

Aleksandar Došić^{1*}, Božo Dalmacija², Miladin Gligorić¹,
Dragana Tomašević-Pilipović², Dunja Rađenović²

¹Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet, Zvornik,
Bosna i Hercegovina, ²Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-
matematički fakultet, Novi Sad, Srbija

Naučni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:628.336.17.3:622.794.3

doi:10.5937/ZasMat1603430D



Zastita Materijala 57 (3)
430 - 438 (2016)

Efikasnost neorganskih imobilizacionih agenasa u stabilizaciji otpadnih muljeva rudnika

IZVOD

Toksični metali, koji se nalaze u mulju jalovišta rudnika olova i cinka Sase, imobilisani su kompaktiranjem sa različitim imobilizacionim agensima (autohtona glina, crveni mulj) u monolite različitih proporcija. Efikasnost imobilizacionih postupaka praćena je korišćenjem difuzionog testa izluživanja (ANS 16.1). Takođe su, određeni i parametri (koeficijenti difuzije, indeksi izlužljivosti) koji će poslužiti za ocjenu efikasnosti prethodno primjenjenih imobilizacionih tehnika.

U tretmanu jalovine sa glinom i crvenim muljem se može uočiti smanjenje mobilnosti metala (Cr, Ni, As, Pb i Zn) sa povećanjem procenta dodatog crvenog mulja, dok kod Cu i Cd dolazi do odstupanja. Smeša jalovine sa glinom i crvenim muljem se pokazala kao veoma dobar imobilizacioni agens za sve ispitivane metale.

Ključne riječi: glina, crveni mulj, toksični metali, test izluživanja.

1. UVOD

Otpadni muljevi jalovišta rudnika koji zaostaju nakon procesa flotacije, predstavljaju potencijalne izvore toksičnih polutanata. Ovi polutanti mogu uticati nepovoljno na živi svijet kroz lanac ishrane, putem vode ili direktnog kontakta. Takođe, jalovina može uticati na kvalitet podzemnih voda što predstavlja poseban problem jer se ista najviše koristi kao resurs za piće. Odlaganjem jalovine koja nastaje kao rezultat izdvajanja koncentrata rude, zemljište može biti opterećeno značajnim količinama teških metala. Metali predstavljaju opasnost za sediment, akvatične ekosisteme ali i za čovjeka zbog izražene tendencije inkorporacije u sediment, toksičnosti i sposobnosti bioakumulacije. Toksični metali predstavljaju jedan od osnovnih kontaminanata jalovine i neophodno je izvršiti njihov tretman. Kao efikasna metoda za rješavanje ovog problema pokazala se tehnologija solidifikacije i stabilizacije [1]. Pojam solidifikacije/stabilizacije (S/S) je opšti pojam koji se koristi za opisivanje širokog spektra tehnika koje služe da transformišu otpad u oblike koji će biti manje problematični po životnu sredinu [2]. Glavni cilj solidifikacije da se otpad pretvori u

oblik koji je lakši za rukovanje i odlaganje, uz istovremeno minimiziranje štetnog potencijala smanjivanjem površine otpada koja je u kontaktu sa životnom sredinom [3].

Otpadni materijal nastao tehnikom solidifikacije i stabilizacije se na kraju upotrebljava u određene svrhe ili se odlaže. Sastav odloženog otpada se mijenja tokom vremena, a veliki dio ovog materijala nije lako biodegradabilan. Ipak, ranije konstruisane deponije i njihove ispune sadrže ovakve materijale. Ove deponije proizvode emisije što će najvjerovatnije činiti još decenijama ili čak vijekovima [4-6]. Vremenski uslovi, kao što su mržnjenje i topljenje, sušni i vlažni ciklusi ili erozija mogu takođe dovesti do značajnog smanjenja fizičkog integriteta matriksa, na taj način povećavajući slobodnu površinu i potencijal oslobađanja kontaminanata [7].

Izluživanje je vremenski najduža emisija koja potiče od deponija. Stoga ono određuje potrebno vrijeme za tretman i kontrolu emisije. U cilju procjene potrebnog vremena za tretman izluživanjem, danas se primjenjuju različite metode, od manjih testova koji uključuju mješanje do terenskih testova većeg obima.

Širom svijeta postoji veliki broj testova izluživanja. Ipak, mnogi od ovih testova su varijacije istog osnovnog principa sa manjim modifikacijama u specifičnim uslovima testiranja. Generalno, testovi izluživanja se mogu podijeliti u dvije kategorije u zavisnosti od toga da li je postignuta ravnoteža ili stacionarno stanje u toku testa ili ne. Ove katego-

*Autor za korespondenciju: Aleksandar Došić

E-mail: aleksandar.dosic@gmail.com

Rad primljen: 11. 03. 2016.

Rad prihvaćen: 23. 04. 2016.

