

Dragana Tomašević Pilipović<sup>1\*</sup>, Aleksandar Došić<sup>2</sup>,  
Đurđa Kerkez<sup>1</sup>, Nataša Slijepčević<sup>1</sup>, Božo Dalmacija<sup>1</sup>,  
Miladin Gligorić<sup>2</sup>, Milena Bečelić-Tomin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet,  
Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine,  
Novi Sad, Srbija, <sup>2</sup>Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki  
fakultet, Zvornik, Republika Srpska, Bosna i Hercegovina

Naučni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:622.794.2/.4

doi: 10.5937/ZasMat1801084T



Zastita Materijala 59 (1)

82 - 91 (2018)

## Karakterizacija otpadnog mulja sa jalovišta tretiranog letećim pepelom i crvenim muljem u cilju solidifikacije/stabilizacije

### IZVOD

U radu je prikazana problematika otpadnog mulja sa jalovišta rudnika "Sase" zagađenog toksičnim metalima, kao i tretman jalovine postupkom solidifikacije/stabilizacije (S/S). Kao imobilizacioni agensi korišćeni su leteći pepeo i crveni mulj koji predstavljaju sporedan industrijski otpad, te je njihovom primenom u ovom tretmanu ujedno ostvarena imobilizacija dve vrste otpada. Tokom poslednjih nekoliko godina termin "zeleni" koncept u upravljanju opasnim otpadom dobija sve veći značaj, i odnosi se na procese i aktivnosti koje imaju mali ili zanemarljiv uticaj na životnu sredinu. Za procenu potencijalne mobilnosti metala u netretiranim i tretiranim uzorcima jalovine korišćena je modifikovana sekvencijalna ekstrakcija. Rezultati sekvencijalne ekstrakcione procedure S/S smeša ukazali su na to da su metali u smešama skoro potpuno imobilisani i ne predstavljaju rizik za životnu sredinu, naročito u smeši jalovine sa crvenim muljem. Glavni cilj ovog rada je karakterizacija tretiranih uzoraka primenom skenirajuće elektronske mikroskopije sa elementarnom analizom (SEM-EDS) i rendgenske difrakcije (XRD), koje su pružile dokaze o formiranju kompaktnog matriksa i pozolaničkih produkata. Dobijeni rezultati pokazuju da je crveni mulj efikasniji za imobilizaciji metala u odnosu na leteći pepeo.

**Ključne riječi:** jalovina, crveni mulj, leteći pepeo, SEM-EDS, XRD, modifikovana sekvencijalna ekstrakcija.

### 1. UVOD

Odlaganjem jalovine koja nastaje kao rezultat rudarske delatnosti, tj. izdvajanjem koncentrata rude, zemljište može biti opterećeno značajnim količinama teških metala. Iz tog razloga pronalaženje novih i usavršavanje postojećih tehnika tretmana jalovine je od velikog značaja. Toksični metali predstavljaju jedan od osnovnih kontaminanata jalovine [1]. Da bi se ovaj problem rešio na efikasan način najbolje se pokazala tehnika solidifikacije i stabilizacije [2]. Ova tehnologija, koja uključuje mešanje vezivnog materijala sa kontaminiranim materijalom, štiti životnu sredinu imobilisajući štetne komponente. Vezivni materijal reaguje hemijski sa vodom iz materijala koji je tretiran, izazivajući promene u fizičkim i hemijskim osobinama i stabilizuje štetne konstituentne i tako sprečava njihov dalji transport u životnoj sredini [2].

\*Autor za korespondenciju: D. Tomašević Pilipović

e-mail: dragana.tomasevic@dh.uns.ac.rs

Rad primljen: 25. 05. 2017.

Rad korigovan: 26. 10. 2017.

Rad prihvaćen: 22. 11. 2017.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

Proces solidifikacije obično rezultira hemijskim promenama koje inkorporiraju slobodnu vodu u čvrsti matriks, odnosno vezuju metale u matriks različitim hemijskim reakcijama. Ove reakcije mogu smanjiti ili u nekim slučajevima povećati izlučivanje metala. Hemijsko vezivanje metala može podrazumevati transformaciju rastvornih oblika metala u nerastvorne silikate, hidrokside ili karbonate, dok druge promene mogu dovesti do inkorporiranja metala mehanizmom kristalne adsorpcije. Otpadni materijal nastao tehnikom solidifikacije i stabilizacije će se na kraju upotrebiti u određene svrhe ili odložiti.

Leteći pepeo je čvrst nusprodukt iz procesa sagorevanja uglja u termoelektranama. Leteći pepeo se najčešće odlaže u lagune, taložna jezera ili deponije. Odlaganje letećeg pepela postaje sve skuplje zbog velikih površina potrebnih za njegovo odlaganje. Najbolji način za rešavanje problema odlaganja letećeg pepela je smanjenje količine za odlaganje korišćenjem letećeg pepela u industriji. Može se koristiti u građevinske svrhe kao sastojak betona, za tretman otpadnih voda, kao materijal za barijere na deponijama. Još jedan od načina primene letećeg pepela kao stabilizirajućeg agensa

je imobilizacija teških metala u jalovini nastaloj nakon rudarskih aktivnosti. Pošto se i sam leteći pepeo smatra za otpad ovakva njegova primena, gde on ublažava negativne efekte po životnu sredinu, može biti veoma isplativa, a spada u sve popularniju aktivnost zelene remedijacije [3, 4].

Crveni mulj je otpadni materijal koji se formira prilikom proizvodnje aluminijuma kada se boksitna ruda podvrgne kaustičnom luženju. Odlaganje crvenog mulja znatno doprinosi troškovima ukupne proizvodnje glinice [5]. Takođe je važan ekološki problem, jer deponije otpada crvenog mulja zauzimaju velika područja a i sam crveni mulj je jako alkalni (pH 10-12.5). Crveni mulj se prvenstveno sastoji od finih čestica silicijum dioksida, aluminijum, gvožđe, kalcijum i titanijum oksida i hidrokksida, koje su odgovorne za veliku reaktivnost na površini čestica [6]. Zbog ovih karakteristika crveni mulj je predmet mnogih istraživanja [7], uključujući istraživanja o uklanjanju toksičnih metala iz otpadnih voda ili smanjenje izlučivanja nutrijenata iz zemljišta [8].

Metoda sekvencijalne ekstrakcije metala se često koristi za utvrđivanje sorpcionih frakcija u jalovini, jer oblik u kojem se metal pojavljuje utiče na njegovu mobilnost i biodostupnost [9]. Sekvencijalna ili frakciona ekstrakcija je metoda kojom se, sukcesivnom primenom ekstrakcionih sredstava rastuće ekstrakcione moći, selektivno rastvaraju sasvim određene, specifično vezane frakcije metala iz istog uzorka geološkog materijala (jalovine).

