastaje mešanjem morske vode i Bajerove tečnosti iz australijske rafinerije glinice, dobijena homogena tečnost ima pH 9,25, koja se filtrira i ostavlja u pećnici na 90°C kako bi se pretvorila u fini prah (Kaur i sar., 2018).

Takođe, istraživači su ispitivali tretman kiselih rudničkih voda krečom, kao agensom koji se najčešće koristi u neutralizaciji uz predtretman voda krečnjakom, dolomitom i letećim pepelom kao alternativnim sredstvom. Rezultati su pokazali da je leteći pepeo po efikasnosti u rang sa krečnjakom, a u poređenju sa dolomitom je efikasniji (Potgieter-Vermaak i sar., 2006).

4. EKSPERIMENTALNI DEO

4.1. Cilj eksperimentalnog rada

Glavni ciljevi istraživanja prikazanih u doktorskoj disertaciji su ispitivanje mogućnosti tretmana kiselih rudničkih voda upotrebom flotacijske jalovine i letećeg pepela, definisanje njihovog potencijala kao agenasa za sanaciju kisele rudničke vode i utvrđivanje mehanizma tretmana kiselih rudničkih voda korišćenjem otpadnih materijala kao ulaznih sirovina. Takođe, vršena je analiza i upoređivanje efikasnosti alternativnih agenasa za tretman rudničkih voda korišćenjem otpadnih sirovina sa tretmanom rudničkih voda korišćenjem natrijum hidroksida kao konvencionalnog agensa.

Kako bi se došlo do konačnih rezultata, kao osnove za donošenje zaključaka, prvo je urađena kompletna karakterizacija uzorka flotacijske jalovine (FJM) i uzoraka letećeg pepela (EF i KOST) kao agenasa koji su primenjeni za tretman kisele rudničke vode jezera „Robule“ i to: određivanje hemijskog sastava, mineraloškog sastava, uz ispitivanje stepena lužljivosti i stabilnosti otpadnih materijala testovima zakonom definisanim za ove postupke, TCLP, EN i ANC test.

U koncipiranju istraživanja pošlo se od pretpostavke da flotacijska jalovina i leteći pepeo mogu biti efikasni agensi za neutralizaciju kiselih rudničkih voda, jer su bazni materijali. Takođe, na osnovu dostupnih naučnih rezultata drugih istraživača i njihove primene u praksi, bilo je jasno da se alternativni agensi za neutralizaciju mogu koristiti individualno, kao i u kombinaciji sa konvencionalnim agensima za neutralizaciju. U skladu sa tim, tretman rudničke vode jezera „Robule“ upotrebom flotacijske jalovine (alternativno sredstvo) je dalje nastavljen primenom hidratisanog kreča (konvencionalno sredstvo).

Doprinos rezultata dobijenih u ovom istraživanju je eksplicitno i nedvosmisleno ukazivanje na činjenicu da deponovani otpad, flotacijska jalovina i leteći pepeo, mogu biti iskorišćeni za tretman druge vrste otpada, kao što su kisele rudničke vode. Na taj način se smanjuje negativan uticaj nastalog otpada na životnu sredinu. Takođe, čvrsti ostatak nakon tretmana rudničkih voda je obogaćen metalima i može biti predmet daljeg ispitivanja u cilju revalorizacije korisnih komponenti, a sa druge strane, dobijena je rudnička voda koja ima takav hemijski sastav da je bezbedna za ispuštanje u životnu sredinu.

4.2. Materijal i metode

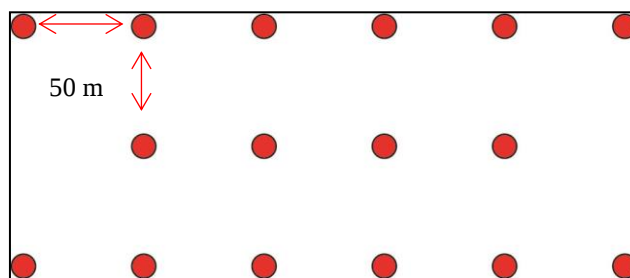
Istraživanja koja su prikazana u doktorskoj disertaciji su vršena na uzorcima kisele rudničke vode iz jezera „Robule“ koje se nalazi u neposrednoj blizini grada Bora. Za neutralizaciju ove vode korišćeni su alternativni materijali flotacijska jalovina Majdanpek (u daljem tekstu FJM) i pepeo sa dve lokacije i to: iz TE „Nikola Tesla“, Obrenovac (u daljem tekstu EF) i TE „Drmno“, Kostolac (u daljem tekstu KOST).

4.2.1. Uzorkovanje kisele rudničke vode, pepela i jalovine

Uzimanje uzoraka vode jezera „Robule“ za laboratorijska ispitivanja je vršeno na izlazu iz cevi za odliv vode iz jezera. Formirano je deset uzoraka (mart 2018.god.) presecanjem mlaza vode sterilnim balonima zapremine 1 L napravljenim od polietilena velike gustine. Pre uzorkovanja baloni su ispirani koncentrovanom HNO_3 (Proizvođač: „Tehnohemija“-Beograd, Srbija) i dejonizovanom vodom, pri čemu je postupak ponavljan 3 puta. Prikupljeni uzorci vode istog dana su prevezeni u laboratoriju Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina (ITNMS) i čuvani u frižideru na temperaturi od 4°C. Osnovni fizičko-hemijski parametri uzorkovane vode i to: Eh (okido-redukujući potencijal ili redoks potencijal), pH vrednost i temperaturu izmereni su na terenu, pomoću instrumenta HI98196 (Hanna Instruments Deutschland GmbH, Vöhringen,

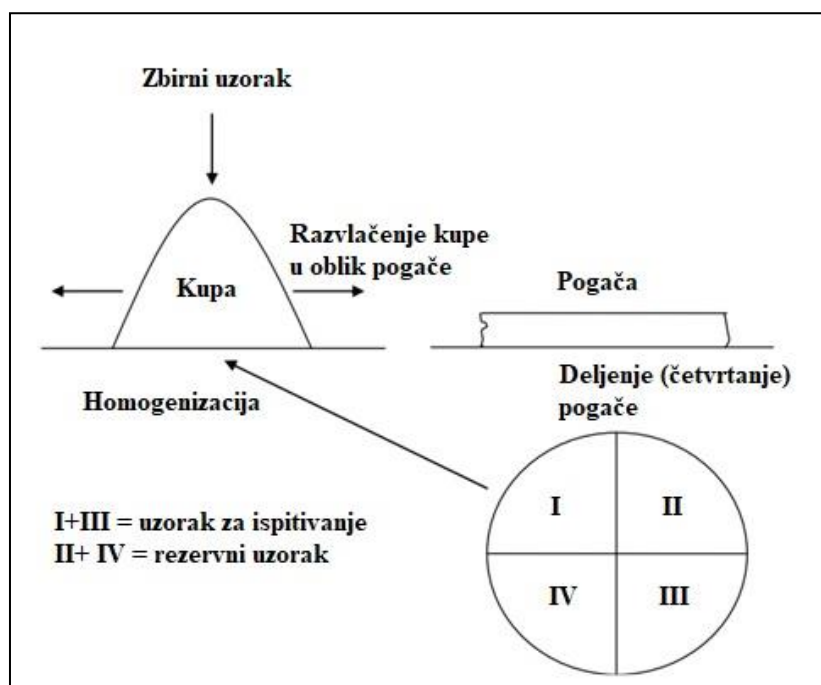
Germany). To je instrumenta koji može da prati 7 parametra kvaliteta vode, pri čemu 5 meri i 2 računa.

Uzorci elektrofilterskog pepela iz TE „Nikola Tesla“, Obrenovac dostavljeni su laboratoriji ITNMS, dok su uzorci iz TE „Drmno“, Kostolac uzimani na licu mesta. Uzorkovanje pepela je urađeno metodom „Šah polja“, slika 4.1 (Tomanec, 2000). Postupak se izvodi na sledeći način: sterilnom lopaticom za uzorkovanje, sa 25 tačaka međusobnog rastojanja 50 m, sa dubine od 1 m, uziman je uzorak zapremine $0,04 \text{ m}^3$ i pakovan u sterilne kese.



Slika 4.1. Šematski prikaz uzorkovanje pepela i jalovine metodom „Šah polja“

U laboratoriji ITNMS izvršeno je tzv. „skraćivanje“ uzorka metodom „Pogače“. Uzorak je homogeniziran, napravljena je kupa koja je pažljivo horizontalno razvučena u oblik pogače, a zatim podeljena na četvrtine. Dve suprotne četvrtine su spojene i tako su dobijena dva identična reprezentativna uzorka, jedan se čuva kao rezerva, a na drugom se vrše ispitivanja (Tomanec, 2000). Šema „skraćivanja“ uzorka pepela u laboratoriji prikazana je na slici 4.2.



Slika 4.2. Šema „skraćivanja“ uzorka pepela

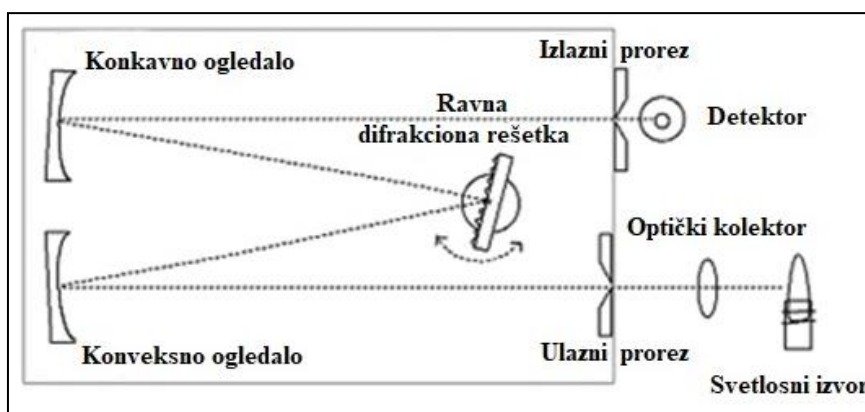
Uzorak jalovine FJM je dopremljen u laboratoriju ITNMS, homogenizovan je i zatim je urađeno tzv. „skraćivanje“ uzorka metodom „Pogače“, kao i u slučaju pepela, prema šemi prikazanoj na slici 4.2.

4.2.2. Karakterizacija čvrstih uzoraka

4.2.2.1. Hemijska analiza

Čvrsti uzorci analizirani su rastvaranjem materijala u carskoj vodi i merenjem koncentracija elemenata AAS tehnikom (Atomska Apsorpciona Spektroskopija, eng. *Atomic Absorption Spectroscopy*). Kod AAS tehnike merenja se sprovode na atomima koji ostaju u nepobuđenom stanju, merenjem apsorpcije zračenja u atomskoj pari, formiranoj na talasnoj dužini specifičnoj za svaki element (Mišović i Ast, 1978). Korišćen je atomski apsorpcioni spektrofotometer „AAS Analyst 300“ (proizvođač „Perkin Elmer“).

Istovremeno, hemijski sastav uzoraka je ispitivan i pomoću ICP-OES tehnike (Optička emisiona spektrometrija sa induktivno kuplovanom plazmom, eng. *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*) merenjem koncentracije odabranih hemijskih elemenata, (slika 4.3).



Slika 4.3. Princip rada ICP-OES tehnike (Link 8)

ICP-OES tehnika za određivanje hemijskog sastava zasniva se na pobuđivanju uzorka u plazmi argona što ima za posledicu emitovanje zračenja karakterističnih talasnih dužina. Na osnovu specifičnosti emitovanog zračenja i njegovog intenziteta dobijaju se kvalitativni i kvantitativni podaci. Elementi se mogu određivati simultano. Uzorak čiji se hemijski sastav određuje mora biti u tečnom stanju i unosi se u instrument aspiracijom (Radovanović, 2017).

Koncentracija sulfata u uzorku određena je gravimetrijski pomoću BaCl_2 , a karbonati (uključujući i hidrokarbonate) određeni su titracijom sa 0,1 M HCl koristeći fenol fetalein i metil narandžasto (Proizvođač „Tehnohemija“-Beograd, Srbija) kao indikatore.

4.2.2.2. Rendgenska difrakcija (XRD)

Za određivanje i praćenje faznog sastava uzorka primenjena je difrakciona analiza X zračenjem. Uzorak je ispitivan uređajem PW-1710 (Philips d.o.o.) sa zakrivljenim grafitnim monohromatorom i scintilacionim brojačem.

Intenzitet karakterističnog X zračenja sa Co ($K\alpha$ linija) talasne dužine 0,154178 nm, mereni su na sobnoj temperaturi u intervalima $0,02^\circ 2\theta$ (opseg od 4 do $65^\circ 2\theta$) u intervalima od 1 s. Napon rendgenske cevi bio je 40 kV, a struja 30 mA, dok su prorezi za usmeravanje primarnog i difraktovanog snopa bili 1° i 0,1 mm. Delimična kvantitativna analiza podataka izvedena je upotrebom „Powder Cell“ računarskog programa (Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Germany) (Kraus i Nolze, 1996; Milošević, 2015).

4.2.2.3. Mikroskopija: optička i elektronska

Mineraloška analiza je urađena na polarizacionim mikroskopom „JENAPOL-U“ (Carl Zeiss, Jena, Germany). Mikroskop je opremljen sa kamerom „AxioCam 105 color“ (uvećanja 10X, 20X, 50X i 100X) i softverskim paketom „Carl Zeiss AxioVision SE64 Ref. 4.9.1.“ istog proizvođača. Preparati površine $2,2 \text{ cm}^2$ su nanošeni na pleksiglas i kvalitativnom analizom je vršena identifikacija prisutnih minerala. Za kvalitativnu identifikaciju minerala korišćena je imerziona metoda (imerzija ksilol).

Elektronska mikroskopija izvedena je pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa „JEOL JSM-6610LV“ (JEOL Ltd, Tokyo, Japan) u SEM laboratoriji Rudarsko-geološkog fakulteta, Univerziteta u Beogradu.

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) je metoda kod koje snop elektrona visoke energije interaguje sa površinom uzorka krećući se duž veoma bliskih linija. Pri tome se pobuđuju atomi uzorka zbog međusobne razmene energije, atomi uzorka oslobađaju elektrone i tako dolazi do sekundarne emisije elektrona i rendgenskog zračenja. Metoda daje osnovne morfološke informacije o uzorku, obezbeđujući visoku rezoluciju slike, jer raspolaže uvećanjem i do 10^6 puta. Uređaj može da radi u uslovima niskog i visokog vakuuma, a njegova katoda (tj. izvor elektrona) je od volframa ili kristala LaB_6 . Osim detektora za sekundarne elektrone i povratno-rasute elektrone (standardna oprema svih SEM uređaja), ovaj mikroskop sadrži savremeni energetske-disperzivni spektrometar (EDS) i detektor za katodoluminescenciju (CL). EDS analiza se zasniva na karakterističnim ekscitacijama talasnih dužina elemenata koji se nalaze unutar datog uzorka i na taj način se dobijaju podaci o elementarnom hemijskom sastavu uzorka (Radovanović, 2017; M. Pavlović, 2019).

4.2.3. Karakterizacija tečnih uzoraka

Rastvori uzoraka, pre i posle taloženja, analizirani su ICP-OES tehnikom. Naime, uzorci su raspršivani i nastale aerosoli su transportovane u plamenik, u kome se izvela ekscitacija elemenata. Karakteristični emisijski spektri su razdvojeni pomoću rešetke spektrometra, dok je intenzitet linija izmeren detektorom. Signali sa detektora su obrađeni (i praćeni) pomoću računara, dok je korekcija pozadine korišćena za kompenzovanje pozadinskih doprinosa tokom određivanja elemenata u tragovima.

Obrada karbonata i hidrokarbonata urađena je standardnom volumetrijskim metodom titracije (SRPS H.G8.509:1991). Analiza divalentnog (Fe^{2+}) i trovalentnog (Fe^{3+}) gvožđa urađena je spektrofotometrijskom tehnikom, a deo sumpora u rastvoru određen je standardnom gravimetrijskom metodom (SRPS C.A1.205:1964).

Vrednost Fe^{3+} jona u kiselom rastvoru spektrofotometrijski je određeno pomoću redukcije hidroksilamina u Fe^{2+} , koji je podigao pH vrednost (sa 3,1 na 3,3) i sa 1,10 fenantrolinom generisao narandžasto-crveni kompleks. Uređaj je izmerio apsorbciju kompleksa, koristeći filter od 510 nm kao vizuelni kompaktor. Manja koncentracija gvožđa u rastvoru prikazivala je svetliju boju rastvora, a veća koncentracija tamniju.

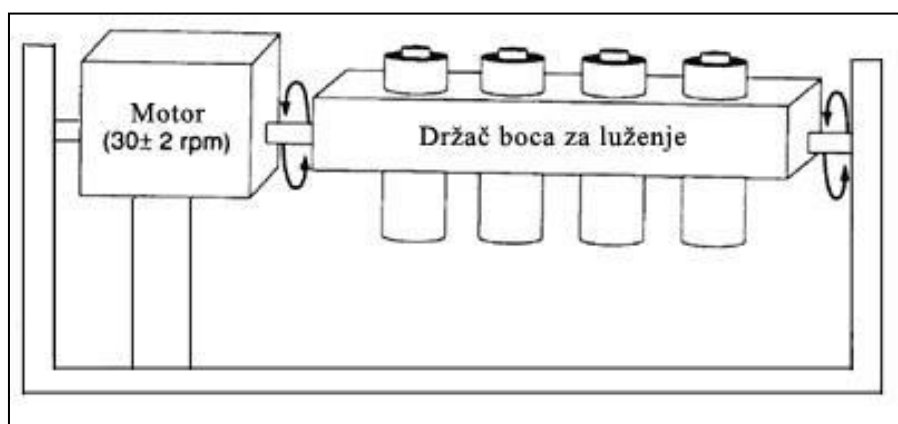
Određivanje sumpora u rastvoru vršeno je prema dokumentovanoj metodi koja podrazumeva sledeću proceduru: uzorak mase 1 g stavljen je u sud zapremine 600 cm^3 u koji se doda kašika KClO_4 i 30 cm^3 HNO_3 (u razmeri 3:2) i smeša se zagreva (pari) dok ne postane suva. Zatim se ponovo doda HCl i smeša se zagreva dok ne bude suva i dok se ne odstrani azotna kiselina. Suvi ostatak se razblaži sa 100 cm^3 vode, uz dodatak HCl i nova smeša se ponovo prokuva, da bi se viškom NH_4OH taložio R_2O_3 . Novonastali rastvor se filtrira, a kiselost rastvora se povećava dodavanjem HCl (5 cm^3) i dodaje se metiloranž dok rastvor ne postane ružičast. Nakon toga rastvor se zagreva do ključanja, doda se 25 cm^3 10% rastvora BaCl i ponovo se rastvor zagreva do ključanja, a zatim se hladi. Nakon 24 h rastvor se procedi kroz gust filter i ispira dok se ne ispere jon Cl . Na kraju se filter papir postavi u porcelanski sud (izmeren i sterilisan) i žari 30 min na $(850 \pm 50) ^\circ\text{C}$.

4.2.4. Analiza čvrstog otpada

4.2.4.1. TCLP i EN12457-4 test

Prema Pravilniku o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada, Službeni glasnik Republike Srbije, br. 56/10 jasno je definisano da se za ispitivanje toksičnih karakteristika otpada predviđenog za odlaganje koristi TCLP (eng. *Toxicity Characteristic Leaching Procedure*) (Method 1311, 1992). Za ispitivanje otpada i drenažnih voda iz deponija inertnog, neopasnog ili opasnog otpada koristi standardni test luženja EN 12457-4 (ECS, 2002).

TCLP test definiše mobilnost organskih i neorganskih materija u čvrstom, tečnom ili višefaznom otpadu definisan od strane USEPA (eng. US Environmental Protection Agency). Luženje čvrstog otpada vrši se rastvorom 20 puta veće količine nego što je masa čvrstog uzorka. Čvrst otpad se usitni do dimenzija oko 1 cm i u zavisnosti od alkalnosti otpada, bira se lužni rastvor. Kao lužni rastvor koristi se hlorovodonična kiselina (1M), azotna kiselina (1M), glacijalna sirćetna kiselina i dva ekstrakciona fluida. TCLP je tzv. test luženja za najgori scenario (eng. Worst Case Scenario). Luženje se odvija u bocama koje se rotiraju 18 ± 2 h, pri ugaonoj brzini od $30 \pm 2 \text{ min}^{-1}$ i na temperaturi od $23 \text{ }^{\circ}\text{C}$, slika 4.4 (Method 1311, 1992). U prvih sat vremena boce se otvaraju tri puta i to posle 15, 30 i 60 minuta da bi se oslobodili formirani gasovi. (Radovanović, 2017).



Slika 4.4. Aparatura za luženje u TCLP testu (Method 1311, 1992)

Za ispitivanje otpada koji ne isparava koriste se obične staklene ili plastične laboratorijske boce napravljene od polietilena, polipropilena ili polivinilhlorida. Neophodno je da imaju dovoljno veliku zapreminu tako da ostane, nakon unošenja inertnog materijala, 20-60% slobodnog prostora. Kada se proces luženja završi odvajanje čvrste od tečne faze se obavlja na filteru od staklenih vlakana čije su dimenzije pora od $0,5 \mu\text{m}$ do $0,6 \mu\text{m}$. U slučaju kada otpad sadrži manje od 10% čvrste materije koristi se vakuumska filtracija, a u surotnom koristi se atmosferska (pri atmosferskom pritisku). Pre upotrebe filteri se ispiraju 1M azotnom kiselinom, a zatim dejonizovanom vodom i to 3 puta uzastopno, pri čemu se svaki put utroši po 1L vode. Rastvore dobijen TCLP metodom najbolje je analizirati odmah nakon luženja, neophodno je da im pH bude manji od 2, pa se zato dodaje azotna kiselina. Do početka analize čuvaju se u frižideru na temperature od 4°C (Radovanović, 2017).

TCLP metoda prikazuje rezultate *kratkoročnih efekata* luženja (tj. invazivnih uslova luženja), ali za *dugoročnije prognoze* upotrebljava se EN 12457-4 metoda, posebno u slučaju „blažih“ lužnih rastvora (ECS, 2002). Eksperimentalna procedura slična je TCLP metodi, ali je lužni fluid destilovana voda. Količina destilovane vode je 10 L/kg čvrstog otpada. Veličina čestica otpada mora biti manja od 1 cm. Eksperiment se izvodi pri ugaonoj brzini mešanja $0,5 \text{ min}^{-1}$ tokom 24 h.

Prema Pravilniku o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada, Sužbeni glasnik Republike Srbije, br. 56/10, u tabeli 4.1 su prikazani parametri za ispitivanje toksičnih karakteristika otpada namenjenog odlaganju nakon TCLP testa, a u tabeli 4.2 parametri za ispitivanje otpada i drenažnih voda iz deponija inertnog, neopasnog ili opasnog otpada nakon EN 12457-4 testa, zajedno sa maksimalno dozvoljenom koncentracijom (MDK).

Tabela 4.1. Parametri za ispitivanje toksičnih karakteristika otpada namenjenog odlaganju) (Method 1311, 1992)

Parametar	MDK, mg/l	Parametar	MDK, mg/l
Antimon, Sb	15	m-krezol	200
Arsen, As	5	p-krezol	200
Barijum, Ba	100	Krezol ukupni	200
Bakar, Cu	25	Lindan	0,4
Vanadijum, V	24	Metil etil keton	200
Živa, Hg	0,2	Metoksihlor	10
Kadmijum, Cd	1	Nitrobenzen	2
Molibden, Mb	350	PCB	5
Nikl, Ni	20	Pentahlorfenol	100
Olovo, Pb	5	Piridin	5
Selen, Se	1	Tetrahloretlen	0,7
Srebro, Ag	5	Trihloretlen	0,5
Hrom ukupni, Cr	5	2,4,5-Trihlorfenol	400
Cink, Zn	250	2,4,6-Trihlorfenol	2
Benzen	0,5	Toxaphen	0,5
Vinil hlorid	0,2	2,4,5-TP (hlorovane fenoksi kiseline	1
2,4-D	10	Ugljentetrahlorid	0,5
DDT	0,1	Heptahlor i epoksidi	0,08
1,4-Dihlorbenzen	7,5	Heksahlorbenzen	0,13
1,2-Dihloroetan	0,5	Heksahlor-1,3-butadien	0,5
1,1-Dihloroetilen	0,7	Heksahloreten	3
2,4-Dinitrotoluen	0,13	Hloridan	0,03
Endrin	0,02	Hlorbenzen	100
o-krezol	200	Hloroform	6

Tabela 4.2. Parametri za ispitivanje otpada i drenažnih voda iz deponija inertnog, neopasnog ili opasnog otpada (Method 1311, 1992)

Parametar	Deponija inertnog otpada	Deponija neopasnog otpada	Deponija opasnog otpada
Parametri koji se odnose na otpad			
pH vrednost		>6	-
Ukupni organski ugljenik (m/m %)	3	5	6
Gubitak žarenjem LOI, (%)	-	-	10
BTEX (mg/kg)	6	-	-
PCBs (7 kongenera) (mg/kg)	1	-	-
Mineralna ulja C10-	500	-	-

Parametar	Deponija inertnog otpada	Deponija neopasnog otpada	Deponija opasnog otpada
C40 (mg/kg)			
PAHs (policiklični aromatični ugljovodonici) (mg/kg)	100	-	-
Kapacitet neutralizacije kiseline (ANC)	-	-	-
Granične vrednosti koncentracija u drenažnoj tečnosti prema testovima izluživanja L/S = 10 l/kg, mg/kg			
Antimon, Sb	0,06	0,7	5
Arsen, As	0,5	2	25
Bakar, Cu	2	50	100
Barijum, Ba	20	100	300
Kadmijum, Cd	0,04	1	5
Molibden, Mo	0,5	10	30
Nikl, Ni	0,4	10	40
Olovo, Pb	0,5	10	50
Selen, Se	0,1	0,5	7
Hrom ukupni, Cr	0,5	10	70
Cink, Zn	4	50	200
Indeks fenola	1	-	-
Ostatak isparenja na 105°C (TDS)	4000	60000	100000
Rastvorni organski ugljenik (DOC) pri svom pH ili pH 7,5-8,0	500	800	1000
Sulfati, SO_4^{2-}	1000	20000	50000
Fluoridi, F^-	10	150	500
Hloridi, Cl^-	800	15000	25000

4.2.4.2. ANC test

Test kapaciteta za neutralizaciju kiseline, ANC test, (eng. *Acid Neutralization Capacity*) određuje puferski kapacitet uzorka. Naime, nivo izluženja metala je funkcija pH vrednosti i zavisi od puferskog kapaciteta solidifikovane matrice i njene otpornosti na različite uslove sredine. Ukupni kapacitet može biti posledica reakcija u samim otpadnim materijalima ili spoljnih uslova (Vahlstrom et al., 2009). U oba slučaja dolazi do promene pH vrednosti procedne vode (npr. stvaranjem kiseline). ANC merenja pokrivaju i kapacitet neutralizacije kiseline u otpadnom rastvoru i prisutne čvrste materije.

Predmet ove doktorske disertacije je i istraživanje svojstava flotacijske jalovine, elektrofilterskog i letećeg pepela, pre i posle tretmana neutralizacije. ANC test izveden je pre i posle tretmana neutralizacije prema propisanoj procedure koju su pojedini autori opisali u svojim radovima (Stegemann i Zhou, 2009; Glass i Buenfeld, 1999; Radovanović, 2017). Ispitivanje je izvedeno nizom testova luženja sa uvećanom koncentracijom HNO_3 i merenjem pH vrednosti procednih voda. Dva dana (48 h) pre centrifugiranja uzorci sa različitim koncentracijama HNO_3 i sa konstantnim odnosom čvrsto/tečno (1/10) stavljeni su u polietilenske bočice zapremine 50 mL. Kraj eksperimenta predstavlja crtanje titracionih krivih, tj. zavisnosti pH vrednosti od sadržaja kiseline. Pomoću njih moguće je proceniti sposobnost otpada za neutralizaciju kiseline i otpornost na različite uslove (Stegemann i Cote, 1990). Analiza se zasniva na činjenici da je plato na titracionoj

krivi, koji nastaje na određenim pH vrednostima, povezan sa rastvaranjem specifične hidratizirane faze prisutne u solidifikovanoj matrici. Zavisnost apsolutne vrednosti nagiba inverzne titracione krive od izmerenih pH vrednosti je predstavljena nizom pikova koji odgovaraju određenoj hidratiziranoj fazi (Glass i sar., 2000).

4.2.4.3. Dugotrajni test luženja otopljenim snegom

U cilju definisanja što približnijih uslova na samoj lokaciji odlaganja FJM i letećeg pepela EF i KOST i simuliranja uticaja padavina na odložene sirovine, urađeni su dugotrajni testovi luženja otopljenim snegom. Dalje istraživanje je išlo u ovom pravcu zbog činjenice da je jedan od dugoročnih posledica eksploatacionih aktivnosti ispuštanje SO_2 u atmosferu i formiranje slabo kiselih atmosferskih padavina, čiji uticaj na odloženu jalovinu i pepeo nije poznat. Prema pojedinim autorima padavine u vidu kiše najčešće imaju približno pet puta veću koncentraciju sumpora od snežnih padavina (Nyborg i sar., 1997b). Zbog toga je u ovoj doktorskoj disertaciji za ispitivanje mogućnosti luženja korišćen otopljeni sneg, kako se nebi unosio dodatni sumpor u smešu za ispiranje.

Test je urađen na šest uzoraka i to: na polaznim uzorcima FJM, EF i KOST, kao i na uzorcima taloga nastalih 7 dana nakon trajanja postupka neutralizacije FJM7d, EF7d i KOST 7d. Uzorci su formirani na isti način kao i uzorci za ispitivanje EN 12457-4 testom (T:Č=1:10), kako bi rezultati mogli da se upoređuju, obzirom da je otopljeni sneg približnog hemijskog sastava kao i destilovana voda koja se koristi kod EN 12457-4 testa.

Eksperiment je izvođen tako što su prvo u blizini mesta ispitivanja prikupljene snežne padavine koje su nakon topljenja korišćene kao ekstrakciona tečnost za luženje. Sneg je sakupljan u dve čiste plastične posude (zima 2018. godine). Ispitivanje je izvedeno pomoću orbitalnog šejkera. Simulacija realnih (vanjskih) uslova izvedena je neprekidnim pomeranjem šejkera ugaonom brzinom 54 o/min u trajanju od tri meseca, pri prosečnoj temperaturi od 16 °C. Odnos između čvrste materije i tečnosti je praćen svakodnevno, a po potrebi je dodavan otopljeni sneg da bi se očuvao odnos 1:10.

4.2.4.4. Simulacija PHREEQC softverom

PHREEQC (verzija 2.0) je kompjuterski program koji se koristi za simulaciju procesa luženja toksičnih elemenata, kako iz čvrstog industrijskog otpada, tako i iz građevinskih materijala. Program je dizajniran da pokriva širok spektar geohemijskih proračuna u vodi. Zasniva se na modelu jonske asocijacije u vodi i ima višestruke mogućnosti. Primena softvera PHREEQC omogućava proračun nastalih hemijskih vrsta i indeksa zasićenja (SI), proračun smera hemijske reakcije i adekvatnog transporta koji uključuje određene ireverzibilne reakcije, mešanje rastvora, ravnotežu minerala i gasa, površinske komplekse i reakcije jonske izmene. Takođe, program može da izračuna koncentraciju elemenata, molaritet i aktivnost hemijskih vrsta u vodi, pH, pe, indeks saturacije, molske transfere faza kojima se postiže jednakost u funkciji specifičnih reverzibilnih i ireverzibilnih geohemijskih reakcija (Parkhurst i Appelo, 1999; Štulović i sar., 2019). Programom se definišu termodinamički proračuni rešavanjem jednačina zasnovanih na zakonu dejstva mase na određenoj temperaturi i pritisku. Proračunima termodinamičke ravnoteže utvrđuje se da li će faza da se rastvori ili istaloži.

U ovoj disertaciji je analiziran indeks zasićenosti minerala (SI) na osnovu hemije rastvora nakon neutralizacionog tretmana kisele rudničke vode Robule flotacijskom jalovinom i elektrofilterskim pepelom. Rezultati analiza vode su uneti u PHREEQC i program je proračunao indekse zasićenja za sve moguće minerale (u bazi podataka) koji se mogu formirati od komponenti u rastvoru.

SI je definisan kao.

$$SI = \log (IAP/ K_{sp})$$

gde je IAP proizvod aktivnosti jona, a K_{sp} proizvod ravnotežne rastvorljivosti.

PHREEQC ukazuje da su minerali u stabilnoj formi ako je indeks zasićenosti 0,0. Nakon početne analize, ukoliko čvrsta faza ima negativan SI, pretpostavlja se da je nedovoljno zasićena i da će se rastvoriti u rastvoru. Ako je SI pozitivan, rastvor je prezasićen i može se istaložiti.

4.2.5. Određivanje reprezentativnog uzorka jalovine i pepela

Neutralizaciona svojstva flotacijske jalovine „Majdanpek“ (FJM) i letećeg pepela sa lokacija TE „Nikola Tesla“ (EF) i TE „Kostolac“ (KOST) su ispitivana u seriji eksperimenata tokom kojih je povećavan njihov maseni udeo, kao čvrste faze, u uzorcima kisele rudničke vode „Robule“. Cilj je bio utvrđivanje optimalnog odnosa čvrste supstance prema tečnosti koji je potreban za neutralizaciju AMD. Testovi su rađeni u devet Erlenmajerovih posuda zapremine 100 mL. U svaki je dodata ista količina vode, 50 mL, ali je koncentracija čvrste faze bila različita i to: 1%, 3%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30% i 40%. Zbog različite zastupljenosti čvrste faze u posudama je bila i različita gustina pulpe. Posude su stavljene u orbitalni intubirani šejker (Heidolph Unimax 1010, Heidolph, Swabach, Germany) na temperaturi od 25 °C i brzini od 250 o/min. Nakon dva sata mućkanja uzorci su ostavljeni da miruju 7 dana na sobnoj temperaturi. Nakon toga uzorci u čvrstoj i tečnoj fazi su filtrirani, izmerena je pH vrednost u cilju određivanja optimalne koncentracije FJM, EF i KOST pri kojima se najbrže postže neutralni pH otpadne vode, tzv. reprezentativni uzorak.

4.2.6. Praćenje kinetike elemenata u uzorku jalovine i pepela

Analiza taloženja katjona metala sa FJM, EF i KOST ispitivana je merenjem koncentracije elemenata i pH vrednosti u zavisnosti od vremena. Ispitivanje je sprovedeno na prethodno definisanim reprezentativnim uzorcima, za svaki neutrališući agens. Rastvori su pripremljeni u tri serije po devet Erlenmajerovih posuda u masenim udelima čvrste faze 15% FJM, 20% KOST i 25% EF u 50 ml kisele rudničke vode „Robule“. Zatim su boce stavljene u orbitalni šejker, pri istim uslovima kao u prethodnom merenju opisanom u 4.2.5. Na slici 4.5 šematski je prikazana procedura praćenja kinetike elemenata uz dodavanje $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nakon neutralizacije flotacijskom jalovinom Majdanpek.



Slika 4.5. Prikaz procedure praćenja kinetike elemenata uz dodavanje $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nakon neutralizacije flotacijskom jalovinom Majdanpek

Nakon mešanja rastvor je ostavljen da odstoji 30 minuta da bi se čestice ravnomerno rasporedile. Iz rastvora, uzorci su sakupljeni nakon 5, 10, 15 i 30 minuta, a zatim i posle 2, 4, 24, 72 i 168 sati. Prikupljeni uzorci su filtrirani (filter papir) i analizirani tehnikom ICP-OES testa. U slučaju letećeg pepela usled tehničkih razloga, nije bilo moguće izvršiti uzorkovanje probe i merenje nakon tri dana, već nakon četiri dana stajanja uzorka.