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

rije su: testovi ekstrakcije (testovi ravnoteže) i dinamički testovi. Dinamički testovi uključuju kontinuirani protok ili povremenu zamjenu rastvora za izluživanje da bi se sačuvala visoka razlika u koncentraciji između tečne i čvrste faze. Iako su ovi testovi kompleksniji, skuplji i zahtjevaju više vremena od testova ekstrakcije, oni obezbjeđuju podatke vezane za kinetiku mobilizacije kontaminanta i kompleksne mehanizme vezane za izluživanje. U radu je korišten semi-dinamički test izluživanja.

Cilj ovog rada bio je prikazivanje efikasnosti procesa izluživanja metala u jalovini primjenom neorganskih imobilizacionih agenasa, gline i crvenog mulja kao i određivanje njihove efikasnosti. Izvođenjem semi-dinamičkog testa izluživanja praćene su promjene koncentracija teških metala sa vremenom izluživanja. Procjena rizika zagađene jalovine ispitana je pseudo-ukupnim sadržajem metala i dinamičkim testom izluživanja (Tank leaching test) - ANS 16.1. [8].

2. EKSPERIMENTALNI DIO

ANS 16.1 test je jedan od testova izluživanja u rezervoaru i obezbjeđuje više informacija o "stvarnoj" brzini i vremenu oslobađanja metala iz solidifikovanih smješa. To je semi-dinamički test koji procjenjuje izluživanje metala u difuziono kontrolisanim uslovima. Ovom metodom se može odrediti kumulativna količina metala koja se izlužuje iz solidifikovanih smješa u toku određenog vremena. Test koji se zasniva na ovom principu je još i NEN 7345 [9].

Procjena dugoročnog modela izluživanja metala iz S/S solidifikovanih smješa često koristi ANS 16.1 model izluživanja. Ovaj model koristi Fikovu difuzionu teoriju i obezbjeđuje brzinu difuzije metala koja može da omogući procjenu efikasnosti S/S tretmana [10-12].

Korišćenjem ovog modela možemo izračunati stvarne difuzione koeficijente metala u S/S smješa-ma na sljedeći način:

$$D_e = \pi [a_n / A_0 / (\Delta t)_n]^2 [V/S]^2 T_n \quad (1)$$

gdje je:

a_n - gubitak kontaminanta (mg) tokom određenog perioda izluživanja sa indeksom n ,

A_0 - početna koncentracija kontaminanta u uzorku (mg), $(\Delta t) = t_n - t_{n-1}$,

V - zapremina uzorka (cm^3),

S - geometrijska površina uzorka izračunata iz dimenzija (cm^2),

T_n - vrijeme (s) u periodu izluživanja,

D_e - stvarni difuzioni koeficijent (cm^2/s).

Zbog toga što difuzija zauzima mjesto u intersticijalnoj tečnosti poroznog tijela, D_e vrijednosti iz prethodne jednačine se smatraju "stvarnima".

Kada odredimo D_e vrijednosti korišćenjem prethodne jednačine možemo odrediti i indeks izluživanja LX koji je negativni logaritam stvarnog koeficijenta difuzije. Vrijednost LX data je sljedećom jednačinom [13-14].

$$LX = 1 / m \sum_{n=1}^m [-\log(D_e)] \quad (2)$$

gdje je:

- n broj određenih perioda izluživanja,

- m je ukupan broj pojedinačnih perioda izluživanja.

LX vrijednosti se mogu uzeti kao kriterijum za korišćenje i odlaganje S/S tretiranog otpada [13-16]:

- Za LX vrijednosti iznad 9, tretman se smatra efikasnim i S/S tretiran otpad adekvatan za "kontrolisanu upotrebu", na primjer rehabilitaciju kamenoloma, zatvaranje laguna, osnova za puteve,
- Za LX vrijednosti između 8 i 9, S/S tretiran otpad može se odlagati u sanitarne deponije,
- Za LX vrijednosti manjim od 8 S/S otpad se smatra neadekvatnim za odlaganje.

2.1. Karakterizacija jalovine

Pseudo-ukupni sadržaj metala u početnom uzorku jalovine rudnika olova i cinka Sase, Srebrenica, Bosna i Hercegovina prikazan je u tabeli 1. i upoređen je sa graničnim vrijednostima za klasifikaciju otpada.

Tabela 1 - Pseudo-ukupni sadržaj metala u početnom uzorku jalovine (mg/kg)

Parametar	Vrijednost	Granična vrijednost ¹	Granična vrijednost ²
Cr (mg/kg)	7,47	-	-
Ni (mg/kg)	9,81	60	160
Cu (mg/kg)	406,92	60	-
As (mg/kg)	44,79	20	400
Pb (mg/kg)	1313,25	300	400
Zn (mg/kg)	740,04	200	-
Cd (mg/kg)	15,14	3	80

1. Solid waste disposal, EPA 658/09, 2009

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

Iz tabele 1 se može zaključiti da koncentracija Pb, Cu i Zn u značajnoj mjeri prelaze obe granične vrijednosti, dok vrijednosti za Cd i As prelaze granične vrijednosti prema EPA 658/09 direktivi [17], ali su ispod graničnih vrednosti za klasifikaciju otpada prema Department of Environment, Climate Change and Water NSW [18]. Sadržaj Ni je zanemarljiv, jer je ispod graničnih vrijednosti po EPA 658/09 direktivi.