Princip sekvencijalne ekstrakcije teških metala iz jalovine zasniva se na shvatanju da metali mogu da formiraju sa čvrstom fazom jalovine veze različite jačine i da te veze mogu biti postupno raskinute, delovanjem reagenasa rastuće jačine, pri čemu se pojedinačne faze ekstrakcije definišu na osnovu njihove funkcije ili oblika vezanosti u jalovinu.

Karakterizacija muljeva je postupak ispitivanja, kojim se utvrđuju fizičko-hemijske i hemijske osobine, pa se na osnovu rezultata ispitivanja, te na osnovu toga da li otpad-mulj sadrži ili ne sadrži jednu ili više opasnih karakteristika, svrstava u grupu opasnog ili otpada koji nije opasan.

Cilj izučavanja ovog rada bio je definisanje i bolje razumevanje ponašanja metala u jalovini tretiranoj crvenim muljem i letećim pepelom, i određivanje njihove potencijalne mobilnosti i biodostupnosti na osnovu metode modifikovane sekvencijalne ekstrakcione procedure. Pored toga, efikasnost tretmana potvrđena je i karakterizacijom tretiranih uzorka primenom skenirajuće elektronske mikroskopije sa energo-disperzivnom rendgenskom spektrometrijom (SEM-EDS) i rentgenske difrakcije (XRD).

## 2. EKSPERIMENTALNI DEO

Jalovina koja je korišćena u eksperimentu potiče iz rudnika olova i cinka "Sase", opština Srebrenica (slika 1). Hemijski i mineralni sastav sirovog materijala upotrebljene jalovine, letećeg pepela i crvenog mulja prikazan je u tabeli 1.



Slika 1. Lokacija rudnika Sase

Figure 1. Location of mine Sase

Prvo je određivan pseudo-ukupni sadržaj metala u jalovini, crvenom mulju i letećem pepelu. Odmeren je 1g ispitivnog materijala koji je potom podvrgnut metodi digestije EPA 3051a [10] (Mikro-

talasna digestija Milestone, star E). Za digestiju je korišćeno  $9 \pm 0,1$  ml cc  $\text{HNO}_3$  i  $3 \pm 0,1$  ml cc  $\text{HCl}$ . Zatim su uzorci analizirani plamenom AAS tehnikom (Perkin Elmer AAnalyst™ 700) na ukupni

sadržaj metala Cr, Ni, Cu, Cd, Pb i Zn u skladu sa procedurom EPA 7000B [11]. Smeše za analizu su pripremane mešanjem 30% letećeg pepela (F) u odnosu na ukupnu masu jalovine (J), i 50% crvenog mulja (R) u odnosu na ukupnu masu jalovine (J). Procenti letećeg pepela i crvenog mulja u odnosu na ukupnu masu jalovine su izabrani spram predhodnih istraživanja [1] jer su pokazale kao naj-

efikasnije smeše. Nakon homogenizacije, svakoj smeši je dodat optimalni sadržaj vode i zatim su kompaktirane u skladu sa ASTM D1557-00 [12], obezbeđujući pritisak od 2700 kN m/m<sup>3</sup> (56,000 ft lbf/ft<sup>3</sup>). Zatim su smeše smeštene u inertne plastične vrećice i ostavljene da odstoje 28 dana na temperaturi od 20 °C.

Tabela 1. Hemijski i mineralni sastav sirovog materijala (%)

Table 1. Chemical and mineral analysis of raw materials (%)

Materijal	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Gubitak žarenjem
Leteći pepeo	39,4	20,1	4,95	4,01	23,2	-	0,64	2,12	1,88	-	-	2,01
Crveni mulj	9,04	19,6	48,9	-	4,12	5,21	-	5,68	-	1,12	-	6,23
Jalovina	23,9	11,5	25,9	0,33	20,6	0,56	-	-	8,00	4,46	-	4,86

### 2.1. Procedura sekvencijalne ekstrakcije

Da bi se uradila frakcionacija metala u jalovini primenjena je modifikovana sekvencijalna ekstrakcionna procedura [13] polaznih uzoraka jalovine i tretiranih smeša koje su korišćene za ispitivanje mogućnosti primene remedijacionog tretmana. Prednost ovog analitičkog postupka je u tome što omogućava istovremeno sagledavanje različitih oblika postojanja teških metala u jalovini, što se ne može postići primenom pojedinačnih ekstrakcionnih metoda. Ekstrakcionna procedura razdvaja metale u sledeće frakcije:

Faza rastvorna u kiselinama koju čine izmenjivi metali i metali vezani za karbonate (najlakše dostupna, najmobilnija).

Fe(III)-oksid faza - sadrži metale vezane za gvožđe i mangan oksihidrokside (frakcija umereno mobilnih metala, oslobađaju se usled promene u redukcionim uslovima).

Fe(III)-oksid faza - sadrži metale vezane za sekundarne minerale gvožđa, geotit, primarni i sekundarni jarosit, primarni hematit (frakcija umereno mobilnih metala, oslobađaju se usled promene u redukcionim uslovima)

Oksidabilna faza - predstavlja metale vezane za organsku materiju i sulfide (oslobađaju se pod oksidacionim uslovima).

Rezidualna faza - sadrži najmanje interesantne metale sa aspekta mobilnosti i potencijalne toksičnosti jer su to metali vezani za minerale.

Ekstrakcija je izvršena na sobnoj temperaturi, a optimizacija snage MW i vremena ekstrakcije izvršena je u pažljivo kontrolisanim uslovima temperature rastvora za ekstrakciju, koja nije bila veća od 50° C, a rastvori nikada nisu dovedeni do ključanja. Slepe probe (sa sadržajem reagensa, bez uzoraka) takođe su uzeti kroz svaku kompletnu proceduru. Ova ekstrakcija se sastoji iz pet ekstrakcionna ko-

raka: prvi (1 mol/dm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, pH 4,5, mučkati 2h), drugi (0,2 mol/dm<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>-oksalata, pH 3, mučkati u mraku 1h) treći (0,2 mol/dm<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>-oksalata, pH 3, zagrevati na 85°C), četvrti (35% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, zagrevati 1h) i peti (mikrotalasna digestija sa carskom vodom).

### 2.2. Mikro-strukturalna karakterizacija dobijenih solidifikovanih smeša

Skenirajući elektronski mikroskop (SEM) skenira površinu uzorka nakon čega oblikuje sliku otkrivajući elektrone koji se odbijaju od spoljne površine uzorka. Zbog utiska dubine koji se stiče posmatranjem prikazanih struktura skenirajuća elektronska mikroskopija smatra se neobičnom tehnikom. Uzorci koji se pripremaju za elektronsko mikroskopiranje moraju biti izuzetno tanki jer je prodorna snaga elektrona veoma niska. Za određivanje procentualnog sadržaja elemenata i određivanje morfologije S/S smeša korišćena je skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) sa energo-disperzivnom rendgenskom spektrometrijom (EDS). Skenirajući mikroskop se primenjuje za izuzetno precizno određivanje površinske i prostorne strukture materijala. Pre same analize izvršena je posebna priprema, koja je zahtevala nanošenje nanometarskog sloja provodnog materijala (zlato) na uzorak, i nakon toga je izvršena analiza. Snimanje je obavljeno na Jeol, JSM-6460LV elektronskom mikroskopu sa INCA X sight programom.