4.2.7. Upotreba NaOH kao konvencionalnog agensa za neutralizaciju

U cilju jasnijeg definisanja mehanizma reakcije, kao i upoređivanja stepena efikasnosti u prečišćavanju kisele rudničke vode jezera „Robule“, urađena je neutralizacija primenom natrijum hidroksida (NaOH) kao konvencionalnog agensa. Formirane su 3 probe. Svaka proba je podrazumevala 50 ml uzorka kisele rudničke vode u koji je postepeno pipetiran NaOH i merena pH vrednost. Natrijum hidroksid je dodavan sve dok pH rastvora nije dostigla vrednost 7. Za prvu probu je bilo potrebno 800 μ l, drugu 830 μ l i za treću 790 μ l NaOH kako bi pH vrednost dostigla vrednost 7. Analizirane su sve tri probe i u rezultatima je prikazana srednja vrednost koncentracije metala.

4.2.8. Upotreba hidratisanog kreča za dalji tretman vode nakon neutralizacije

Nakon neutralizacije vode jezera „Robule“ nastavljen je njen dalji tretman hidratisanim krečom Ca(OH)_2 . Cilj ovog tretmana je prečišćavanje vode povećavanjem pH vrednosti vode do 10 i uklanjanje zaostalog Mn i Ag. Dodavanje hidratisanog kreča vršeno je postepeno, sve dok pH rastvora nije dostigla vrednost 10. Takođe, dodavanje hidratisanog kreča urađeno je na uzorku prečišćene vode iz jezera „Robule“ nakon tretmana sa FJM.

5. REZULTATI I DISKUSIJA

5.1. Karakterizacija polaznih uzoraka

Za prečišćavanje kisele rudničke vode jezera „Robule“ korišćena je flotacijska jalovina rudnika bakra Majdanpek (FJM) i leteći pepeo iz dve termoelektrane „Nikola Tesla“-Obrenovac (EF) i „Kostolac“ (KOST), pa su u daljem tekstu prikazani rezultati karakterizacije polaznih uzoraka koji su ispitivani u doktorskoj disertaciji.

5.1.1. Fizičko-hemijski parametri kisele rudničke vode jezera „Robule“

Rezultati ispitivanja fizičko-hemijskih osobina rudničke kisele vode jezera „Robule“ prikazani su u tabeli 5.1.

Tabela 5.1. Vrednosti izmerenih fizičko-hemijskih parametara u rudničkoj vodi jezera „Robule“

Komponenta	Sadržaj, mg/L	Komponenta	Sadržaj, mg/L	
HCO ₃ ⁻	0	As	< 0,007	
SO ₄ ²⁻	7,5	Zn	17,6	
Fe ³⁺	286,9	Pb	0,188	
Fe ²⁺	0,01	Mn	66	
Se	< 0,001	Al	1017,62	
Sb	< 0,001	Mg	1184	
Ba	< 0,001	Ca	396	
Co	< 0,001	B	0,0201	
Fe ukupno	287	Cd	0,012	
Cr	0,002	Ag	0,013	
Ni	0,6	Be	0,013	
Cu	66,39	V	< 0,002	
Ostale karakteristike				
Temperatura	Boja	Miris	pH	Eh
7 °C	Da	ne	2,47	615,1

Na osnovu prikazanih rezultata se vidi da rudnička voda iz veštačke akumulacije jezera „Robule“ ima izuzetno nisku pH vrednost od 2,47 što je svrstava u red kiselih rudničkih voda. Takođe, uočava se da dominiraju sulfatni joni, 7,5 g/L, zatim Al^{3+} joni, 1017,6 mg/L, ukupni Fe joni 287 mg/L koji su skoro potpuno u obliku Fe^{3+} jona, 286,9 mg/L.

5.1.2. Karakterizacija flotacijske jalovine iz rudnika bakra Majdanpek (FJM)

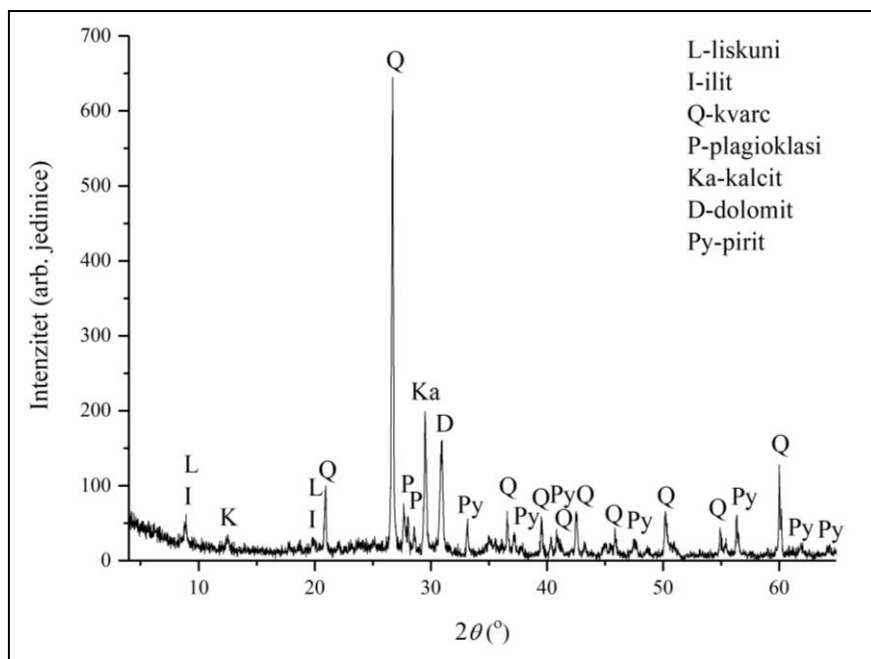
Hemijski sastav. Rezultati hemijske analize polaznog uzorka FJM prikazani su u tabeli 5.2.

Tabela 5.2. Hemijski sastav FJM

Element	Sadržaj	Element	Sadržaj
Fe	10,03%	Sb	0,0055%
S	8,16%	Cr	34,43 ppm
Al	0,69%	Ni	24,95 ppm
Mn	0,126%	As	24,9 ppm
Cu	0,066%	Co	21,46 ppm
B	0,063%	Ba	20,3 ppm
Zn	0,0918%	Mo	6,35 ppm
Pb	0,009%	Cd	5 ppm
V	0,0085%	Se	<2,3 ppm
pH=8,48			

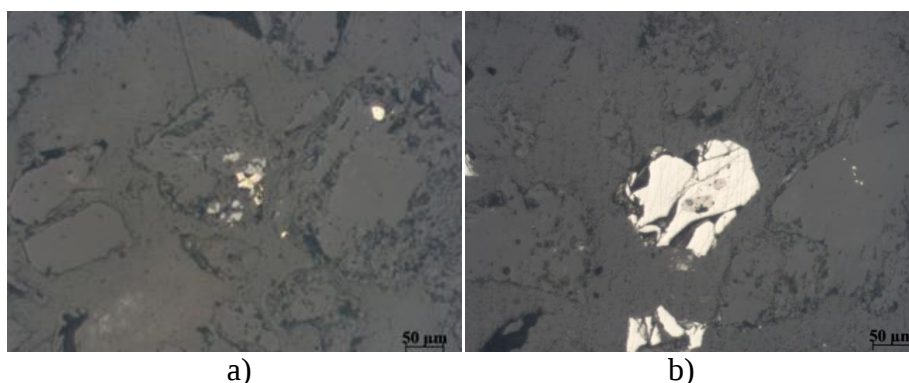
Prikazani rezultati pokazuju da je sadržaj Fe 10,7%, S 8,16%, a zatim slede Mn 0,126%, Cu 0,066%, Zn 0,0918% i Pb 0,009%. Vrednost pH je 8,48 što znači da se radi o baznoj sredini. Prisustvo Mn, Cu, Zn i Pb ukazuju na mogućnost njihovog ispiranja iz jalovine kiselom rudničkom vodom iz jezera „Robule“.

Rendgenska analiza. Difraktogram praha polaznog uzorka FJM prikazan je na slici 5.1. Rendgenskom analizom uzorka FJM utvrđeno je prisustvo sledećih minerala: kvarc, feldspati, minerali glina, karbonati, liskuni, ilit, pirit. Najzastupljeniji mineral u analiziranom uzorku je kvarc, zatim pirit i minerali karbonata, dok su feldspati, liskuni, gline i ilit najmanje zastupljeni. Kod feldspata utvrđeno je dominantno prisustvo plagioklasa u odnosu na K-feldspate, a od minerala glina kaolinit. Od karbonata javljaju se kalcit i dolomit. Semikvantitativni udeo kristalnih faza (minerala) je sledeći: kvarc 50-55%, karbonati (ukupno) 20-25%, pirit $\approx$ 5%, liskuni/ilite $\approx$ 5%, kaolinit 5-10%.



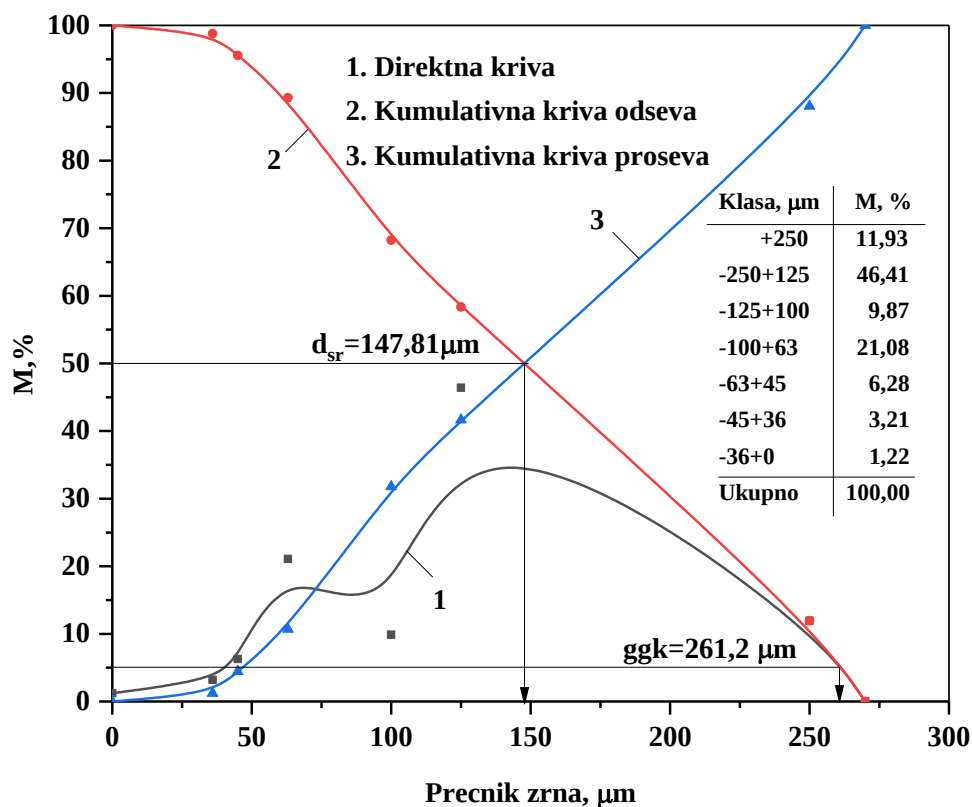
5.1. Difraktogram praha polaznog uzorka FJM

Mikroskopska analiza. Mikrofotografije polaznog uzorka FJM prikazane su na slici 5.2. Na osnovu mikroskopske analize FJM (odbijena svetlost, vazduh) utvrđeno je prisustvo pirita ($\geq 90\%$), kao najzastupljenijeg rudnog minerala u uzorku. Javlja se, uglavnom, u vidu samostalnih zrna krupnijih od ostalih rudnih minerala (preko $100\ \mu\text{m}$). Minerali bakra javljaju se u vidu sulfida (halkopirit i tetraedriti) i oksida (kuprit). Sfalerit se isključivo javlja u vidu inkluzija, dok se galenit javlja u tragu.



Slika 5.2. Mikrofotografije FJM: a) Inkluzija halkopirita i sfalerita u jalovini, II N; b) Ovalne inkluzije halkopirita u piritu, II N

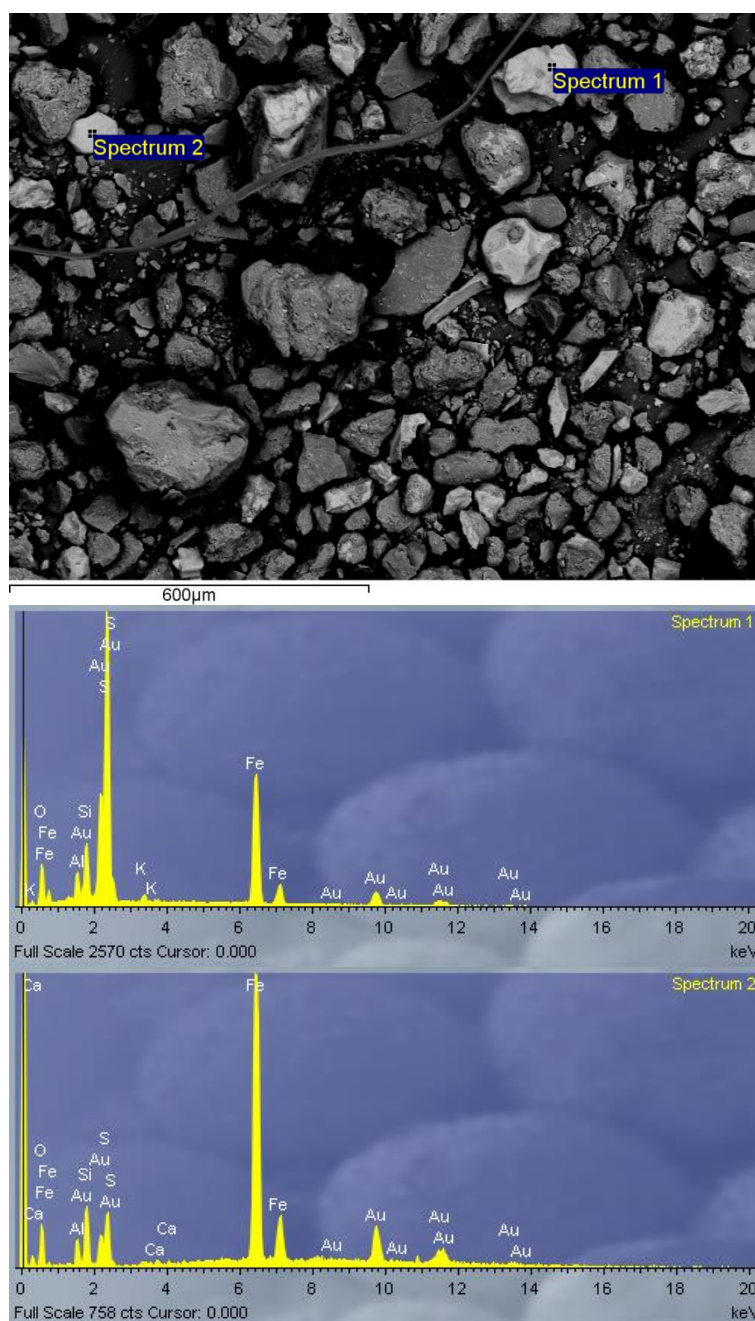
Granulometrijski sastav. Raspodela čestica polaznog uzorka FJM po klasama krupnoće prikazan je na slici 5.3.



Slika 5.3. Krive granulometrijskog sastav polaznog uzorka FJM

Sa grafika se uočava da najveći udeo u uzorku pripadaju klasama krupnoće iznad 40 μm , pri čemu je srednja veličina čestica (d_{sr}) 147,81 μm , dok je gornja granična krupnoća (ggk) 261,2 μm . Na uzorku je određena i nasipna gustina (masa) koja iznosi 1,21 gcm^{-3} .

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM). Mikrofotografije polaznog uzorka FJM dobijene tehnikom SEM prikazane su na slici 5.4.



Slika 5.4. SEM fotografije polaznog uzorka FJM

SEM tehnikom su potvrđeni rezultati hemijske analize da u polaznom uzorku FJM dominira Fe i S koji čine mineral pirit FeS_2 , najzastupljeniji rudni mineral sa sadržajem $\geq 90\%$.

5.1.3. Karakterizacija polaznog uzorka pepela EF

Hemijska analiza. Hemijski sastav polaznog uzorka pepela EF prikazan je u tabeli 5.3.

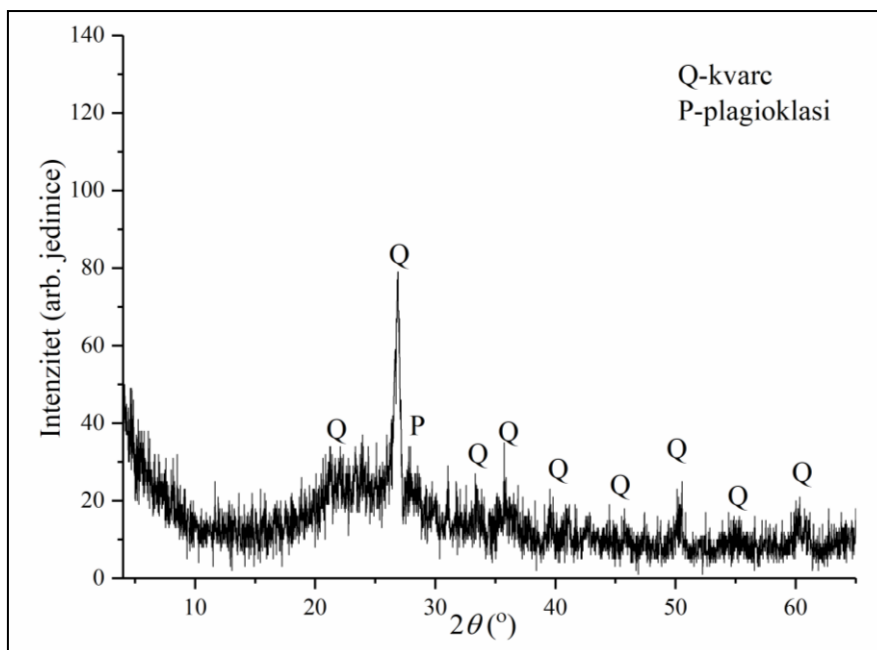
Tabela 5.3. Hemijska analiza EF

Komponenta	Sadržaj	Komponenta	Sadržaj
Cu	25,2 mg/kg	Mg	15000 mg/kg
Cd	<0,1 mg/kg	F	64 mg/kg
Ni	18,1 mg/kg	Cl	31 mg/kg

Komponenta	Sadržaj	Komponenta	Sadržaj
Pb	9,45 mg/kg	SiO₂	53,13%
V	24,3 mg/kg	Al₂O₃	23,102%
Zn	6,38 mg/kg	CaO	6,38%
Sb	<1,2 mg/kg	MgO	1,51%
Cr	15,3 mg/kg	Fe₂O₃	7,99%
As	11,4 mg/kg	K₂O	1,21%
Se	<2,3 mg/kg	Na₂O	0,38%
Ag	<1,0 mg/kg	TiO₂	1,05%
Hg	<0,05 mg/kg	SO₃	0,967%
Ba	78,6 mg/kg	MnO	0,054%
Mo	1,58 mg/kg	GŽ (950°C)	4,13%
pH=11,50			

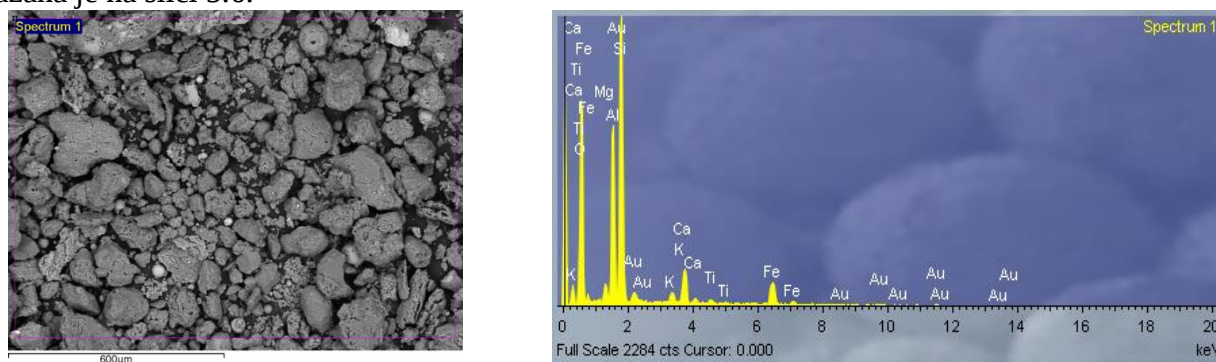
Hemijskom analizom polaznog uzorka EF utvrđeno je dominantno prisustvo oksida silicijuma SiO₂ 53,13%, zatim Al₂O₃ 23,102%, Fe₂O₃ 7,99%, CaO 6,38%, dok su ostali oksidi znatno manje zastupljeni. Što se tiče sadržaja elemenata u pepelu najzastupljeniji je Mg 15000 mg/kg, zatim Ca 14100 mg/kg, Al 8500 mg/kg, Fe 7480 mg/kg, S 1999 mg/kg, Ba 78,6 mg/kg, Cu 25,2 mg/kg, V 24,3 mg/kg, Ni 18,1 mg/kg, Cr 15,3 mg/kg, As 11,4 mg/kg, Pb 9,45 mg/kg, Zn 6,38 mg/kg. Ostali elementi su prisutni u manjim koncentracijama. Gubitak žarenjem (GŽ) je 4,13%, a pH vrednost 11,50.

Rendgenska analiza. Difraktogram praha polaznog uzorka pepela EF prikazan je na slici 5.5. Metodom rendgenske difrakcije na polikristalnom praškastom uzorku EF utvrđeno je prisustvo minerala kvarca i plagioklasa. Sadržaj minerala kvarca je dominantan čime su potvrđeni rezultati hemijske analize koji su pokazali da je SiO₂ najzastupljeniji oksid.



Slika 5.5. Difraktogram praha polaznog uzorka pepela EF

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM). Mikrofotografija polaznog uzorka EF dobijena skenirajućom elektronskom mikroskopijom sa spektrom zastupljenih elemenata u uzorku prikazana je na slici 5.6.



Slika 5.6. SEM fotografija sa spektrom polaznog uzorka EF

Prikazani spektar karakterističnih pikova zastupljenih elemenata potvrđuje rezultate hemijske analize. Na spektru se uočavaju karakteristični pikovi koji ukazuju na dominantno prisustvo Si, Al, Ca, Fe i Mg.

5.1.4. Karakterizacija polaznog uzorka pepela KOST

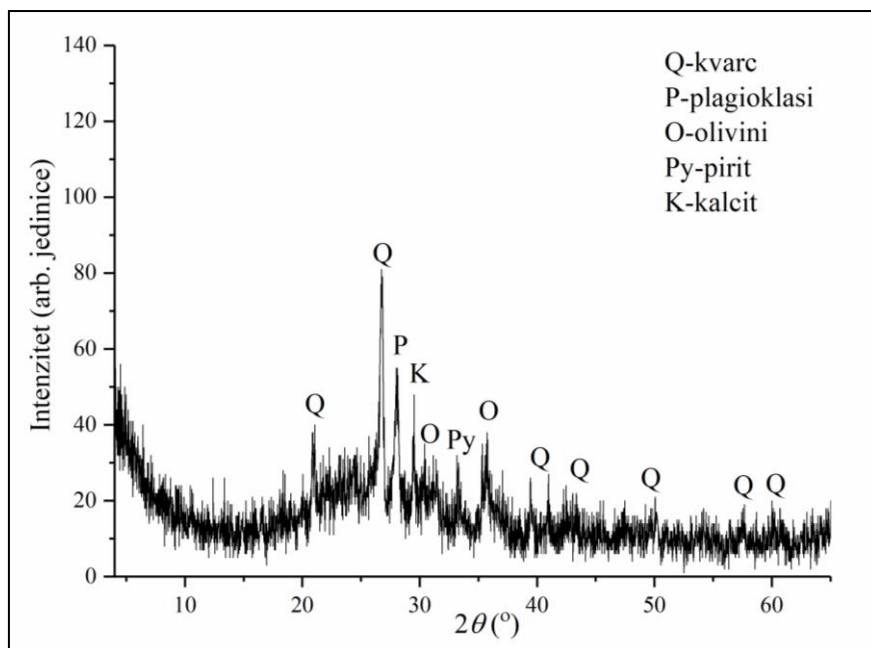
Hemijska analiza. Hemijski sastav polaznog uzorka pepela KOST prikazan je u tabeli 5.4.

Tabela 5.4. Hemijska analiza KOST

Komponenta	Sadržaj	Komponenta	Sadržaj
Cu	34,4 mg/kg	Mg	19800 mg/kg
Cd	<0,1mg/kg	F	7,0 mg/kg
Ni	16,3 mg/kg	Cl	23,0 mg/kg
Pb	12,1 mg/kg	SiO₂	45,5 %
V	33,2 mg/kg	Al₂O₃	22,35 %
Zn	10,4 mg/kg	CaO	7,18 %
Sb	<1,2mg/kg	MgO	1,71 %
Cr	12,7 mg/kg	Fe₂O₃	8,93 %
As	24,2 mg/kg	K₂O	0,85 %
Se	<2,3 mg/kg	Na₂O	0,32 %
Ag	<1,0 mg/kg	TiO₂	0,98 %
Hg	<0,05 mg/kg	SO₃	1,38 %
Ba	82,8 mg/kg	MnO	0,08 %
Mo	1,04 mg/kg	GŽ (950°C)	10,62
pH=9,29			

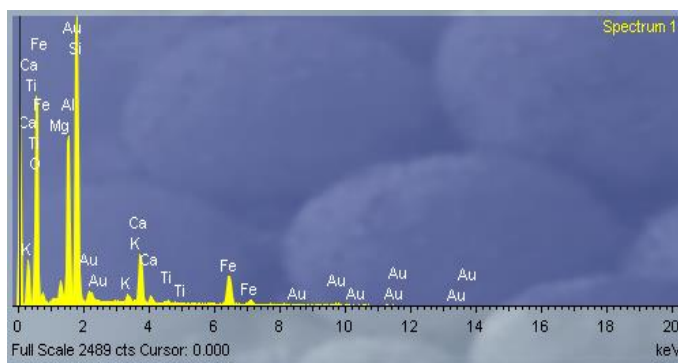
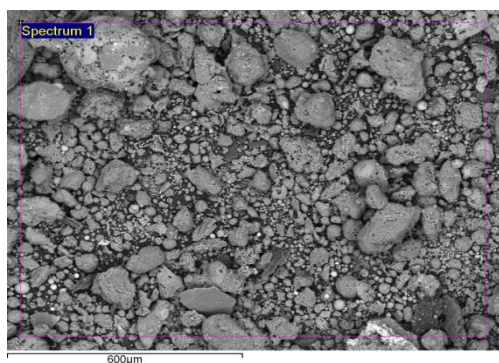
Hemijskom analizom polaznog uzorka KOST utvrđeno je dominantno prisustvo oksida silicijuma SiO₂ 45,5%, zatim Al₂O₃ 22,35%, Fe₂O₃ 8,93%, CaO 7,18%, dok su ostali oksidi znatno manje zastupljeni. Što se tiče sadržaja elemenata u pepelu najzastupljeniji je Ca 19900 mg/kg, zatim Mg 19800 mg/kg, Fe 10200 mg/kg, Al 9350 mg/kg, S 2895 mg/kg, Ba 82,8 mg/kg, V 33,2 mg/kg, As 24,2 mg/kg. Ostali elementi su manje zastupljeni. Gubitak žarenja (GŽ) je 10,62 %, a pH vrednost 9,29.

Rendgenska analiza. Difraktogram praha polaznog uzorka pepela KOST prikazan je na slici 5.7. Metodom rendgenske difrakcije na polikristalnom praškastom uzorku KOST utvrđeno je prisustvo minerala kvarca, plagioklasa, olivina, kalcita i u tragu pirita. Sadržaj minerala kvarca je dominantan čime su potvrđeni rezultati hemijske analize koji su pokazali da je SiO₂ najzastupljeniji oksid. Rendgenskom analizom uočeno je dominantno prisustvo amorfne materije, što ukazuje na veoma nizak stepen kristaliniteta.



Slika 5.7. Difraktogram praha polaznog uzorka pepela KOST

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM). Mikrofotografija polaznog uzorka KOST dobijena skenirajućom elektronskom mikroskopijom sa spektrom zastupljenih elemenata u uzorku prikazana je na slici 5.8.



Slika 5.8. SEM fotografija sa spektrom polaznog uzorka KOST

Prikazani spektar karakterističnih pikova zastupljenih elemenata potvrđuje rezultate hemijske analize. Na spektru se uočavaju karakteristični pikovi koji ukazuju na dominantno prisustvo Si, Fe, Ca, Al i Mg.

5.2. Rezultati određivanja reprezentativnog uzorka jalovine i pepela

Prema već opisanoj proceduri urađena je neutralizacija kisele rudničke vode jezera „Robule“ primenom jalovine sa flotacijskog jalovišta „Majdanpek“ (FJM) i letećeg pepela sa lokacija TE „Nikola Tesla“ (EF) i TE „Kostolac“ (KOST). Cilj je bio da se utvrdi koji je to odnos čvrste i tečne faze za snižavanje pH vrednosti kisele vode na neutralnu vrednost, pH 7. Formirano je devet uzoraka za analizu sve tri sirovine. U Erlenmajerove posude dodato je 50 ml kisele rudničke vode i tačno odmerena masa (m) čvrste faze: 0,5; 1,5; 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5; 15 i 20 g, pri čemu je formirana pulpa sledećih koncentracija (c): 1%, 3%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30% i 40%. Merenja su rađena u tačno određenim vremenskim intervalima. Dobijeni rezultati za FJM prikazani su u tabeli 5.5.

Tabela 5.5. Rezultati određivanja reprezentativnog uzorka pri neutralizaciji sa FJM

mas %	m, g	Vreme, min							
		15	30	60	120	240	1440	4320	10080
1	0,5	2,53	2,93	3,06	3,08	3,1	3,8	4,23	4,24
3	1,5	2,89	3,23	3,97	4,12	4,21	4,34	4,71	5,3
5	2,5	2,67	3,85	4,25	4,33	4,43	4,77	5,56	6,46
10	5	2,85	4,44	4,81	5,19	5,43	5,92	6,67	6,76
15	7,5	2,88	4,76	5,47	5,81	5,92	6,23	6,86	7
20	10	3,14	5,03	5,71	6,02	6,16	6,32	6,86	7,06
25	12,5	3,16	5,29	5,86	6,1	6,35	6,51	6,86	7,04
30	15	4,11	5,44	5,93	6,15	6,26	6,51	6,88	7,07
40	20	4,44	5,62	6,01	6,28	6,41	6,57	6,95	7,2

Imajući u vidu da je cilj bio da se utvrdi količina FJM i vreme za postizanje neutralne pH vrednosti otpadne kisele vode, rezultati prikazani u tabeli 5.5 pokazuju da je za dobijanje neutralne sredine (pH 7), potrebno 7,5 g FJM, odnosno koncentracija formirane pulpe 15%. Ovaj uzorak predstavlja reprezentativni uzorak. Kod njega se zapaža kontinuitet u povećanju pH vrednosti sa povećanjem vremena trajanja procesa neutralizacije i to od 2,88 za 15 min neutralizacije do pH 7 za 10080 min (7 dana). Praćenjem dobijenih rezultata za veće gustine pulpe od 15% čvrste faze (20, 25, 30 i 40%) zapaža se da nije došlo do značajnog povećanja pH vrednosti, pa se uzorak sa 15% čvrste faze može uzeti kao reprezentativan.

Rezultati određivanja reprezentativnog uzorka kada se za neutralizaciju kisele vode koristi EF i KOST prikazani su u tabeli 5.6.

Tabela 5.6. Rezultati određivanja reprezentativnog uzorka pri neutralizaciji sa EF i FJM

mas %	m, g	Uzorak	Vreme, min							
			15	30	60	120	240	1440	5760	10080
1	0,5	EF	2,37	2,4	2,42	2,46	2,52	2,69	2,76	/
		KOST	/	/	/	/	/	/	/	/
3	1,5	EF	2,59	2,63	2,68	2,67	2,7	2,95	3,35	3,36
		KOST	3,02	3,19	3,38	3,73	3,82	3,92	4,04	4,08
5	2,5	EF	2,88	3,16	3,6	3,71	3,71	3,96	4,04	4,07
		KOST	3,37	3,86	4,05	4,12	4,16	4,07	4,16	4,21
10	5	EF	3,69	4,04	3,92	3,94	3,97	4,11	4,27	4,31
		KOST	4,37	4,32	4,41	4,47	4,47	4,47	4,83	5,02
15	7,5	EF	4,11	4,06	4,15	4,22	4,29	4,48	4,64	4,86
		KOST	4,6	4,71	4,92	5,15	5,41	5,68	6,34	6,59
20	10	EF	4,18	4,3	4,26	4,54	4,83	5,51	6,32	6,3

mas %	m, g	Uzorak	Vreme, min							
			15	30	60	120	240	1440	5760	10080
25	12,5	KOST	5,49	5,91	6,21	6,54	6,64	7,07	7,5	7,44
		EF	4,38	4,58	4,9	5,54	5,98	6,26	6,85	7,16
		KOST	5,72	6,22	6,55	6,75	6,97	6,96	7,86	/
30	15	EF	4,43	4,74	5,57	6,03	6,48	6,69	7,5	7,68
		KOST	6,13	6,53	6,81	7,05	7,23	7,36	7,64	7,8
40	20	EF	5,24	6,58	7,67	7,96	8,28	8,1	8,34	8,37
		KOST	6,2	6,48	6,81	7,03	7,3	7,42	8,01	8,01

Rezultati prikazani u tabeli 5.6. pokazuju da je u slučaju kada se za postupak neutralizacije rudničke vode koristi KOST pH vrednost od 7,07 postiže pri sadržaju čvrste faze od 10 g, odnosno pri gustini pulpe od 20%, dok je vreme trajanja postupka 1440 min (1 dan). Daljim produžavanjem trajanja postupka neutralizacije pH vrednost se povećala na 7,5 za 5760 min (4 dana), da bi ostala skoro nepromenjena, (7,44) nakon 10080 min neutralizacije (7 dana). Rezultati nam ukazuju da je reprezentativni uzorak za KOST uzorak sa 20% čvrste faze.

U slučaju kada se za neutralizaciju koristi EF reprezentativni uzorak je onaj koji sadrži 25% čvrste faze. Naime, rezultati u tabeli 5.6. pokazuju da se pH od 7,16 postiže za 10080 min (7 dana) pri sadržaju čvrste faze od 25%, odnosno 12,5 g uzorka u 50 ml otpadne kisele vode.

5.3. Simulacija vodenog tretmana PHREEQC programom

Rezultati simulacije vodenog tretmana PHREEQC programom kod FJM, EF i KOST su prikazani kao vrednosti koje se odnose na sadržaj elemenata, u obliku minerala, u različitim vremenskim intervalima, koji indukuju različite pH vrednosti. Sva merenja su rađena pri definisanoj zapremini vode (50 mL), odnosu čvrstog i tečnog materijala (15% gustina pulpe za FJM, 20% za KOST i 25% za EF) i temperaturi 18 °C. Rezultati su predstavljeni u obliku indeksa zasićenja (SI) odgovarajućih mineralnih faza, koji su promenili vrednost pri specifičnim vrednostima pH. Navedeni SI označavali su minerale čiji su elementi postigli (termodinamičku) ravnotežnu koncentraciju tokom neutralizacije (SI=0), nakon čega su počeli taloženje (SI>0). Rezultati modelovanja dopunjavaju eksperimentalne rezultate i daju dodatno objašnjenje mehanizma uklanjanja metala tokom tretmana.

5.3.1. Simulacije PHREEQC programa za FJM

Rezultati simulacije vodenog tretmana programom PHREEQC, u slučaju FJM, su prikazani u tabeli 5.7.