2.2. Pseudo-ukupni sadržaj metala u S/S uzorcima

Pseudo-ukupni sadržaj metala u tretiranim uzorcima prikazan je u tabeli 2. U nekim tretiranim uzorcima može se primjetiti smanjenje koncentracije metala sa povećanjem udjela imobilizacionog agenasa. U svim tretiranim uzorcima, vrijednosti za Pb i Zn u značajnoj mjeri prelaze granične vrijednosti prema EPA 658/09 (2009) i prema Direktivi

za klasifikaciju otpada (2009). Vrijednosti za Ni, Cd i As u značajnoj mjeri prelaze vrijednosti prema EPA 658/09 (2009), ali ne prelaze granične vrijednosti prema Direktivi za klasifikaciju otpada (2009). Takođe, koncentracije Cu i Cr su niže nego što su preporučene granične vrijednosti za njih od strane sve tri direktive.

Tabela 2 - Pseudo-ukupni sadržaj metala u tretiranim uzorcima (mg/kg)

Pseudo-ukupni sadržaj metala							
Smješe	Cr	Ni	Cu	As	Pb	Zn	Cd
G5R10J85	68,11	85,11	37,27	23,48	129,15	424,57	11,17
G5R20J75	376,96	319,17	46,10	22,83	108,76	383,76	1,93
G5R30J65	187,63	156,21	42,48	23,44	110,50	363,01	9,56
Preporučena vrijednost 1	600	600	600	-	1000	1500	-
Preporučena vrijednost 2	-	60	60	20	300	200	3
Preporučena vrijednost 3	-	160	-	400	400	-	80

1. LAGA, 1996

2. Solid waste disposal, EPA 658/09, 2009

3. Waste classification guidelines, Part 1, Department of Environment, Climate Change and Water NSW, 2009

2.3. Smješa jalovine sa glinom i crvenim muljem

Kumulativno izlužena frakcija metala

Prikazani su kumulativni izluženi procenti metala (Cr, Ni, Cu, As, Pb, Zn, Cd) iz smješa jalovine sa glinom i crvenim muljem kao imobilizacionim agensima kao funkcija vremena izluživanja. Pored dejonizovane vode kao rastvori za izluživanje, korišćeni su i rastvor sirćetne kiseline pH 3,25 (AA) i rastvor huminske kiseline 20 mg TOC l⁻¹ (HA) u cilju simulacije realnih uslova.

Kumulativni procenti izluženih metala nakon 90 dana u dejonizovanoj vodi kretali su se u opsegu (slike 1-7):

- Od 0,29% (smješa sa 5% gline i 30% crvenog mulja) do 5,23% (smješa sa 5% gline i 10% crvenog mulja) za hrom,
- Od 0,36% (smješa sa 5% gline i 30% crvenog mulja) do 11,16% (smješa sa 5% gline i 10% crvenog mulja) za nikel,
- Od 1,37% (smješa sa 5% gline i 30% crvenog mulja) do 15,75% (smješa sa 5% gline i 10% crvenog mulja) za bakar,
- Od 0,105% (smješa sa 5% gline i 10% crvenog mulja) do 3,48% (smješa sa 5% gline i 30% crvenog mulja) za arsen,
- Od 1,28% (smješa sa 5% gline i 30% crvenog mulja) do 5,16% (smješa sa 5% gline i 20% crvenog mulja) za olovo,
- Od 0,002% (smješa sa 5% gline i 30% crvenog mulja) do 4,91% (smješa sa 5% gline i 20% crvenog mulja) za cink,
- Od 1,16% (smješa sa 5% gline i 10% crvenog mulja) do 7,96% (smješa sa 5% gline i 20% crvenog mulja) za kadmijum.

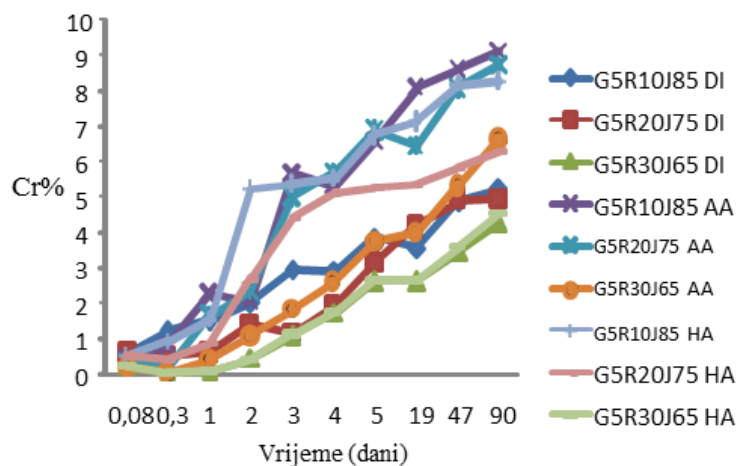
Kumulativni procenti izluženih metala nakon 90 dana u sirćetnoj kiselinu kretali su se u opsegu (slike 1-7):