Za identifikaciju hemijskih vrsta u nastalim stabilizovano/solidifikovanim smešama primenjena je rendgenska difrakcija XRD, (Philips PW1710 automated X-ray powder diffractometer). Na predhodno sprasanim uzorcima izvršena je analiza, na sobnoj temperaturi. Merenja su rađena u 2θ rasponu od 10-90°, sa korakom od 0,02 i ekspozicijom 10s. Dobijeni difraktogrami korišćeni su za identifikaciju metalnih oksida i hidrosida u smešama. Iden-

tifikacija jedinjenja izvršena je primenom biblioteke Pcpdfwin, Version 2.4.JCPDS-ICDD.

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

#### 3.1. Karakterizacija jalovine

Pseudo-ukupni sadržaj metala u početnom uzorku jalovine, tabela 2, upoređen sa graničnim vrednostima za klasifikaciju otpada *Waste classification guidelines, Part 1, Department of Environment, Climate Change and Water NSW, 2009* [14] i *Solid waste disposal, EPA 658/09, 2009* [15]. Nakon analize pseudo-ukupnog sadržaja metala koncentracija za Pb, Cu i Zn u značajnoj meri prelaze obe granične vrednosti, dok vrednost za Cd prelazi granične vrednosti prema EPA 658/09 direktivi [15], ali je ispod graničnih vrednosti za klasifikaciju otpada prema *Department of Environment, Climate Change and Water NSW (2009)* [14]. Sadržaj Ni je ispod graničnih vrednosti po EPA 658/09 direktivi [15] pa se smatra zanemarljivim. Ovi rezultati ukazuju da ispitivana jalovina predstavlja opasan otpad koji treba tretirati pre odlaganja.

**Tabela 2. Početne koncentracije teških metala u uzorcima jalovina rudnika „Sase”**

**Table 2. Pseudo-total metal content in the initial sample of mine tailing „Sase”**

Parametar	Vrednost	Granična vrednost <sup>1</sup>	Granična vrednost <sup>2</sup>
Cr (mg/kg)	7,47	-	-
Ni (mg/kg)	9,81	60	160
Cu (mg/kg)	406,92	60	-
Pb (mg/kg)	1313,25	300	400
Cd (mg/kg)	15,14	3	80
Zn (mg/kg)	740,04	200	-

1 - *Solid waste disposal, EPA 658/09, 2009*

2 - *Waste classification guidelines, Part 1, Department of Environment, Climate Change and Water NSW, 2009*

U tabeli 3 se nalaze početne koncentracije teških metala u uzorcima crvenog mulja iz Fabrike gline „Birač”. Na osnovu rezultata može se zaključiti da koncentracija Ni u značajnoj meri prelazi obe granične vrednosti, dok vrednosti za Cu i Zn prelaze vrednosti prema EPA 658/09 [15] direktivi. Koncentracija Cd prelazi granične vrednosti prema EPA 658/09 [15] direktivi, ali zadovoljava granične vrednosti prema *Department of Environment, Climate Change and Water NSW (2009)* [14]. Iz tabele 4, gde su prikazane početne koncentracije teških metala u uzorcima letećeg pepela iz TE „Ugljevik”, može se videti da Ni jedini prelazi obe granične vrednosti, dok Cd prelazi graničnu vred-

nost datu prema EPA 658/09 direktivi ali ne i graničnu vrednost prema *Department of Environment, Climate Change and Water NSW (2009)* [14]. Sadržaj Zn i Pb je ispod graničnih vrednosti propisanih od strane EPA 658/09 direktive.

**Tabela 3. Početne koncentracije teških metala u uzorcima crvenog mulja iz Fabrike gline „Birač”**

**Table 3. Pseudo-total metal content in the initial sample of red mud from factory „Birač”**

Parametar	Vrednost	Granična vrednost <sup>1</sup>	Granična vrednost <sup>2</sup>
Cr (mg/kg)	703	-	-
Ni (mg/kg)	385	60	160
Cu (mg/kg)	79.9	60	-
Pb (mg/kg)	200	300	400
Cd (mg/kg)	5.20	3	80
Zn (mg/kg)	223	200	-

1 - *Solid waste disposal, EPA 658/09, 2009*

2 - *Waste classification guidelines, Part 1, Department of Environment, Climate Change and Water NSW, 2009*

**Tabela 4. Početne koncentracije teških metala u uzorcima letećeg pepela iz TE „Ugljevik”**

**Table 4. Pseudo-total metal content in the initial sample of fly ash from TE „Ugljevik”**

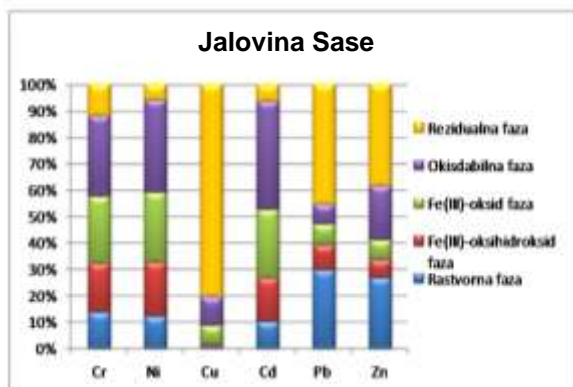
Parametar	Vrednost	Granična vrednost <sup>1</sup>	Granična vrednost <sup>2</sup>
Cr (mg/kg)	114	-	-
Ni (mg/kg)	313	60	160
Cu (mg/kg)	57,6	60	-
Pb (mg/kg)	26,6	300	400
Cd (mg/kg)	6,10	3	80
Zn (mg/kg)	121	200	-

1 - *Solid waste disposal, EPA 658/09, 2009*

2 - *Waste classification guidelines, Part 1, Department of Environment, Climate Change and Water NSW, 2009*

Kada govorimo o sirovom uzorku jalovine, rezultati koji su dobijeni modifikovanom sekvencijalnom procedurom sumirani su i prikazani na slici 2. Procenat ekstrakcije prikazan je na y osi u odnosu na pseudo-ukupni sadržaj metala. Analizom dobijenih podataka zaključena su sledeća smanjenja mobilnosti metala: Cr>Pb>Zn>Ni>Cd>Cu. Procenat ekstrahovanih, lakše mobilnih metala u rastvornoj fazi ekstrakcije kreće se od 30 % za Pb do 10 % za Cd, odnosno 0,8 % za Cu od ukupne koncentracije metala.