Tabela 5.7. Rezultati simulacije PHREEQC programom u slučaju FJM

Element	Mineral	t, min	0	5	30	60	120	1440	10080
		pH	2,5	4,3	4,7	5,2	5,7	6,6	7
		Formula	Indeks zasićenje-SI						
Al	Al(OH) ₃ (a)	Al(OH) ₃	-6,60	-4,12	-1,62	-1,59	-2,30	-0,21	-0,21
	Gibsit	Al(OH) ₃	-3,84	-1,37	1,14	1,16	0,46	2,54	2,54
Fe	Fe(OH) ₃ (a)	-	-0,80	0,72	1,61	1,62	1,85	2,12	2,09
	Getit	FeOOH	4,83	6,35	7,24	7,25	7,49	7,75	7,73
	Hematit	Fe ₂ O ₃	11,64	14,68	16,46	16,48	16,95	17,48	17,42
	Melanterit	FeSO ₄ ·7H ₂ O	-10,03	-10,83	-10,37	-8,36	-8,15	-9,00	-10,00
	Siderit	FeCO ₃	-12,25	-11,63	-8,44	-5,97	-5,56	-2,76	-3,75
Mn	Hausmanit	Mn ₃ O ₄	-32,25	-29,71	-26,04	-23,62	-23,26	-8,25	-8,53

Element	Mineral	t, min	0	5	30	60	120	1440	10080
		pH	2,5	4,3	4,7	5,2	5,7	6,6	7
		Formula	Indeks zasićenje-SI						
	Manganit	MnOOH	-10,87	-10,49	-9,73	-8,92	-8,88	-3,35	-3,52
	Pirohroit	Mn(OH) ₂	-13,57	-11,79	-9,65	-8,87	-8,58	-4,62	-4,57
	Piroluzit	MnO ₂ ·H ₂ O	-15,22	-16,24	-16,86	-16,01	-16,23	-9,13	-9,52
	Rodohrozit	MnCO ₃	-8,28	-6,51	-3,23	-2,45	-2,17	1,36	1,42
	Smitsonit	ZnCO ₃	-10,13	-8,20	-4,99	-4,22	-3,94	-1,42	-0,37
Zn	Zn(OH) ₂ (e)	Zn(OH) ₂	-10,55	-8,61	-6,53	-5,75	-5,47	-1,48	-2,53
Pb	Anglesit	PbSO ₄	-3,43	-2,85	-2,28	-2,24	-2,23	-2,93	-3,03
	Cerussit	PbCO ₃	-8,81	-6,82	-3,50	-3,02	-2,80	0,15	0,05
	Pb(OH) ₂	Pb(OH) ₂	-9,42	-7,41	-5,23	-4,74	-4,52	-1,15	-1,25
Cd	Cd(OH) ₂	Cd(OH) ₂	-15,10	-13,12	-10,99	-10,22	-9,98	-6,11	-6,08
	CdSO ₄	CdSO ₄	-11,85	-11,29	-10,76	-10,45	-10,42	-10,63	-10,60
	Otavit	CdCO ₃	-10,36	-8,39	-5,12	-4,36	-4,12	-0,68	-0,64

PHREEQC softver simulira taloženje na prvom mestu gvožđa u obliku hidroksida Fe(OH)₃, a zatim aluminijuma u obliku gipsita Al(OH)₃ i to oba do pH 4,7. Zatim taloženje Mn u obliku rodohrozita MnCO₃ i Pb u obliku olovo karbonata Pb(CO)₃ na pH 6,6. Za cink i kadmijum softver nije pokazao mogućnost taloženja ni u jednom obliku.

5.3.2. Simulacije PHREEQC programa za EF

Rezultati simulacije tretmana programom PHREEQC, u slučaju EF, prikazani su u tabeli 5.8. PHREEQC simulacija ukazuje na mogućnost taloženja getita (FeOOH) na pH 4,38 i gipsita na pH 4,38 odnosno 5 minuta nakon početka tretmana. Softver takođe daje opciju formiranja aluminijum hidroksida Al(OH)₃ pri pH 5,42 i Fe(OH)₃ na pH 6,92. Povoljni uslovi za precipitaciju Pb u obliku Pb(OH)₂ i Fe(OH)₃ bili su posle 4320 min na pH 6,92. Za cink softver nije pokazao mogućnost taloženja ni u jednom obliku. Precipitacija ostalih jona iz rastvora programom PHREEQC nije prepoznata.

Tabela 5.8. Rezultati simulacije PHREEQC programom u slučaju EF

Element	Mineral	t (min)	0	5	10	15	30	60	120	4320	10080
		pH	2,47	4,38	4,61	4,9	5,42	6,01	6,15	6,92	7,16
		Formula	Indeks zasićenja								
Al	Al(OH) ₃ (a)	Al(OH) ₃	-5,84	-2,02	-1,39	-0,63	0,52	1,20	-0,37	-0,64	-0,86
	Gipsit	Al(OH) ₃	-3,15	0,67	1,30	2,06	3,21	3,89	2,32	2,05	1,83
Cd	Cd(OH) ₂	Cd(OH) ₂	-16,26	-11,71	-11,24	-10,65	-9,63	-8,48	-8,43	-7,61	-7,14
Fe	Fe(OH) ₃ (a)	-	-9,39	-5,61	-5,25	-4,41	-3,08	-1,30	-1,64	0,63	1,22
	Getit	FeOOH	-3,50	0,28	0,64	1,48	2,81	4,59	4,25	6,52	7,11
Pb	Pb(OH) ₂	Pb(OH) ₂	-9,83	-6,09	-5,48	-4,56	-3,44	-2,59	-3,12	1,81	1,35
Zn	Zn(OH) ₂ (e)	Zn(OH) ₂	-10,76	-6,73	-6,26	-5,66	-4,58	-3,49	-3,59	-2,46	-3,22

5.3.3. Simulacije PHREEQC programa za KOST

Rezultati simulacije vodenog tretmana programom PHREEQC, u slučaju KOST, prikazani su u tabeli 5.9.

Tabela 5.9. Rezultati simulacije PHREEQC programom u slučaju KOST

Element	Mineral	t (min)	0	5	10	15	30	60	120	4320	10080
		pH	2,47	5,15	5,6	6,02	6,49	6,65	7,14	7,36	7,44
		Formula	Indeks zasićenja-SI								
Al	Al(OH) ₃	Al(OH) ₃	-5,78	-0,77	0,26	-0,45	-0,36	-0,44	-0,84	-1,05	-1,13
	Gypsite	Al(OH) ₃	-3,09	1,92	2,95	2,24	2,33	2,25	1,85	1,64	1,56
Cd	Cd(OH) ₂	Cd(OH) ₂	-16,22	-	-9,25	-8,53	-7,76	-7,74	-6,94	-6,73	-6,57
Fe	Fe(OH) ₃	Fe(OH) ₃	-9,33	-3,63	-2,87	-2,02	-0,61	-0,14	1,18	1,57	1,66
	Goethite	FeOOH	-3,44	2,26	3,02	3,87	5,28	5,75	7,07	7,46	7,55
Pb	Pb(OH) ₂	Pb(OH) ₂	-9,79	-4,97	-4,02	-3,46	-2,52	-2,16	-1,27	0,84	0,83
Zn	Zn(OH) ₂	Zn(OH) ₂	-10,72	-5,17	-4,41	-3,85	-3,04	-2,78	-2,30	-4,05	-3,89

Za rastvor neutralisan pomoću KOST pepela, PHREEQC simulacija ukazuje na taloženje getita (FeOOH) koji ima pozitivnu vrednost indeksa zasićenja na pH vrednost od pH 5,15, što je veoma brzo tj. nakon 5 minuta tretmana. Istovremeno je softver proračunao mogućnost formiranja Fe(OH)_{3(a)} na pH 7,14. Takođe softver je ukazao na mogućnost taloženja svih jona Al iz rastvora u obliku gipsita Al(OH)₃ koji ima pozitivne SI vrednosti nakon 5 minuta od početka tretmana na pH 5,15. Softver ne prepoznaje povoljne uslove za taloženje Cd u obliku Cd(OH)₂ i Zn u obliku Zn(OH)₂ tokom tretmana, dok Pb može precipitirati u obliku Pb(OH)₂ pri pH 7,36. Precipitacija ostalih jona iz rastvora programom PHREEQC nije prepoznata.

5.4. Praćenje kinetike i koncentracije elemenata

U eksperimentima koji su imali za cilj da se odredi optimalna koncentracija FJM, EF i KOST pri kojima se najbrže postiže neutralni pH otpadne kisele vode, tzv. reprezentativni uzorak, utvrđeno je sledeće:

1. Kod FJM se neutralizacija postiže za 7 dana pri sadržaju jalovine od 7,5 g u 50 ml otpadne kisele vode, odnosno 15% čvrste faze u pulpi.
2. Kod EF se neutralizacija postiže za 7 dana pri sadržaju pepela od 12,5 g u 50 ml otpadne kisele vode, odnosno 25% čvrste faze u pulpi.
3. Kod KOST se neutralizacija postiže za 1 dan pri sadržaju pepela od 10 g u 50 ml otpadne kisele vode, odnosno 20% čvrste faze u pulpi.

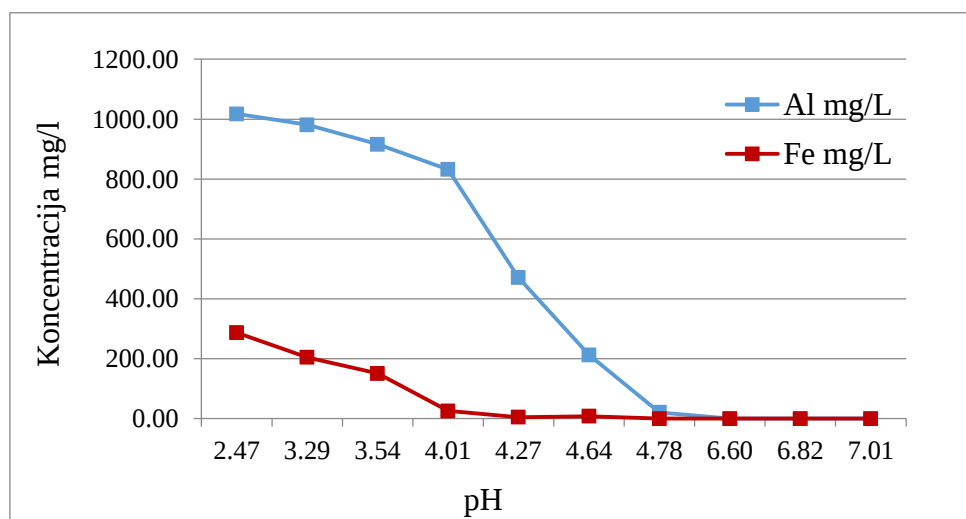
Nakon određivanja reprezentativnog uzorka za sve tri sirovine, FJM, EF i KOST, koje su korišćene za neutralizaciju kisele rudničke vode, praćena je kinetika promene koncentracije sledećih metala: Al, Fe, Mn, Cu, Zn, Cd, Ni i Pb. Sadržaj metala se menjao sa promenom pH vrednosti rastvora i vremenom trajanja samog postupka neutralizacije. Promena koncentracije je praćena tokom vremenskih intervala u period od 0 min do 7 dana i to: 0, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 1440, 4320 i 10080 minuta za uzorak FMJ i 0, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 4320 i 10080 minuta za neutralizaciju urađenu sa uzorcima EF i KOST. Kod primene sve tri sirovine za neutralizaciju kisele rudničke vode rastvori su pripremani i tretirani prema proceduri opisanoj u delu 4.2.6., zatim su filtrirani i rađena je analiza ICP-OES tehnikom.

5.4.1. Kinetika taloženja sa FJM

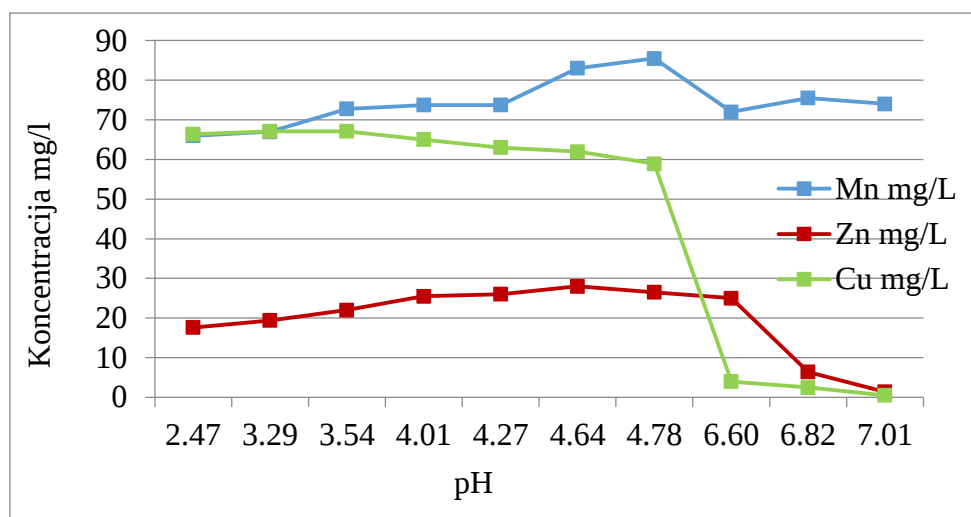
Rezultati promene koncentracije metala u rastvoru kada se za neutralizaciju koristi FJM prikazani su u tabeli 5.10 i grafički na slici 5.9. Eksperimentalni podaci su pokazali da je koncentracija svih elemenata, osim Mn i Cd, smanjena tokom postupka neutralizacije sa povećanjem pH vrednosti. Nakon 10080 min tretmana i kada je pH rastvora dostigao vrednost od 7,01 koncentracija svih elementa, osim Mn, bile su ispod graničnih vrednosti propisanih zakonom Republike Srbije za komunalne otpadne vode (Masuda i sar., 2017). Postignuta je precipitacija (P) Fe, Al i Cu iznad 99%, dok je uklanjanje Pb bilo 98% i Zn 92%. Koncentracija Ni je takođe imala trend smanjenja tokom neutralizacije i povećanja pH rastvora sa ostvarenom precipitacijom od 50%. Za razliku od svih drugih metala koncentracija Mn i Cd u rastvoru su se tokom tretmana povećale što ukazuje da ovi metali mogu biti izluženi iz uzorka FJM.

Tabela 5.10. Koncentracije metala u rastvoru kod tretmana sa FJM

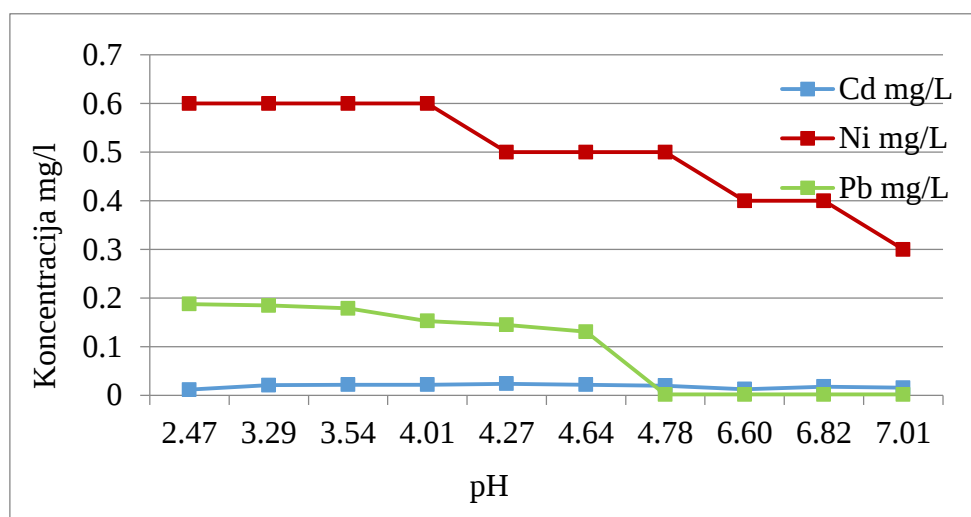
Vreme min	pH	Cu mg/L	Fe mg/L	Al mg/L	As mg/L	Cd mg/L	Mn mg/L	Ni mg/L	Zn mg/L	Pb mg/L
0	2,47	66,39	287	1017,62	<0,007	0,012	66	0,6	17,6	0,188
5	3,29	67,1	205	981	<0,007	0,021	67	0,6	19,4	0,185
10	3,54	67,1	151	916	<0,007	0,022	72,75	0,6	22	0,179
15	4,01	65	26	832	<0,007	0,022	73,75	0,6	25,5	0,153
30	4,27	63	5,18	471	<0,007	0,024	73,75	0,5	26	0,145
60	4,64	62	8,5	213	<0,007	0,022	83	0,5	28	0,131
120	4,78	58,9	0,268	21	<0,007	0,02	85,5	0,5	26,5	0,002
1440	6,6	3,98	0,16	0,288	<0,007	0,013	72	0,4	25	0,002
4320	6,82	2,49	<0,01	0,1	<0,007	0,018	75,5	0,4	6,4	0,002
10080	7,01	0,49	<0,01	0,1	<0,007	0,016	74	0,3	1,4	0,002
Precipitacija, %										
-	-	>99	>99	>99	-	33	+12	50	92	98



a)



b)

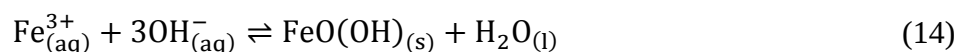


c)

Slika 5.9. Koncentracije metala u rastvoru kod postupka neutralizacije sa FJM: a) Al i Fe; b) Mn, Cu i Zn; c) Cd, Ni i Pb

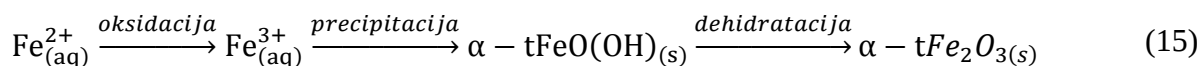
Na osnovu dobijenih rezultata evidentna je promena pH kisele rudničke vode jezera „Robule“ kada se kao neutrališuće sredstvo koristi FJM. Početna vrednost pH od 2,47 se nakon 120 min tretmana povećala na 4,78, da bi na kraju, nakon 10080 minuta (7dana) dostigla 7,01. Hemijska analiza otpadne vode iz jezera je pokazala da se preko 99% od ukupnog gvožđa (287 mg/L) nalazi u obliku Fe^{3+} jona (286,9 mg/L), a ostatak gvožđa su Fe^{2+} joni (0,01 mg/L). Pretpostavka je da bi dublji delovi jezera koji nisu uzorkovani mogli da sadrže više gvožđa u obliku Fe^{2+} jona.

Tokom prvih 5 minuta tretmana pH vrednost rastvora je rasla do 4,3 usled neutralizacije kiseline izazavane rastvaranjem karbonata. Tada je rastvor bio prezasićen Fe^{3+} jonima koji su počeli da se talože. Postupak uklanjanja Fe je bio relativno brz, jer je došlo do naglog pada koncentracije kada je pH bio u opsegu 2 i 4. Tada je skoro 99,8% Fe uklonjeno iz otpadne vode. Fe^{3+} joni iz rastvora su prešli u talog formiranjem oksihidroksidnih jedinjenja, $\text{FeO}(\text{OH})$, pri pH vrednostima većim od 3,5 prema sledećoj reakciji (Kaur i sar., 2018):



Za gvožđe se generalno može reći, analizirajući i dobijene podatke korišćenjem softvera (tabela 5.7), da se povećanjem vremena trajanja neutralizacije i pH vrednosti rastvora povećala mogućnost taloženja gvožđe hidroksida, getita i hematita sa različitim vrednostima izračunatih indeksa zasićenja (SI). Što se tiče drugih elemenata, kao što su Zn, Cd, Pb i Mn, vrednosti indeksa zasićenja su bile negativne što ukazuje da je mala verovatnoća da dođe do njihovog taloženja.

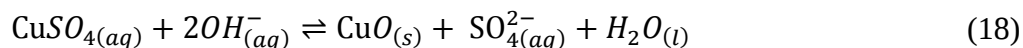
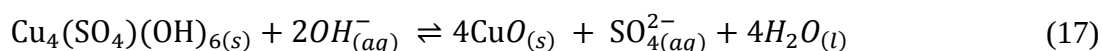
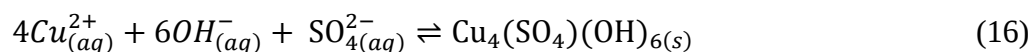
Park i saradnici (Park i sar., 2015) su u svojim istraživanjima zaključili da se u rastvorima sintetičkih multimetala feri gvožđe taloži kao amorfni feri oksihidroksid, a zatim se transformiše sporom reakcijom dehidratacije i unitrašnjeg atomskog preuređivanja u hematit. Ova dva procesa transformacije su konkurentna, a koji od njih će da dominira zavisi od uslova pod kojima se odvija sama reakcija (Cudennec i Lecerf, 2006):



Posle 30 minuta od početka procesa pH rastvora je dostigla vrednost 4,7 i tada je počelo taloženje Al^{3+} jona u obliku gibsitita $\text{Al}(\text{OH})_3$. To je bilo u skladu sa činjenicom da u prisustvu karbonatnih jona trovalentni metali počinju da se talože u obliku svojih hidroksida i to Fe na $\text{pH} \geq 3,5$, a Al na $\text{pH} \geq 4,5$ (Stopić i sar., 2019). U svojim istraživanjima Park je sa saradnicima, takođe, otkrio da se iz kompleksnih kiselih rudničkih voda koje sadrže više različitih metala, Al^{3+} joni talože kao amorfni AlOHSO_4 (Park i sar., 2015).

Dobijeni rezultati su pokazali da se, u slučaju neutralizacije kisele rudničke vode jezera „Robule“ sa FJM, Al taložio u opsegu pH vrednosti od 3,5 do 5 (slika 5.9.a). Eksperimentalni rezultati su pokazali značajno smanjenje koncentracije Zn i Cu nakon tretmana i to Zn sa 17,6 mg/L na 1,4, a Cu sa 66,39 mg/L na 0,49 (tabela 5.10). Softverska simulacija procesa nije pokazala taloženje Cu, već samo Zn i to u obliku smitsonita ZnCO_3 i hidroksida $\text{Zn}(\text{OH})_2$ na pH vrednostima iznad 7 (tabela 5.7), što se tokom tretmana nije dogodilo. Većina katjona u Cu taložilo se u opsegu pH vrednosti 5 i 7, pri čemu je uklonjeno preko 99 % Cu.

Precipitacija Cu iz kompleksnih rastvora zavisi od interakcije sa drugim jonima. Park i saradnici su istraživali precipitaciju metala iz dva različita rastvora sa po 4 metala i to: Fe/Al/Cu/Zn i Fe/Al/Cu/Ni (Park i sar., 2015). Zaključili su da se metali talože sledećim redosledom Fe-Al-Cu-Zn-Ni. Pretpostavka je da Cu u ovim rastvorima u opsegu pH od 5-6,6 formira brohantit, koji se zatim na pH iznad 6,6 transformiše u tenorit CuO (Giannopoulou i Panias, 2008; Park i sar., 2015). Na osnovu ovih saznanja smatramo da je i u našem eksperimentu došlo do formiranja precipitata Cu i to kao brohantita i tenorita. Do transformacije brohantita u tenorit može teoretski da dođe prema sledećim reakcijama (Park i sar., 2013):



Tokom postupka neutralizacije zapaža se da je došlo do povećanja koncentracije Zn u opsegu pH od 3,29 i 6,6, i to sa 17,6 na 25 mg/L (tabela 5.10). Nakon toga, sa daljim povećanjem pH dolazi do pada na minimalnu vrednost od 1,4 mg/L pri čemu je uklonjeno 92 % ovog metala iz rastvora. Pretpostavka je da je povećanje koncentracije Zn u rastvoru izazavao proces njegovog ispiranja iz same jalovine kao neutralizacionog sredstva. Drugi istraživači (Park i sar., 2015) su u svojim radovima zaključili da se iz rastvora koji simuliraju AMD cink najverovatnije taloži kao hidrocsinkit $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$. Takođe, uklanjanje Zn i Cu iz rastvora koji sadrže više različitih metala može se pripisati i efektu koprecipitacije ili adsorpcije na amorfnim Fe i Al hidroksidima (Patterson i sar., 1977).

Pri pH vrednostima između 6 i 7 softerska simulacija je predvidela precipitaciju Pb u obliku karbonata i to kao minerala ceruzita $\text{Pb}(\text{CO}_3)$ (tabela 5.7). Razlog ovome treba tražiti u činjenici da je za taloženje Pb u obliku $\text{Pb}(\text{OH})_2$ neophodna pH vrednost između 9 i 10. Eksperimentalni rezultati su pokazali da se 98% Pb istaložilo na pH 4,78 (tabela 5.10). Prema softerskoj simulaciji Mn bi trebao da se istaloži kao MnCO_3 . Međutim, naši eksperimentalni rezultati su pokazali da tokom postupka neutralizacije sa FJM nije došlo do taloženja Mn. Naprotiv, došlo je do povećanja koncentracije Mn u rastvoru tokom neutralizacije, verovatno kao posledica njegovog ispiranja iz same jalovine. Kao moguće objašnjenje zašto nije došlo do formiranja MnCO_3 tokom našeg eksperimenta leži u činjenici da verovatno nisu bili obezbeđeni neophodni termodinamički uslovi za taj proces. Sa druge strane, nije moglo da dođe ni do formiranja $\text{Mn}(\text{OH})_2$, jer je za to neophodan pH iznad 10, što u opisanom eksperimentu taj uslov nije bio ispunjen. Koncentracija kadmijuma je, takođe, porasla nakon neutralizacije, jer je verovatno tokom trajanja tretmana deo Cd iz FJM prešao u rastvor. Softerska simulacija nije predvidela taloženje Sb, što je u skladu sa rezultatima. Tokom postupka neutralizacije u eksperimentu od ukupnog sadržaja nikla u AMD istaloženo je 50% (tabela 5.10). Park je sa saradnicima u svojim eksperimentima otkrio da iz formiranih rastvora sa četiri metala, Ni se potpuno istaložio na pH 8,4 (Park i sar., 2015). Talozenje Ni u našem eksperimentu je počelo na pH 7, ali talozenje nije dalje nastavljeno, jer nije postignuta neophodna vrednost pH rastvora da bi se proces doveo do kraja. Imjući u vidu postignutu vrednost pH rastvora, Ni verovatno nije mogao da se istaloži kao $\text{Ni}(\text{OH})_2$, jer je za to potreban pH oko 10, već se taložio kao NiCO_3 .

Na osnovu dobijenih rezultata može da se konstatuje da za taloženje svakog metala iz kisele rudničke vode neophodna određena pH vrednost, što je u skladu sa mišljenjem i drugih autora koji se bave ovom problematikom. U tabeli 5.11 su date teorijske vrednosti pH na kojoj je minimalna rastvorljivost hidroksida onih metala koji su najčešće prisutni u kiseljoj rudničkoj vodi (Dimitrijević i sar., 2012).

Tabela 5.11. Katjoni i pH za min rastvorljivost njihovih hidroksida

Katjoni metala koji se talože kao hidroksidi	pH koji odgovara minimalnoj rastvorljivosti hidroksida metala/L
Fe^{3+}	~3,5
Sb^{2+}	~4,2
Al^{3+}	~4,5
Pb^{2+}	~6,5
Cu^{2+}	~7,0
Fe^{2+}	~8,0
Zn^{2+}	~8,5
Ni^{2+}	~9,3
Cd^{2+}	~10
Mn^{2+}	~10,6

Na osnovu podataka prikazanih u tabeli 5.11. može se videti da većina metalnih katjona prisutnih u kiseljoj rudničkoj vodi može da se istaloži ako se pH ovih voda poveća na pH~9,5, što je u skladu sa rezultatima ove doktorske disertacije. Ne treba zanemariti činjenicu da postoje metali sa amfoternim osobinama i rastvorljivost im opada sa porastom pH do određene granične vrednosti iznad koje im rastvorljivost ponovo raste, usled formiranja rastvorljivih kompleksa (Dimitrijević i sar., 2012).

5.4.2. Kinetika taloženja sa EF i KOST

Kada se za neutralizaciju kisele rudničke vode koriste leteći pepeo EF i KOST ispitivanja kinetike izvedena su analizom koncentracije sledećih metala u rastvoru: Al, Fe, Cu, Zn, Cd, Ni i Pb. Praćena je promena njihove koncentracije sa porastom pH vrednosti rastvora tokom 9 različitih vremenskih intervala (od 0 min do 7 dana) i to: 0, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 4320 i 10080 minuta. Rezultati promene koncentracije metala u rastvoru tokom postupka neutralizacije sa EF prikazani su u tabeli 5.12 dok su za KOST prikazani u tabeli 5.13 i grafički na slici 5.10-5.13.

Tabela 5.12. Koncentracije metala u rastvoru kod tretmana sa EF

mg/L	Vreme, min									P %
	0	5	10	15	30	60	120	4320	10080	
Cu	66,39	19,8	18	15,7	9,45	0,35	0,166	0,0965	0,32	99,52
Cd	0,012	0,0487	0,0491	0,0511	0,0483	0,046	0,0267	<0,005	<0,005	58,33
Ni	0,6	0,683	0,733	0,766	0,796	0,794	0,753	0,647	0,144	76,00
Pb	0,188	0,118	0,168	0,368	0,445	0,21	0,0326	<0,02	<0,02	89,36
V	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,00
Zn	17,6	19,1	19,4	20,2	22,5	18,4	7,73	2,96	0,172	99,02
Sb	<0,001	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,00
Cr	0,002	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,00
As	<0,007	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,00
Se	<0,001	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,00
Ag	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,00
Hg	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,00
Fe	287	2,13	1	0,936	0,554	0,567	<0,1	<0,1	<0,1	99,97
Al	1017,62	8,04	7,66	7,17	6,43	4,55	<0,1	<0,1	<0,1	99,99
Mg	1200	1180	1200	1200	1240	1250	1260	1190	1210	+0,83
Ca	402	426	434	433	447	441	465	449	437	+8,71
pH										
-	2,47	4,38	4,61	4,9	5,42	6,01	6,15	6,92	7,16	-

Eksperimentalni podaci za tretman kiselih voda pomoću EF letećeg pepela su pokazali da je koncentracija svih elemenata, osim Cd i Mg smanjena tokom postupka neutralizacije sa povećanjem pH vrednosti od 5,42 do 7,16. Za odabrane elemente za analizu na kraju postupka neutralizacije nakon 10080 min, odnosno 7 dana, ostvarena je najveća vrednost precipitacije (P) od 99% za Zn i Cu, Fe i Al, zatim za Pb 89%, Ni 76% i Cd 58%. Koncentracije Ca i Mg u rastvoru su se tokom tretmana povećale što ukazuje na mogućnost njihovog ispiranja iz samog elektrofilterskog pepela koa neutralizacionog sredstva.

Tabela 5.13. Koncentracije metala u rastvoru kod tretmana sa KOST

mg/L	Vreme, min									P %
	0	5	10	15	30	60	120	4320	10080	
Cu	66,39	11,7	8,69	0,302	0,0853	0,042	0,0314	<0,01	<0,01	99,98
Cd	0,012	0,0505	0,0499	0,038	0,0256	0,013	0,00864	<0,005	<0,005	58,33
Ni	0,6	0,567	0,589	0,576	0,575	0,53	0,429	0,322	0,162	73,00
Pb	0,188	0,0444	0,0501	0,0267	0,0267	0,0297	0,0264	0,0274	<0,02	89,36
V	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,00
Zn	17,6	19,8	14,4	7,51	5,56	4,87	1,56	<0,01	<0,01	99,94
Sb	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,00
Cr	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,00
As	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,00
Se	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,00

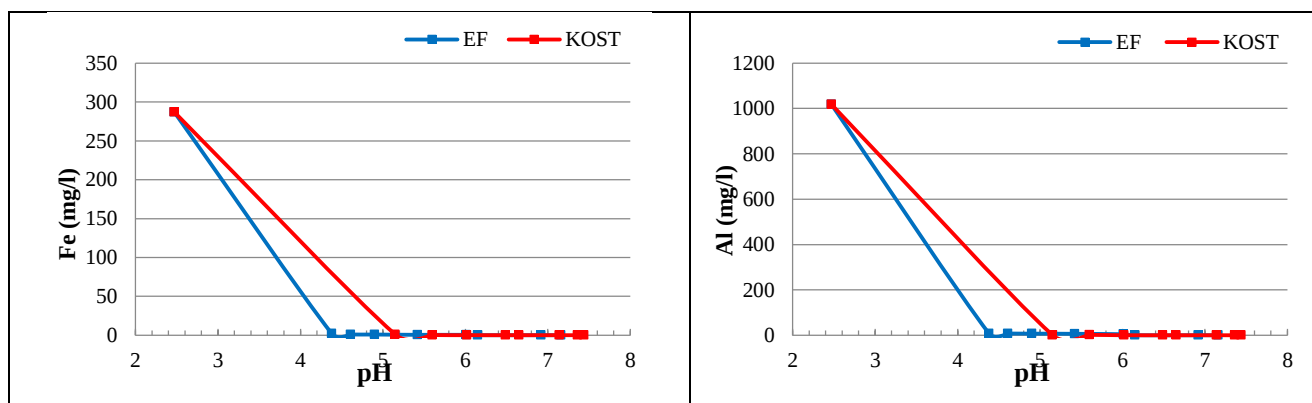
Ag	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,00
Hg	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,00
Fe	287	1	0,257	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	99,97
Al	1017,62	1,23	1,68	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	99,99
Mg	1200	1170	1170	1190	1170	1180	1170	1140	1120	6,67
Ca	402	438	437	443	436	450	477	424	438	-8,96
pH										
-	2,47	5,15	5,6	6,02	6,49	6,65	7,14	7,36	7,44	-

Rezultati neutralizacije kisele rudničke vode korišćenjem pepela KOST su pokazali da se koncentracija posmatranih metala tokom povećanja pH vrednosti rastvora od 5,15 do 7,44 i dužine trajajna postupka smanjila. Najveće smanjenje od 99,9% je bilo kod Cu, Zn, Fe i Al. Zapaža se da su se Fe^{3+} joni naglo istaložili pri prvom porastu pH vrednosti do 5, kao i vrednosti Al i relativno Cu, koji je do pH 5 imao nagli pad u koncentraciji da bi se do pH 6 istaložio u potpunosti.

Koncentracija Zn je postepeno rasla do pH 5, a zatim do pH 6,6 je opala. Oko pH 7 postoji jedan pik porasta za cink, dok sa porastom pH na 7,4 ta vrednost opada do vrednosti 99% izluženja. Koncentracije nikla su precipitirale do vrednosti 73%, postepeno do pH 7,14, a zatim do 7,4 sa većom tendencijom smanjenja. Sličan trend ima i olovo, sa blagim padom do pH vrednosti 7,14, a zatim naglo smanjenje koncentracije do pH 7,44 sa stepenom izluženja od 89%. Vrednosti za kadmijum u početku rasle, da bi na pH 6,6 došlo do njegovog taloženja. Slične vrednosti za pH i taloženje kadmijuma za vrednost od 6,8 u vidu $\text{Cd}(\text{OH})_2$ definisane su softverskom analizom, tabela 5.9.

Gvožđe i aluminijum

Fe i Al imaju najveće koncentracije jona u kiselj rudničkoj vodi akumuliranoj u jezeru Robule: 287 mg/L Fe (99% u obliku Fe^{3+}) i 1017,62 mg/L Al. Slika 5.10 prikazuje zavisnost koncentracija metala Fe i Al od pH vrednosti rastvora tokom tretmana voda jezera Robule. Uočljivo je da su ovi metali uklonjeni iz rastvora već nakon prvih 5 minuta tretmana, kada je pH rastvora dostigao vrednosti od 4,38 za EF uzorak i 5,15 za uzorak KOST.