- Od 0,19% (smješa sa 5% gline i 30% crvenog mulja) do 9,11% (smješa sa 5% gline i 10% crvenog mulja) za hrom,
- Od 0,63% (smješa sa 5% gline i 30% crvenog mulja) do 6,48% (smješa sa 5% gline i 30% crvenog mulja) za nikel,
- Od 1,69% (smješa sa 5% gline i 30% crvenog mulja) do 16,46% (smješa sa 5% gline i 30% crvenog mulja) za bakar,
- Od 0,09% (smješa sa 5% gline i 20% crvenog mulja) do 9,05% (smješa sa 5% gline i 30% crvenog mulja) za arsen,
- Od 1,29% (smješa sa 5% gline i 30% crvenog mulja) do 6,93% (smješa sa 5% gline i 20% crvenog mulja) za olovo,
- Od 0,003% (smješa sa 5% gline i 20% crvenog mulja) do 8,84% (smješa sa 5% gline i 20% crvenog mulja) za cink,
- Od 1,45% (smješa sa 5% gline i 10% crvenog mulja) do 8,65% (smješa sa 5% gline i 30% crvenog mulja) za kadmijum.

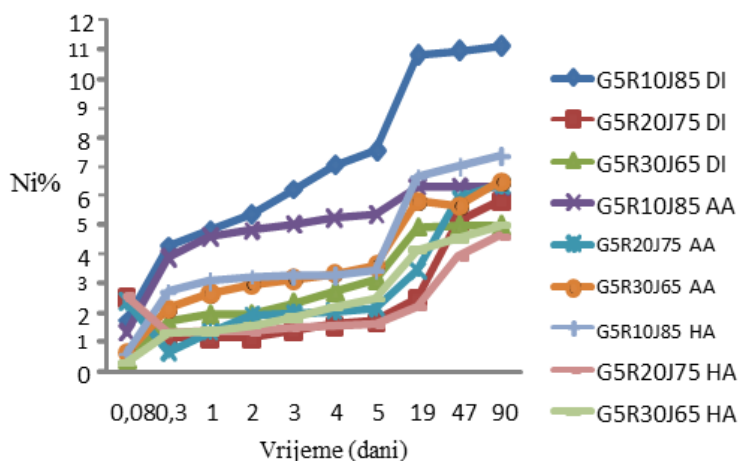
Kumulativni procenti izluženih metala nakon 90 dana u huminskoj kiselinu kretali su se u opsegu (slike 1-7):

- Od 0,23% (smješa sa 5% gline i 30% crvenog mulja) do 8,31% (smješa sa 5% gline i 10% crvenog mulja) za hrom,
- Od 0,29% (smješa sa 5% gline i 30% crvenog mulja) do 7,34% (smješa sa 5% gline i 10% crvenog mulja) za nikel,
- Od 1,43% (smješa sa 5% gline i 30% crvenog mulja) do 16,13% (smješa sa 5% gline i 30% crvenog mulja) za bakar,

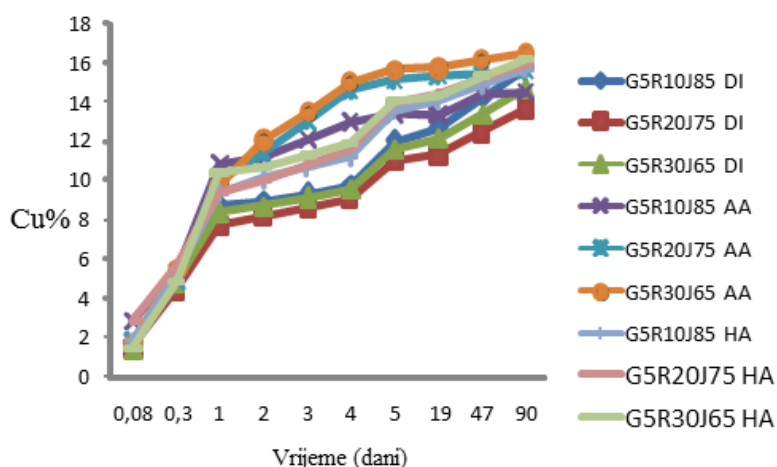
- Od 0,09% (smješa sa 5% gline i 10% crvenog mulja) do 3,40% (smješa sa 5% gline i 20% crvenog mulja) za arsen,
- Od 1,47% (smješa sa 5% gline i 30% crvenog mulja) do 5,59% (smješa sa 5% gline i 20% crvenog mulja) za olovo,
- Od 0,003% (smješa sa 5% gline i 30% crvenog mulja) do 5,05% (smješa sa 5% gline i 20% crvenog mulja) za cink,
- Od 1,21% (smješa sa 5% gline i 20% crvenog mulja) do 7,06% (smješa sa 5% gline i 30% crvenog mulja) za kadmijum.