Slika 2. Rezultati modifikovane sekvencijalne ekstrakcije u početnom uzorku jalovine rudnika Sase

Figure 2. Results of modified sequential extraction procedure in the initial sample of mine tailings Sase

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 2 zaključili smo da se Cu nalazi u najvećem procentu u rezidualnoj frakciji (80%) pa samim tim predstavlja najmanje dostupni metal, a za njim i Pb i Zn (45% i 38%, respektivno). Metali koji se nalaze u rezidualnoj frakciji vezani su prvenstveno u silikatiima pa se očekuje da su hemijski stabilni i biološki inaktivni [17].

U drugoj, Fe(III)-oksidhidroksidnoj fazi u najvećem procentu nalaze se Ni i Cr (18% i 20%, respektivno) pri čemu dolazi do oslobađanja metala usled promene u redukcionim uslovima. U trećoj, Fe(III)-oksidnoj fazi u najvećem procentulanoj sadržaju su Ni, Cd i Cr (27%, 26% i 25%, respektivno) i na osnovu toga predstavljaju umereno mobilne metale. Fe(III)-oksidhidroksid faza je nestabilna pri redukcionim uslovima, pri čemu dolazi do rastvaranja i oslobađanja metalnih jona. U četvrtoj oksidabilnoj fazi u kojoj su metali vezani za organsku materiju i sulfide najzastupljeniji su Cd, Ni i Cr sa udelom od 40%, 34% i 30%, respektivno, pa samim tim može doći do njihovog oslobađanja pod oksidacionim uslovima.

### 3.2. Procena dostupnosti metala u uzorcima nakon solidifikacije/stabilizacije

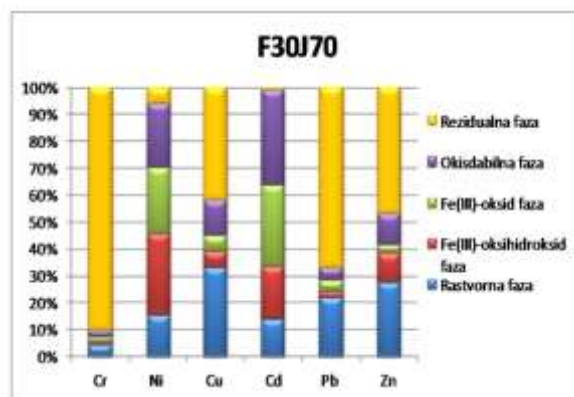
Nakon procesa remedijacije jalovine u cilju procene rizika po životnu sredinu metoda modifikovane sekvencijalne ekstrakcije [13] primenjena je na solidifikovane smeše jalovine i imobilizacionih agenasa, nakon „starenja“ od 28 dana, da bi se stekao uvid u njihovo particionisanje po fazama.

Raspodela metala po fazama nakon modifikovane sekvencijalne ekstrakcije u smeši jalovine sa letećim pepelom (F30J70) prikazana je na slici 3.

Na osnovu dobijenih podataka prikazanih na slici 3 zaključuje se da dolazi do povećanja sa-

držaja bakra u rastvornoj fazi, što se može povezati sa povećanom koncentracijom Cu u samom letećem pepelu. Došić et al [1] su na osnovu različitih testova izluživanja u jednom koraku kao i na osnovu dugoročnog testa izluživanja došli do zaključka da je Cu efikasno imobilisan u smeši sa jalovinom i letećim pepelom. Dakle, i pored toga što se Cu prema modifikovanoj sekvencijalnoj ekstrakciji nalazi u najvećem procentu u rastvorenoj fazi možemo prema literaturnim podacima zaključiti da je ipak leteći pepeo pogodan za S/S proces.

Kada je reč o niklu (Ni), on pokazuje najjači afinitet ka Fe(III)-oksidhidroksidnoj fazi koja sadrži metale vezane za gvožđe i mangan oksidhidrokside tj. frakcija umereno mobilnih metala, što može predstavljati rizik oslobađanja ovog metala usled promene redukcionih uslovima. Kadmijum, olovo i cink se nalaze u istom procentu u rastvornoj fazi kao i u početnom uzorku, ali se ipak u najvećem procentu nalaze u rezidualnoj fazi. Hrom se takođe u najvećoj meri nalazi u rezidualnoj frakciji i zbog toga predstavlja najmanje mobilni i najmanje dostupni metal i samim tim ne predstavlja rizik po životnu sredinu i očekuje se da je hemijski stabilan i biološki inaktivan.

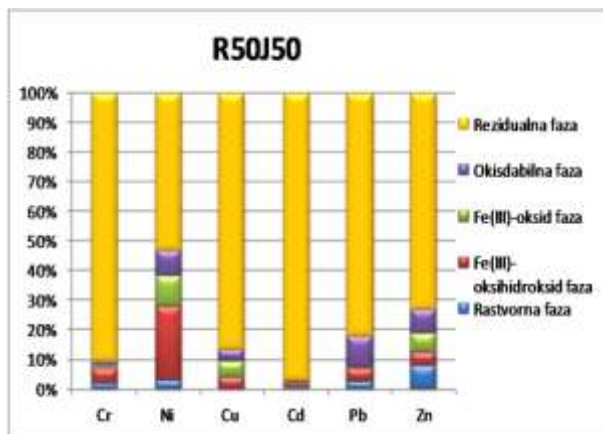


Slika 3. Rezultati modifikovane sekvencijalne ekstrakcije u smešama jalovine sa letećim pepelom

Figure 3. Results of modified sequential extraction procedure in the mixtures of mine tailings with fly ash

Raspodela metala po fazama nakon modifikovane sekvencijalne ekstrakcije u smešama jalovine sa crvenim muljem (R50J50) prikazana je na slici 4. Nakon poređenja dobijenih rezultata sekvencijalne ekstrakcije procedure polazne jalovine i smeša jalovine sa crvenim muljem, zaključuje se smanjenje sadržaja Zn, Pb i Cu u rastvornoj fazi, kao i Cr u smeši R50J50. Nikl u smeši R50J50 pokazuje jak afinitet ka Fe(III)-oksidhidroksidnoj fazi koja sadrži metale vezane za gvožđe i mangan oksidhidrokside odnosno frakcija umereno mobilnih metala. Usled promene u reduk-

cionih uslova postoji rizik od oslobađanja ovog metala. Nikl se takođe u značajnom delu nalazi u oksidabilnoj fazi, na osnovu čega se zaključuje da postoji rizik oslobađanja ovog metala pod oksidacionim uslovima. Takođe, metali kao što su Zn, Pb, Cu i Cr se dominantno nalaze u rezidualnoj frakciji pa tako i predstavljaju najmanje mobilne i najmanje dostupne metale. Slični zaključci su dobijeni i u drugim litaraturnim navodima čak sa mnogo manjim procentom dodavanja crvenog mulja [17, 18].