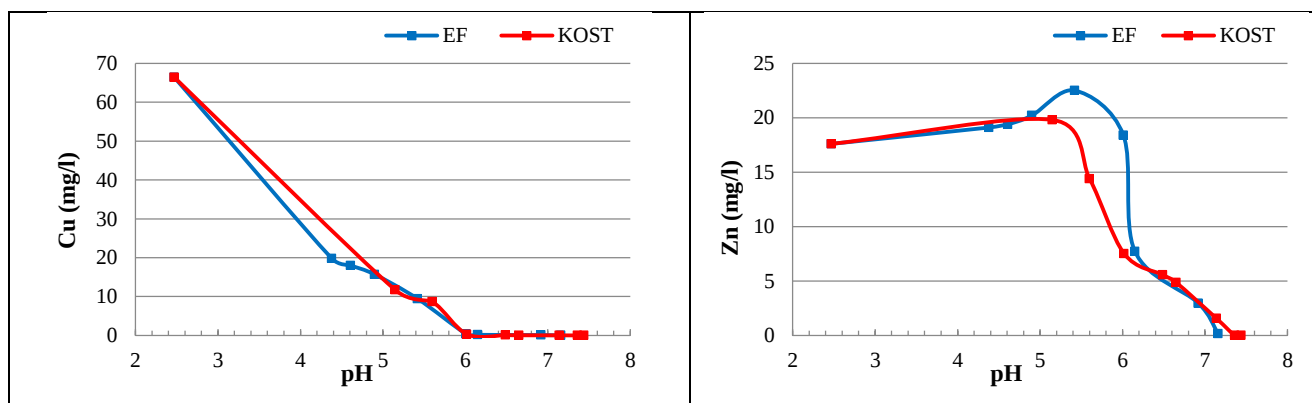
Slika 5.10. Koncentracije Fe i Al u rastvoru kod postupka neutralizacije sa KOST i EF letećim pepelom

Precipitacija Fe i Al jona je nastala usled reakcije hidrolize pri pH vrednostima od 3,0 do 3,5 za Fe^{3+} i od 4,3 do 5,5 za Al^{3+} (Gitari i sar., 2018) i formiranja nerastvorljivih gvožđa i aluminijum (oksi)hidroksida (Shi i sar., 2021). Rezultati PHREEQC simulacije pokazuju da su termodinamički najpovoljniji uslovi za precipitaciju Fe^{3+} jona u obliku getita ($\alpha\text{-FeOOH}$) i Al u obliku gibsit (g- $\text{Al}(\text{OH})_3$). U poređenju sa amorfnim Fe i Al hidroksidom, getit i gibsit uzrokuju veće uklanjanje Fe^{3+} i Al^{3+} iz rastvora zbog njihove manje rastvorljivosti (Eary i sar., 2006). Getit nastaje rekristalizacijom ferihidrata procesom rastvaranja-precipitacije u kiselim uslovima ($\text{pH} < 4$) i

predstavlja jedan od termodinamički najstabilnijih minerala u okviru jedinjenja gvožđa (oksi)hidroksida (Shi i sar.,2021). Gibsit je jedan od kristalnih oblika aluminijum (oksi)hidroksida i nastaje sporom hidrolizom Al u kiselim uslovima ($\text{pH} < 6$) (Islam i sar., 2018). Brojne studije su definisale ulogu Fe i Al (oksi)hidroksida u uklanjanju metala tokom tretmana kontaminirane vode prirodnog i industrijskog porekla [Shi i sar.,2021; Islam i sar. 2018; Yan i sar.,2022). Zadržavanje katjona metala se vrši putem adsorpcije, mehaničke okluzije i strukturne inkorporacije tokom formiranja Fe i Al (oksi)hidroksida, zbog prirode Fe i Al minerala i njihove specifične zapreminske strukture (Shi i sar.,2021).

Bakar i Cink

Koncentracije Cu i Zn u kiseloj jezerskoj vodi su 66,39 i 17,6 mg/L, redom. Smanjenje koncentracije Cu i Zn sa povećanjem pH vrednosti tokom tretmana AMD prikazano je na slici 5.11. PHREEQC simulacija nije pokazala da postoje termodinamički povoljni uslovi za formiranje nerastvorljivih Cu jedinjenja tokom tretmana. Iz prikazanih rezultata može se zaključiti da je koprecipitacija Cu jona povezana sa formiranjem i taloženjem Fe i Al (oksi)hidroksida. Tretman je rezultirao smanjenjem koncentracije Cu na 0,3 mg/L pri pH 6 i ispod granice detekcije pri pH 7. Mehanizam zadržavanja Cu može se opisati kao adsorpcija Cu^{2+} na površinskim mestima letećeg pepela (Héquet i sar.,2001; Vadapalli i sar.,2008) i adsorpcija i ugradnja Cu^{2+} u novoformirani gvožđe (oksi)hidroksid (Shi i sar.,2021).



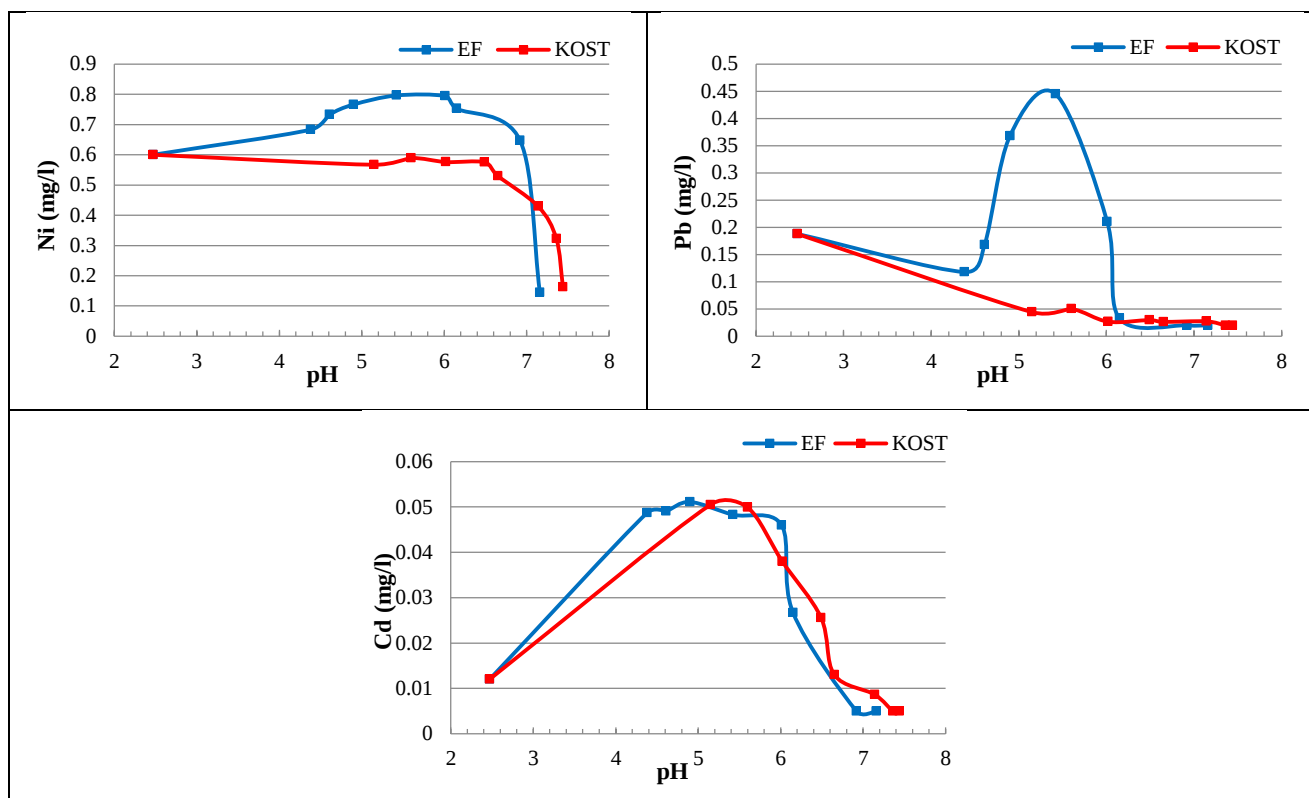
Slika 5.11. Koncentracije Cu i Zn u rastvoru kod postupka neutralizacije sa KOST i EF letećim pepelom

Koncentracija cinka je i dalje bila visoka pri pH vrednostima oko 6, sa 7,51 mg/L pri pH 6,02 za KOST uzorak i 7,73 mg/L pri pH 6,01 za EF uzorak. Koncentracija Zn ispod granice detekcije (0,01 mg/L) je dostignuta pri pH većem od 7,36 za uzorak KOST. Razlog za to je relativno slab afinitet Zn^{2+} za Fe i Al (oksi)hidroksidne minerale (Shi i sar.,2021). Prikazani rezultati ukazuju da bi zadržavanje Zn moglo biti povezano sa mehanizmima adsorpcije i površinske precipitacije na silicijum dioksid ili aluminosilikatna mesta FA pri pH 6-7 (Héquet i sar.,2001; Vadapalli i sar.,2008).

Nikal, kadmijum i olovo

Ni, Pb i Cd su metali sa koncentracijama ispod 1,0 mg/L u kiselim rudničkim vodama akumuliranim u jezeru Robule: 0,6, 0,19 i 0,012 mg/L, redom. Slika 5.12 prikazuje zavisnost koncentracije Ni, Pb i Cd od pH vrednosti rastvora tokom ANC tretmana. Sa povećanjem pH vrednosti tokom tretmana, koncentracija Ni ostaje ista (za uzorak KOST) ili raste (za uzorak EF). Dominantan mehanizam zadržavanja Ni treba da bude ugrađivanje u strukturu getita tokom formiranja Fe (oksi)hidroksida zbog sličnih jonskih radijusa Ni^{2+} i Fe^{3+} (Barrow i sar.,2012).

Međutim, značajno smanjenje koncentracije Ni se postiže kada pH rastvora dostigne vrednosti iznad 7, što može biti rezultat formiranja nerastvorljivog $\text{Ni}(\text{OH})_2$.



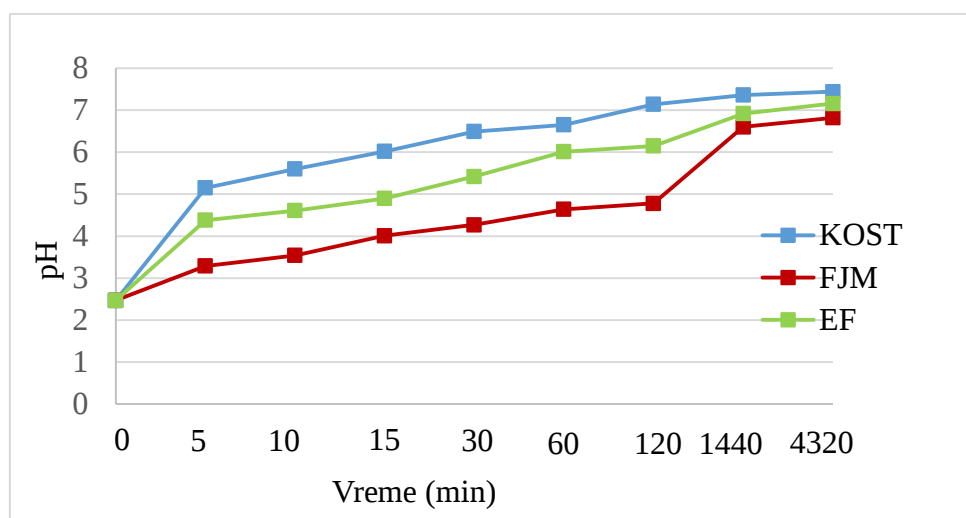
Slika 5.12. Koncentracije Ni, Pb i Cd u rastvoru kod postupka neutralizacije sa KOST i EF letećim pepelom

Koncentracija Pb značajno opada pri pH vrednostima oko 6: 0,033 mg/L pri pH 6,15 za EF uzorak i 0,027 pri pH 6,01 za KOST uzorak. Ovo je u skladu sa zaključcima Templetona i sar.,2003 da postoji značajno povećanje afiniteta Pb^{2+} da se apsorbuje na površini getita pri pH vrednostima iznad 6 (Templetona i sar.,2003). Koncentracija Pb je ispod granice detekcije od 0,02 mg/L u rastvorima sa pH vrednostima iznad 7. Tokom tretmana koncentracija Cd se značajno povećava sve dok pH vrednost rastvora ne dostigne 6, nakon čega koncentracija Cd postepeno opada. Slično mehanizmu uklanjanja Pb, koncentracija Cd je ispod granica detekcije (0,005 mg/L) u rastvorima sa pH iznad 7.

Na slikama 5.11 i 5.12 vidi se da na početku tretmana dolazi do porasta koncentracije Zn, Ni, i Pb u rastvorima sa EF i porasta koncentracije Cd u rastvorima sa oba leteća pepela. Razlog za to je njihovo ispiranje iz mineralnih faza prisutnih u uzorcima letećeg pepela pri kontaktu sa kiselim rudničkim vodama. Qureshi i sar., 2016. je naveo da ispiranje određenog elementa iz letećeg pepela zavisi od rastvorljivosti jedinjenja u kome je taj element prisutan u letećem pepelu. Takođe, da je većina (>70%) elemenata u tragovima prisutnih u pepelu koncentrisana na površinama čestica letećeg pepela, što ih čini pristupačnijim za proces ispiranja. Upoređivanjem rezultata primene dva uzorka pepela za tretman AMD, može se uočiti ispiranje Zn, Pb i Ni iz uzorka EF i odsustvo njihovog ispiranja iz uzorka KOST. Kao i kod rezultata ANC testa, ova razlika je posledica različitog mineraloškog sastava ova dva uzorka pepela koji je rezultat procesa starenja KOST uzorka. Starenje letećeg pepela kroz proces karbonizacije dovodi do transformacije rastvorljivih minerala, kao što su oksidi, u manje rastvorljive vrste ovih elemenata (Brännvall i sar.,2014; Yan i sar.,1999; Yeheyis i sar.,2008).

Mehanizam neutralizacije kisele rudničke vode Robule upotrebom letećeg pepela može se definisati procesima neutralizacije kiseline, što rezultira povećanjem pH vrednosti rastvora, uklanjanjem Fe^{3+} i Al^{3+} jona, kao glavnih jona metala u hemijskom sastavu kiselih rudničkih voda i formiranjem nerastvorljivih (oksi)hidroksidnih jedinjenja koja dovode do koprecipitacije drugih metala u tragovima (Cu, Zn, Ni, Pb i Cd) iz AMD-a, uz dodatni efekat adsorpcije katjona na čestice letećeg pepela.

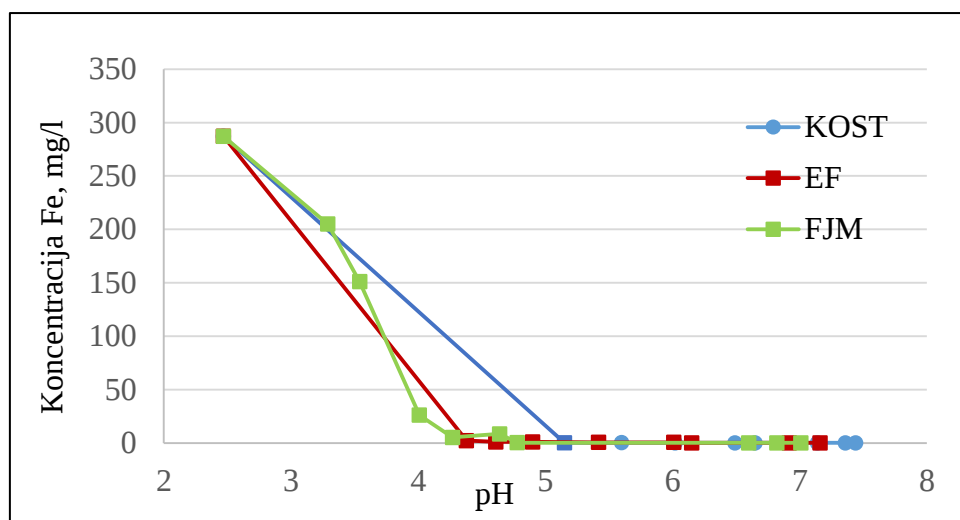
Kako bi se uporedila kinetika promene pH vrednosti kisele rudničke vode jezera „Robule“ primenom sva tri neutrališuća agensa, FJM, EF i KOST, na slici 5.13 su dati uporedni grafici promene pH u zavisnosti od vremena trajanja postupka za sve tri primenjene sirovine.



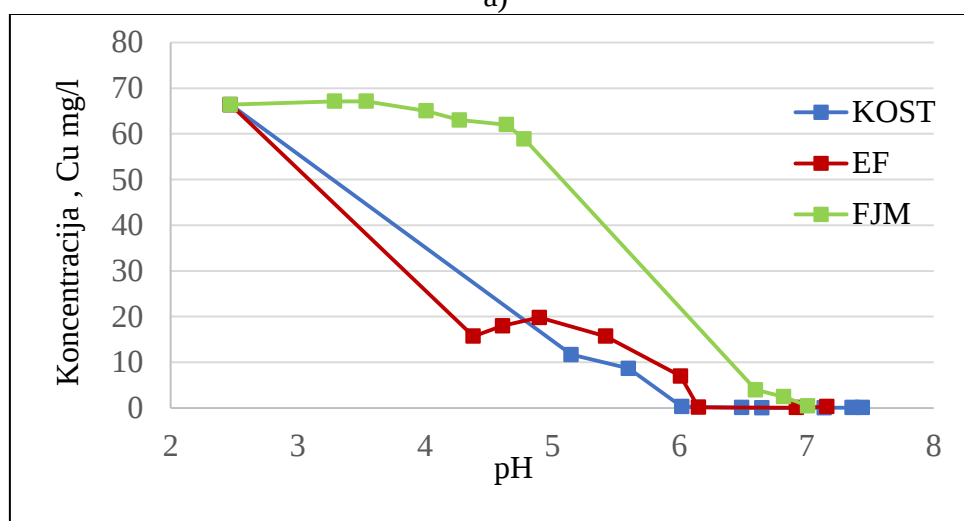
Slika 5.13. Promena pH rastvora primenom FJM, EF i KOST

Na osnovu uporednih dijagrama prikazanih na slici 5.13 uočava se da u prvih 5 minuta neutralizacije najveće povećanje pH sa 2,47 (pH otpadne vode jezera „Robule“) je kod neutralizacije sa KOST i to na pH 5,15, zatim sledi EF kada se pH poveća na 4,38 i FJM koji povećava pH na 3,29. Daljim povećanjem vremena tretmana trend promene pH je skoro identičan za sva tri agensa sve do 120 minuta neutralizacije. Posle 1440 min neutralizacije uočava se jedan skok vrednosti pH kod FJM i to sa 4,78 na 6,60, dok je kod pepela i dalje zadržana jedan ravnomeran trend povećanja pH. Na kraju postupka neutralizacije (posle 7 dana) pH je dostigao vrednost 7,44 primenom KOST, 7,16 primenom EF i 7,01 primenom FJM, čime je kisela sredina postala neutralna, što je i bio cilj.

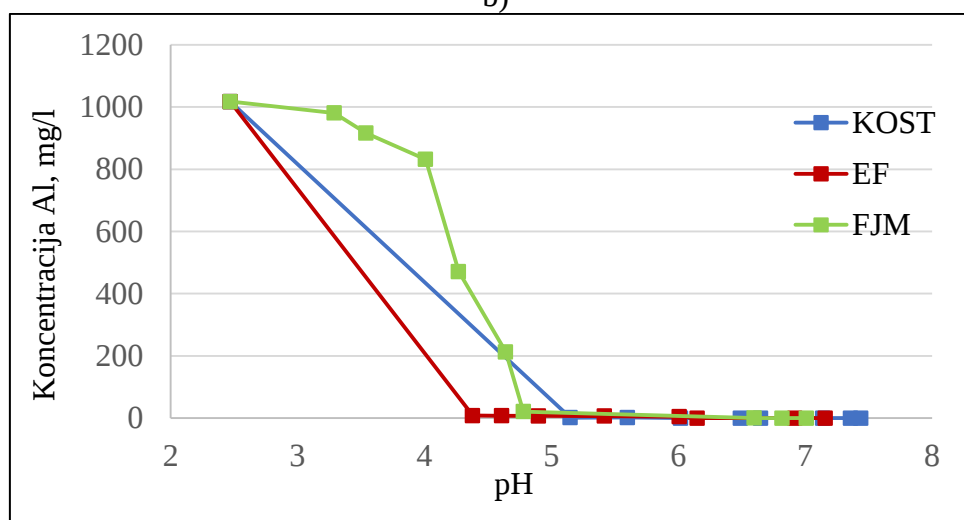
Tokom postupka neutralizacije kisele otpadne vode odvija se postupak uklanjanja prisutnih metala iz rastvora, u prvom redu Fe, Cu, Al, Zn, Cd i Pb, tako što su prevođeni u talog. U cilju utvrđivanja efikasnosti primenjenih alternativnih sredstava za neutralizaciju na slici 5.14 dati su uporedni dijagrami promene koncentracije za svaki posmatrani metal pojedinačno kod sva tri agensa, FJM, EF i KOST.



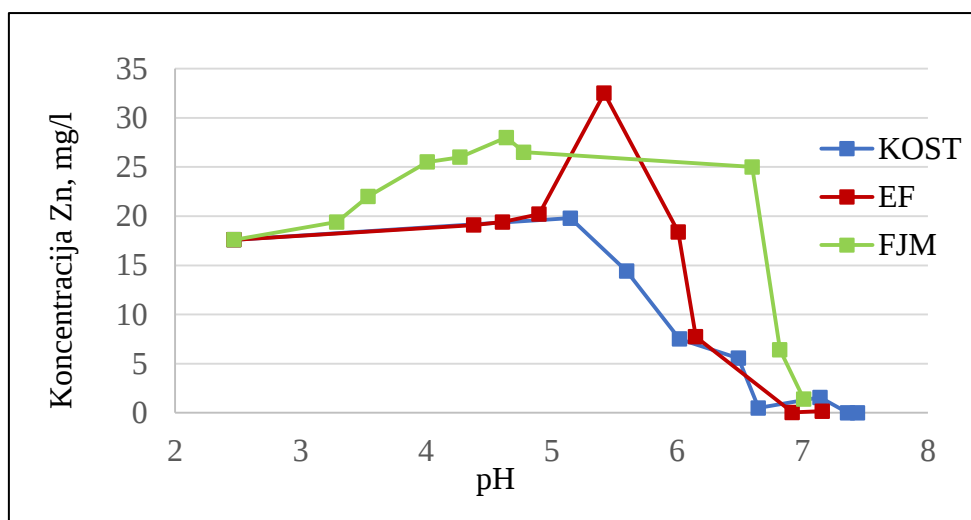
a)



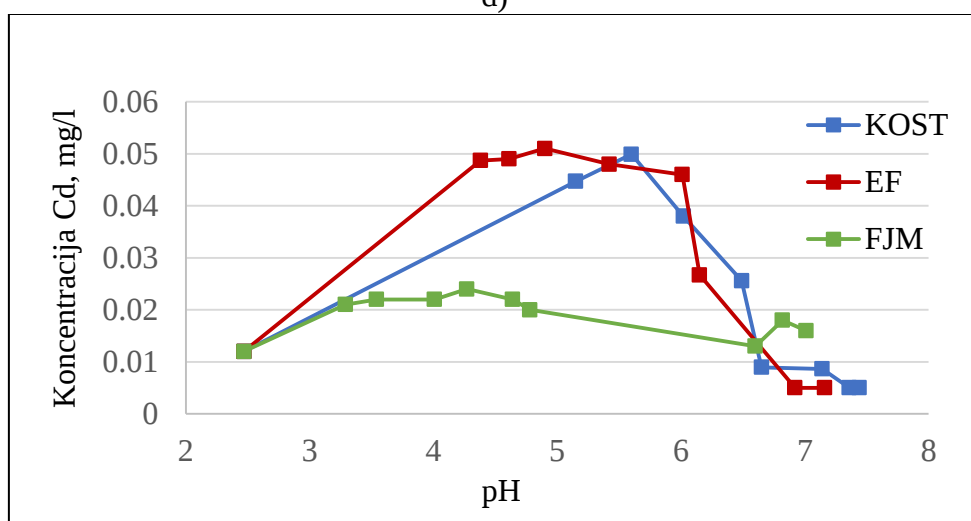
b)



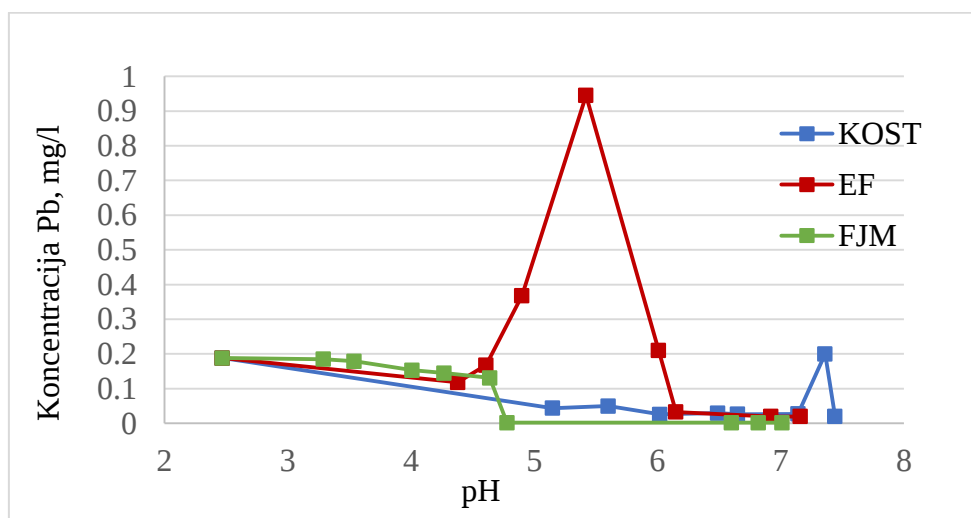
c)



d)



e)



f)

Slika 5.14. Promena koncentracije a) Fe; b) Cu; c) Al; d) Zn; e) Cd i f) Pb u zavisnosti od pH tokom neutralizacije sa FJM, EF i KOST

Na uporednim dijagramima koji prikazuju smanjenje koncentracije Fe, slika 5.14a, kod sva tri agensa za neutralizaciju AMD, zapaža se da je u sva tri slučaja najveće smanjenje koncentracije Fe na početku samog procesa, pri nižim vrednostima pH (do 5,2).

Efikasnost uklanjanja Cu iz rastvora, slika 5.14b, je bila je skoro identična kod primene oba pepela za neutralizaciju i najveći pad je bio u prvih 5 minuta trajanja procesa, odnosno u opsegu pH 4,5 i 5,5. Kod FJM do pH 5 koncentracija blago pada, da bi nakon toga došlo do naglog pada sa povećanjem pH i postizanja neutralne sredine.

Smanjenje koncentracije Al iz rastvora, slika 5.14c, je bilo najbrže primenom pepela EF, zatim sa FJM i KOST. Uočava se da je pad koncentracije Al u slučaju neutralizacije sa oba pepela linearan i odvijao se u prvih 5 minuta trajanja procesa, dok je kod FJM proces bio sporiji i bilo je neophodno oko 120 minuta, odnosno pH $\approx$ 5.

Što se tiče promene koncentracije Zn, slika 5.14d, u slučaju primene sva tri agensa za neutralizaciju do pH 5 je koncentracija rasla, pogotovu kod neutralizacije sa FJM. Nakon toga koncentracija Zn je počela da pada, pri čemu se kod EF zapaža jedan nagli porast koncentracije u opsegu pH od 5 do 6, a zatim nagli pad sa daljim povećanjem pH vrednosti rastvora.

Promena koncentracije Cd, slika 5.14e, odvijala se slično kod oba pepela i to tako da je linearno rastao do postizanja pH oko 4,5 odnosno 5,5, a zatim je u oba slučaja koncentracija počela da pada. Primenom FJM efikasnost uklanjanja je bila veća i koncentracija je počela da pada na nižim vrednostima pH.

Uporedni dijagrami promene koncentracije Pb, slika 5.14f, pokazuju da je do pH $\approx$ 4,5 sličan pad koncentracije, da bi nakon toga u slučaju neutralizacije sa FJM došlo do naglog skoka koncentracije na pH $\approx$ 5,5, a zatim je nastavljen pad koncentracije sa daljim povećanje pH.

5.5. Poređenje stepena neutralizacije u odnosu na konvencionalna sredstva

U prethodnim poglavljima doktorske disertacije prikazani su rezultati dobijeni u eksperimentima neutralizacije kisele rudničke vode jezera „Robule“ primenom otpadnih sirovina i to flotacijske jalovine FJM i letećeg pepela iz dve termoelektrane, EF i KOST. Cilj daljih istraživanja je bio da se dobijeni rezultati u postupku neutralizacije primenom otpadnih sirovina, kao alternativnih sredstava, uporede sa rezultatima koji se dobijaju primenom konvencijalnih sredstava za neutralizaciju i to NaOH.

5.5.1. Efikasnost taloženja metala-FJM, EF, KOST i NaOH

Za neutralizacija jezerske vode primenjena su alternativna sredstva FJM, EF i KOST. U prethodnom poglavlju je objašnjen mehanizam uklanjanja metala iz rastvora precipitacijom usled povećanja pH vrednosti rastvora sa povećanjem vremena trajanja tretmana, uz koprecipitaciju metala. Sa ciljem da se utvrdi da li tokom tretmana postoje i neki drugi mehanizmi uklanjanja metala, kao što je adsorpcija katjona metala na površini minerala prisutnih u neutralizacionim sredstvima, neutralizacija jezerske vode do pH 7 izvedena je i primenom NaOH, kao konvencijalnog sredstva. Uporedni rezultati su prikazani u tabeli 5.14.

Tabela 5.14. Poređenje efikasnosti taloženja metala nakon tretmana sa FJM, EF, KOST i NaOH

Element	Koncentracija (mg/L)			
	posle FJM	posle EF	posle KOST	posle NaOH
Cu	0,49	0,32	< 0,01	0,48
Fe	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,18
Al	0,1	< 0,1	< 0,1	1,47
As	0,1	< 0,02	< 0,02	< 0,007

Element	Koncentracija (mg/L)			
	posle FJM	posle EF	posle KOST	posle NaOH
Cd	0,01	< 0,005	< 0,005	0,1
Mn	74	95	38	40,75
Ni	0,3	0,14	0,16	0,13
Zn	1,4	0,17	< 0,01	0,36
Pb	0,002	< 0,02	< 0,02	0,66
Sb	0,43	< 0,05	< 0,05	0,41
Ba	0,01	< 0,02	< 0,02	0,06
Be	0,01	-	-	0,01
B	0,14	<1	<1	0,15
V	< 0,002	< 0,01	< 0,01	< 0,002
Co	0,15	0,86	0,13	0,16
Cr	0,01	< 0,01	< 0,01	0,02
Se	0,02	< 0,02	< 0,02	0,03
Ag	0,21	< 0,02	< 0,02	0,01

Kada se uporede koncentracije metala posle tretmana sa FJM i NaOH uočavaju se najveće razlike kod Mn i Ag. Naime, koncentracije katjona ovih metala su bile veće u vodi tretiranoj sa FJM nego u vodi tretiranoj sa NaOH. Pretpostavka je da je koncentracija ovih metala veća kod tretmana sa FJM zbog toga što je došlo do njihovog izluživanja iz jalovine tokom postupka neutralizacije. Promene koncentracije metala tokom neutralizacije sa FJM su bile rezultat povećanja pH rastvora. To ukazuje da koprecipitacija metala sa gvoždem i aluminijumom koji se talože iz vode sa povećanjem pH vrednosti, nezavisno od neutralizacionog sredstva, nije imala značajan uticaj na efikasnost uklanjanja metala iz otpadne vode.

Analizom koncentracije metala posle tretmana sa EF i NaOH uočava se najveća razlika kod Mn, kao i u slučaju jalovine. Koncentracija katjona Mn je bila veća u vodi tretiranoj sa EF nego u vodi tretiranoj sa NaOH, verovatno zbog njegovog izluživanja tokom neutralizacije.

U slučaju postupka neutralizacije sa uzorkom pepela KOST zapažaju se, za većinu katjona metala, manje koncentracije u vodi posle tretmana sa KOST u odnosu na njihov sadržaj u vodi posle tretmana sa EF.

Oba pepela su pokazala bolju efikasnost u tretmanu kiselih rudničkih voda u odnosu na komercijalni agens NaOH u uklanjanju metala kao što su Al, Pb, i Cd dok je za Ni razlika mala. Kada je u pitanju uklanjanje Cu i Zn, tretman sa EF letećim pepelom je i dalje bio bolji od upotrebe NaOH, ali su oba bila daleko iza KOST neutralizacije letećeg pepela. Primetno veće koncentracije Fe, Al, Cd, Pb i Cu su merljive u rastvorima neutralizovanim sa NaOH, dok su ispod granice detekcije u rastvorima neutralisanim sa EF i KOST. Superiornosti agenasa za neutralizaciju letećeg pepela verovatno doprinosi njihova sposobnost da apsorbuju metale na površini čestica pepela (Shi i sar., 2021).

5.5.2. Upotreba hidratisanog kreča za dalji tretman vode nakon neutralizacije

Nakon neutralizacije vode jezera „Robule“ pomoću flotacijske jalovine Majdanpek nastavljen je njen dalji tretman hidratisanim krečom Ca(OH)_2 . Cilj ovog tretmana je prečišćavanje vode od zaostalog Mn i Ag i povećanje pH vrednosti vode do 10. U tabeli 5.15 su prikazane koncentracije metala (c) u jezerskog vodi nakon dopunskog tretmana hidratisanim krečom i granične vrednosti za one metale u otpadnim vodama (granica) koje su definisane saglasno zakonskom protokolu Republike Srbije.

Tabela 5.15. Koncentracije metala posle tretmana hidratisanim krečom i definisane granične vrednosti (*Sl. Glasnik RS, br. 67/2011 i 48/2012*)

Element	Koncentracija, mg/L	Granica, mg/L
Cu	0,023	2
Fe	0,137	200
Al	0,074	/
As	0,007	0,2
Cd	< 0,001	0,1
Mn	0,062	5
Ni	0,002	1
Zn	0,012	2
Pb	< 0,002	0,2
SO₄²⁻	4340	/
Sb	0,017	/
Ba	0,025	/
Be	0,007	/
B	0,099	/
V	< 0,002	/
Co	< 0,001	/
Cr	< 0,001	1
Se	< 0,001	/
Ag	0,013	/

Rezultati dodatnog tretmana jezerske vode hidratisanim krečom pokazuju da je došlo do smanjenje koncentracije Mn i Ag na 0,062 mg/L i 0,013 mg/L, respektivno. Takođe, rezultati pokazuju da nakon tretmana hidratisanim krečom, koncentracije svih metala u jezerskoj vodi su ispod granica ispuštanja komunalnih voda, saglasno zakonskim protokolu Republike Srbije (Masuda i sar., 2017). Nesumnjivo je da se primenom postupka neutralizacije i dodatnog tretmana hidratisanim krečom može uspešno prečistiti otpadna voda jezera „Robule“, pri čemu se koncentracije metala smanjuju na one vrednosti koje su ispod nivoa propisanih vrednosti u našoj zemlji, (*Uredba o graničnim vrednostima emisija zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo postizanje, Sl. Glasnik RS, br. 67/2011 i 48/2012.*).

Dobijeni rezultati i jasne konstatacije u ovoj doktorskoj disertaciji su u saglasnosti sa zaključcima drugih istraživača vezanih za mogućnost neutralizaciju kisele rudničke vode primenom hidratisanog kreča. Prema istraživanjima Dimitrijevića i saradnika (Dimitrijević i sar., 2012) kisele rudničke vode su dovoljno prečišćene nakon tretmana krečom da mogu slobodno da se ispuštaju u životnu sredinu bez opasnosti da dovedu do njenog zagađenja. Ono u čemu se u ovoj doktorskoj disertaciji otišlo korak dalje je uvođenje prvo tretmana jalovinom, a zatim tretmana krečom. Na ovaj način se poboljšava, ne samo kvalitet prečišćene vode, već vrši ušteda kreča čija proizvodnja iziskuje ozbiljna finansijska ulaganja i smanjuju se količine depnovane jalovine koja spada u kategoriju opasnog otpada.

Kao što je već ranije istaknuto, mnogi autori su ispitivali tzv. kaskadnu neutralizaciju koja obuhvata više agenasa sa jasno definisanim redosledom njihove primene u cilju postizanja najveće efikasnosti u postupku neutralizacije. Tako grupa autora (Masindi i sar., 2017) predlaže kao prvi korak upotrebu magnezita kako bi se odstranili metali u formi magnezijum sulfata, zatim dodavanje kalcijum oksida za uklanjanje ostatka sulfata u formi gipsa (koji je upotrebljiv u cementnoj industriji), pri čemu dolazi do obogaćivanja rastvora Mg i Ca jonima. Kao tercijarni korak upotrebljava se kaustična soda, jer omogućava taloženje Mg i Ca iz prethodnog koraka. Ukoliko zaostane još Ca, moguće je uvesti CO₂ kako bi došlo do taloženja CaCO₃. Nakon ovog koraka moguće je uraditi reversnu osmozu kako bi se potpuno prečistila voda.