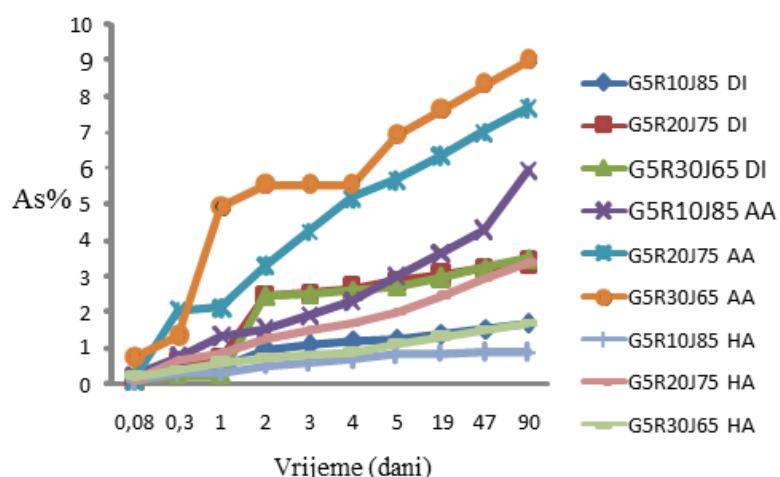
Slika 1 - Kumulativna izlužena frakcija Cr (%) iz smješa sa glinom i crvenim muljem (%) sa dejonizovanom vodom, sirćetnom i huminskom kiselinom kao rastvorima za izluživanje



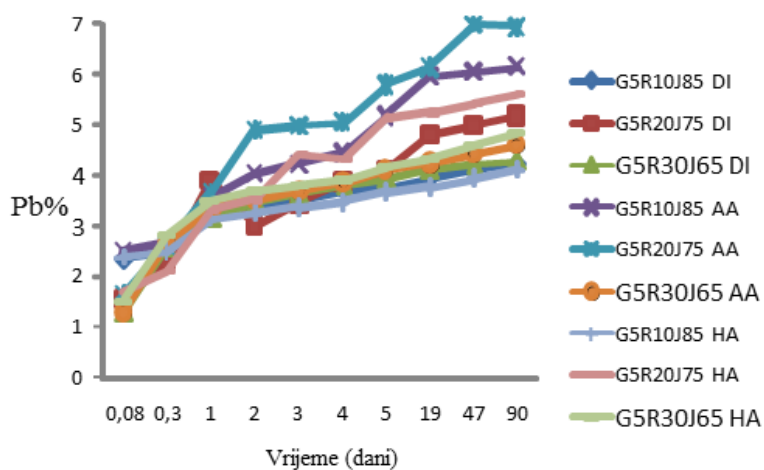
Slika 2 - Kumulativna izlužena frakcija Ni (%) iz smješa sa glinom i crvenim muljem (%) sa dejonizovanom vodom, sirćetnom i huminskom kiselinom kao rastvorima za izluživanje



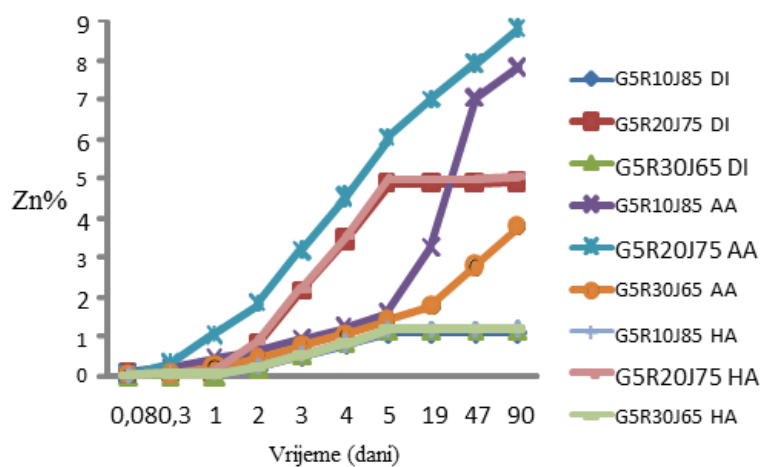
Slika 3 - Kumulativna izlužena frakcija Cu (%) iz smješa sa glinom i crvenim muljem (%) sa dejonizovanom vodom, sirćetnom i huminskom kiselinom kao rastvorima za izluživanje



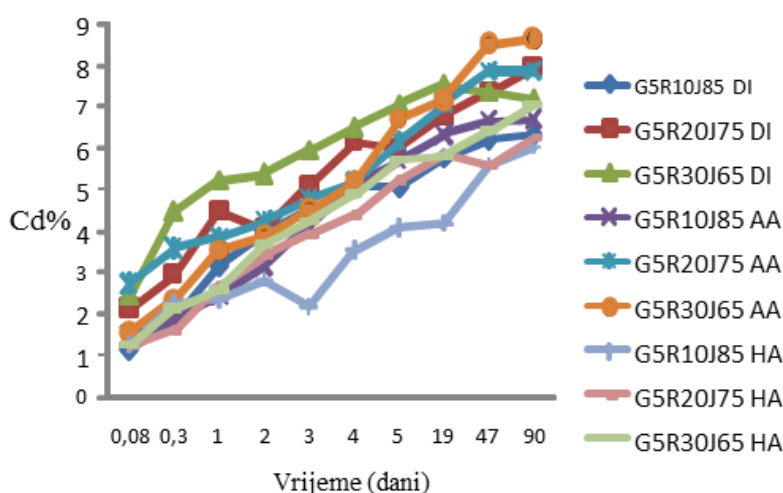
Slika 4 - Kumulativna izlužena frakcija As (%) iz smješa sa glinom i crvenim muljem (%) sa dejonizovanom vodom, sirćetnom i huminskom kiselinom kao rastvorima za izluživanje