Slika 4. Rezultati modifikovane sekvencijalne ekstrakcione procedure u smešama jalovine sa crvenim muljem

Figure 4. Results of modified sequential extraction procedure in mixtures with red mud and mine tailings

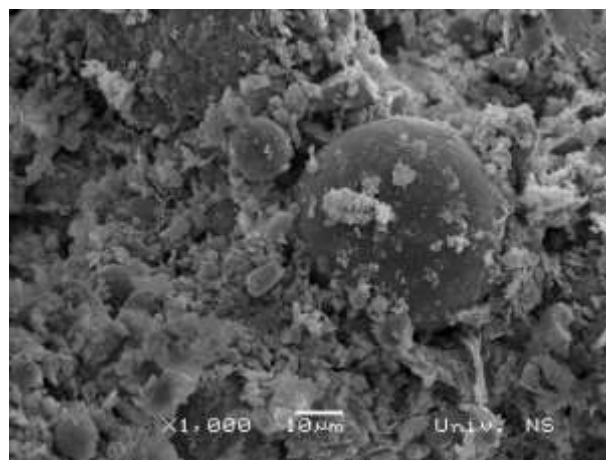
### 3.3. Mikro-strukturalna karakterizacija dobijenih solidifikovanih smeša

Važna tehnika za određivanje karakteristika različite vrste jedinjenja je skenirajuća elektronska mikroskopija sa energo-disperzivnom rendgenskom spektrometrijom (SEM-EDS) kao i rendgenska difrakciona analiza (XRD). Ove tehnike na brz i jednostavan način određuju osnovne fizičke, hemijske i strukturne osobine jedinjenja. Primenom SEM-EDS analize dobili smo prikaz distribucije elemenata koji se nalaze u uzorcima, a primenom XRD metode identifikovali smo minerale koji se nalaze u ispitivnim uzorcima.

### 3.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energo-disperzivnom rendgenskom spektrometrijom za smeše F30J70

Glavni cilj ove analize bio je utvrđivanje finih detalja strukture u analiziranim smešama. Metoda analize S/S smeša uz pomoć SEM-EDS ima znatne prednosti nad ostalim metodama za analizu, jer istovremeno o određenoj čestici daje dve, vrlo važne informacije: o njenom obliku ili izgledu i o hemijskom sastavu. Morfologija odabranih S/S smeša jalovine sa letećim pepelom kao imobiliza-

cionim agensom ispitana je sa skenirajućim elektronskim mikroskopom. Slika 5. predstavlja SEM mikrograf analiziranog uzorka F30J70.

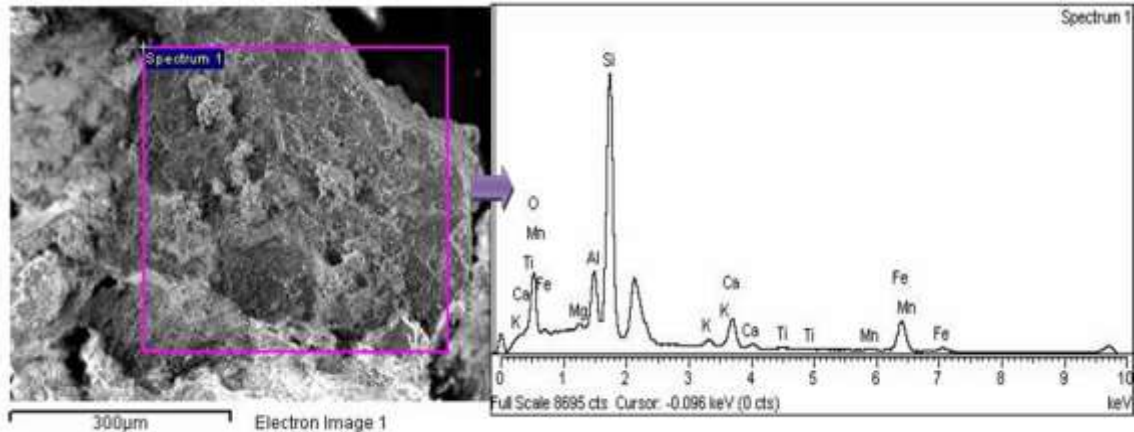


Slika 5. SEM mikrograf F30J70 uzorka

Figure 5. SEM micrograph of sample F30J70

Na slici 5. može se uočiti relativno kompaktna struktura analiziranog uzorka. Takođe, jasne sferične strukture pokazuju prisustvo letećeg pepela u tretiranom uzorku. Svi uzorci predstavljaju tipičnu poroznu strukturu različitih veličina i distribucije u analiziranom području. Na slici 5 je dat uzorak jalovine sa 30% letećeg pepela i vidi se nekoliko izolovanih i plitkih pora nepravilnih veličina. Liua et al. [8] su došli do istog zaključka, čak su pokazali da se povećanjem procenta letećeg pepela u uzorku SEM mikrograf pokazuje mnogo jasnije i veće pore gde se mogu videti i staklaste glatke površine koje potiču od keramičkih materijala.

Na slici 6. prikazani su rezultati ispitivanja na skenirajućem elektronskom za ispitivanu smešu F30J70, kao i EDS snimak hemijske analize ispitivanog materijala. Distribucija elemenata, kako prikazuje EDS dijagram, prikazuje raspored elemenata u kristalnoj strukturi ispitivanih uzoraka, na osnovu čega se dokazuje da je u uzorku dominantan silicijum, zatim gvožđe, aluminijum i kalcijum. Na osnovu rezultata EDS analize smeše jalovine sa letećim pepelom zaključeno je da višak kalcijuma i silikata može da učestvuje u formiranju gela kalcijum silikat hidrata (C-S-H) kao i sa aluminijumom mogu se formirati kalcijum aluminat hidrat (C-A-H). Zbog svoje veoma velike specifične površine koja sa svojim nepravilnim vodoničnim vezama može olakšati i sorpciju vode i drugih "stranih" jona, kao što su metalni joni, C-S-H poseduje sorpcioni potencijal prema metalima [19]. Kako bismo izvršili detaljniju karakterizaciju ispitivane smeše uzorak je podvrgnut XRD analizi.