Za sve tretmane i kombinacije agenasa veoma je važno da budu ekonomski i ekološki prihvatljivi, da se količine deponovanog otpada što više smanje tako što će se intenzivno koristiti u postupcima neutralizacije AMD i da se eliminiše formiranje novih količina otpada, kako pre, tako i posle tretmana otpada.

5.6. Karakterizacija taloga nastalih u postupku neutralizacije

Tokom postupka neutralizacije kisele rudničke vode jezera „Robula“ primenom FJM, EF i KOST došlo je do formiranja taloga, odnosno čvrstog ostataka. U daljem eksperimentu urađena je karakterizacija taloga formiranih nakon 7 dana trajanja postupka, FJM7d, EF7d i KOST7d. Dobijeni rezultati su upoređivani sa rezultatima karakterizacije reprezentativnih uzoraka pre tretmana u cilju utvrđivanja eventualnih promena u hemijskom sastavu i strukturi reprezentativnih uzoraka tokom odvijanja procesa neutralizacije. Karakterizacija je obuhvatila sledeće analize: hemijsku analizu, rendgensku difrakciju (XRD), SEM analizu, ANC test, TCLP i EN 12457-4 test.

5.6.1. Hemijska analiza taloga

Kako bi se utvrdilo da li je došlo do promene hemijskog sastava FJM, EF i KOST tokom postupka neutralizacije urađena je hemijska analiza njihovih taloga nastalih tokom 7 dana neutralizacije (7d). Rezultati su prikazani u tabeli 5.16.

Dobijeni rezultati hemijskog sastava taloga FJM7d, EF7d i KOST7d biće diskutovani zajedno sa rezultatima dobijenim TCLP i EN 12457-4 testom prikazanim u nastavku doktorske disertacije.

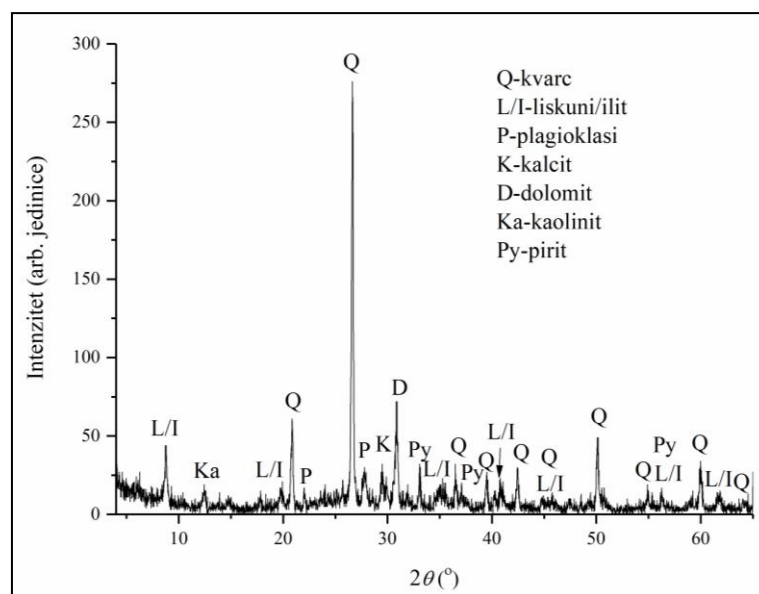
Tabela 5.16. Hemijski sastav taloga

Komponenta	Sadržaj		
	FJM7d	EF7d	KOST7d
Sb	0,035 %	0,0028 %	0,00209 %
Cu	0,089 %	0,0212 %	0,0304 %
V	0,0115 %	0,0145 %	0,0197 %
Cd	5,49 ppm	0,000281 %	0,00013 %
Ni	30 ppm	0,0103 %	0,0088 %
Pb	0,0115 %	0,0023 %	0,0067 %
Cr	35,5 ppm	0,01128 %	0,00795 %
Zn	0,101 %	0,012 %	0,017 %
S	8,80 %	0,38 %	0,45 %
Al	0,72 %	11,61 %	10,89 %
Fe	11,4 %	4,45 %	5,86 %
B	0,168 %	<0,002 %	<0,002 %
Co	25,5 ppm	0,00267 %	0,00322 %
Mn	0,127 %	0,03932 %	0,06234 %
As	25,1 ppm	38,48 ppm	69,266 ppm
Ba	22 %	<0,01 %	<0,01 %
Mo	6,56 %	<0,00005 %	0,000134 %
Se	< 2,3 ppm	25,27 ppm	37,65 ppm
Cl	-	0,0016 %	0,0029 %
GŽ na 950°C		6,2 %	16,15 %
pH			
	7,49	-	-

5.6.2. Rendgenska difrakcija (XRD) taloga

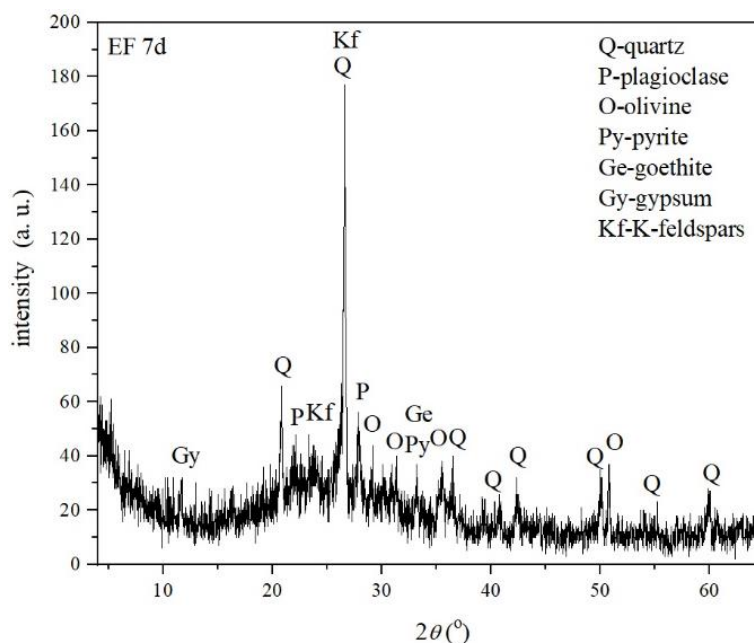
Karakteristični difraktogram taloga FJM formiranog tokom 7 dana trajanja postupka neutralizacije (FJM7d) prikazan je na slici 5.15.

Rendgenska analiza taloga FJM7d je pokazala prisustvo sledećih minerala: 60% kvarc, 20% karbonati, 10% liskuni/lilit i 5% pirit i kaolinit. Poređenjem dobijenih rezultata za FJM (slika 5.1) i FJM7d može da se konstatuje da nije došlo do promena u faznom sastavu i zastupljenosti minerala u uzorku pre neutralizacije i u nastalom talogu tokom tretmana, što daje mogućnost da se jedan isti uzorak FJM koristi više puta.



Slika 5.15. Difraktogram praha FJM7d

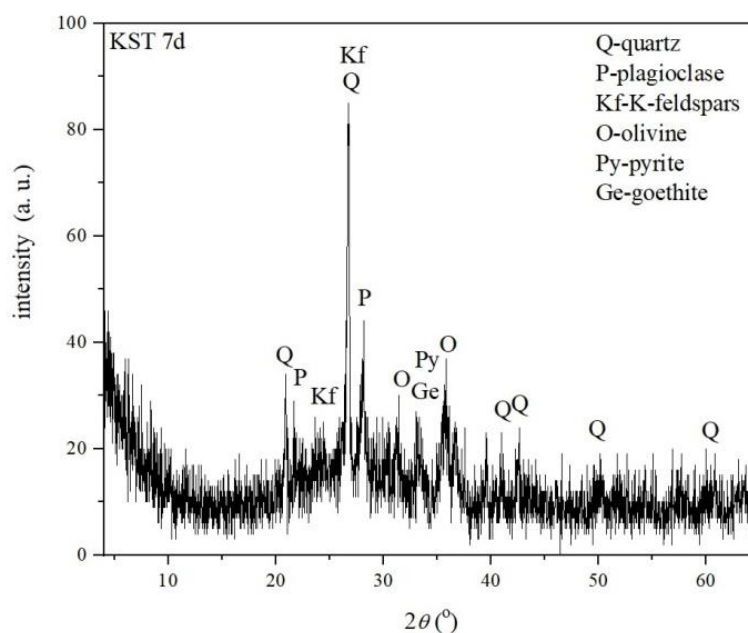
Karakteristični difraktogram taloga EF formiranog tokom 7 dana trajanja postupka neutralizacije (EF7d) prikazan je na slici 5.16.



Slika 5.16. Difraktogram praha EF7d

Rendgenska analiza uzorka EF7d je pokazala da je najzastupljeniji mineral kvarc, pa zatim feldspati (plagioklasi su više zastupljeni od K-feldspata) i olivini, dok su najmanje prisutni pirit, getit i gips. Ovi rezultati su slični rendgenske analize polaznog reprezentativnog uzorka EF pre tretmana (slika 5.5), osim pojave gipsa i getita, formiranih tokom procesa neutralizacije, gips transformacijom kalcita a getit reakcijom hidroliza Fe^{3+} jona iz AMD.

Karakteristični difraktogram taloga KOST formiranog tokom 7 dana trajanja postupka neutralizacije (KOST7d) prikazan je na slici 5.17.

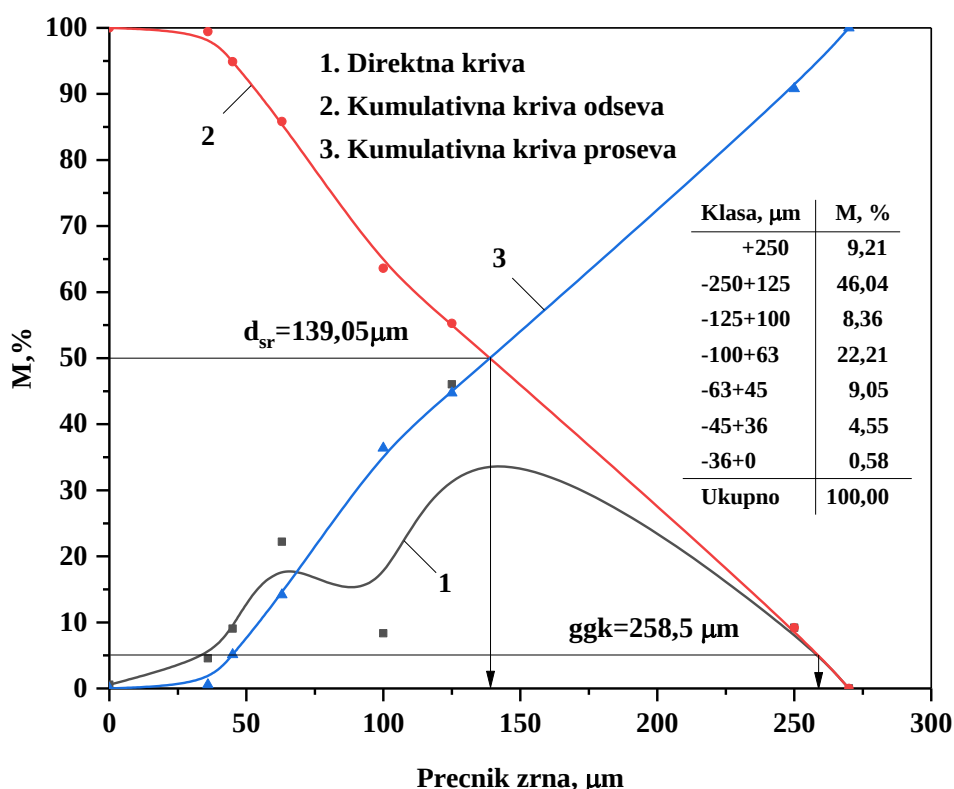


Slika 5.17. Difraktogram praha KOST7d

Rendgenskom analizom taloga KOST7d utvrđeno je prisustvo kvarca, plagioklasa, K-feldspata, olivina, pirita i getita. Najveću zastupljenost ima kvarc, zatim feldspati (više plagioklasi, a manje K-feldspati) i olivine, a najmanju pirit i getit. Stepenn kristaliniteta taloga je nizak, kao što je i kod polaznog uzorka KOST pre tretmana (slika 5.7).

5.6.3. Granulometrijski sastav taloga FJM7d

Granulometrijski sastav taloga nastalog postupkom neutralizacije kisele rudničke vode primenom FJM, u trajanju od 7 dana (FJM7d) prikazan je na slici 5.18.



Slika 5.18. Krive granulometrijskog sastava taloga FJM7d

Na osnovu granulometrijske analize (slika 5.18) određen je srednji prečnik zrna taloga, FJM7d, (d_{sr}) 139,05 μm i gornja granična krupnoća (ggk) 258,5 μm . Srednji prečnik FJM je 147,81 μm , dok je ggk 261,2 μm (slika 5.3). Može se uočiti da nakon tretmana FJM7d ima oko 4% više zrna krupnoće ispod 63 μm , dok je sadržaj frakcije iznad 250 μm nešto smanjen u odnosu na uzorak pre tretmana, FJM, (slika 5.3). Pretpostavka da je to posledica fragmentacije krupnijih frakcija karbonata tokom eksperimenta ispiranja. Prema pojedinim autorima (Hansen i sar., 2005) ispiranje bakra je u funkciji pH za različite veličine čestica. Bakar iz sitnijih frakcija (ispod 53 μm) može da se rastvori do 70%, a iz krupnijih frakcija (<212 μm) do 35% pri vrednostima pH manjim od 4. Ovo je rezultat povećanja sulfida Cu i smanjenja sadržaja oksida i karbonata Cu sa povećanjem veličine čestica. Raspodela veličine čestica je jedan od ključnih parametara koji treba detaljno proučiti, jer određuje proces tretmana i odlaganja otpada. Na uzorku jalovine FJM pre i posle tretmana određena je nasipna gustina. Kao što je već rečeno, izmerena vrednost pre tretmana iznosi 1,21 gcm^{-3} . Međutim, kod FJM7d izmerena je nešto niža vrednost od 1,17 gcm^{-3} , što ukazuje na smanjenje krupnoće frakcija, odnosno smanjenje površine.

5.6.4. ANC test

Kao što je već navedeno, test kapaciteta za neutralizaciju kiseline, ANC test, (eng. *Acid Neutralization Capacity*) određuje puferski kapacitet solidifikata, odnosno sposobnost materijala da neutrališe kiselinu. ANC test je urađen, prema ranije opisanom postupku, za sva tri sirovine koje su korišćene za neutralizaciju kisele rudničke vode jezera „Robule“, FJM, EF i KOST. Ispitivanje kapaciteta FJM, EF i KOST za neutralizaciju HNO_3 je rađen na uzorcima pre i posle njihove upotrebe za neutralizaciju AMD. Analizirana je zavisnost pH vrednosti rastvora od sadržaja HNO_3 izraženog kao H^+ eq/kg.

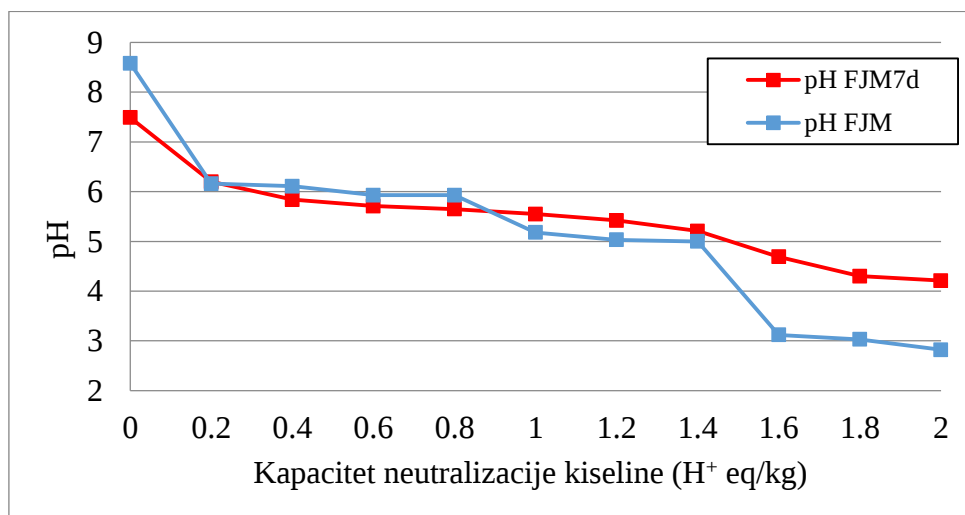
ANC test flotacijske jalovine FJM

Sanacija kisele rudničke drenažne vode zasniva se na neutralizaciji kiselosti rastvora što ima za posledicu taloženje katjona metala, uglavnom, u obliku nerastvornih hidroksida i karbonata (Pavlović i sar., 2007; Johnson i Hallberg, 2005; Rodriguez i sar., 2007; Dimitrijević, 2012; Dimitrijević i Alagić, 2012; Dimitrijević i sar., 2012). Kapacitet neutralizacije rudarskog otpada kao što je flotacijska jalovina, FJM, zavisi od relativne reaktivnosti prisutnih minerala u interakciji sa H^+ jonima tokom neutralizacije. Prema Sverdrupu (Sverdrup, 1990) minerali se mogu podeliti u nekoliko grupa na osnovu svoje relativne reaktivnosti u procesu neutralizacije kiseline i to: rastvaranje (kalcit, dolomite, magnezit), brzo trošenje (anortit, nefelin, forsterit, olivin, granat, žadeit, leucit, spodumen, diopsid, volastonit), srednje trošenje (sorosilikati, pirokseni, amfiboli, filosilikati), sporo trošenje (plagioklas, kaolinit), veoma sporo trošenje (K-feldspat) i inertni (kvarc).

Kao što je već naglašeno u teorijskom delu doktorske disertacije, najrelevantniji minerali kao potencijalni neutralizatori sadržani u flotacijskoj jalovini su karbonati, hidroksidi i silikati (Lawrence i Scheske, 1997; Dold, 2017). Pored minerala sposobnih da generišu kisele rudničke vode, postoje i minerali koji mogu u prirodi da neutrališu AMD i povećavaju pH otpadne vode. Do povećanja pH vrednosti dolazi usled neutralizacije AMD i trošenju kiseline na rastvaranje karbonatnih i silikatnih minerala. Karbonatni minerali se brzo rastvoraju i to ih čini efikasnim u neutralizaciji kiseline. Rastvaranje kalcita, $CaCO_3$, i dolomita, $CaMg(CO_3)_2$, se odvija prema reakcijama (7,8).

Osim karbonata i alumosilikati mogu imati pufersko dejstvo koje se ispoljava na niskim vrednostima pH i može da neutrališe već postojeću kiselinu. Pri reakciji rastvaranja većina alumosilikata troši H^+ jone i oslobađa bazne (Ca, Mg, F(II)) ili alkalne (Na, K) i rastvorene Si i Al u poroznoj jalovini. Alumosilikati se rastvaraju sporije od hidroksida metala ali i od karbonata i rastvaranje je kontrolisano pH vrednošću i koncentracijom Na, K, Si i Ca. Uglavnom se rastvaranje K-feldspata vrši transformacijom u kaolina, a zatim u gipsit.

Rezultati ANC testa za FJM pre tretmana neutralizacije i posle, FJM7d, dobijeni u eksperimentalnim istraživanjima u ovoj doktorskoj disertaciji prikazani su na slici 5.19.



Slika 5.19. Rezultati ANC testa za FJM i FJM7d

Na prikazanim dijagramima uočava se, kod oba uzorka, širok plato od 0,2 do 1,4 H^+ eq/kg pri vrednostima pH između 5 i 6 koji je povezan sa rastvaranjem karbonatnih minerala (Komonweeraket i sar., 2015). Naime, karbonati, prvenstveno kalcit, su glavni minerali koji učestvuju u procesu neutralizacije koji se odvija prema jednačini 9 za $pH > 6,3$ i jednačini 10 za $pH < 6,3$ (Dold, 2017).

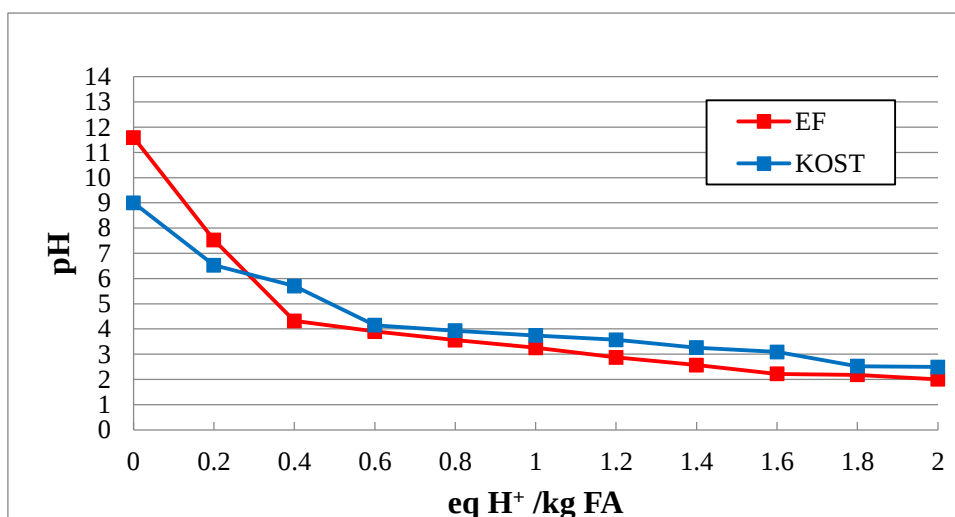
Traba naglasiti da tretman nije značajno smanjio puferski kapacitet materijala i da je količina kiseline koju su karbonati mogli da neutrališu bila u istom opsegu za oba uzorka, i za FJM i za FJM7d. Utrošak karbonata za neutralizaciju kiseline je uticao na početne vrednosti pH nakon ispiranja destilovanom vodom ($0 \text{ H}^+ \text{eq/kg}$) i to 8,6 za FJM i 7,5 za FJM7d. Proizvodi nastali tokom neutralizacije su više uticali na položaj poslednjeg platoa na titracionom dijagramu pri višoj koncentraciji H^+ jona kod FJM7d ($\text{pH} \approx 7,5$) nego kod jalovine pre tretmana FJM ($\text{pH} \approx 3$). To je posledica formiranja minerala hidroksida tokom postupka neutralizacije od katjona metala čija je valenca 3^+ , a to su Fe^{3+} i Al^{3+} . Nastali hidroksidi, $\text{Al}(\text{OH})_3$ i $\text{Fe}(\text{OH})_3$, su hidrolizovani visokim jonskim potencijalom, tako da predstavljaju važne pufere koji kontrolišu pH vrednost na $\approx 4,3$ ($\text{Al}(\text{OH})_3$) i na $\approx 3,5$ ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) (Wahlström i sar., 2009; Dold, 2017; Komonweeraket i sar., 2015).

Na osnovu dobijenih rezultata ANC testa može se konstatovati da flotacijska jalovina rudnika bakra Majdanpek, FJM, ima značajan kapacitet neutralizacije kiseline. Takođe, jedan isti uzorak ove jalovine se može više puta koristiti za neutralizaciju AMD sa veoma velikim učinkom. Puferski kapacitet jalovine se, zapravo, povećava nakon svakog tretmana zbog hidrolize precipitiranih hidroksida metala.

ANC test pepela EF i KOST

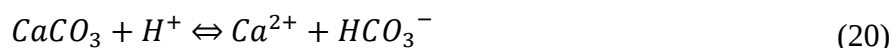
Rezultati ANC testa za pepeo EF i KOST pre tretmana neutralizacije i posle, EF7d i KOST7d, dobijeni u eksperimentalnim istraživanjima u ovoj doktorskoj disertaciji prikazani su na slici 5.20. Iako pripadaju istoj klasi letećeg pepela (klasa F) dva ispitivana uzorka EF i KOST imaju manje razlike u hemijskom sastavu ali i razlike u prvim fazama ANC testa. Uzorak EF ima veoma visoku početnu pH vrednost od 11,6, što ukazuje na prisustvo kreča (CaO) (Brännvall E i sar., 2014), ali je njegov kapacitet neutralizacije brzo iscrpljen na vrednost [$\text{ek H}^+/\text{kg FA}$] od 0,4. KOST uzorak ima nižu početnu pH vrednost od 9,0 i postepen gubitak neutralizacionog kapaciteta sa kratkim platoom na pH 6. Plato na ovim pH vrednostima karakterističan je za kalcit (CaCO_3) (Qureshi i sar., 2016), čije prisustvo je potvrđeno mineraloškim analiza ovog uzorka. Raznovrsnost jedinjenja koja sadrže Ca verovatno je nastala usled starenja uzorka KOST na deponiji, što je dovelo do karbonizacije kroz reakciju kalcijum oksida, prvobitno prisutnog u pepelu, sa ugljen-dioksidom (Yan i sar., 1999, Yeheyis i sar., 2008).

Uticaj različitih jedinjenja kalcijuma na ANC je evidentan u eksperimentima sa 0,2 [$\text{ek H}^+/\text{kg FA}$], gde dobijeni rastvor uzorka EF ima pH 7,5 i KOST pH 6,5. U sledećem eksperimentu, sa [$\text{ek H}^+/\text{kg FA}$] od 0,4, pH vrednost uzorka EF se značajno smanjila na 4,3, dok je pH vrednost uzorka KOST ostala oko 6, što potvrđuje kapacitet neutralizacije prisutnog kalcita. U eksperimentu sa 0,6 [$\text{ek H}^+/\text{kg FA}$], kada se potroši sav kapacitet neutralizacije jedinjenja kalcijuma, oba uzorka letećeg pepela pokazuju skoro identične pH vrednosti (3,9 za EF i 4,1 za KOST). Nakon toga, a do kraja ANC testa (2M HNO_3), oba uzorka pokazuju širok plato oko pH vrednosti od 3. Ovaj rezultat se može dovesti u vezu sa rastvaranjem silikatnih minerala prisutnih u uzorcima letećeg pepela. Proces rastvaranja silikatnih minerala, kao što je plagioklas, prisutan u uzorcima pepela, i olivin, prisutan u uzorku KOST, troši kiselinu, omogućavajući materijalu da poseduje kapacitet neutralizacije na ovim pH vrednostima (Eary i sar., 2006; Banwart i sar., 2001; Linklater i sar., 2005).

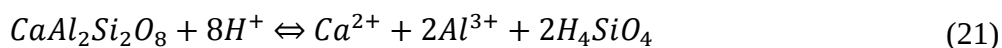


a)

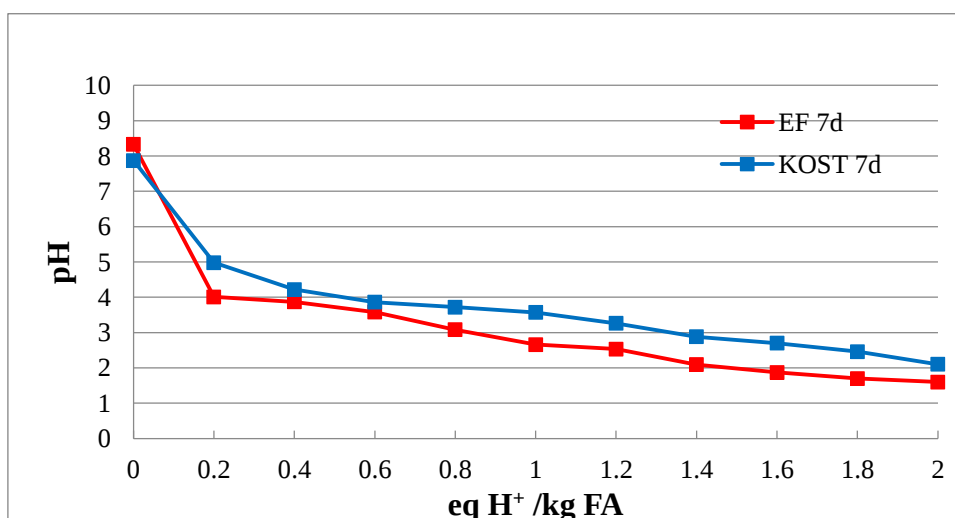
Na osnovu rezultata ANC testa prikazanih na slici 5.20a, može se zaključiti da neutralizacija kiseline pomoću letećeg pepela uključuje dva različita procesa. Prva je reakcija neutralizacije kiseline pomoću jedinjenja kalcijuma, kao što su kreč i kalcit, koja pokazuje plato na alkalnim pH vrednostima tokom ANC testa, reakcije 19 i 20 (Qureshi i sar., 2016; Yan i sar., 1999; Eary i sar., 2006; Vadapalli i sar., 2008):



Drugi proces je potrošnja kiseline za rastvaranje aluminosilikatnih minerala, što dovodi do platoa na kiselim pH vrednostima tokom ANC testa (Yan i sar., 1999; Eary i sar., 2006), predstavljenog kao reakcija 21:



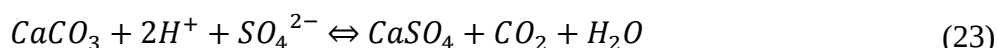
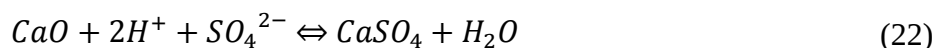
U radovima Ianusa et al (Yunusa i sar. 2012) i Iana et al (Yan i sar., 1999) komentarisano je da je brzina rastvaranja aluminosilikata, u poređenju sa krečom, mnogo sporija, kontrolisana kinetikom i pruža dugotrajan **puferski** efekat. na materijal.



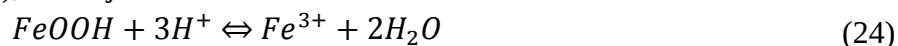
b)

Slika 5.20. Rezultati ANC testa a) EF i KOST; b) EF7d i KOST7d

Rezultati ANC testa čvrstih ostataka nakon neutralizacije kiselih voda (uzorci EF 7d i KOST 7d) su predstavljeni na slici 5.20b. Očigledna razlika između uzoraka letećeg pepela pre i posle neutralizacije je količina kiseline koju materijal može da neutrališe do pH vrednosti 7. Ove količine su bile 0,24 i 0,16 [ek H⁺/kg FA] za uzorke EF i KOST, respektivno (slika 5.20b). Oba uzorka letećeg pepela (EF 7d i KOST 7d) mogu neutralisati 0,06 ekvivalentne količine kiseline po kg materijala pri pH vrednosti od 7. Ovo ukazuje na značajnu potrošnju mineralnih faza koja bi rezultirala pH vrednošću iznad 7 u ANC testu, kao što su kreč i kalcit, tokom tretmana. Početne pH vrednosti od 8,33 za uzorak EF 7d i 7,87 za uzorak KOST 7d mogu biti rezultat prisustva gipsa (Radovanović i sar.,2016), nastalog neutralizacijom kiseline i potvrđenog XRD analizom, reakcije (22) i (23).



Plato na pH vrednostima oko 4, dobijen za vrednosti [ek H⁺/kg FA] između 0,2 i 0,6 (EF 7d), i između 0,4 i 1,0 (KOST 7d) može se pripisati prisustvu getita (FeOOH) formiranog tokom tretman reakcijom hidrolize Fe³⁺ jona iz AMD i sa kapacitetom neutralizacije kiseline na pH 3,5-4,0 (Eary i sar.,2006, Gitari i sar.,2018), reakcija 24.



Očekivani plato oko pH 3 se pomera na niže pH vrednosti za oba uzorka čvrstih ostataka. Ovo ukazuje da su aluminosilikatni minerali takođe bili utrošeni tokom neutralizacije kisele rudničke vode kroz reakciju rastvaranja (reakcija 21).

5.6.5. TCLP i EN 12457-4 test

TCLP test definiše mobilnost organskih ili neorganskih materija u otpadu, za čvrsti otpad. Test je urađen za sve tri sirovine koje su korišćene kao alternativna sredstva za neutralizaciju i to pre tretmana FJM, EF i KOST i posle tretmana FJM7d, EF7d i KOST7d. Eksperimentalni rezultati dobijeni za posmatrane metale su prikazani u tabeli 5.17. Takođe, u tabeli su prikazane maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) metala propisanih zakonom na nivou Republike Srbije.

Tabela 5.17. Rezultati nakon TCLP testa

Parametar (mg/L)	FJM	FJM7d	EF	EF7d	KOST	KOST7d	MDK
Sb	2	2,4	2,3	1,6	2,1	2,3	15
Ba	<0,01	< 0,01	<0,01	<0,01	0,9	0,2	100
Cu	4,1	6,02	0,5	6,5	0,3	5	25
Cd	0,2	0,2	0,08	0,01	0,9	0,01	1
Mo	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	350
Ni	0,3	0,4	0,4	0,6	0,2	0,5	20
Pb	<0,1	0,5	2,5	1	1,5	0,9	5
Ag	<0,01	<0,01	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	5
Cr	<0,01	<0,01	0,21	0,19	0,9	0,1	5
Zn	7,3	4,5	0,2	3,1	0,2	3,2	250
As*	<0,01	<0,01	8,3	12,1	11	12,6	5
Se*	0,02	0,04	47,5	32,1	21,5	8,8	1

* - izraženo u jedinicama µg/L

Na osnovu dobijenih rezultata (tabela 5.17) vidi se da su u slučaju neutralizacije sa FJM vrednosti svih metala ispod MDK, pa se i FJM i formirani talog nakon 7 dana neutralizacije, FJM7d, mogu klasifikovati kao bezopasan otpad. Što se tiče pepela za neutralizaciju i njihovih taloga rezultati testa su pokazali da nisu bezopasan otpad. Naime, i kod EF i KOST i kod njihovih taloga, EF7d i KOST7d, sadržaj As i Se su veće od MDK.

U slučaju elektrofilterskog pepela EF, u uzorku analiziranom nakon tretmana (EF7d) zapažaju se veće koncentracije As, Cu, i Zn nego u početnom uzorku (EF) dok se kod letećeg pepela KOST uočavaju veće koncentracije As, Cu, Ni i Zn.

Kao što je već naglašeno, rezultati TCLP testa ukazuju na kratkoročne efekte luženja, odnosno efekte luženja u invazivnim uslovima odvijanja procesa. Međutim, kada je potrebno sagledati dugoročnije efekte luženja i dati određene prognoze upotrebljava se EN 12457-4 metoda. Rezultati dobijeni EN 12457-4 metodom u okviru ove doktorske disertacije, primenjene na sva tri neutrališuća agensa FJM, EF i KOST, pre i posle neutralizacije, prikazani su u tabeli 5.18. U tabeli je, takođe, data klasifikacija otpada i vrednosti elemenata i jedinjenja u otpadu koji se u zavisnosti od njihovog sadržaja klasifikuje kao indukovani (I), neopasan (N) i opasan (O) otpad.

Tabela 5.18. Rezultati EN 12457-4 testa

Element (mg/kg)	FJM	FJM7d	EF	EF7d	KOST	KOST7d	I	N	O
Sb	24	2,6	14	24	18	20	0,06	0,7	5
As	0,0001	-	0,0001	-	0,0001	-	5	2	25
Cu	0,1	-	0,1	-	0,1	-	2	50	100
Ba	0,1	-	0,1	-	0,1	0,95	20	100	300
Cd	0,01	-	0,1	0,05	0,1	0,5	0,04	1	5
Mo	1,93	0,1	1,4	0,1	0,1	-	0,5	10	30
Ni	1	5	3	4	2	1	0,4	10	40
Pb	1	1	21	4	25	5	0,5	10	50
Se	0,12	0,26	0,4	0,1	0,05	0,2	0,1	0,5	7
Cr	0,1	-	0,5	0,1	0,4	0,1	0,5	10	70
Zn	0,1	-	0,1	-	0,1	-	4	50	200
Sulfati	1000	17600	4600	13300	1700	16300	1000	20000	50000
Hloridi	100	0,1	100	900	400	700	800	1000	25000
pH									
-	7,76	7,2	-	-	-	-	-	>6	-
Čvrsti ostaci posle isparavanja									
-	125	2410	-	-	-	-	-	-	-

Rezultati dobijeni procedurom propisanom EN 12457-4 testom pokazuju da je flotacijska jalovina pre tretmana, FJM, klasifikovana kao opasan otpad zbog visokog sadržaja Sb od 24 mg/kg. Međutim, čvrsti ostatak nakon tretmana spada u neopasan otpad, jer je sadržaj Sb smanjen na 2,6 mg/kg. Koristeći rezultate istraživanja drugih autora (Lindsay i sar., 2015) dolazi se do saznanja da pojedini elementi, u koje spade i Sb, pokazuju veću pokretljivost pri približno neutralnim pH uslovima. To je upravo slučaj u našem eksperimentu gde je pH 7,76, odnosno 7,2. Vrednosti selena, Se, su blago povišene kod oba uzorka, ali nedovoljno da se otpad kategoriše kao opasan. Takođe, sadržaj sulfata je više izražen u uzorku nakon tretmana, FJM7d, nego u polaznom, FJM, ali je u oba slučaja u granicama koje ih svrstavaju u neopasan otpad. Kod FJM7d je povećan sadržaj sulfata verovatno zbog prisustva sulfata rastvorljivih u vodi nastalih i istaloženih tokom postupka neutralizacije AMD. Pepeo EF i KOST i pre i posle tretmana spadaju u opasan otpad zbog povećanog sadržaja Sb.