Slika 5 - Kumulativna izlužena frakcija Pb (%) iz smješa sa glinom i crvenim muljem (%) sa dejonizovanom vodom, sirćetnom i huminskom kiselinom kao rastvorima za izluživanje



Slika 6 - Kumulativna izlužena frakcija Zn (%) iz smješa sa glinom i crvenim muljem (%) sa dejonizovanom vodom, sirćetnom i huminskom kiselinom kao rastvorima za izluživanje



Slika 7 - Kumulativna izlužena frakcija Cd (%) iz smješa sa glinom i crvenim muljem (%) sa dejonizovanom vodom, sirćetnom i huminskom kiselinom kao rastvorima za izluživanje

Iz dobijenih rezultata u smješama sa glinom i crvenim muljem kao imobilizacionim agensima može se doći do sljedećih zaključaka:

- u slučaju hroma, najmanje se izlučuje smješa sa najviše imobilizacionog agensa u dejonizovanoj vodi kao rastvorom za izlučivanje (4,28%), a najviše se izlučuje smješa sa najmanje imobilizacionog agensa u sirćetnoj kiselini (9,11%),
- kod nikla, smješa sa 5% gline i 20% crvenog mulja u huminskoj kiselini se najmanje izlučuje (4,61%), a najviše se izlučuje smješa sa najmanje imobilizacionog agensa u dejonizovanoj vodi (11,16%),
- u slučaju bakra, najmanje se izlučila smješa sa 5% gline i 20% crvenog mulja u dejonizovanoj vodi kao rastvorom za izlučivanje (13,64%), a smješa sa najviše imobilizacionog agensa u sirćetnoj kiselini se najviše izlučila (16,46%),
- u slučaju arsena, najmanje se izlučila smješa sa najmanje imobilizacionog agensa u huminskoj kiselini (0,89%), a najviše se izlučila smješa sa najviše imobilizacionog agensa u sirćetnoj kiselini (9,05%),
- kod olova, smješa sa najmanje imobilizacionog agensa u huminskoj kiselini se najmanje izlučila (4,12%), a najviše se izlučila smješa sa 5% gline i 20% crvenog mulja u sirćetnoj kiselini kao rastvorom za izlučivanje (6,93%),
- u slučaju cinka, smješa sa najmanje imobilizacionog agensa u dejonizovanoj vodi se najmanje izlučila (1,12%), a smješa sa 5% gline i 20% crvenog mulja u sirćetnoj kiselini kao rastvorom za izlučivanje se najviše izlučila (8,84%),
- kod kadmijuma, najmanje se izlučila smješa sa najmanje imobilizacionog agensa u huminskoj kiselini (6,04%), a najviše se izlučila smješa sa najviše imobilizacionog agensa u sirćetnoj kiselini kao rastvorom za izlučivanje (8,64%).

Gline se u S/S tretmanima koriste jer su dobri adsorbenti za metalne jone u vodenim rastvorima, što duguju visokom kapacitetu katjonske izmjene i velikoj specifičnoj površini, te tako imaju prednost, jer ih ima u izobilju i S/S tretman sa glinama predstavlja jednu od najjeftinijih tehnologija. Literaturni podaci pokazuju široku upotrebu glina u ovim tehnologijama pri uklanjanju metala iz raznih efluenta, kao što su industrijske i procesne otpadne vode ili pri tretmanu zemljišta kontaminiranog metalima [19-23] ali je vrlo malo podataka o upotrebi pri remedijaciji muljeva i otpada sa visokim sadržajem metala.

S obzirom da usljed metode boksit-kalcinacije crveni mulj sadrži veliku količinu CaO u svom hemijskom sastavu, ovu metodu koristimo kao izvor kalcijuma kako bi se poboljšala aktivnost uglja jalovine kroz aktivaciju jedinjenja. Osim toga, dodatkom CaO ili nekog drugog izvora kalcijuma tokom kalcinacije, može se dodatno poboljšati aktivnost uglja jalovine. Crveni mulj se predlaže kao adsorbent za uklanjanje teških metala, glina, fosfata, nitrata, fluorida i arsena zbog visokog sadržaja aluminijuma, gvožđa i kalcijuma [24].