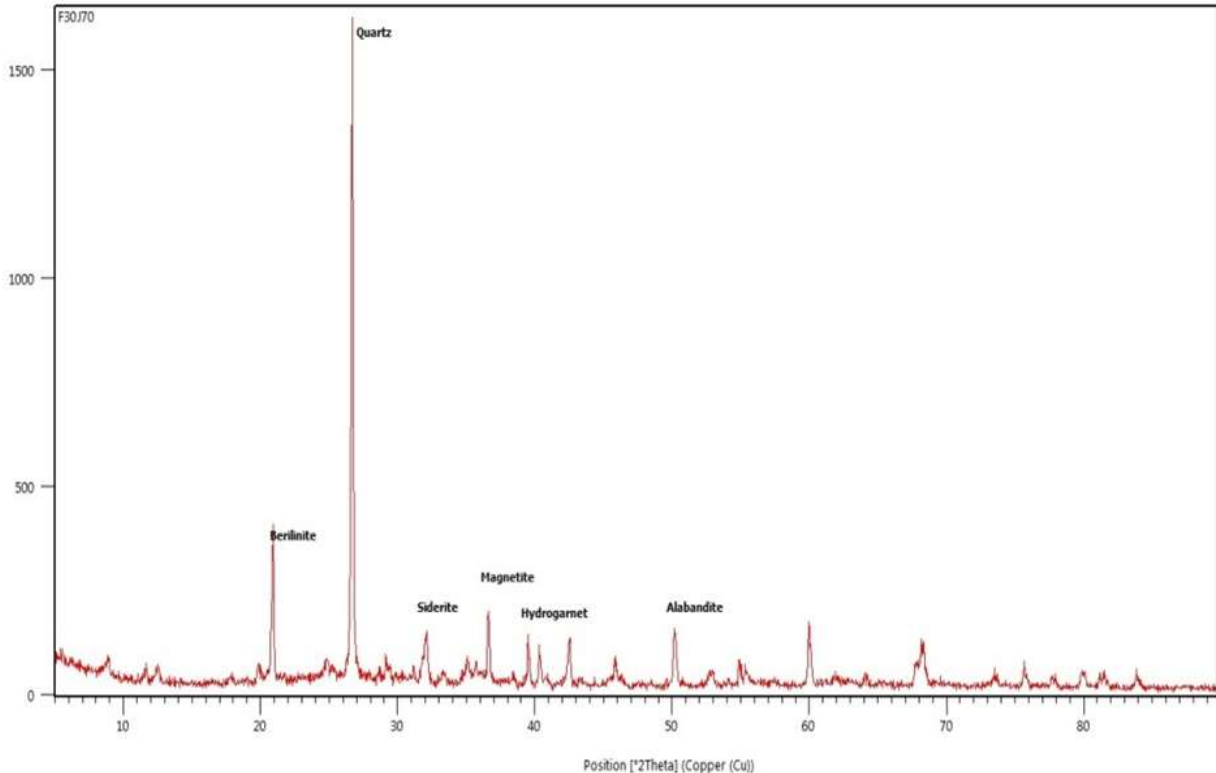
Slika 6. EDS analiza uzoraka F30J70

Figure 6. EDS analysis of samples F30J70

### 3.5. Rendgenska difrakciona analiza smeše F30J70

Na slici 7 je difraktogram analiziranog uzorka F30J70 nakon primene XRD analize. Na difraktogramu F30J70 uzorka primećuje se širok difrakcioni maksimum niskog intenziteta u oblasti malih uglova ( $2\theta=30-50^\circ$ ) gde se javljaju difrakcioni maksimumi koji odgovaraju refleksiji hidrogarneta ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{O}_4\text{H}_4)$ ), alabandita ( $\text{MnS}$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) i siderite ( $\text{FeCO}_3$ ). Najjači difrakcioni maksimum uočava se na  $2\theta=20,7^\circ$  koji odgovara kvar-

cu ( $\text{SiO}_2$ ) koji je identifikovan kao glavni proizvod. Takođe je identifikovan berilit ( $\text{AlPO}_4$ ) na poziciji  $2\theta=21^\circ$ . XRD uzorka jalovine i letećeg pepela pokazuje da se ovaj uzorak uglavnom sastoji od kristalnih minerala, u kojoj je kvarc ( $\text{SiO}_2$ ) glavna komponenta. Kristalni aluminijum postoji u obliku mineral berilita ( $\text{AlPO}_4$ ). Takođe, kao pik koji potiče od kristala vidimo i siderit - mineral sastavljen od gvožđa (II) karbonat ( $\text{FeCO}_3$ ) kao i magnetit koji je feromagnetni mineral hemijske formule  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Do sličnih zaključaka su došli i Zhang *et al.* [20].



Slika 7. Difraktogram F30J70 uzorka

Figure 7. The diffractogram of the sample F30J70

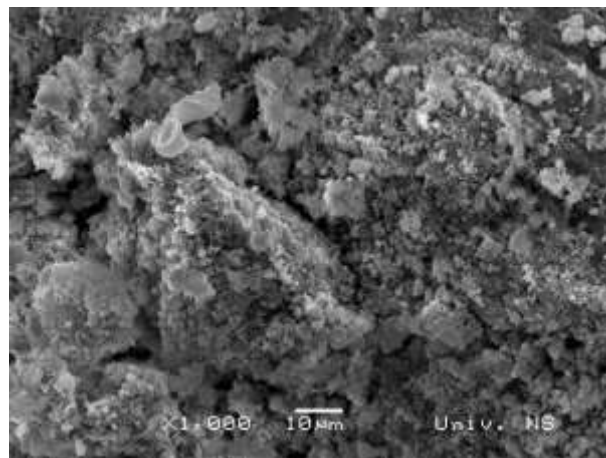


### 3.5. Skenirajuća elektronska mikroskopija energo-disperzivnom rendgenskom spektrometrijom smeše R50J50

Sve stabilizovane/solidifikovane smeše predstavljaju sisteme pogodne za "zarobljavanje" metala. Na slici 8 prikazan je SEM mikrograf uzorka R50J50.

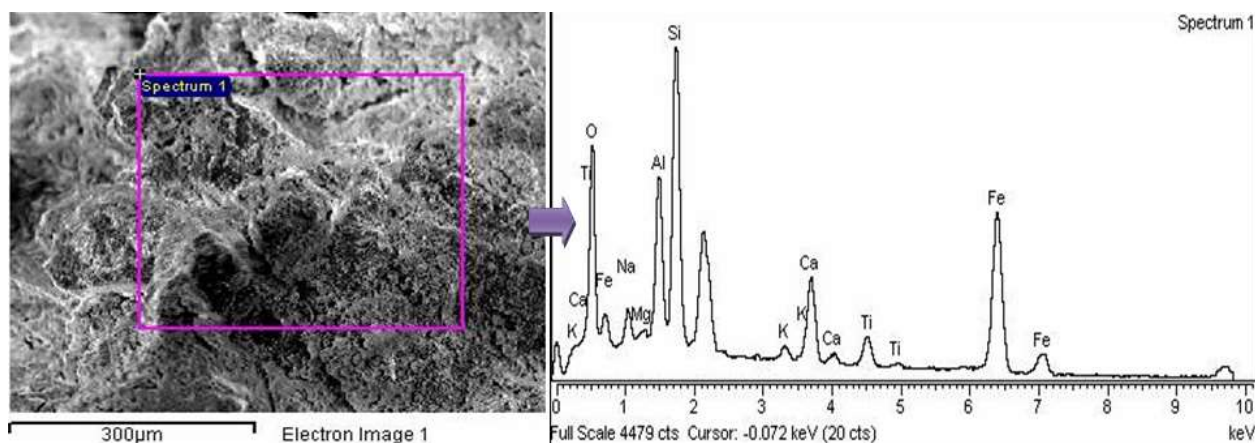
Uočljiva je promena morfologije jalovine, gde se pri postignutom uvećanju ne mogu primetiti pore, već samo hrapavost površine. Iz literaturnih podataka, može se pretpostaviti da je povišen sadržaj oksida gvožđa u crvenom mulju zaslužan za imobilizaciju velikog broja metala [21]. Imobilizacija metala iz kontaminirane jalovine, primenom crvenog mulja se sastoji iz nekoliko mehanizama. Jedan od njih predstavlja povećanu apsorpciju metala, prilikom povećanja negativnog naelektrisanja tretiranog uzorka, kao i taloženje metalnih hidroksida i karbonata pri visokim pH vrednostima. Takođe uključuje formiranje kompleksa Fe oksida

kao i formiranje kompleksa Fe i Al oksida i hidroksida na površini analiziranog uzorka [21].