5.6.6. Dugotrajni test luženja otopljenim snegom

Istraživanja koja su obavljena prema procedurama predviđenim TCLP i EN12457-4 testovima na neutrališućim agensima pre tretmana FJM, EF i KOST i posle tretmana FJM7d, EF7d i KOST7d, dali su rezultate za dva granična slučaja: najgori scenario- ispiranje kiselinom i ispiranje dejonizovanom vodom. Nakon toga nastavljeno je ispitivanje dodatnim dugotrajnim testom ispiranja (luženja) otopljenim snegom u cilju ispitivanja uticaja atmosferskih taloga na odložene sirovine.

Luženje FJM otopljenim snegom

Kako su ispitivanja TCLP i EN12457-4 testovima prikazali različite vrste rezultata izvedeno je dodatno ispitivanje dugotrajnog luženja otopljenim snegom. Test luženja otopljenim snegom je izveden na dva uzorka i to: na flotacijskoj jalovini pre neutralizacije (FJM+sneg) i na uzorku taloga nastalog nakon 7 dana trajanja postupka neutralizacije (FJM7d+sneg).

U tabeli 5.19. su date granične vrednosti koncentracija posmatranih elemenata na nivou Republike Srbije, kao i klasifikacija otpada i vrednosti elemenata u otpadu koji se u zavisnosti od sadržaja elemenata klasifikuje kao indukovani (I), neopasan (N) i opasan (O) otpad.

Tabela 5.19. Hemijska analiza otopljenog snega i rastvora za ispiranje posle dugotrajnog luženja FJM i FJM7d

Element	mg/L			EN12457-4, (mg/kg)		
	Rastopljen sneg	FJM+ sneg	FJM7d+sneg	I	N	O
Sb	< 0,05	3,1	0,24	0,06	0,7	5
As	< 0,02	0,0001	-	5	2	25
Cu	0,06	< 0,01	0,01	2	50	100
Ba	0,056	0,01	-	20	100	300
Cd	< 0,005	0,01	-	0,04	1	5
Mo	< 0,01	0,23	0,01	0,5	10	30
Ni	0,05	< 0,1	-	0,1	0,5	7
Pb	0,05	0,5	1,1	0,5	10	50
Zn	0,16	0,01	-	4	50	200
Se	< 0,02	0,07	0,015	0,1	0,5	7
S	< 0,02	1050	1970	1000	20000	50000
Cr	< 0,01	< 0,01	0,01	0,5	10	70
pH						
	6,32	6,8	6,6		>6	

Rezultati dugotrajnog luženja flotacijske jalovine su pokazali da njeno odlaganje u životnu sredinu nije bezbedno zbog povećanog sadržaja Sb, pa je zato svrstana u kategoriju opasnog otpada. Neophodno je primeniti tretman ispiranja antimona, kako bi se njegov sadržaj u jalovini smanjio ispod dozvoljenih vrednosti propisanih EN 12457-4 testom. Koncentracije ostalih elemenata u rastvoru za luženje su znatno ispod propisanog nivoa EN12457-4 testa. Takođe, prikazani rezultati su veoma slični rezultatima dobijenim testom EN12457-4 (tabela 5.18), što takođe ukazuje da flotacijska jalovina nije pogodna za odlaganje bez prethodnog tretmana.

Nakon sva tri obavljena ispitivanja luženja dobijeni rezultati taloga, FJM7d, pokazuju koncentracije elemenata znatno ispod regulacionih granica. Na osnovu ovih rezultata opisana metodologija tretmana se može implementirati u praksi kako bi se iskoristio i tečni i čvrsti rudarski otpad i tako očuvala životna sredina. U skladu sa dosadašnjim raspoloživim rezultatima može se predložiti idejno rešenje linijskog sistema za tretman rudarskog otpada. Ova ideja će poslužiti kao temelj daljih istraživanja sa ciljem optimizacije protoka i količine kiselih rudničkih voda (AMD) i jalovine, kao i dimenzionisanje i proračun potrebne opreme kako bi se postigla neophodna efikasnost procesa.

Definisanje ekonomičnog i ekološki prihvatljivog tipa integralnog tretmana otpada koji se zasniva na principima održivog razvoja, korišćenju već odloženog otpada, smanjenju sadašnjeg i budućeg zagađenja, smanjenju troškova remedijacije i pretvaranju toksičnog otpada u besplatan resurs, treba da bude imperative za sadašnji rudarski menadžment, a bazirano na dobijenim rezultatima.

Luženje EF i KOST otopljenim snegom

Analiza je izvedena na isti način kao i kod flotacijske jalovine. Formirana su po dva uzorka za analizu kod oba pepela: elektrofilterski pepeo pre tretmana i otopljeni sneg EF+sneg, odnosno leteći pepeo KOST+sneg, dok su drugi par uzoraka talozi nakon tretmana neutralizacije i otopljeni sneg EF7d+sneg, odnosno KOST7d+sneg.

Rezultati hemijske analize otopljenog snega i rastvora za ispiranje nakon dugotrajnog luženja dobijenih u ovom eksperimentu prikazani su u tabeli 5.20.

Tabela 5.20. Hemijska analiza otopljenog snega i rastvora za ispiranje posle dugotrajnog luženja EF, EF7d, KOST i KOST7d

Element	mg/L						EN12457-4 (mg/kg)	
	Rastopljen sneg	EF+sneg	EF7d+sneg	KOST+sneg	KOST7d+sneg	I	B	O
Sb	< 0,05	2,5	2,2	1,8	1,8	0,06	0,7	5
As	< 0,02	0,0001	-	0,0001	-	5	2	25
Cu	0,06	< 0,01	-	0,001	-	2	50	100
Ba	0,056	< 0,01	-	0,001	-	20	100	300
Cd	< 0,005	0,07	0,08	0,08	0,09	0,04	1	5
Mo	< 0,01	0,01	0,02	0,08	0,02	0,5	10	30
Ni	0,05	0,5	< 0,1	0,5	< 0,1	0,1	0,5	7
Pb	0,05	0,4	0,8	0,4	0,2	0,5	10	50
Zn	0,16	0,02	0,03	< 0,01	0,03	4	50	200
Se	< 0,02	0,01	-	< 0,01	0,01	0,1	0,5	7
S	< 0,02	-	-	-	-	1000	20000	50000
Cr	< 0,01	< 0,01	-	0,01	-	0,5	10	70
pH								
-	6,32	-	-	-	-	-	-	>6

Na osnovu rezultata EN 12457-4 testa (tabela 5.18) pepeo sa obe lokacije koji je primenjen za neutralizaciju kisele rudničke vode jezera „Robule“, EF i KOST, se svrstavaju u kategoriju opasnog otpada zbog povećanog sadržaja Sb. Koncentracije ostalih elemenata u rastvoru za luženje su znatno ispod propisanog nivoa EN12457-4 testa. Kako bi se utvrdio uticaj atmosferskih padavina na već deponovane količine letećeg pepela, sprovedeno je dugotrajno izlaganje letećeg pepela

otopljenom snegu. Rezultati u tabeli 5.20 pokazuju da dolazi do izluživanja antimona u životnu sredinu i spada u kategoriju opasnog otpada.

Sumirajući dobijene rezultate i njihovu diskusiju, generalno se može reći da su za neutralizaciju kisele rudničke vode iz jezera „Robule“ upotrebljene dve otpadne sirovine, flotacijska jalovina rudnika Majdanpek i leteći pepeo nastao sagorevanjem uglja u termoolektranama „Nikola Tesla“ i „Kostolac“. Upravljanje i deponovanje ove vrste otpada je veoma složeno i zahteva značajna finansijska ulaganja. Zbog toga je jako važno naći mogućnost njihove dalje primene u cilju smanjenja količine koje su na deponijama.

Za razliku od prethodnih istraživača koji su se bavili neutralizacijom kiselih rudničkih voda iz jezera „Robule“ primenom konvencionalnih sredstava za neutralizaciju, kreč, krečno mleko, natrijum hidroksid (Oreščanin i Kollar, 2012, Gardić i sar., 2017, Marković i sar. 2020, Masuda i saradnici., 2019.) u ovom istraživanju su upotrebljena alternativna sredstva i to iz kategorije otpadnih sirovina. Takođe, pojedini istraživači su za dvostepenu neutralizaciju koristili konvencionalne i hemijske reagense. Međutim, u ovim istraživanjima predložena je upotreba alternativnih materijala, otpadnih sirovina za prvi korak neutralizacije, u cilju povećanja njihove potrošnje i istovremenog smanjenja količina za deponovanje. Na taj način se daje veliki doprinos u smanjenju njihovog negativnog uticaja na životnu sredinu.

Marković i sar., 2020 su koristili hitozin kao prirodno alternativno sredstvo za adsorpciju mangana, nakon neutralizacije krečnim mlekom, ali nisu dobili efluent pogodan za direktno ispuštanje u životnu sredinu. Za razliku od njih, u istraživanjima prikazanim u doktorskoj disertaciji dobijen je efluent koji je bezbedan za prirodne vodotokove i životnu sredinu. Takođe, Gardić i sar. 2017 su u dvostepenoj neutralizaciji otpadne vode dobili mulj koji ni posle izlaganja temperaturama od 40, 150 i 200 °C nije bio bezbedan za odlaganje.

Upotrebom FJM dobijena je prečišćena kisela rudnička voda jezera „Robule“, sa koncentracijom Mn iznad zakonom dozvoljenih granica za ispuštanje. Mangan je uspešno uklonjen dodavanjem kreča kao agensa za drugi korak neutralizacije. Naime, dodavanjem kreča došlo je do porasta pH vrednosti rastvora do 10, čime su se stvorili termodinamički uslovi za potpuno taloženje mangana. Talog nastao tokom postupka neutralizacije primenom jalovine je ispitan pomoću EN 12457-4 i TCLP testova propisanih zakonom. Rezultati su pokazali da je talog bezbedan za direktno odlaganje u životnu sredinu bez potrebe predtretmana, što nije bio slučaj za talog dobijen tokom neutralizacije letećim pepelom KOST i EF.

Upotrebom letećeg pepela dobijena je prečišćena kisela rudnička voda jezera „Robule“, sa zaostatom mangana kao i kod flotacijske jalovine, koji bi uz dodatak kreča mogao da se ukloni do zahtevanih vrednosti. Međutim, talog pepela nije bezbedan za odlaganje usled povišenih vrednosti antimona. Vrednosti antimona bile su povišene i pre početka neutralizacije, stoga ovaj pepeo nije bezbedan za deponovanje bez predtretmana.

6. ZAKLJUČAK

Kao posledica višedecenijskog odlaganja rudarske raskrivke iz Rudarsko-topioničarskog basena (RTB) Bor, formirano je, u blizini grada Bora, veštačko akumulaciono jezero kiselih rudničkih voda „Robule“. Voda jezera ima nisku pH vrednost, visoke koncentracije različitih hemijskih elemenata i negativan uticaj po životnu sredinu. U ovoj doktorskoj disertaciji korišćena je flotacijska jalovina iz rudnika bakra Majdanpek (FJM) i pepeo sa dve lokacije: termoelektrana „Nikola Tesla“-Obrenovac (EF) i termoelektrana „Kostolac“ (KOST) za neutralizaciju kiselih rudničkih voda jezera Robule.

Na osnovu rezultata istraživanja prikazanih u doktorskoj disertaciji pod nazivom „Ispitivanje mehanizma neutralizacije kiselih rudničkih voda korišćenjem flotacijske jalovine i letećeg pepela“ izvedeni su sledeći zaključci:

► Karakterizacijom polaznog uzorka FJM utvrđeno je sledeće:

- Rezultati hemijske analize polaznog uzorka FJM su pokazali da je sadržaj Fe 10,7 %, S 8,16 %, a zatim slede Mn 0,126 %, Cu 0,066 %, Zn 0,0918 % i Pb 0,009 %. Vrednost pH je 8,48 što znači da se radi o baznoj sredini.

- Na osnovu dobijenih rezultata mineraloške analize zaključeno je da je flotacijska jalovina rudnika bakra Majdanpek (FJM) bogata karbonatnim mineralima, poseduje značajan kapacitet neutralizacije kiseline i predstavlja veoma efikasno alternativno sredstvo za neutralizaciju kiselih rudničkih voda i uklanjanje prisutnih metala.

► Rezultati su pokazali da se FJM može uspešno primeniti u aktivnom tretmanu kiselih rudničkih voda kao i u kombinaciji sa hidratisanim krečom, kao predtretman kiselih rudničkih voda i agens kojim se prvo pH vrednost podigne do pH 7, a zatim za potpunu neutralizaciju i obaranje zaostalog Mn dodaje kreč

► Zbog koncentracije Sb od 24 mg/kg, prema EN 12457-4 testu, FJM pre tretmana se klasifikuje kao opasan otpad, jer je maksimalna dozvoljena koncentracija 5 mg/kg Sb. Međutim, FJM7d, kao čvrsti ostatak nakon tretmana je u kategoriji neopasnog otpada, jer sadrži 0,7 mg/kg Sb.

► Čvrsti ostatak flotacijske jalovine FJM7d, nakon neutralizacije kisele rudničke vode jezera Robule, ima visoku koncentraciju S i povećan sadržaj teških metala koji su se istaložili u obliku svojih hidroksida tokom postupka neutralizacije, ali je na osnovu testova luženja TCLP testa, EN 12457-4 testa karakterisan kao neopasni otpad, bezbedan za odlaganje usled koncentracija opasnih elemenata znatno ispod propisanih granica

► Karakterizacijom polaznih uzoraka KOST I EF definisan je bazni karakter oba uzorka, pri čemu je uzorak pepela KOST imao višu pH vrednost

► Iako pripadaju istoj klasi pepela EF i KOST, leteći pepeo KOST se pokazao kao efikasniji za neutralizaciju kiselih rudničkih voda „Robule“ usled razlika u mineralnom sastavu. Ove razlike u mineralnim fazama su posledica starenja letećeg pepela KOST kroz proces karbonizacije kalcijum oksida prvobitno prisutnog u FA ugljen-dioksidom što dovodi do različitih sposobnosti za neutralizaciju.

► Različite sposobnosti neutralizacije pokazane su rezultatima ANC testa. Potvrđeno je prisustvo minerala kalcita, u KOST uzorku nastalom usled starenja letećeg pepela i prisustva gipsa u ANC testu oba uzorka čvrstih ostataka formiranih procesom neutralizacije, kao što su rezultati XRD već pokazali.

► Na osnovu rezultata EN 12457-4 testa pepeli EF i KOST, korišćeni za neutralizaciju kisele rudničke vode jezera „Robule“ i njihovi talozi nakon tretmana se svrstavaju u kategoriju opasnog otpada zbog povećanog sadržaja Sb, za razliku od FJM čiji je talog bezbedan za odlaganje. U slučaju TCLP testa pepeli EF i KOST i pre i nakon tretmana su zbog povišenih vrednosti As i Se svrstani u opasan otpad.

► U doktorskoj disertaciji je korišćen softver PHREEQC za simulaciju vodenog tretmana agenasa FJM, EF i KOST u neutralizaciji kiselih rudničkih voda koji je pokazao uglavnom tačnu precipitaciju metala

► Uticaj pH vrednosti na taloženje metala kao i mehanizmi neutralizacije, potvrđeni su rezultatima modeliranja (softver PHREEQC). Rezultati modeliranja su pokazali preovlađujući efekat formiranja getita i gipsita na mehaniku taloženja tokom neutralizacionog tretmana sa oba uzorka letećeg pepela.

► Flotacijska jalovina Majdanpek je bogata karbonatnim mineralima (kalcit i dolomit) i poseduje značajan kapacitet za neutralizaciju kiselih rudničkih voda. Svojim baznim karakterom dovode do promene pH vrednosti rastvora i taloženja metala na određenim pH vrednostima u obliku hidroksida. Dok je pretpostavka da se Zn i Pb talože na nižim pH vrednostima uz koprecipitaciju na hidroksidima Fe i Al.

► Mehanizam neutralizacije kod letećeg pepela se svodi na uklanjanje Fe^{3+} i Al^{3+} jona i formiranje nerastvorljivih (oksi)hidroksidnih jedinjenja, koje se dešava u prvih 5 minuta neutralizacije, pri pH 4,38 za EF uzorak i 5,15 za uzorak KOST i stvara povoljne uslove za koprecipitaciju ostalih metala u tragovima (Cu, Zn, Ni, Pb i Cd) iz AMD-a, što je dodatno poboljšano adsorpcijom katjona na česticama letećeg pepela.

► Efikasnost tretmana alternativnim materijalima za neutralizaciju je definisana poređenjem sa neutralizacijom pomoću NaOH kao konvencionalnog agenasa za neutralizaciju, pri čemu je definisan i mehanizam neutralizacije

► Upotreba NaOH za neutralizaciju je takođe pokazala sposobnost apsorpcije metala na površini čestica letećeg pepela, obzirom da je leteći pepeo pokazao bolju efikasnost u neutralizaciji kiselih rudničkih voda nego ovaj komercijalni agens za neutralizaciju

► Upotreba FJM, KOST i EF kao alternativnih materijala za neutralizaciju kiselih rudničkih voda dobijaju se prečišćene rudničke vode jezera „Robule“ koje se mogu ispuštati bezbedno u životnu sredinu u skladu sa zakonima Republike Srbije

Izvedenim zaključcima, nakon detaljnog istraživanja, skrenuta je pažnja na efikasnost istovremene upotrebe tri vrste otpada. Umesto odvojenog tretmana opasnog otpada jalovine, pepela i kiselih rudničkih voda, u doktorskoj disertaciji su prikazani rezultati istraživanja o upotrebi jalovine i pepela kao agenasa za neutralizaciju kisele rudničke vode jezera „Robule“. Nakon jednog tako koncipiranog postupka dobijena je prečišćena voda koja je bezbedna za ispuštanje u životnu sredinu što je bio i cilj rada.

Metodologija tretmana definisana u ovoj doktorskoj disertaciji predstavlja ekonomski i ekološki prihvatljiv vid integralnog tretmana otpada koji se zasniva na principima održivog razvoja, a to je: korišćenje već odloženog otpada, smanjenje sadašnjeg i budućeg zagađenja, smanjenje troškova remedijacije i pretvaranje toksičnog otpada u besplatan resurs. Ovo bi trebalo da bude imperativ za sadašnji rudarski menadžment baziran na rezultatima ove doktorske disertacije.

LITERATURA

Adamović D., Ishiyama D., Đordjević S., Ogawa Y., Stevanović Z., Kawaraya H., Sato H., Obradović Lj., Marinković V., Petrović J., Gardić V., Estimation and comparison of the environmental impacts of acid mine drainage-bearing river water in the Bor and Majdanpek porphyry copper mining areas in Eastern Serbia, *Resource Geology*, 2021, 71, 2, 123-143.
<https://doi.org/10.1111/rge.12254>

Aguiar A.O., Andrade L.H., Ricci B.C., Pires, W.L., Miranda, G.A., Amaral, M.C., Gold acid mine drainage treatment by membrane separation processes: an evaluation of the main operational conditions, *Separation and Purification Technology*, 2016, 170, 360-369.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.07.003>

Ahmaruzzaman M., A review on the utilization of fly ash, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2010, 36, 3, 327-363.
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.003>

Aigbe U.O., Ukhurebor K.E., Onyancha R.B., Osibote O.A., Darmokoesoemo H., Kusuma H.S., Fly ash-based adsorbent for adsorption of heavy metals and dyes from aqueous solution: a review, *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 14, 2751-2774.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.07.140>

Akcil A., Koldas S., Acid Mine Drainage (AMD) Causes, Treatment and Case Studies, *Journal of Cleaner Production*, 2006, 14, 1139-1145.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2004.09.006>

Alagić S., Randelović I., Maksimalno dozvoljene koncentracije esencijalnih metala bakra i cinka u zemljištu, u zakonodavstvima različitih zemalja, *Zaštita materijala*, 2015, 56, 4, 397-402.
doi: 10.5937/ZasMat1504397A

Alakangas L., Andersson E., Mueller S., Neutralization/prevention of acid rock drainage using mixtures of alkaline by-products and sulfidic mine wastes, *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20, 7907–7916.
<https://doi.org/10.1007/s11356-013-1838-z>

Albrecht L., Boliden Summary Report, Resources and Reserves, Maurliden, 2018.

Allende K.L., McCarthy D.T., Fletcher T.D., The influence of media type on removal of arsenic, iron and boron from acidic wastewater in horizontal flow wetland microcosms planted with *Phragmites australis*, *Chemical Engineering Journal*, 2014, 246, 217-228.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.035>

Anon, Dirty Metal, Mining Communities and Environment, Earthworks, Oxfam America, Washington, 2004, 4.

Antonijević M.M., Dimitrijević M.D., Stevanović Z.O., Šerbula S.M., Bogdanović G.D., Investigation of the possibility of copper recovery from the flotation tailings by acid leaching, *Journal Hazardous Materials*, 2008, 158,1, 23–34.
DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.01.063

Armentia S.L., Pantoja M., Abenojar J., Martinez M.A., Development of Silane-Based Coatings with Zirconia Nanoparticles Combining Wetting, Tribological, and Aesthetical Properties, *Coatings*, 2018, 8, 10, 368.
<https://doi.org/10.3390/coatings8100368>

Arnold D.E., Diversion wells-a low-cost approach to treatment of acid mine drainage, *Proceedings, 12th West Virginia surface mine drainage task force symposium*, 3-4 April 1991, Morgantown, West Virginia, 1991.

Arnold D.E., Skinner W.D., Spotts D.E., Evaluation of three experimental low- technology approaches to acid mitigation in headwater streams. *Water, Air, and Soil Pollution* 1988, 41, 385-406.
https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-009-2279-2_19

Arsenijević S., Hemija-opšta i neorganska, Naučna knjiga, Beograd, 1998.

Arun K.A., Santhi A.S., Mohanganesh G., Various utilization of fly ash and its properties on concrete-A review, *International Journal of Emerginig trends in Egeineering and Development*, 2012, 2, 2, 435-444.
<https://www.researchgate.net/publication/259848637>

Asta M.P., Ayora C., Acero P., Cama J., Field rates for natural attenuation of arsenic in Tinto Santa Rosa acid mine drainage (SW Spain), *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177, 1-3, 1102-1111.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.034>

ASTM C618-05, Standard specification for fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as mineral admixture in Portland cement concrete. In: *Annual book of ASTM standards*. ASTM; West Conshohocken, Pennsylvania: 2005.

Aubertin M., Asce M., Bussi  re B., Pabst T., James M., Mbonimpa M., Review of reclamation techniques for acid generating mine wastes upon closure of disposal sites, *Conference, Geo-Chicago*, 2016.
DOI:10.1061/9780784480137.034

Banks D., Younger P.L., Arnesen R-T., Iversen E.R, Banks S.B., Mine-water chemistry; the good, the bad ant the ugly, *Environmental Geology*, 1997, 32 157-174.
<https://doi.org/10.1007/s002540050204>

Baruah B.P., Khare P., Mobility of trace and potentially harmful elements in the environment from high sulfur Indian coal mines, *Applied Geochemistry*. 2010, 25, 1621-1631
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.08.010>

Banwart S. A., Malmstr  m M. E., Hydrochemical modelling for preliminary assessment of minewater pollution, *Journal of Geochemical Exploration* 2001, 74,1-3, 73-97.
[https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(01\)00176-5](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(01)00176-5)

Barrow N. J., Br  mmer G. W., Fischer L., Rate of desorption of eight heavy metals from goethite and its implications for understanding the pathways for penetration, *European journal of soil science* 2012, 63,3, 389-398

<https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2012.01450.x>

Bell F.G, Halbach T.F.J., Bullock S.E.T., The effects of acid mine drainage from an old mine in the Witbank Coalfield, South Africa, *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, 2002, 35, 265-278.

<https://doi.org/10.1144/1470-9236/00121>

Belviso C., State-of-the-art applications of fly ash from coal and biomass: A focus on zeolite synthesis processes and issues. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2018, 65, 109-135.

<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.10.004>

Benzaazoua M., Kongolo M., Physico-chemical properties of tailing slurries during environmental desulphurization by froth flotation, *International Journal of Mineral Processing*, 2003, 69, 1-4, 221-234.

DOI:10.1016/S0301-7516(02)00129-1

Beškoski V.P., Papić P., Dragišić V., Matić V., Vrvic M.M., Long term studies on the impact of thionic bacteria on the global pollution of waters with toxic ions, *Advanced Materials Research*, 2009, 71-73, 105-108.

<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.71-73.105>

Bhatt A., Priyadashini Sh., Mohanakrishnan A.A., Abri A., Sattler M., Techapaphawit S., Physical, chemical, and geotechnical properties of coal fly ash: A global review, *Case Studies in Construction Materials*, 2019, 11, e00263.

<https://doi.org/10.1016/j.cscm.2019.e00263>

Bigham J.M., Schwertmann U., Traina S.J., Winland R.L., Wolf M., Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60, 12, 2111–2121.

[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00091-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00091-9)

Blodau Ch., A review of acidity generation and consumption in acidic coal mine lakes and their watersheds, *Science of The Total Environment*, 2006, 369, 1-3, 307-332.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.05.004>

Bogdanović G., Trumić M., Stanković V., Antić D., Trumić M., Milanović Z., Rudničke vode iz rudnika RTB Bor - resurs za dobijanje bakra ili zagađivač životne sredine, *Recycling and Sustainable Development*, 2013 ,6, 1, 41-50.

<https://scindeks.ceon.rs/article.aspx?artid=1820-74801301041B>

Bogdanović G., Trumić M., Trumić M., Antić D.V., Upravljanje otpadom iz rudarstva - nastanak i mogućnost prerade, *Reciklaža i održivi razvoj*, 2011, 4, 1, 37-43.

<https://scindeks.ceon.rs/article.aspx?artid=1820-74801101037B>

Boger DV., Rheology and the resource industries, *Chemical Engineering Science*, 2009, 64, 22, 4525–4536.

<https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.03.007>

Brännvall E., Andreas L., Sjöblom R., Diener S., Lagerkvist A., Factors influencing chemical and mineralogical changes in RDF fly ashes during aging, *Journal of Environmental Engineering* 2014, 140,3, 04013014.

DOI:10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000802

BRGM, Management of mining, quarrying and ore-processing waste in the European Union, 2001.

Briaud J. L., Case Histories in Soil and Rock Erosion: Woodrow Wilson Bridge, Brazos River Meander, Normandy Cliffs, and New Orleans Levees, *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2008, 134, 10, 1424-1447.

Brierley Corale L., Brierley James A., Progress in bioleaching: part B: applications of microbial processes by the minerals industries, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2013, 97, 7543–7552.

DOI:10.1007/s00253-013-5095-3

Brininstool M., The Mineral Industry of Serbia, U.S.Geological Survey Minerals yearbook, 2007.

Brzaković P., Osnovne karakteristike i sistematizacija pepela iz termoelektrane Kostolac. Zbornik radova, Energetski kompleks Kostolac i životna sredina 2002, 139-143, 2002.

Buccambuso E., Ruhs A., Figueroa L., Gusek J.J., Wildman T., Holmes M., Reisman D., Ethanol-fed or solid-phase organic sulfate reducing bioreactors for the National Tunnel Drainage, Clear Creek/Central City Superfund site, *Proceedings: 24th ASMR*, Gillette, WY, 2007, 95–105.

Bugarin M., Stevanović Z., Gardić V., Marinković V., Pregled dosadašnjih geoloških istraživanja starog flotacijskog jalovišta i EU regulativa iz oblasti zaštite voda, *Rudarski radovi*, 2012, 4, 1-8.

<https://scindeks.ceon.rs/article.aspx?artid=1451-01621104001B>

Bussiere B., Acid mine drainage from abandoned mine sites: Problematic and reclamation approaches, *Advances in Environmental Geotechnics*, 2009, 111-125.

DOI 10.1007/978-3-642-04460-1_6

Buzzi D.C., Viegas L.S., Rodrigues S., Bernardes A.M., Tenório J.A.S. (2013), Water recovery from acid mine drainage by electrodialysis, *Mineral Engineering*, 2013, 4, 82-89. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.08.005>

Cai M.F., Dang Zh., Chen Y.W., Belzile N., The passivation of pyrrhotite by surface coating, *Chemosphere*, 2005, 61, 5, 659-667.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.03.032>

Chen J., Rapid urbanization in China: a real challenge to soil protection and food security. *Catena*, 2007, 69, 1–15. doi:10.1016/j.catena.2006.04.019

Connors E., Coal-ash management by U.S. electric utilities: Overview and recent developments, *Utilities Policy*, 2015, 34, 30-33.

<https://www.journals.elsevier.com/utilities-policy>

Costa M.C., Santos E.S., Barros R.J., Pires C., Martins M., Wine wastes as carbon source for biological treatment of acid mine drainage, *Chemosphere*, 2009, 75, 6, 831–836. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.12.062>

Cudennec Y., Lecerf A., The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite revisited, *Journal Solid State Chemistry*, 2006, 179, 3, 716–722. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.11.030>

Deligiannakis Y., Georgiou Y., Mouzourakis E., Konstantinou L., Low-Cost Carbon-Based Materials for Selective Removal of As(III) from Waste Waters, *Proceedings, 10th ICARD-IMWA 2015, Annual Conference, Santiago, Chile, 2015.*

DEP-Department of Environmental Protection, The science of acid mine drainage and passive treatment, Bureau of Abandoned Mine Reclamation of Pennsylvania (Web site).K. 1992. The Kentucky wetlands project: A field study to evaluate manmade wetlands for acid coal mine drainage treatment. Final Report to the U.S. Office of Surface Mining, Villanova University, Villanova, PA, 2000.

Diao Z., Shi T., Wang S., Huang X., Zhang T., Tang Y., Zhang X., Qiu R., Silanebased coatings on the pyrite for remediation of acid mine drainage. *Water Research*. 2013. 47, 4391–4402. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2013.05.006>

Dimitrijević M., Milić, S., Sulfidni rudarski otpad karakteristike, uticaj na životnu sredinu i tretman, *Monografija, Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet, Bor*, 2017.

Dimitrijević M.D, Alagić S.Č., Pasivni tretman kiselih rudničkih voda, *Bakar*, 2012, 37, 1, 57-68.

Dimitrijević M.D, Antonijević M.M, Dimitrijević V., Oksidacija pirita-posledice i značaj, *Hemijska industrija*, 2002, 56, 7-8, 299-316.

Dimitrijević M.D, Nujkić M.M., Milić S.M., Obrada kiselih rudničkih voda krečom, *Bakar*, 2012, 37, 1, 45-56

Dimitrijević M.D., Kisele rudničke vode, *Bakar*, 2012a, 37, 1, 33- 44.

Dold B., Acid rock drainage prediction: A critical review, *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, 172, 120–132. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.09.014>

Dold B., Sustainability in metal mining: From exploration, over processing to mine waste management, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2008, 7, 4, 275-285. DOI:10.1007/s11157-008-9142-y

Đorđević D., Stanković M., Krstić N., Dimitrijević M., Anastasijević N., Đorđević M., Nikolić M., Geochemical analysis of Kostolac power plant fly ash: Working and living environment influence aspect, *Safeti Engineering*, 2018, 8, 1, 15-20.

Đorđević Đ.S., Dražić J.V., Fizička hemija, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1987.

Dorđević Lj, Radovanović N, Redžić N, Upravljanje otpadom u Republici Srbiji u periodu 2011-2016, Agencija za zaštitu životne sredine, Beograd, 2017.

Dorđievski S., Petrović J., Krstić V., Stevanović Z., Marković R., Jonović R., Avramović Lj., Comparative XRD and XRF analysis of selected mine waste samples from Oštrejski Planir dump (Bor, Serbia), Recycling and Sustainable Development, 2016, 9, 1, 21-27.
DOI: 10.5937/ror1601021D

Dorđievski S., Stanković S., Aciditet i alkalitet vode Borske reke i Timoka, Bakar, 2018, 43, 2, 81-90.

Dorđievski S., Ishiyama D., Ogawa Y., Stevanović Z., Mobility and natural attenuation of metals and arsenic in acidic waters of the drainage system of Timok River from Bor copper mines (Serbia) to Danube River, Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25, 25005-25019.
<https://doi.org/10.1007/s11356-018-2541-x>

Dragojević M., Popović M., Stević S., Šćepanović V., Opšta hemija. I deo, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1994.

Dudka S., Adriano D.C., Environmental Impacts of Metal Ore Mining and Processing: A Review, Journal of Environmental Quality, 1997, 26, 3, 590-602.
<https://doi.org/10.2134/jeq1997.00472425002600030003x>

Dunbabin J.S., Bowmer K.H., Potential use of constructed wetlands for treatment of industrial wastewaters containing metals, Science of the Total Environment, 1992, 111, 2-3, 151-168.

DOI: 10.1016/0048-9697(92)90353-t

Eary L.E., Williamson M. A., Simulations of the neutralizing capacity of silicate rocks in acid mine drainage environments, J. Am. Soc. Min. Reclam 2006, 2, 564-577.
DOI:10.21000/JASMR06020564

ECS, EN 12457-4:2002: Characterization of waste - Leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 4: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 10 mm (without or with size reduction). CEN/TC 292 - Characterization of waste, 99/31/EC, European Committee of Standardization (ECS), Brussels, 2002.

Eger P., Melchert G., The design of a wetland treatment system to remove trace metals from mine drainage, Proceedings, American Society for Surface Mining and Reclamation Conference, May 14-17, 1992, Duluth, MN, 1992, 98-107.
<http://www.wvu.edu/~agexten/landrec/passtrt/passtrt.htm>

Elliott P., Ragusa S., Catcheside D., Growth of sulfate-reducing bacteria under acidic conditions in an upflow anaerobic bioreactor as a treatment system for acid mine drainage, Water Research, 1998, 32, 2, 3724-3730.
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00144-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00144-4)

Energoprojekt Entel, Idejni projekat, Sveska 1.1, Unutrašnji transport pepela i šljake, Studija opravdanosti i idejni projekat rekonstrukcije sistema za transport i odlaganje pepela i šljake TE Nikola Tesla B, 2007.

EPA-The environment (protection) Act, Act No. 29, 267-280, 1986.

EPRI, Coal Ash and the Environment: Characteristics of Fly Ash, EPRI RP2485-8, Technical Brief, Electric Power Research Institute (EPRI), Palo Alto, California, 1988.

Ericsson M., Löf, O., Mining's contribution to national economies between 1996 and 2016, Mineral Economics, 2019, 32, 223–250.
<https://doi.org/10.1007/s13563-019-00191-6>

Esmaili A., Mobini M., Eslami H., Removal of heavy metals from acid mine drainage by native natural clay minerals, batch and continuous studies, Applied Water Science, 2019, 9, Article number: 97.
<https://doi.org/10.1007/s13201-019-0977-x>

Ferreira L.D., Gomes, R.C., Ferreira, A.C., Electrokinetic dewatering of mine tailing: influence of solid content and voltage level applied, Environmental Earth Sciences, 2022, 81, Article number 26.
doi.org/10.1007/s12665-021-10142-6

Gabr M.A., Bowders J.J., Runner M.S., Assessment of acid mine drainage remediation schemes on groundwater flow regimes at a reclaimed mine site. In: International Land Reclamation and Mine Drainage Conference, 24–29 April 1994, USDI, Bureau of Mines SP 06B-94, Pittsburgh, PA; 1994, 168-177.