Prilikom poređenja kumulativne izlužene koncentracije metala sa koncentracijama koje za otpad propisuje Evropska Unija (2003/33/EC) [25], dolazimo do zaključka da se neopasnim otpadom mogu smatrati sve smješe u sva tri rastvora za izlu-

živanje za koncentracije Cu, Cd, Zn i Pb. Kod Cr i Ni je isti slučaj, gdje u dejonizovanoj vodi i huminskoj kiselini smješe sa najmanje i najviše imobilizacionog agensa predstavljaju neopasan otpad kao i smješa sa 5% gline i 10% crvenog mulja u sirćetnoj kiselini, dok ostale smješe predstavljaju opasan otpad. U pogledu As u inertan otpad spada smješa sa najmanje imobilizacionog agensa u dejonizovanoj vodi, kao i smješe sa najmanje i najviše imobilizacionog agensa u huminskoj kiselini. Ostale smješe u dejonizovanoj i huminskoj kiselini predstavljaju neopasan otpad u pogledu As. U sirćetnoj kiselini smješe sa 5% gline i 10% crvenog mulja i smješa sa 5% gline i 20% crvenog mulja predstavljaju neopasan otpad, a smješa sa najviše imobilizacionog agensa u sirćetnoj kiselini spada u opasan otpad za As. U smješama jalovine sa glinom i crvenim muljem vrijednosti za Pb i Zn zadovoljavaju propisane koncentracijama koje za otpad propisuje Evropska Unija (2003/33/EC) i svrstavaju se u neopasan otpad, usljed čega se mogu bezbjedno odlagati na deponije.

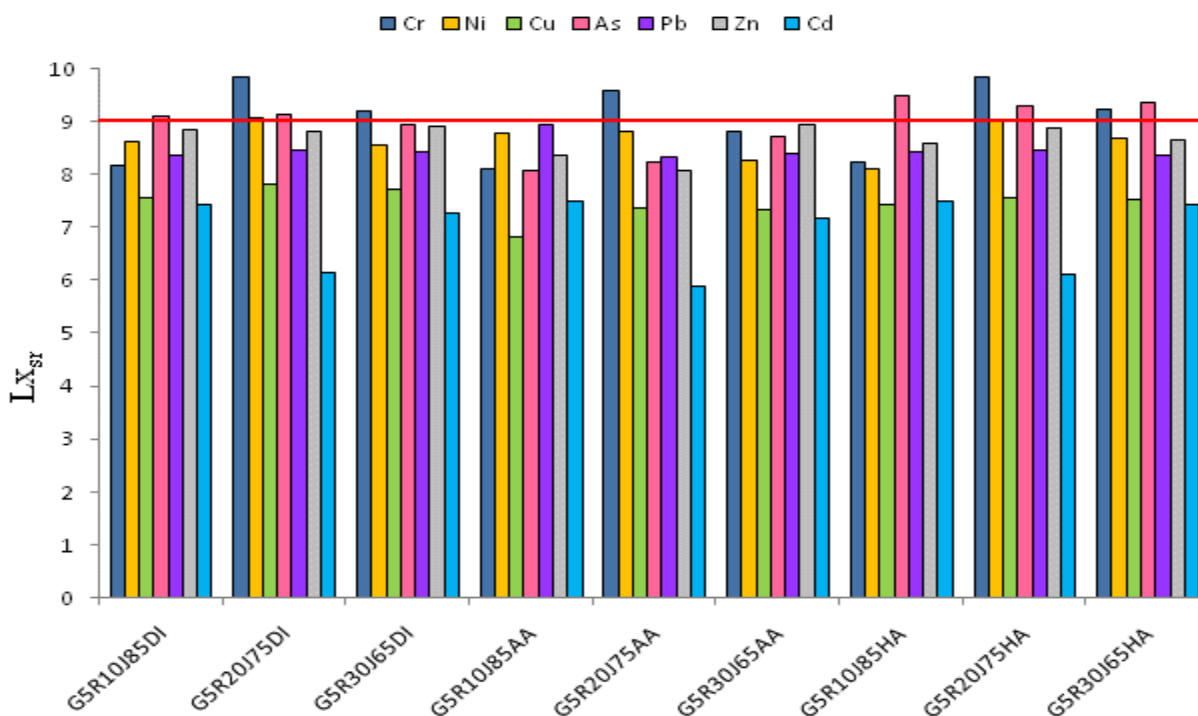
Ukoliko kumulativne izlužene koncentracije metala poredimo sa koncentracijama koje za otpad

propisuje Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada ("Sl. glasnik RS", br. 56/2010), dolazimo do zaključka da sve smješe u sva tri rastvora za izluživanje zadovoljavaju propisane vrijednosti za Cr, Ni, Cu, As, Cd, Pb i Zn.

Nakon upoređivanja dobijenih rezultata sa ove dvije regulative za smješe jalovine sa glinom i crvenim muljem može se uočiti da dobijene vrijednosti za Zn i Pb zadovoljavaju koncentracije koje propisuje Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada ("Sl. glasnik RS", br. 56/2010), kao i koncentracije koje za otpad propisuje Evropska Unija (2003/33/EC). Smješa jalovine sa glinom i crvenim muljem se pokazala kao veoma dobar imobilizacioni agens i za olovo, kao i za cink pa se tako tretirana jalovina može bezbjedno odlagati na deponije.