Slika 8. SEM mikrograf R50J50 uzorka

Figure 8. SEM micrograph of sample R50J50



Slika 9. EDS analiza uzorka R50J50

Figure 9. EDS analysis of samples R50J50

Na slici 9. prikazani su rezultati ispitivanja na skenirajućem elektronskom mikroskopu za ispitivanu smešu R50J50 i EDS dijagram koji prikazuje raspored elemenata u kristalnoj strukturi ispitivanih uzoraka. Distribucija elemenata pokazuje da gvožđe predstavlja dominantni element u ispitivanom uzorku (23,12%). Za njim sledi silicijum (13,36%), zatim aluminijum, kalcijum. Oni se nalaze u većim količinama u odnosu na druge elemente.

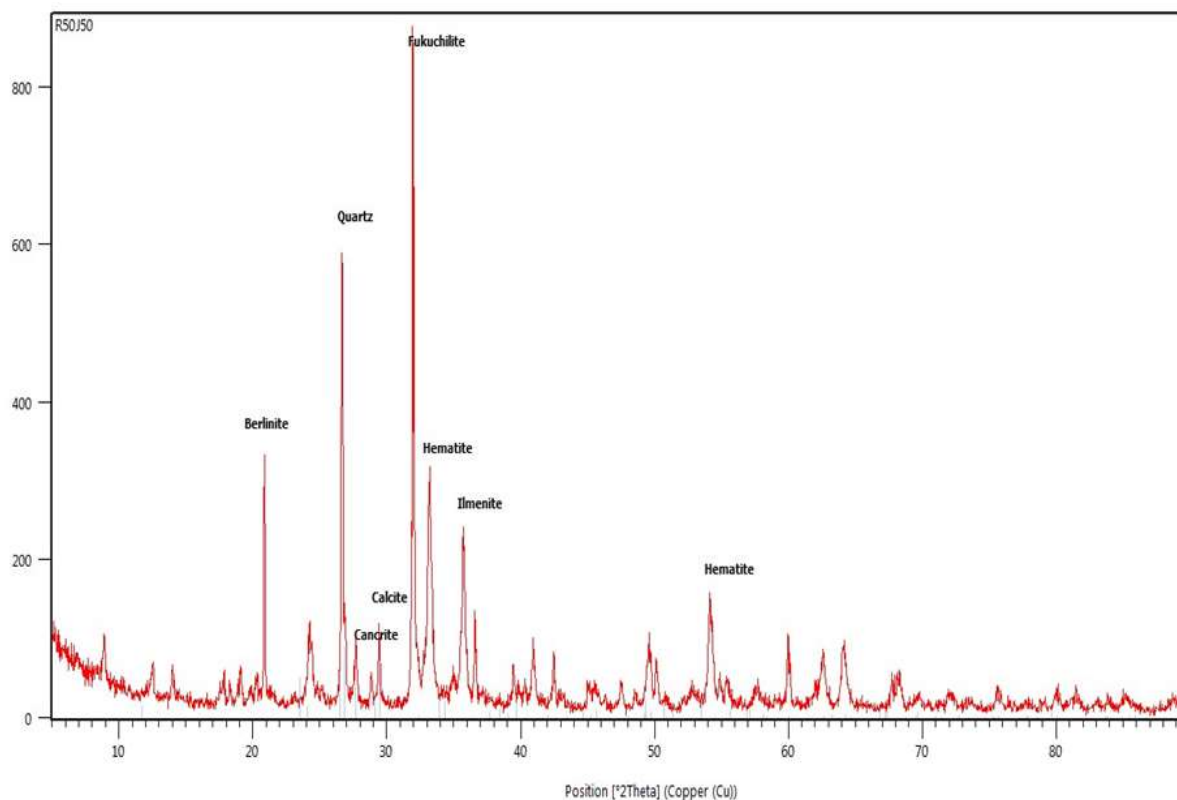
### 3.6. Rendgenska difrakciona analiza smeše R50J50

Slika 10 predstavlja difraktogram analiziranog uzorka R50J50 nakon primene XRD analize. XRD analizom došlo se do zaključka, kao što je prika-

zano na slici 10. da smeša jalovine i crvenog mulja u značajnom procentu sadrži kvarc ( $\text{SiO}_2$ )-(29%) na poziciji  $2\theta = 27,1^\circ$ .

Posmatrajući difraktogram uzorka R50J50 uočavamo najizraženiji difrakcioni maksimum na poziciji  $2\theta = 32,6^\circ$  koji odgovara fukuchilite ( $\text{Cu}_3\text{FeS}_3$ ). To je sulfid bakara gvožđa koji se javlja u anhidritima gipsa na preseku malih masa barita, kovelinita, gipsa i pirita. Takođe, veoma izražen difrakcioni maksimum pojavljuje se na pozici  $2\theta = 21,1^\circ$  koji se odnosi na mineral berilit ( $\text{AlPO}_4$ ). Takođe u značajnim količinama u smeši u identifikovani i hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )  $2\theta = 33,1^\circ$ , ilmenit ( $\text{FeTiO}$ )  $2\theta = 36,5^\circ$ , kao i calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) na  $2\theta = 29,5^\circ$ .