Gaffney J.S., Marley N.A., The impacts of combustion emissions on air quality and climate-from coal to biofuels and beyond, Atmospheric Environment, 2009, 43, 1, 23-36.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.016>

Gaikwad R.W., Gupta D.V., Acid mine drainage (AMD) management, Journal of Industrial Pollution Control, 2007, 23, 2, 283-295.

Galhardi J.A., Bonotto D.M., Hydrogeochemical features of surface water and groundwater contaminated with acid mine drainage (AMD) in coal mining areas: a case study in southern Brazil, Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23, 18, 18911- 18927.
<http://dx.doi.org/10.1007/s11356-016-7077-3>

Gardić V., Marković R., Masuda N., Sokolović J., Petrović J., Đorđević S., Božić D., The study of leachability and toxicity of sludge after neutralization of Saraka and Robule AMD wastewaters, Journal of Mining and Metallurgy, Section A: Mining, 2017, 53A, 1, 17-29.
doi: 10.5937/JMMA1701017G

Gerhardt A., de Bisthoven L.J., Soares AMVM., Macroinvertebrate response to acid mine drainage: community metrics and on-line behavioural toxicity bioassay, Environmental Pollution, 2004, 130, 2, 263–274.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2003.11.016>

Giannopoulou I., Papias D., Differential precipitation of copper and nickel from acidic polymetallic aqueous solutions, Hydrometallurgy, 2008, 90, 2-4, 137–146.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.10.004>

Gibert O., Pomierny S., Rowe I., Kalin R.M., Selection of organic substrates as potential reactive materials for use in a denitrification permeable reactive barrier (PRB), *Bioresource Technology*, 2008, 99, 16, 7587–7596.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.02.012>

Gitari M. W., Petrik L. F., Etchebers O., Key D. L., Iwuoha E., Okujeni C., Treatment of acid mine drainage with fly ash: removal of major contaminants and trace elements, *Journal of Environmental Science and Health Part A* 2006, 41,8, 1729-1747.
<https://doi.org/10.1080/10934520600754425>

Gitari W.G, Petrik L.F, Akinyemi S.A., Treatment of Acid Mine Drainage with Coal Fly Ash: Exploring the Solution Chemistry and Product Water Quality, chapter 5, in *Coal Fly Ash Beneficiation - Treatment of Acid Mine Drainage with Coal Fly Ash*, Edited by Akinyemi, S.A., Gitari, M.W.; Published by InTech, Rijeka, Croatia, 2018
DOI: 10.5772/intechopen.69741

Glass G.K., Buenfeld N.R., Differential acid neutralisation analysis, *Cement and Concrete Research*, 1999, 29,10, 1681-1684.
[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00127-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00127-1)

Glass G.K., Reddy B., Buenfeld N.R., Corrosion inhibition in concrete arising from its acid neutralisation capacity, *Corrosion Science*, 2000, 42, 9, 587- 1598.

Godirilwe L.L., Haga K., Altansukh B., Takasaki Y., Ishiyama D., Trifunović V., Avramović Lj., Jonović R., Stevanović Z., Shibayama A., Copper Recovery and Reduction of Environmental Loading from Mine Tailings by High-Pressure Leaching and SX-EW Process, *Metals*, 2021, 11, 9, 1335.
<https://doi.org/10.3390/met11091335>

Grande J.A., de la Torre M.L., Ceron J.C., Beltran R., Gomez T., Overall hydrochemical characterization of the Iberian Pyrite Belt. Main acid mine drainage-generating sources (Huelva, SW Spain), *Journal Hydrology*, 2010, 390, 123-130.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.06.001>

Gray N.F., Environmental impact and remediation of acid mine drainage: a management problem, *Environmental Geology*, 1997, 30, 62–71.
<https://doi.org/10.1007/s002540050133>

Grismer M.E., Shepherd H.L., Plants in constructed wetlands help to treat agricultural processing wastewater, *California Agriculture*, 2011, 65, 2, 74-79.
<https://doi.org/10.3733/ca.v065n02p73>

Grujić M., Jedinstveni program sanacije, zaštite i osmatranja „Valja Fundata“ i Šaški Potok rudnika bakra Majdanpek, Ministarstvo za zaštitu životne sredine, Beograd, 1996.

Gusek J.J., Wildeman T.R., Miller A., Fricke J., The Challenges of designing, permitting and building a 1200 GPM Passive Bioreactor for metal mine drainage, west fork mine, Missouri, *Proceedings, 15th American Society of Surface Mining and reclamation (ASSMR)*, May 17-21 1998, St Louis, United States, 1998.

Guanghui Yuan, Yingchang Cao, Hans-Martin Schulz, Fang Hao, Jon Gluyas, Keyu Liu, Tian Yang, Yanzhong Wang, Kelai Xi, Fulai Li, A review of feldspar alteration and its geological significance in sedimentary basins: From shallow aquifers to deep hydrocarbon reservoirs, *Earth-Science Reviews*, 2019, 191, 114-140.
<https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.02.004>.

Haile A., Gelebo G.G., Tesfaye T., Mengie W., Mebrate M.A., Abuhay A., Limeneh D.Y., Pulp and paper mill wastes: utilizations and prospects for high value-added biomaterials, *Bioresources and Bioprocessing*, 2021, 8, Article number 35.
<https://doi.org/10.1186/s40643-021-00385-3>

Hakkou R., Benzaazou M., Bussiere B., Valorization of Phosphate Waste Rocks and Sludge from the Moroccan Phosphate Mines: Challenges and Perspectives, *Procedia Engineering*, 2016, 138, 110-118.
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.02.068>

Han Y., Youm S., Oh C., Cho Y., Ahn J., Geochemical and eco-toxicological characteristics of stream water and its sediments affected by acid mine drainage, *Catena*, 2017, 148, 1, 52-59.
<https://doi.org/10.1016/j.catena.2015.11.015>

Hana B., Altansukhb B., Hagac K., Stevanović Z., Jonović R., Avramović Lj., Urošević D., Takasakib Y., Masudab N., Ishiyamab D., Shibayamab A., Development of copper recovery process from flotation tailings by a combined method of high-pressure leaching-solvent extraction, *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 352, 192-203. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.03.014>

Hansen H.K., Yianatos J.B., Ottosen L.M., Speciation and leachability of copper in mine tailings from porphyry copper mining: influence of particle size, *Chemosphere*. 2005, 60, 10, 1497–1503.
DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.01.086

Hansen J.A., Welsh P.G., Lipton J., Cacela D., Effects of copper exposure on growth and survival of juvenile bull trout, *Transactions of the American Fisheries Society*, 2002, 131, 4, 690-697.
[https://doi.org/10.1577/1548-8659\(2002\)131<0690:EOCEOG>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1577/1548-8659(2002)131<0690:EOCEOG>2.0.CO;2)

Hanson G.J, Cook K.R., Apparatus, test procedures, and analytical methods to measure soil erodibility in situ, *Applied Engineering in Agriculture*, 2004, 20, 4, 455-462. doi: 10.13031/2013.16492

Hedrich S., Johnson D.B., Remediation and selective recovery of metals from acidic mine waters using novel modular bioreactors, *Environmental Science & Technology*, 2014, 48, 12206-12212.
<https://doi.org/10.1021/es5030367>

Héquet V., Ricou P., Lecuyer I., Le Cloirec, P. Removal of Cu²⁺ and Zn²⁺ in aqueous solutions by sorption onto mixed fly ash. *Fuel* 2001, 80, 6, 851-856.
[https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00153-8](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00153-8)

Heviánková S., Bestová I., Kyncl M., The application of wood ash as a reagent in acid mine drainage treatment, *Minerals Engineering*, 2014, 56, 109–111.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.10.032>

Hudson-Edwards K.A., Jamieson H.E., Lottermoser B.G., Mine wastes: Past, present, future, *Elements*, 2011, 7, 6, 375–380.
<https://doi.org/10.2113/gselements.7.6.375>

Ibrahim L.A., Chemical characterization and mobility of metal species in fly ash-water system, *Water Science*, 2015, 29, 2, 109-122.
<https://doi.org/10.1016/j.wsj.2015.10.001>

IMS-Institut za ispitivanje materijala, Pepeli u Srbiji, Beograd, 2006.

INAP-International Network for Acid Prevention, The Global Acid Rock, Drainage (GARD) Guide, 2009.
www.gardguide.com/index.php/main_page

Indian Minerals Yearbook 2012, Volume-II: Metals & Alloys, Issued by: Controller General, Indian Bureau of Mines, (51st ed.), 2014.
International Copper Study Group 2019. www.icsg.org

International Institute for Environment and Development (IIED), Annual Report 2002-03, 2003.
<https://pubs.iied.org/sites/default/files/pdfs/migrate/G00276.pdf>

Interstate Technology & Regulatory Council (ITRC), Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater, Technical/Regulatory Guideline, Second Edition, The Interstate Technology & Regulatory Council and In Situ Chemical Oxidation Team, 2005.

Islam M. A., Morton D. W., Johnson B. B., Pramanik B. K., Mainali, B., Angove M. J. Metal ion and contaminant sorption onto aluminium oxide-based materials: A review and future research., *Journal of environmental chemical engineering* 2018, 6,6, 6853-6869

Jameson E., Rowe O., Hallberg K., Johnson D.B., Sulfidogenesis and selective precipitation of metals at low pH mediated by *Acidithiobacillus sp.* and acidophilic sulfate-reducing bacteria, *Hydrometallurgy*, 2010, 104, 3-4, 488-493.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.03.029>

Janković S., Rudna ležišta Srbije; Republički fond za geološka istraživanja i Univerzitet u Beogradu Rudarsko-geološki fakultet, Beograd, 1990.

Jarnerud T., Hu X., Karasev A.V., Wang C., Jönsson, P.G., Application of Fly Ash from Pulp and Paper Industries as Slag Formers in Electric Arc Furnace Stainless Steel Production, *Steel Research International*, 2020, 91, 10, 2000050.
<https://doi.org/10.1002/srin.202000050>

Jarnerud T., Karasev A.V., Jönsson P.G., Neutralization of Acidic Wastewater from a Steel Plant by Using CaO-Containing Waste Materials from Pulp and Paper Industries, *Materials*, 2021, 14, 10, 2653.

<https://doi.org/10.3390/ma14102653>

Jayaranjan M.L.D., van Hullebusch E.D., Annachhatre A.P., Reuse options for coal fired power plant bottom ash and fly ash, *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 2014 13, 4, 467- 486.

DOI :10.1007/s11157-014-9336-4

Jayathilakan K., Sultana K., Radhakrishna K., Bawa A., Utilization of byproducts and waste materials from meat, poultry and fish processing industries: a review, *Journal of Food Science Tecnology*, 2012, 49, 3, 278-293.

doi:10.1007/s13197-011-0290-7

Jennings S.R., Neuman D.R., Blicher P.S., Acid Mine Drainage and Effects on Fish Health and Ecology: A Review. Reclamation Research Group Publication, Bozeman, Montana, 2008.

Jin S., Fallgren P.H., Morris J.M., Cooper J.S., Source treatment of acid mine drainage at a backfilled coal mine using remote sensing and biogeochemistry, *Water, Air and Soil Pollution*, 2008a, 188, 205–212.

<http://dx.doi.org/10.1007/s11270-007-9536-4>

Johnson D.B., Biodiversity and ecology of acidophilic microorganisms, *FEMS Microbiology Ecology*, 1998, 27, 4 ,307-317.

<https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.1998.tb00547.x>

Johnson D.B., Biodiversity and interactions of acidophiles: Key to understanding and optimizing microbial processing of ores and concentrates, *Transactions of Nonferrous Metal Society of China*, 2008, 18, 6, 1367-1373.

[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60010-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60010-8)

Johnson D.B., Hallberg K.B., Acid mine drainage remediation options: A review, *Science of The Total Environment*, 2005, 338, 1-2, 3-14.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.09.002>

Johnson D.B., Physiology and biochemistry of acidophilic microorganisms, Chapter 20 in *Physiology and Biochemistry of Extremophiles*, Editors: Gerday C., Glansdorff N., ASM Press, Washington D.C, 2007, 98-115.

<https://doi.org/10.1128/9781555815813.ch20>

Jovanović N., Rosić A., Kandić Lj., Živanović B., Logar M., Komljenović, Petrašinović-Stojković Lj., Savić M., Živančević B., Rendgenska analiza sinterovanog portland cementnog klinkera na bazi elektrofilterskog pepela, *Materijali i konstrukcije*, 2005, 48, 1-2, 62-67.

Kalin M., Fyson A., Wheeler W.N., The chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage, *Science of The Total Environment*, 2006, 366, 2-3, 395-408.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.11.015>

Kalumba D., Mudenge S.T., Review of the potential role of electrokinetics technology in tailings dewatering and minerals recovery, *Proceedings of the 22nd International Conference on Paste, Thickened and Filtered Tailings, Paste 2019*, Editors: Paterson A.J.C., Fourie A.B. & Reid

D., Australian Centre for Geomechanics, Perth, 2019, 259-274.
https://doi.org/10.36487/ACG_rep/1910_17_Kalumba

Karanac M., Primena elektrofilterskog pepela modifikovanog kalcijum-hidroksidom i oksidima železa za uklanjanje jona teških metala iz vode, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2018.

Karapanagioti H.K., Atalay A., Neutralization and release of metals properties of fly ash, Proceedings America Society of Mining and Reclamation, 1996, 649-658.
<https://doi.org/10.21000/JASMR96010649>

Karličić N., Stanojević M., Radić D., Bajić M., Svojstva pepela koji nastaje sagorevanjem lignita u domaćim termoelektranama značajna za primenu u industriji građevinskog materijala, Procesna tehnika, Septembar, 2014.

Karličić N., Svojstva pepela iz termoelektrana značajna za odlaganje i primenu, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Mašinski fakultet, Beograd, 2018.

Kaur G., Couperthwaite S.J., Hatton-Jones B.W., Millar G.J., Alternative neutralisation materials for acid mine drainage treatment, Journal of Water Process Engineering, 2018, 22, 46-58.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.01.004>

Kefeni K.K., Msagati T.A., Mamba B., Acid mine drainage: Prevention, treatment options and resource recovery: A review, Journal of Cleaner Production, 2017, 151, 475–493.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.082>

Kefeni K.K., Msagati T.M., Mamba B.B., Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles and study their removal capacity of metals from acid mine drainage. Chemical Engineering Journal, 2015a, 276, 222-231.
DOI: 10.1016/j.cej.2015.04.066

Keller V., Stopic S., Xakalashe B., Ma Y., Ndlovu S., Mwewa B., Simate G.S., Friedrich, Effectiveness of Fly Ash and Red Mud as Strategies for Sustainable Acid Mine Drainage Management, Minerals, 2020, 10, 707.
[doi:10.3390/min10080707](https://doi.org/10.3390/min10080707)

Kisić D.M., Miletić S.R., Radonjić V.D., Radanović S.B., J. Z. Filipović J.Z., Gržetić I.A., Prirodna radioaktivnost uglja i letećeg pepela u termoelektrani „Nikola Tesla B“, Hemijska Industrija, 2013, 67, 5, 729–738.
[doi: 10.2298/HEMIND121016120K](https://doi.org/10.2298/HEMIND121016120K)

Knežević D., Nišić D., Tomanec R., Randelović D., Karakterizacija i upravljanje industrijskim otpadom, Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd, 2018.

Kolmert A., Johnson D.B., Remediation of acidic waste waters using immobilized, acidophilic sulfate-reducing bacteria. Journal Chemical Technology and Biotechnology, 2001, 76, 836–843.
<https://doi.org/10.1002/jctb.453>

Komonweeraket K., Cetin B. Benson C.H., Aydilek A.H., Edil T.B., Leaching characteristics of toxic constituents from coal fly ash mixed soils under the influence of pH, *Waste Management*, 2015, 38, 174–184.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.11.018>

Korać M., Kamberović Ž., Characterization of wastewater streams from Bor Site, *Journal of Metallurgy*, 2007, 13,1, 41-51.

Kotton F., Uilkinson Dž., *Osnovi neorganske hemije*, Mir, Moskva, 1979.

Kraus W., Nolze G., *POWDER CELL*- a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns, *Journal of Applied Crystallography*, 1996, 29, 301-303.
<https://doi.org/10.1107/S0021889895014920>

Krstić I., Stanisavljević M., Lazarević V., Takić, Lj., Redizajniranje tretmana otpadnih voda tehnološkog procesa galvanizacije, *Zaštita materijala*, 2011, 52, 3, 213-217.
UDC:621.357.6/8:628.3.004.69.

Kumar Vadapalli V.R., Klink M.J., Etchebers O., Petrik L.F., Gitari W., White R.A., Key D., Iwouha E., Neutralization of acid mine drainage using fly ash, and strength development of the resulting solid residues, *South African Journal of Science*, 2008, 104, 7-8, 317-322.
http://www.scielo.org.za/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0038-23532008000400017

Kvon Y.T.J., Apte S.C., Asmund G., Haywood M.D.E., Morello E.B., Comparison of Environmental Impacts of Deep-sea Tailings Placement Versus On-land Disposal, *Water, Air, & Soil Pollution, An International Journal of Environmental Pollution*, 2019, 230, Article number 287.
<https://doi.org/10.1007/s11270-019-4336-1>

Lawrence R.W., Scheske M., A method to calculate the neutralization potential of mining waste, *Environmental Geology*, 1997, 32, 100–106.
<https://doi.org/10.1007/s002540050198>

Lekovski R., Bugarin M., Mikić M., Uzroci nastajanja udesa na flotacijskim jalovištima u Srbiji, *Rudarski radovi*, 2012, 3, 99-114.
DOI: 10.5937/rudrad1203099L

Lekovski R., Mikić M., Kržanović D., Impact of the flotation tailing dumps on the living environment of Bor and protective measures, *Mining and Metallurgy Engineering Bor*, 2013, 2, 97-116.
DOI:10.5937/mmeh1302097L

Levio-Raiman M., Briceno G., Schalchli H., Bornhardt C., Deiz M.C., Alternative treatment for metal ions removal from acid mine drainage using an organic biomixture as a low cost adsorbent, *Environmental Technology & Innovation*, 2021, 24, 101853.
<https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101853>

Li Y., Becquer T., Dai J., Quantin C., Benedetti M.F., Ion activity and distribution of heavy metals in acid mine drainage polluted subtropical soils, *Environmental Pollution*, 2009, 157, 4, 1249-1257.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.11.050>

Lilić J., Filipović V., Grujić M., Žikić M., Stojadinović S., Rekultivacija brane 3A flotacijskog jalovišta Veliki Krivelj, Zaštita materijala, 2008, 49, 2, 57-62
http://idk.org.rs/wp-content/uploads/2016/09/ZM_49_2_57.pdf

Lilić J., Uticaj rekultivacije na karakteristike tehnosola rudnika bakra Bor, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Poljorivredni fakultet, Beograd, 2015.

Linklater C. M., Sinclair D. J., Brown P. L., Coupled chemistry and transport modelling of sulphidic waste rock dumps at the Aitik mine site, Sweden. Applied Geochemistry 2005, 20,2, 275-293.

Lovingood T., Parker B., Smith T.N., Canes, H., Fennell F., Cofer D., Reilly, T., Nationwide Identification of Hardrock Mining Sites. Report No. 2004-P-00005, 2004.

Luo Z., Liu Y., Zhu R., Hu X., Inhibition of Microbial Pyrite Oxidation by PropS-SH for the Control of Acid Mine Drainage, International Journal of Electrochemical Science, 2016, 11, 6501-6513.
doi: 10.20964/2016.08.59

Macías F., Caraballo M.A., Nieto J.S., Rötting T.S., Ayora C., Natural pretreatment and passive remediation of highly polluted acid mine drainage, Journal of Environmental Management, 2012, 104, 93-100.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.03.027>

Mackenzie A., Pope J., Weber P., Trumm D., Bell D., Characterisation of Fanny Creek catchment acid mine drainage and optimal passive treatment remediation options, Proceedings, 43rd Annual conference, New Zealand Branch of the Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 2011.

Madzivire G., Gitari W.M., Vadapalli V.R.K., Ojumu T.V., Petrik L.F., Fate of sulphate removed during the treatment of circumneutral mine water and acid mine drainage with coal fly ash: modelling and experimental approach, Minerals Engineering, 2011, 24, 13, 1467–1477.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.07.009>

Madzivire G., Gitari W.M., Vadapalli V.R.K., Petrik L.F., Jet loop reactor application for mine water treatment using fly ash, lime and aluminum hydroxide. International Journal of Environmental Science Technology, 2015, 12, 173–182.
<https://doi.org/10.1007/s13762-013-0417-7>

Mäkitalo M., Green liquor dregs as sealing layer material to cover sulphidic mine waste deposits, Licentiate thesis. LUT Luleå 2012.

Mäkitalo M., Lu J., Maurice C., Öhlander B., Prediction of the long-term performance of green liquor dregs as a sealing layer to prevent the formation of acid mine drainage, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4, 2, 2121-2127.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.10.005>

Mamelkina M.A., Tuunila R., Sillanpää M., Häkkinen A., Electrocoagulation treatment of real mining waters and solid-liquid separation of solids formed, IMWA 2017, Mine Water and Circular Economy, Editors: Wolkersdorfer C, Sartz L, Sillanpää M, Häkkinen A, Lappeenranta, Finland, 2017, 1070-1075.

Marković R., Bessho M., Masuda N., Stevanović Z., Božić D., Apostolovski Trujić T., Gardić V., New Approach of Metals Removal from Acid Mine Drainage, (2020). *Applied Sciences*, 2020, 10, 17, 5925.

DOI:10.3390/app10175925

Masindi V., Akinwekomi V., Maree J.P., Muedi K:L., Comparison of mine water neutralisation efficiencies of different alkaline generating agents, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5, 4, 3903-3913.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.062>

Masindi V., Novel A., Technology for neutralizing acidity and attenuating toxic chemical species from acid mine drainage using cryptocrystalline magnesite tailings, *Journal of Water Process Engineering*, 2016, 10, 67–77.

<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.02.002>

Masuda N., Marković R., Bessho M., Božić D., Obradović L., Marinković V., Ishiyama D., Stevanović Z., A new approach to recover dissolved metals in AMD by two-step pH control on the neutralization method, *Proceedings: 13th International Mine Water Association Congress „Mine Water and Circular Economy“ (IMWA 2017)*, Lappeenranta, Finland, 25–30 June 2017; Wolkersdrofer, C., Sartz, L., Silanpaa, M., Hakkinen, A., Eds.; Lappeenranta University of Technology: Lappeenranta, Finland, 2017; pp. 1111–1118.

Masuda N., Marković R., Božić D., Bessho M., Inoue T., Hoshino K., Ishiyama D., Stevanović Z., Experiment Results of Metal Recovery by a Two-Step Neutralization Process from AMD from a Copper Mine in Serbia, *Proceedings: IMWA 2019 “Mine Water: Technological and Ecological Challenges”*, Perm, Russia, 2019; pp 232.238 .

http://www.imwa.de/docs/imwa_2019/IMWA2019_Masuda_232.pdf

Matsumoto S., Shimada H., Sasaoka T., Kusuma G.J., Gautama R.S., Construction of Dry Cover System for Prevention of Acid Mine Drainage at Mine Waste Dump in Open Cast Coal Mines, Indonesia, *Journal of Environmental Protection*, 7, 2, 2016.

DOI:10.4236/jep.2016.72014

Matsumoto S., Shimada H., Sasaoka T., Kusuma G.J., Gautama R.S., Construction of Dry Cover System for Prevention of Acid Mine Drainage at Mine Waste Dump in Open Cast Coal Mines, Indonesia, *Journal Environment Protection*, 2016, 7, 2, 160-169.

doi: 10.4236/jep.2016.72014

McCauley C.A., Assessment of passive treatment and biogeochemical reactors for ameliorating acid mine drainage at Stockton Coal Mine, Ph.D. Thesis, University of Canterbury, 2011.

McCullough C.D., Lund M.A., Bioremediation of acidic and metalliferous drainage (AMD) through organic carbon amendment by municipal sewage and green waste, *Journal Environmental Management*, 2011, 92, 10, 2419–2426.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.04.011>

MEND-Mine Environment Neutral Drainage, Review of Passive Systems for Treatment of Acid Mine Drainage. Phase II, Report 3.14.1, Kilborn Inc. 2200 Lakeshore BLVD West, Toronto, Ontario, 1999.

Method 1311, Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP), Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods, EPA Publication SW-846, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1992.

Mhlongo S.E., Amponsah-Dacosta F., Muzerengi C., Gitari W.M., Momoh A., The impact of artisanal mining on rehabilitation efforts of abandoned mine shafts in Sutherland goldfield, South Africa, *Jamba*, 2019, 11, 2, 688.
doi: 10.4102/jamba.v11i2.688

Michalkova E., Schwarz M., Pulišova P., Maša B., Sudovsky P., Metals Recovery from Acid Mine Drainage and Possibilities for their Utilization, *Polish Journal of Environmental Studies*, 2013, 22, 4, 1111-1118.

Miguel G.S., Fowler G.D., Sollars C.J., Pyrolysis of tire rubber: porosity and adsorption characteristics of the pyrolytic chars. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1998, 37, 6, 2430–2435.
<https://doi.org/10.1021/ie970728x>

Milićević S., Milošević V., Povrenović D., Stojanović J., Martinović S., Babić B, Removal of heavy metals from aqueous solution using natural and Fe(III) Oxyhydroxide Clinoptilolite, *Clays and Clay Minerals*, 2013, 61, 6, 508-516.
DOI: 10.1346/CCMN.2013.0610603

Miljković M., Procena opasnosti od havarija na rudarskim objektima i mogućeg ugrožavanja životne sredine, Bor, 2002.

Milošević T., Upporedna hemijska analiza tragova metala u pepelu termoelektrane Kostolac, Master rad, Univerzitet u Nišu, Prirodno-matematički fakultet, Department za hemiju, Niš, 2015.

Miscellany, News and Views: Mining Environmental Problems at the Canadian Light Source, *Synchrotron Radiation New*, 2007, 20, 3, 38-41.
<https://doi.org/10.1080/08940880701401169>

Mišović J., Ast T., Instrumentalne metode hemijske analize, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1978.

Modabberi S., Alizadegan A., Prediction of AMD generation potential in mining waste piles, in the Sarcheshmeh porphyry copper deposit Iran, *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, 185, 9077-9087.
DOI:10.1007/s10661-013-3237-9

Moncrieff V.M., The Effect and Economics of the Use of Permanganate Passivation on Acid Rock Drainage as Demonstrated in the EPA's Multi – Cell Technology Evaluation at the Gilt Edge Mine Site, MsS Thesis, Metallurgical Engineering, University of Nevada, Reno, 2006.

Moodley I., Sheridan C.M., Kappelmeyer U., Akcil A., Environmentally sustainable acid mine drainage remediation: Research developments with a focus on waste/by-products, *Minerals Engineering*, 2018, 126, 207-220.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.08.008>

Moreno N., Querol X., Ayora C., Pereira C.F., Janssen-Jurkovicova M., Utilization of zeolites synthesized from coal fly ash for the purification of acid mine waters, *Environmental Science & Technology*, 2001, 35, 17, 3526–3534.
<https://doi.org/10.1021/es0002924>

Motsi T., Rowson N.A., Simmons M.J.H., Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite, *International Journal of Mineral Processing*, 2009, 92, 1-2, 42-40.
<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2009.02.005>

Mudd G.M., Global trends in gold mining: Towards quantifying environmental and resource sustainability, *Resources Policy*, 2007, 32, 1-2, 42-56.
<https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2007.05.002>

Mudd G.M., Patterson J., Continuing pollution from the Rum Jungle U-Cu project: A critical evaluation of environmental monitoring and rehabilitation. *Environmental Pollution*, 2010, 158, 5, 1252–1260.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.01.017>

Mudd G.M., Radon releases from Australian uranium mining and milling projects: Assessing the UNSCEAR approach, *Journal of Environmental Radioactivity*, 2008, 99, 2, 288–315.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2007.08.001>

Murad E., Schwertmann U., Bigham J.M., Carlson L., Mineralogical characteristics of poorly crystallized precipitates formed by oxidation of Fe^{2+} in acid sulfate waters. In: Alpers, C.N., Blowes, D.W. (Eds.), *Environmental geochemistry of sulfide oxidation*, pp. 190- 200. Washington, D.C., Amer. Chem. Soc. Symp. Series 550, 1994.

Name T., Sheridan C.M., Remediation of acid mine drainage using metallurgical slag, *Minerals Engeneering*, 2014, 64, 15–22.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.03.024>

Nason P., Johnson R.H., Neuschütz C., Alakangas L., Öhlander, B., Alternative waste residue materials for passive in situ prevention of sulfide-mine tailings oxidation: A field evaluation, *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 267, 245–254.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.066>

Neculita C., Gerald, J., Bussiere, B., Passive treatment of acid mine drainage in bioreactors using sulphate-reducing bacteria, *Journal Environmental Quality*, 2007, 36, 1-16.
<https://doi.org/10.2134/jeq2006.0066>

Neculita C.M., Zagury G.J., Biological treatment of highly contaminated acid mine drainage in batch reactors: long-term treatment and reactive mixture characterization, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 157, 358–366.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.002>

Neuschütz C., Phytostabilization of Mine Tailings Covered with Fly Ash and Sewage Sludge, Doctoral thesis, Stockholm University, Department of Botany, Stockholm, 2009.

Newcombe C.E., Brennan R.A., Improved passive treatment of acid mine drainage in mushroom compost amended with crab-shell chitin, *Journal of Environmental Engineering*, 2010, 136, 6, 616-626.
[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0000198](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000198)

Nikonow W., Rammlmair D., Furche M., A multidisciplinary approach considering geochemical reorganization and internal structure of tailings impoundments for metal exploration, *Applied Geochemistry*, 2019, 104, 51-59.
doi: 10.1016/j.apgeochem.2019.03.014

Nišić D., Cvjetić A., Knežević D., Rudarski otpad, *Tehnika*, 2019, 70, 1, 47-55.
DOI:10.5937/tehnika1901047N

(x) Nišić D., Knežević D., Risk-based classification of industrial waste storage facilities, *Inżynieria Mineralna*, 2018, 2, 42, 231-240.
doi 10.29227/IM-2018-02-29

Nišić D., Razvoj modela za procenu rizika na deponijama industrijskog otpada mineralnog porekla, *Doktorska disertacija*, Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd, 2018.

Nordstrom D.K., Mine waters: Acidic to circumneutral, *Elements*, 2011, 7, 6, 393-398.
<https://doi.org/10.2113/gselements.7.6.393>

Nordstrom D.K., Alpers Ch.N., Ptacek C.J., Blows D.W., Negative pH and Extremely Acidic Mine Waters from Iron Mountain, California, *Environmental Science and Technology*, 2000, 34, 2, 254-258
<https://doi.org/10.1021/es990646v>

Nyborg M., Molina-Ayala M., Solberg E.D., Izaurralde R.C., Malhi S.S., Janzen H.H., Carbon storage in grassland soils as related to N and S fertilizers. in R. Lal et al., eds. *Management of carbon sequestration in soil*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1997a, 421-432.

Nyborg M., Repin J.C., Hocking D., Baker J., Effect of sulphur dioxide on precipitation and on the sulphur content and acidity of soils in Alberta, Canada. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1997b, 7, 439-448.

<https://doi.org/10.1007/BF00285543>

Nyquist J., Greger M., A field study of constructed wetlands for preventing and treating acid mine drainage, *Ecological Engineering*. 2009, 35, 5, 630-642.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2008.10.018>

O'Kane M., Wels C., Mine Waste Cover System Design-Linking Predicted Performance to Groundwater and Surface Water Impacts, *Proceedings, 6th International Conference for Acid Rock Drainage*, 12-18 July 2003, Queensland, , 341-349, 2003.

(x) Obiri-Nyarko F., Grajales-Mesa S.J., Malina G., An overview of permeable reactive barriers for in situ sustainable groundwater remediation, *Chemosphere*, 2014, 111, 243-259.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.112>

Obradović Lj., Bugarin M., Marinković V., Uticaj rudničkih objekata RTB BOR na zagađenje okolnih površinskih vodotokova, *Rudarski radovi*, 2012, 4, 185-190.
doi:10.5937/rudrad1204185O

Oldecop L.A., Garino L., Muñoz J.J., Rodriguez R., García C., Unsaturated behaviour of mine tailings in low precipitation areas, *Unsaturated soils*, London, CRC Press/Balkema, 2011, 1425-1430.

Onuaguluchi O., Eren O., Recycling of copper tailings as an additive in cement mortars, *Construction and Building Materials*, 2012, 37, 723-727.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.08.009>

Oreščanin V., Kollar R., A combined CaO/electrochemical treatment of the acid mine drainage from the "Robule" Lake, *Journal of Environmental Science and Health Part A Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2012, 47, 8, 1186-1191.
DOI:10.1080/10934529.2012.668405

Ouakibi O., Hakkou R., Benzaazoua M., Phosphate carbonated wastes used as drains for acidic mine drainage passive treatment, *Procedia Engineering*, 2014, 83, 407-414.
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.09.049>

Ouyang Y., Liu Y., Zhu R., Ge F., Xu T., Luo Z., Liang L., Pyrite oxidation inhibition by organosilane coatings for acid mine drainage control, *Minerals Engineering*, 2015, 72, 57-64.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2014.12.020>

Park S.M., Yoo J.C., Ji S.W., Yang J.S., Baek K., Selective recovery of Cu, Zn, and Ni from acid mine drainage. *Environmental Geochemistry and Health*, 2013, 35, 735-743.
DOI:10.1007/s10653-013-9531-1

Park S.M., Yoo J.C., Ji S.W., Yang J.S., Baek K., Selective recovery of dissolved Fe, Al, Cu and Zn in acid mine drainage based on modeling to predict precipitation pH, *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22, 3013-3022.
DOI: 10.1007/s11356-014-3536-x

Parkhurst D.L., Appelo, C.A.J., User's Guide to PHREEQC (Version 2)-A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. U.S. Geological Survey, Water Resources Investigations Report 99-4259, Washington DC, 1999.

Patterson J.W., Allen H.E., Scala J.J., Carbonate precipitation for heavy metals pollutants, *Journal Water Pollution Control Federation*, 1977, 49, 12, 2397-2410.

Pavlović J, Stopić S, Friedrich B, Kamberović Ž, Selective removal of heavy metals from metal-bearing wastewater in a cascade line reactor, *Environmental Science and Pollution Research*, 2007, 14, 7, 518-522.
DOI:10.1065/espr2006.09.345

Pavlović M., Nastajanje i razvoj oštećenja vatrostalnih materijala na bazi bazalta pod dejstvom kavitacije, *Doktorska disertacija*, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2019.

Pehkonen S.O., Yuan Sh., Self-Assembly Ultrathin Film Coatings for the Mitigation of Corrosion: General Considerations, *Interface Science and Technology*, 2018, 23, 13-21.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813584-6.00002-8>

Pejčinović J., Urošević D., Problem održanja životne sredine u rudarstvu Srbije. *Zbornik radova, Rudarstvo i zaštita životne sredine*, Beograd, 1996.

Petronijević N., Stanković S., Radovanović D., Sokić M., Marković B., Stopić S.R., Kamberović Ž., Application of the Flotation Tailings as an Alternative Material for an Acid Mine Drainage Remediation: A Case Study of the Extremely Acidic Lake Robule (Serbia). *Metals*, 2020 a, 10, 1, 16. <https://doi.org/10.3390/met10010016>

Petronijević N., Alivojvodić V., Sokić M., Marković B., Stanković S., Radovanović D., Sustainable mining towards accomplishing circular economy principles, *Journal of Applied Engineering Science*, 2020 b, 18, 4, 493-499.
[doi:10.5937/jaes0-27460](https://doi.org/10.5937/jaes0-27460)

Petruzzelli D., Petrella M., Boghetich G., Calabrese P., Petruzzelli V., Petrella A., Neutralization of Acidic Wastewater by the Use of Waste Limestone from the Marble Industry. Mechanistic Aspects and Mass Transfer Phenomena of the Acid-Base Reaction at the Liquid-Solid Interface, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2009, 48, 1, 399-405.
<https://doi.org/10.1021/ie80148>

Pierre L.A.M., Yu H., Shumlas S.L., Van A.B., Schoonen M.A.A., Strongin D.R., Effect of Phospholipid on Pyrite Oxidation and Microbial Communities under Simulated Acid Mine Drainage (AMD) Conditions, *Environmental Science and Technology*, 2015, 49, 13, 7701–7708.
<https://doi.org/10.1021/es505374g>

Pilecki Z., Krzysztof K., Pilecka E., Andrzej K., Tomecka-Suchon S., Tomasz L., Identification of buried historical mineshaft using ground-penetrating radar, *Engineering Geology*, 2021, 294, 106400.
<https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2021.106400>

Plante B., Bussière B., Benzaazoua M., Lab to field scale effects on contaminated neutral drainage prediction from the Tio mine waste rocks. *Journal Geochemical Exploration*, 2014. 137, 37–47.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.11.004>

Plante B., Bussière B., Benzaazoua M., Static tests response on 5 Canadian hard rock mine tailings with low net acid-generating potentials. *Journal Geochemical Exploration*, 2012, 114, 57–69. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.12.003>

Pokhrel L.K., Dubey B., Global scenarios of metal mining, environmental repercussions, public policies, and sustainability: A review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2013, 43, 21, 2352-2388.
<https://doi.org/10.1080/10643389.2012.672086>

Potgieter-Vermaak S.S., Potgieter J.H., Monama P., Van Grieken R., Comparison of limestone, dolomite and fly ash as pre-treatment agents for acid mine drainage, 2006, 19, 5, 454-462.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.07.009>

Prasad B., Mortimer R.J.G., Treatment of acid mine drainage using fly ash zeolite, *Water, Air and Soil Pollution*, 2011, 218, 667–679.
<https://doi.org/10.1007/s11270-010-0676-6>

Prasad B., Kumar H., Treatment of Lignite Mine Water with Lignite Fly Ash and Its Zeolite, *Mine Water and the Environment*, 2019, 38, 1, 24–29.

<http://cimfr.csircentral.net/id/eprint/1974>

Pruvot Ch., Douay F., Herve F., Waterlot Ch., Heavy metals in soil, crops and grass as a source of human exposure in the former mining areas, *Journal of Soils and Sediments*, 2006, 6, 215-220.

<https://doi.org/10.1065/jss2006.10.186>

Quina M.J., Pinheiro C.T., Inorganic Waste Generated in Kraft Pulp Mills: The Transition from Landfill to Industrial Applications, *Applied Sciences*, 2020, 10, 2317. <https://doi.org/10.3390/app10072317>

Qureshi A., Maurice C., Öhlander B., Potential of coal mine waste rock for generating acid mine drainage, *Journal Geochemical Exploration*, 2016, 160, 44-54.

<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.10.014>

Qureshi A.; Maurice C., Öhlander B., Effects of the co-disposal of lignite fly ash and coal mine waste rocks on AMD and leachate quality, *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26, 4104–4115

<https://doi.org/10.1007/s11356-018-3896-8>

Radić S., Vujčić V., Cvetković Ž., Cvjetko P., Oreščanin V., The efficiency of combined CaO/ electrochemical treatment in removal of acid mine drainage induced toxicity and genotoxicity. *Science of The Total Environment*, 2014, 466-467, 84-89. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.011>

Radivojević A., Cirkularna ekonomija-implementacija i primena tehnologije u njenoj funkciji, *Ekonomске ideje i praksa*, 2018, 28, 33-46.

Radovanović D., Proces stabilizacije i solidifikacije opasnog mulja obrazovanog nakon tretmana otpadne vode u primarnoj metalurgiji bakra, *Doktorska disertacija*, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2018.

Radovanović D., Kamberović Ž., Korać M., Rogan J., Solidified structure and leaching properties of metallurgical wastewater treatment sludge after solidification/stabilization process, *Journal of Environmental Science and Health Part A* 2016, 51,1, 34-43.

Rajak O.P., Preparation of synthetic AMD (Acid Mine Drainage) in laboratory and its treatment using Biochar Material (Adsorption Method). Project: Low cost treatment of acid mine drainage, 2018.

<https://www.researchgate.net/publication/331152504>

Rajak O.P., Singh A.K., Low cost treatment of acid mine drainage, *Journal of Mines, Metals & Fuels*, 2019, 67, 8, 378-386.

Ram L.C., Masto R.E., Fly ash for soil amelioration: A review on the influence of ash blending with inorganic and organic amendments. *Earth-Science Reviews*, 2014, 128, 52-74. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.10.003>

Rambabu K., Banat F., Pham Q.M., Ho Sh.H., Ren N.Q., Show P.L., Biological remediation of acid mine drainage: Review of past trends and current outlook, *Environmental Science and Ecotechnology*, 2020, 2, 100024.

<https://doi.org/10.1016/j.ese.2020.100024>

Randelović D., Geobotanička i biogeohemijska karakterizacija rudničke otkrivke u Boru i mogućnost primene rezultata u remedijaciji, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Studije pri Univerzitetu, Beograd, 2015.

Reisman D.J., Gusek J.J., Bishop M., A pre-treatability study to provide data for construction of a demonstration bioreactor, Proceedings, 10th International Conference on Tailings and Mine Waste, October 12-15, 2003, Vail, Colorado, 2003, 305-315.

RI-Rudarski institut, Izveštaj o ispitivanjima karakteristika pepela i šljake termoelektrane Nikola Tesla B-Obrenovac, Beograd, 2007.

Ristović I., Štyriaková D., Štyriaková I., Šuba J., Širadović E., Bioleaching Process for Copper Extraction from Waste in Alkaline and Acid Medium, Minerals, 2022, 12, 1, 100. <https://doi.org/10.3390/min12010100>

Rios C.A., Williams C.D., Roberts C.L., Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites, Journal of Hazardous Materials, 2008, 156, 1-3, 23-35. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.123>

Robinson-Lora M.A., Brennan R.A., Efficient metal removal and neutralization of acid mine drainage by crab-shell chitin under batch and continuous-flow conditions, Bioresource Technology, 2009, 100, 21, 5063-5071. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.11.063>

Rodriguez J., Schweda M., Stopić S., Friedrich B., Techno-economical comparison between chemical precipitation and electrocoagulation for heavy metal removal in industrial wastewater, Metall Journal, 2007, 61, 3, 208–214.

RoyChowdhury A., Sarkar D., Datta R., Remediation of Acid Mine Drainage-Impacted Water, Current Pollution Reports, 2015, 1, 131–141. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0011-3>

Ruehl M.D., Hiibel S.R., Evaluation of organic carbon and microbial inoculum for bioremediation of acid mine drainage, Minerals Engineering, 2020, 157, 106554. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106554>

Saha S., Sinha A., A review on treatment of acid mine drainage with waste materials: A novel approach, Global NEST Journal, 2018, 20, 3, 512-528. <https://doi.org/10.30955/gnj.002610>

Samiey B., Cheng C.H., Wu J., Organic-Inorganic Hybrid Polymers as Adsorbents for Removal of Heavy Metal Ions from Solutions: A Review, Materials, 2014, 7, 2, 673-726. <https://doi.org/10.3390/ma7020673>

Sánchez-Andrea I., Sanz J.S., Bijmans M.F.M., Stams A.J.M., Sulfate reduction at low pH to remediate acid mine drainage, Journal of Hazardous Materials, 2014, 269, 98-109. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.032>

Sartz L., Bäckström M., Treatment of acidic and neutral metal-laden mine waters with bone meal filters, *Mine Water and the Environment*, 2013, 32, 4, 293-301.
DOI10.1007/s10230-013-0248-2

Schouwenaars R., Torres J.A., Jacobo V.H., Ortiz A., Tailoring the Mechanical Properties of Al-Sn-Alloys for Tribological Applications, *Materials Science Forum*, 2007, 317-322, 539-543.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.539-543.317>

Šešlija M., Rosić A., Radović N., Vasić M., Đogo M., Jotić M., „Properties of fly ash and slag from the power plants“, *Geologia Croatica*, 2016, 69, 3, 317-324.
<https://doi.org/10.4154/gc.2016.26>

Sheoran A.S., Sheoran V., Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review, *Minerals Engineering*, 2006, 19, 2, 105–116.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.08.006>

Shi M., Min X., Ke Y., Lin Z., Yang Z., Wang S., Wei Y., Recent progress in understanding the mechanism of heavy metals retention by iron (oxyhydr) oxides, *Science of the Total Environment* 2021, 752, 141930.
DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.141930

Shirin S., Jamal A., Emmaonuil C., Yadav A.K., Assessment of Characteristics of Acid Mine Drainage Treated with Fly Ash, *Applied Sciences*, 2021, 11, 9, 3910.
<https://doi.org/10.3390/app11093910>

Sibrell P.L., Denholm C., Dunn M., CASE STUDY: Field Trial of a Pulsed Limestone Diversion Well, *Journal American Society of Mining and Reclamation*, 2012, 2, 1, 160-176. "

Sijakova Ivanova T., Panov Z., Blazev K., Zajkova V., Investigation of fly ash heavy metals content and physico chemical properties from thermal power plant, Republic of Macedonia, *International Journal of Engineering Science and Technology*, 2011, 3, 12, 8219-8225.
<https://www.researchgate.net/publication/230839510>

Simmons J., Ziemkiewicz P.F., Black D.C., (2002a) Use of steel slag leach beds for the treatment of acid mine drainage. *Mine Water Environment*, 2002a, 21, 2, 91-99.
http://magneticliquid.narod.ru/authority_2/066.pdf

Skousen J., Zipper C.E., Rose A., Ziemkiewicz P., Nairn R., McDonald L.M., Kleinmann R., Review of Passive Systems for Acid Mine Drainage Treatment, *Mine Water and Environment*, 2017, 36, 133-153.
<https://doi.org/10.1007/s10230-016-0417-1>

Skousen J.G., Overview of Acid Mine Drainage Treatment with Chemicals, Chapter 29 in: *Acid Mine Drainage, Rock Drainage, and Acid Sulfate Soils: Causes, Assessment, Prediction, Prevention, and Remediation*, Book Editor(s): Jacobs J.A., Lehr J.H., Testa S.M., 2014.
<https://doi.org/10.1002/9781118749197.ch29>

Skousen J.G., Sexstone A., Ziemkiewicz P.F., Acid mine drainage control and treatment, *Agronomy*, 2000, 41, 131–68.

<https://doi.org/10.2134/agronmonogr41.c6>

Skousen J.K., Politan K., Hilton T., Meek A., Acid mine drainage treatment systems: chemicals and costs. *Green Lands*, 1990, 20, 4, 31-37.

Skousen J.G., Zeimkiewicz P., McDonald L.M., Acid mine drainage formation, control and treatment: Approaches and strategies, *The Extractive Industry and Society*, 2019, 6, 1, 241-249.
<https://doi.org/10.1016/j.exis.2018.09.008>

Sokić M.D., Milošević V.D., Stanković V.D., Matković V.Lj., Marković B.R., Acid leaching of oxide-sulfide copper ore prior the flotation: A way for an increased metal recovery, *Chemical Industry*, 2015, 69, 5, 453-458.
<http://dx.doi.org/10.2298/HEMIND140509061S>

Spasić N., Stojanović B., Nikolić M., Uticaj rudarstva na okruženje i revitalizacija degradiranog prostora, *Arhitektura i urbanizam*, 2005, 16-17, 75-85.
<https://scindeks-clanci.ceon.rs/data/pdf/0354-6055/2005/0354-60550517075S.pdf>

Stanković S., Mikrobiološki diverzitet kiselog jezera Robule i uticaj jezerske vode na oksidaciju sulfidnih mineral, *Doktorska disertacija*, Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd, 2016.

Stanković S., Morić I., Pavić A., Vojnović S., Vasiljević B., Cvetković V., Bioleaching of copper from samples of Old flotation tailings (Copper mine Bor, Serbia), *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2015, 80 (3): 391-405.

Stanković V., Božić D., Gorgievski M., Bogdanović G., Žikić M., Acid mine drainages from copper mines in the southeast Serbia-lokal problem with an international impact, *Journal of Mining and Metallurgy*, 2021, 57A, 1, 33-42.
<https://doi.org/10.5937/JMMA2101033S>

Stanković V., Milošević V., Milićević D., Gorgievski M., Bogdanović G., Reprocessing of the old flotation tailings deposited on the Bor tailings pond- a case study, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 2018, 24, 4, 334-344.
DOI: 10.2298/CICEQ170817005S

Steenari B.M., Karlsson L.G., Lindqvist O., Evaluation of the leaching characteristics of wood ash and the influence of ash agglomeration, *Biomass Bioenergy*, 1999, 16, 2, 119-136.
[https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(98\)00070-1](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(98)00070-1)

Stegemann J.A., Cote P.L., Summary of an investigation of test methods for solidified waste evaluation, *Waste Management*, 1990, 10, 1, 41-52.
[https://doi.org/10.1016/0956-053X\(90\)90068-V](https://doi.org/10.1016/0956-053X(90)90068-V)

Stegemann J.A., Zhou Q., Screening tests for assessing treatability of inorganic industrial wastes by stabilisation/solidification with cement, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161, 1, 300-306.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.090>

Stevanović O., Elaborat o rezervama bakra u flotacijskom jalovištu, IBB-Geološka služba, Bor, 1963.

Stevanović Z. Luženje teških metala iz flotacijske jalovine, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet, Bor, 2012.

Stevanović Z., Antonijević M., Bogdanović G., Bugarin M., The effect of oxidants through a tailing dump depth and the leaching of copper, *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, 2013, 8, 1, 29-38.

Stevanović Z., Antonijević M., Jonović R., Avramović Lj., Marković R., Bugarin M., Trujić V., Leach-SX-EW copper revalorization from overburden of abandoned copper mine Cerovo, Eastern Serbia, *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 2009, 45, 1, 45-57.
<https://doi.org/10.2298/JMMB0901045S>

Stevanović Z., Obradović Lj., Marković R., Jonović R., Avramović Lj., Bugarin M., Stevanović J., Mine waste water management in the Bor municipality in order to protect the Bor River water, Chapter 2, in *Waste Water-Treatment Technologies and Recent Analytical Developments*, Edited by Fernando Sebastian García Einschlag and Luciano Carlos, Published by InTech, Rijeka, Croatia, 2013.
<http://dx.doi.org/10.5772/3443> <http://dx.doi.org/10.5772/51902>

Stopić S., Dertmann C., Xakalashe B., Lucas H., Alkan G., Aygmurlu B., Friedrich B., A near zero waste valorization vision for bauxite residue through experimental results. *Proceedings: XXI YuCorr International Conference, Tara Mountain, Serbia, 17-20 September 2019, Belgrade, Serbia, 2019, 120–125.*

Štulović M., Radovanović D., Kamberović Ž., Korać M., Anđić Z., Assessment of Leaching Characteristics of Solidified Products Containing Secondary Alkaline Lead Slag, *International Journal Environmental Research and Public Health*, 2019, 16, 2005.
[doi:10.3390/ijerph16112005](https://doi.org/10.3390/ijerph16112005)

Sverdrup H.U., *The Kinetics of Base Cation Release Due to Chemical Weathering*, Lund University Press: Lund, Sweden, 1990, str. 245.

Štirbanović Z., Gardić V., Stanujkić D., Marković R., Sokolović J., Stevanović Z., Comparative MCDM Analysis for AMD Treatment Method Selection, *Water Resources Management*, 2021, 35, 3737-3753.
<https://doi.org/10.1007/s11269-021-02914-3>

Taylor J., Pape S., Murphy N., A, Summary of Passive and Active Treatment Technologies for Acid and Metalliferous Drainage (AMD), *Proceedings, V Australian Workshop on Acid drainage, 29-31 August 2005, Fremantle, Western Australia, 2005.*

Taylor J., Waring Ch., The Passive Prevention of ARD in Underground Mines by Displacement of Air with a Reducing Gas Mixture: GaRDS, *Mine Water and the Environment*, 2001, 20, 2-7.
<https://doi.org/10.1007/s10230-001-8074-3>

Templeton A. S., Spormann A. M., Brown G. E., Speciation of Pb (II) sorbed by Burkholderia cepacia/goethite composites, *Environmental science & technology* 2003, 37,10, 2166-2172.

Teng H., Serio M.A., Wójtowicz M.A., Bassilakis R., Solomon P.R., Reprocessing of used tires into activated carbon and other products, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1995, 34, 3102–3111.
<https://doi.org/10.1021/ie00048a023>

Terzić A., Pavlović L., Miličić L., Evaluation of Lignite Fly Ash for Utilization as Component in Construction Materials, *International Journal of Coal Preparation Utilization*, 2013, 33, 4, 159-180.
<https://doi.org/10.1080/19392699.2013.776960>

Terzić A., Pezo L., Mitić V., Radojević Z., Artificial fly ash based aggregates properties influence on lightweight concrete performances, *Ceramics International*, 2015, 41, 2B, 2714-2726.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.086>

Theis T.L., Wirth J.L., Sorptive Behavior of Trace Metals on Fly Ash in Aqueous Systems, *Environmental Science and Technology*, 1977, 11, 12, 1096-1100.
<https://doi.org/10.1021/es60135a006>

Tomanec R., Metode ispitivanja mineralnih sirovina u pripremi mineralnih sirovina, Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd, 2000.

Trumm D, Ball J, Pope J, Weisener C, West R 2015. Passive treatment of ARD using mussel shells-Part III: Technology improvement and future direction, *Proceedings*, 10th International Conference on Acid Rock Drainage, April 20-25, 2015, Santiago, Chile, 2015.

Turingan C.O.A., Singson G.B., Melchor B.T., Alorro R.D., Beltran A.B., Orbecido A.H., Evaluation of Efficiencies of Locally Available Neutralizing Agents for Passive Treatment of Acid Mine Drainage, *Minerals*, 2020, 10, 10, 845. <https://doi.org/10.3390/min10100845>

UNECE-United nations economic commission for Europe, Safety guidelines and good practices for tailings management facilities, UNITED NATIONS, New York and Geneva, 2014.

UNESCO, Records of the international conference on the results of the international hydrological decade and on future programmes in hydrology: Final report Publ: Paris, 2-13 September 1974.

Uredba o graničnim vrednostima emisija zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo postizanje, Sl. Glasnik RS, br. 67/2011 i 48/2012

USDA-United States Department of Agriculture, RPA Assessment of the Forest and Rangeland Situation in the United States, Forest Resources, Forest Service, Report No. 27, 1993.

USGS-United States Geological Survey, Mineral program cement, Report, 2011.

Ustamehmetoglu B., Sezer E., Kizilcan N., Yazici P., Tayyar S., Sezai Sarac A., Inhibition of pyrite corrosion and photocorrosion by MEKF-R modified carbazoles, *Progress on Organic Coatings*, 2013, 76, 4, 533-540.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.10.003>

Uster B., O'Sullivan A.D., Ko S.Y., Evans A., Pope J., Trumm D., Caruso B., The use of mussel shells in upward-flow sulfate reducing bioreactors treating acid mine drainage, *Mine Water and Environment*, 2015, 34, 4, 442-454.
<https://doi.org/10.1007/s10230-014-0289-1>

Valente T., Grande J.A., Torre M.L. De Santisteban M., Cerón J.C., 2013. Mineralogy and environmental relevance of AMD-precipitates from the Tharsis mines, Iberian Pyrite Belt (SW, Spain), *Applied Geochemistry*, 2013, 39, 11–25.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.09.014>

Van Hok R.I., Potential health and environmental effects of trace elements and radionuclides from increased coal utilization, *Environmental Health Perspective*, 1979, 33, 227-247.
<https://doi.org/10.1289/ehp.7933227>

Vassilev S.V., Vassileva C.G., A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties, and behaviour, *Fuel*, 2007, 86, 10-11, 1490-1512.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.11.020>

Venditti D., Durecu S., Berthelin J., A multidisciplinary approach to assess history, environmental risks, and remediation feasibility of soils contaminated by metallurgical activities. Part A: chemical and physical properties of metals and leaching ability, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2000, 38, 4, 411-20.
doi: 10.1007/s002449910055

Viadero R.C., Wei X., Buzby K., Characterization and Dewatering Evaluation of Acid Mine Drainage Sludge from Ammonia Neutralization, *Environmental Engineering Science*, 2006, 23, 4, 734-743.
<https://doi.org/10.1089/ees.2006.23.734>

Vujić S., Grbić A. i sar., Srpsko rudarstvo i geologija u drugoj polovini XX veka, Akademija inženjerskih nauka Srbije, Matica srpska i Rudarski institut Beograd, 2014.

Wahlström M., Laine-Ylijoki J., Kaartinen T., Hjelm O., Bendz D., Acid Neutralization Capacity of Waste-Specification of Requirement Stated in Landfill Regulations, Nordic Council of Ministers, Copenhagen, Denmark, 2009, str. 51.

Wang P., Sun Z., Hu Y., Cheng H., Leaching of heavy metals from abandoned mine tailings brought by precipitation and the associated environmental impact, *Science of the Total Environment*, 2019, 695, 133893.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133893>

Watzlaf G., Schroeder K., Kleinmann R., Kairies C., Nairn R., The passive treatment of coal mine drainage, National Energy Technology Laboratory, US Department of Energy, Information circular, 2004.

Weber P.A., Lindsay P. Hughes J.B., Thomas D.G., ARD minimization and treatment strategies at Stockton Coal Mine, New Zealand, *Proceedings, VI Australian Workshop on Acid and Metalliferous Drainage*, 15-18 April 2008, Burnie, Tasmania, ACMER, Brisbane, 113-138.

Weber P.A., Weisener C.G., DiLoreto Z., Pizey M., Passive Treatment of ARD Using Mussel Shells-Part I: System Development and Geochemical Processes, Proceedings, 10th International Conference on Acid Rock Drainage, 20-25 April 2015, Santiago, Chile, 2015.

Wei X., Rodak C.M., Zhang S., Han Y., Wolfe F.A., Mine drainage generation and control options, Water Environment Research, 2016, 88, 10, 1409–1432.
<https://doi.org/10.2175/106143016X14696400495136>

Wei Y., Wang Q., Ying G., Luo Z., Ninomiya Y., Characteristics and utilization of fly ash from coal-fired power plants in China, Nashville, World of Coal Ash (WOCA), 2015.

West R., Trumm D., Nobes D., Pope J., Trialling passive remediation systems for treatment of severe AMD: a case study from Bellvue Mine, West Coast, New Zealand, Proceedings, New Zealand Geological Society Conference, 25-27 November 2013, Christchurch, New Zealand, 2013.

Widdel F., Microbiology and ecology of sulfate- and sulfur-reducing bacteria. In: Biology of anaerobic microorganisms, Editor, Zehnder A.J.B., Wiley, New York, 1988, 469-586.

Wieder R.K., Lang, G.E., Modification of acid mine drainage in a freshwater wetland, In: Symposium on Wetlands of the Unglaciaded Appalachian Region, West Virginia University, Morgantown, WV, 1982, 43-53.

Williams M.E., A Brief Review of Reverse Osmosis Membrane Technology, Williams Engineering Services Company, Inc., 2003

Williams W.G., The USDA Forest Service-The First Century, USDA-United States Department of Agriculture, 2005.

Wolowiec M., Komorowska-Kaufman M., Pruss A., Rzepa G., Bajda T., Removal of Heavy Metals and Metalloids from Water Using Drinking Water Treatment Residuals as Adsorbents: A Review, Minerals, 2019, 9, 8, 487.

<https://doi.org/10.3390/min9080487>

Yan J., Bäverman C., Moreno L., Neretnieks I., Neutralising processes of municipal solid waste incineration bottom ash in a flow-through system, Science of the total environment 1999, 227,1, 1-11

Yan Y., Wan B., Mansor M., Wang X., Zhang Q., Kappler A., Feng X., Co-sorption of metal ions and inorganic anions/organic ligands on environmental minerals: A review, Science of The Total Environment 2022, 803, 149918.
DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.149918

Yao Z.T., Ji X.S., Sarker P.K., Tang J.H., Ge L.Q., Xia M.S., Xi Y.Q., A comprehensive review on the applications of coal fly ash, Earth-Science Reviews, 2015, 141, 105-121.
<https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.11.016>

Yeheyis M. B., Shang J. Q., Yanful E. K., Characterization and environmental evaluation of Atikokan coal fly ash for environmental applications, Journal of environmental engineering and science 2008, 7,5, 481-498.
<https://doi.org/10.1139/S08-019>

Yeheyis M.B., Shang J.Q., Yanful E.K., Long-term evaluation of coal fly ash and mine tailings co-placement: A site-specific study, *Journal of Environmental Management*, 2009, 91, 1, 237–244.

DOI:10.1016/j.jenvman.2009.08.010

Yunusa I. A., Loganathan P., Nissanka S. P., Manoharan V., Burchett M. D., Skilbeck C. G., Eamus D., Application of coal fly ash in agriculture: a strategic perspective, *Critical reviews in environmental science and technology* 2012, 42,6, 559-600.
<https://doi.org/10.1080/10643389.2010.520236>

Zacco A., Borgese L., Gianoncelli A., Struis R.P.W.J., Depero L.E., Bontempi, E., Review of fly ash inertisation treatments and recycling. *Environmental Chemistry Letters* 2014, 12, 153-175.

<https://doi.org/10.1007/s10311-014-0454-6>

Zaluski M.H., Trudnowski J.M., Harrington-Baker M.A., Bless D.R.. Post-mortem findings on the performance of engineered SRB field-bioreactors for acid mine drainage control, *Proceedings, 6th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD)*, 12–18 July 2003, North Queensland, Australia, 2003, 845–53.

Zamzow K.L., Tsukamoto T.K., Miller G.C., Waste from bio-diesel manufacturing as an inexpensive carbon source for bioreactors treating acid mine drainage, *Mine Water Environment*, 2006, 25, 163–170.

<https://doi.org/10.1007/s10230-006-0128-0>

Zawierucha I., Nowik-Zajac A., Malina G., Selective Removal of As(V) Ions from Acid Mine Drainage Using Polymer Inclusion Membranes, *Minerals*, 2020, 10, 10, 909.

<https://doi.org/10.3390/min10100909>

Zhang M., Wang H., Organic wastes as carbon sources to promote sulfate-reducing bacterial activity for biological remediation of acid mine drainage, *Minerals Engineering*, 2014, 69, 81–90.

<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.07.010>

Ziemkiewicz P.F., Brant, D.L., The Casselman River Restoration Project, *Proceedings, Eighteenth West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium*, April 15.-16. 1996, Morgantown, West Virginia, 1996.

Ziemkiewicz P.F., Skousen J.G., Brant, D.L., Sterner P.L., Lovett R.J., Acid Mine Drainage Treatment with Armored Limestone in Open Limestone Channels, *Journal of Environmental Quality*, 1997, 26, 560-569.

<https://doi.org/10.2134/jeq1997.00472425002600040013x>

Ziemkiewicz P.F., Skousen J.G., Steel Slag in Acid Mine Drainage Treatment and Control, *Project, Acid Mine Drainage*, West Virginia University, 1999.

Životić M.M., Stojiljković D.D., Jovović M.A., Čudić V.V., Mogućnost korišćenja pepela i šljake sa deponije termoelektrane „Nikola Tesla“ kao otpada sa upotrebom vrednošću, *Hemijska industrija*, 2012, 66, 3, 403-412.

doi: 10.2298/HEMIND110905095Z

Xenidis A., Evangelia M., Paspaliaris I., Potential use of lignite fly ash for the control of acid generation from sulphidic wastes, *Waste Management*, 2002, 22, 631–641.
[https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(01\)00053-8](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(01)00053-8)

Linkovi:

Link 1, Serbia mining: Strategy of mineral resources management until 2030,
<https://serbia-energy.eu/serbia-mining-strategy-of-mineral-resources-management-until-2030/?pdf=36908> (Pristup 20. 02. 2022)

Link 2, Regionalna agencija za razvoj Istočne Srbije, <http://www.rasr.si/si/files/default/Isto%C4%8Dna%20Srbija.pdf> (pristup 10. 06. 2022)

Link 3, Chronology of major tailings dam failures, <https://www.wise-uranium.org/mdaf.html> (Pristup 18. 01. 2022)

Link 4, Rio Tinto (river) [https://en.wikipedia.org/wiki/Rio_Tinto_\(river\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Rio_Tinto_(river)) (Pristup 15. 06. 2022)

Link 5, Lagoa vermelha na Mina do Losal, https://www.p2w.co/wp-content/uploads/2017/09/Lagoa_vermelha_na_Mina_do_Losal_05.jpg (Pristup 15. 06. 2022)

Link 6, TE Nikola Tesla A, Obrenovac, <http://www.tent.rs/sr/tent-a> (Pristup 15. 06. 2022)

Link 7, Termoelektrane i kopovi Kostolac, <http://www.eps.rs/cir/kostolac> (Pristup 15. 06. 2022)

Link 8, Principle of ICP Optical Emission Spectrometry (ICP-OES),
<https://www.hitachi-hightech.com/global/products/science/tech/ana/icp/descriptions/icp-oes.html> (Pristup 18. 01. 2022)

BIOGRAFSKI PODACI

Nela S. Petronijević, master inženjer geologije rođena je 02.04.1988. godine u Užicu. Završila je prirodno matematički smer u užičkoj gimnaziji „Miodrag Milovanović Lune“ 2007. godine. Školske 2007/2008 godine upisala je Rudarsko-geološki fakultet, Univerziteta u Beogradu, smer hidrogeologija. Master studije je završila 2012. godine sa prosečnom ocenom 9,91. Diplomski i master rad, je radila u okviru oblasti zaštite podzemnih voda. Dobitnik je nagrade za jednog od najboljih studenata užičkog regiona, kao i stipendista Fonda za mlade talente. Po završetku fakulteta i petogodišnjeg rada u privatnom sektoru (u okviru kog je stekla praktična znanja i Licencu odgovornog inženjera), 2016. godine je upisala doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, smer Inženjerstvo zaštite životne sredine, pod mentorstvom prof. dr Željka Kamberovića. Završni ispit „Mogućnost primene tehnogenih kiselih voda u biohidrometalurškoj valorizaciji bakra iz primarnih i sekundarnih sirovina“ odbranila je 2018. godine sa ocenom 10.

Od 2017. godine Nela S. Petronijević se bavi razlaganjem i posledicama oksidacije sulfidnih ruda, uticajem granulometrijskog sastava sirovina na formiranje i transport jona gvožđa, uslovima formiranja kiselih rudničkih voda, tretmanom kiselih rudničkih voda konvencionalnim, ali i alternativnim materijalima, kao i mogućnošću valorizacije metala iz njih. Nela je bila angažovna na projektu Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije. U okviru rada na projektima usavršila je metode naučno-istraživačkog postupka i prijavila temu za izradu doktorske disertacije pod nazivom „Ispitivanje mehanizma neutralizacije kiselih rudničkih voda korišćenjem flotacijske jalovine i letećeg pepela“. Ima objavljene radove u časopisima međunarodnog značaja, saopštenja sa skupova međunarodnog značaja, štampanih u izvodu i u celini. Istraživanja i ostvareni rezultati su u skladu sa predloženom temom disertacije.

Osim navedenih aktivnosti, član je radne grupe za kvalitet vode u okviru Evropske komisije i poglavlja 27 za Republiku Srbiju. Takođe i učesnik studijskih programa finansiranih od strane EIT Raw i Materials Climate KIC Program. Od 2018. godine zaposlena je u Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, u Beogradu, kao istraživač pripravnik.

OBJAVLJENI RADOVI I SAOPŠTENJA PROISTEKLI IZ RADA NA DOKTORSKOJ DISERTACIJI**1. Рад у међународном часопису (M21)**

- **Petronijević N.**, Stanković S., Radovanović D., Sokić, M., Marković, B., Stopić S., Kamberović, Ž.: *Application of the Flotation Tailings as an Alternative Material for an Acid Mine Drainage Remediation: A Case Study of the Extremely Acidic Lake Robule (Serbia)*, Metals, Vol 10, No 1 (2020) 16. doi.org/10.3390/met10010016, ISSN 2075-4701 (IF (2018) = 2.259;

2. Рад у међународном часопису (M23)

- Sokić M., Radovanović D., Marković B., Stojanović J., Kamberović Ž., **Petronijević N.**, Stanković S.: *Treatment of the acidic effluent from a copper smelter by flotation tailings*, Hemijska industrija, Vol. 73, No 2, pp. 115 - 124, issn: 0367-598X, doi: 10.2298/HEMIND181009010S, 2019., IF 2018 = 0.566

3. Рад саопштен на скупу међународног значаја, штампан у целини (M33)

- Sokić M., Stanković S., Marković B., Stojanović J., **Petronijević N.**: *Acid leaching of copper from flotation tailings of copper mine Majdanpek*, Serbia, 50th International October Conference on Mining and Metallurgy, Mining and Metallurgy Institute Bor and Technical Faculty in Bor, University of Belgrade, Bor Lake 2018, pp. 311 – 314

- Šoštarić T., Lopičić Z., Kojić M., Marković B., Sokić M., **Petronijević N.**, Stanković S.: *Removal of Mn(II) ions from synthetic solution using adsorbents based on zeolite*, VI International Congress „Engineering, Environment and Materials in Processing Industry”, Jahorina 2019, pp. 232 – 239

- Stanković S., Randelović D., **Petronijević N.**, Marković B., Sokić M.: *Improper Deposition of the Mining Waste as a Source of the Environmental Pollution: Case Study of the Lake Robule (Bor, Eastern Serbia)*, International Scientific Conference, Environmental Impact of Illegal Construction, Poor Planning and Design IMPEDE 2019, Association of chemists and Chemical Engineers of Serbia (UHTS), Beograd 2019, pp. 474 – 480

- Stanković S., Sokić M., Marković B., **Petronijević N.**: *Trenutno stanje i perspektive razvoja tehnologija za remedijaciju kiselih rudničkih voda*, 40. Međunarodna konferencija Vodovod I kanalizacija '19, Novi Sad 2019, pp. 308-314

4. Саопштење са међународног скупа штампано у изводу (M34)

- **Petronijević N.**, Stanković S., Radovanović D., Kamberović Ž., Sokić M., Marković B., Zildžović S.: *Software simulation of the proposed integral treatment of acidic wastewaters and overburden of the Cerovo copper mine*, 4th Metallurgical & Materials Engineering Congress of South-East Europe, MME SEE, Association of Metallurgical Engineers of Serbia (AMES), Belgrade 2019 pp. 37 – 37

- Stanković S., **Petronijević N.**, Radovanović D., Kamberović Ž., Sokić M., Marković B., Patarić A.: *Proposal for integral treatment of the acidic wastewaters and overburden of the Cerovo copper mine*, 4th Metallurgical & Materials Engineering Congress of South-East Europe, MME SEE, Association of Metallurgical Engineers of Serbia (AMES), Belgrade 2019, pp. 38 – 38

- Radovanović D., Štulović M., **Petronijević N.**, Nikolić V., Kamberović Ž.: *Leaching of solidified/stabilized metallurgical waste under environmental conditions*, Metallurgical&Materials Engineering Congress of South-East Europe, Belgrade 2019, pp.78-78
- Alivojvodić V., Vučinić A., **Petronijević N.**: *Position of critical raw materials within the concept of circular economy*, 4th Metallurgical & Materials Engineering Congress of South-East Europe, MME SEE, Association of Metallurgical Engineers of Serbia (AMES), Belgrade 2019 pp. 48 - 48

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора _____ Нела С. Петронијевић _____
Број индекса _____ 4011/2016 _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Испитивање механизма неутрализације киселих рудничких вода коришћењем

флотацијске јаловине и летећег пепела

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора _____ Нела С. Петронијевић
Број индекса _____ 4011/2016
Студијски програм __ инжењерство заштите животне средине
Наслов рада _____ Испитивање механизма неутраизације киселих рудничких
вода коришћењем флотацијске јаловине и летећег пепела
Ментор _____ Проф. др Жељко Камберовић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.
Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.
Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о коришћењу

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

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)

2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)

3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)

5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)

6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.

Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, _____

1. **Ауторство.** Дозвољава умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољава умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољава умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољава умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољава умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољава умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.

ОЦЕНА ИЗВЕШТАЈА О ПРОВЕРИ ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма iThenticate којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације „Испитивање механизма неутрализације киселих рудничких вода коришћењем флотацијске јаловине и летећег пепела”, аутора Неле Петронијевић, констатујем да утврђено подударање текста износи број 11%. Овај степен подударности последица је претходно публикованих резултата докторандових истраживања, који су проистекли из његове дисертације, личних имена библиографских података о коришћеној литератури, тзв. општих места и података. што је у складу са чланом 9. Правилника.

На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, изјављујем да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

У Београду, 26.10.2022. године

Ментор

Проф. др Жељко Камберић