Slika 10. Difraktogram R50J50 uzorka

Figure 10. The diffractogram of the sample R50J50

#### 4. ZAKLJUČAK

Ovaj rad fokusiran je na ispitivanje karakteristika tretiranih uzoraka jalovine sa letećim pepelom i crvenim muljem, primenom SEM-EDS i XRD metoda. Analizom rezultata modifikovane sekvencijalne ekstrakcione procedure određen je potencijalni rizik metala za okolinu u netretiranim i tretiranim uzorcima jalovine. Upotrebom letećeg pepela i crvenog mulja može se vršiti imobilizacija dve vrste otpadnog materijala, što je jedan od osnovnih principa koncepta zelene remedijacije. Može se zaključiti da tehnika solidifikacije/stabilizacije ima značajan potencijal u pogledu rešavanja problema kako kontaminirane jalovine tako i problema velike količine letećeg pepela iz termoelektrana kao i velike količine crvenog mulja iz proizvodnje aluminijuma, bilo u smislu njegovog korišćenja kao dodatka pri proizvodnji građevinskog materijala (opeke), bilo u pogledu sigurnog odlaganja na deponiju. SEM i XRD analize potvrđuju formiranje guste mikrostrukture i pozolaničkih jedinjenja u tretiranim uzorcima, što ima pozitivan uticaj na količinu izlučenih metala u životnu sredinu tokom vremena. SEM mikrofotografije su pokazale da u oba analizirana uzorka jalovine ima mnogo pora različitih veličina koje su formirane različitim mehanizmima. Iako su neophodna dalja istraživanja da se obezbedi sveobuhvatna interpretacija dobijenih rezultata, veća koli-

čina kristala oksida i hidroksida sadržane u crvenom mulju, kao i njegova veća površina i stabilnost na skoro neutralnom pH, može objasniti zašto je efikasniji za imobilisanje metala od letećeg pepela.

#### Zahvalnost

Istraživanja finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (Projekti III 43005 i TR 37004).

#### 5. LITERATURA

- [1] A.Došić, D.Tomašević Pilipović, M.Gligorić, B.Dalmacija, Dj.Kerkez, N.Slijepčević, J.Spasojević, Z.Obrenović (2017) Green remediation of tailings from the mine using inorganic agents, *Hemijska industrija*, 71 (2), 155-165.
- [2] C.A.Langton (2001) *Chemical Fixation and Stabilization*, In: Chang H.O., Hazardous and Radioactive Waste Treatment Technologies Handbook, CRC Press.
- [3] A.T.Lima, L.M.Ottosen, A.B.Ribeiro (2012) Assessing fly ash treatment: Remediation and stabilization of heavy metals, *Journal of Environmental Management*, 95, 110–115.
- [4] D.H.Moon, D.Dermatas (2007) Arsenic and lead release from fly ash stabilized/solidified soils under modified semidynamic leaching conditions, *Journal of Hazardous Materials*, 141, 388–394.
- [5] A.R.Hind, S.K.Bhargava, S.C.Grocott (1999) The surface chemistry of Bayerprocess solids: a review, *Colloids Surface, A* 146, 359–374.

- [6] N.N.Xu, S.J.Li, Y.B.Li, Z.L.Xue, L.Yuan, J.L.Zhang, L.Wang (2015) Preparation and properties of porous ceramic aggregates using electrical insulators waste, *Ceramics International*, 41, 5807–5811.
- [7] Y.Li, X.D.Cheng, L.L.Gong, J.Feng, W.Cao, R.Zhang, H.P.Zhang (2015) Fabrication and characterization of anorthite foam ceramics having low thermal conductivity, *Journal of the European Ceramic Society*, 35267–275.
- [8] T.Liua, X.Lia, L.Guanb, P.Liua, T.Wua, Z.Lia, A.Lua (2016) Low-cost and environment-friendly ceramic foams made from lead–zinc mine tailings and red mud: Foaming mechanism, physical, mechanical and chemical properties, *Ceramics International*, 42, 1733–1739.
- [9] A.Tessier, P.Campbell, M.Bison (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Analitica Chemica*, 51, 844–851.
- [10] USEPA Method 3051a, 2007, Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and, Revision 1.
- [11] USEPA Method 7000B (2007) Flame atomic absorption spectrophotometry, Revision 2.
- [12] ASTM (2001) Standard Test Method for Leaching Solid Waste in a Column Apparatus, ASTM D 4874, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA
- [13] M.Jamali, T.Kazi, M.Arain, H.Afridi, N.Jalbani, G.A.Kandhro, A.Q.Shah, J.A.Baig (2009) Speciation of heavy metals in untreated sewage sludge by using microwave assisted sequential extraction procedure, *Journal of Hazardous Materials*, 163(2-3), 1157-1164.
- [14] *Waste classification guidelines, Part1 (2009) Department of Environment, Climate Change and Water NSW, Solid waste disposal, EPA 658/09.*
- [15] S.Sharmin, H.Zakir, N.Shikazono (2010) Fractionation profile and mobility pattern of trace metals in sediments of Nomi River, Tokyo, Japan, *Journal of Soil Science and Environmental Management*, 1, 1-14.
- [16] C.W.Gray, S.Dunham, P.Dennis, F.J.Zhao, S.P.McGrath (2006) Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red mud, *Environmental Pollution*, 142, 530–539.
- [17] Y.Z.Huang, X.W.Hao (2012) Effect of red mud addition on the fractionation and bio-accessibility of Pb, Zn and As in combined contaminated soil, *Chemical Ecology*, 28, 37–48.
- [18] G.Xiaolu, S.Huisheng, A.D.Warren (2010) Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer, *Cement and Concrete Research*, 32, 142–147.
- [19] L.Zhang, S.Ahmari, J.Zhang (2011) Synthesis and characterization of fly ash modified mine tailings-based geopolymers, *Construction and Building Materials*, 25, 3773–3781
- [20] Y.Huaa, K.Healb, W.Friesl-Hanlc (2017) The use of red mud as an immobiliser for metal/metalloid-contaminated soil: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 325, 17–30

## ABSTRACT

### CHARACTERIZATION OF SLUDGE FROM THE TAILINGS WITH FLY ASH AND RED MUD AFTER THE PROCESS OF SOLIDIFICATION/STABILIZATION

*The paper presents the problem of waste sludge from mine tailing "Sasa" contaminated with toxic metals, as well as the treatment of process solidification/stabilization. As a stabilizing agent fly ash and red mud were used. Fly ash and red mud represent a secondary industrial waste, and its application in the treatment immobilized two types of waste. Over the past few years, the term "green" concept of hazardous waste management has gained increasing importance, and refers to processes and activities that have a small or negligible impact on the environment. A modified sequential extraction was used to estimate potential metal mobility in untreated and treated mine tailings samples. The results of the sequential extraction procedure of the S/S mixture indicate that the metals in the mixtures are almost completely immobilized and do not pose a risk to the environment, especially in the red sludge mixture. The main objective of this paper is to characterize the treated samples using a scanning electron microscopy with elemental analysis (SEM-EDS) and X-ray diffraction (XRD). This analysis confirmed the formation of compact matrices and pozzolanic products. Obtained results indicated that red mud and fly ash effectively perform the immobilization of metals in the mine tailing.*

**Keywords:** mine tailing, red mud, fly ash, SEM-EDS, XRD

*Scientific paper*

*Paper received: 25. 05. 2017.*

*Paper corrected: 26. 10. 2017.*

*Paper accepted: 22. 11. 2017.*

*Paper is available on the website: [www.idk.org.rs/journal](http://www.idk.org.rs/journal)*