Koeficijenti difuzije i indeksi izluživanja

Srednje vrijednosti difuzionih koeficijenata D_e i indeksa izluživanja (LX) za smješe sa glinom i crvenim muljem su prikazani u tabeli 3. i na slici 8. Srednje vrijednosti koeficijenata difuzije za tretirani uzorke su se kretale od $1,01E-07 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ do $9,24E-10 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.



Slika 8 - Srednji indeksi izluživanja (\overline{LX}) u smješama jalovine sa glinom i crvenim muljem; (—) LX kriterijum za efikasnost tretmana

Na osnovu podataka (slika 8 i tabela 3) može se zaključiti da je najbolja efikasnost S/S tretmana sa glinom i crvenim muljem za arsen, jer je u svim smješama koeficijent difuzije za ovaj metal naj-

manji u poređenju sa koeficijentom difuzije drugih metala, naročito u huminskoj kiselini gde koeficijent difuzije iznosi $9,24E-10$. Svi metali za sve smješe u sva tri rastvora za izluživanje su umjereno mobilni.

Tabela 3 - Srednji difuzioni koeficijenti \overline{De} (cm^2s^{-1}) u smješama jalovine sa glinom i crvenim muljem

		\overline{De} cm^2/s		
		G5R10J85	G5R20J75	G5R30J65
DI	Cr	5,34E-08	1,25E-09	5,57E-09
	Ni	3,35E-08	1,21E-09	3,90E-09
	Cu	6,53E-08	3,63E-08	4,48E-08
	As	2,28E-09	2,54E-09	5,98E-09
	Pb	9,61E-08	7,88E-08	8,11E-08
	Zn	3,51E-08	2,99E-08	3,74E-08
	Cd	1,97E-07	4,05E-06	2,15E-07
AA	Cr	6,82E-08	2,71E-09	1,28E-08
	Ni	2,15E-08	2,12E-09	6,77E-09
	Cu	2,91E-07	1,01E-07	1,04E-07
	As	1,42E-08	1,51E-08	5,13E-08
	Pb	1,47E-08	1,07E-08	9,00E-08
	Zn	1,10E-08	6,83E-08	6,61E-08
	Cd	1,92E-07	5,96E-06	2,81E-07
HA	Cr	5,29E-08	1,22E-09	5,81E-09
	Ni	1,04E-08	1,27E-09	2,86E-09
	Cu	7,76E-08	5,63E-08	6,50E-08
	As	8,64E-10	1,10E-09	9,24E-10
	Pb	8,46E-08	7,82E-08	9,32E-08
	Zn	3,66E-08	3,01E-08	3,95E-08
	Cd	1,56E-07	3,43E-06	1,86E-07

Ukoliko koristimo LX [13] kao kriterijum za korišćenje i odlaganje tretiranog otpada, sve smješe sa aspekta As u huminskoj kiselini, kao i smješe sa 10 i 20% crvenog mulja u dejonizovanoj vodi se mogu smatrati pogodnim za dalju upotrebu, jer je srednji indeks izluživanja iznad 9 (slika 8). U pogledu Cr, smješe sa 20 i 30% crvenog mulja u dejonizovanoj vodi i sa huminskom kiselinom, kao i smješa sa 20% crvenog mulja u sirćetnoj kiselini kao rastvorima za izluživanje pokazuju srednji indeks izluživanja preko 9, pa se one mogu koristiti za kontrolisanu upotrebu. Sve ostale smješe sa aspekta Cr se mogu bezbjedno odlagati na deponije. Smješa sa 20% crvenog mulja u dejonizovanoj vodi i huminskoj kiselini u pogledu Ni se takođe, može koristiti za dalju upotrebu. Sa aspekta bakra i kadmijuma rezultati pokazuju da sve smješe apsolutno ne zadovoljavaju ovaj kriterijum i smatraju se neadekvatnim za odlaganje. U slučaju Zn i Pb sa aspekta LX vrijednosti, sve smješe u sva tri rastvora za izluživanje se mogu bezbjedno odlagati na deponiju (LX vrednosti u opsegu 8,09–8,95).

3. ZAKLJUČAK

Rezultati prikazani pseudo-ukupnim sadržajem metala u početnom uzorku jalovine ukazuju da koncentracije Pb, Cu i Zn u značajnoj mjeri prelaze granične vrijednosti prema EPA 658/09 direktivi i

prema Department of Environment, Climate Change and Water NSW (2009), dok vrijednosti za Cd i As prelaze granične vrijednosti prema EPA 658/09 direktivi, ali su ispod graničnih vrijednosti za klasifikaciju otpada prema Department of Environment, Climate Change and Water NSW (2009). Sadržaj Ni je zanemarljiv, jer je ispod graničnih vrednosti po EPA 658/09 direktivi.

U tretmanu jalovine sa glinom i crvenim muljem se može uočiti smanjenje mobilnosti metala (Cr, Ni, As, Pb i Zn) sa povećanjem procenta dodatog crvenog mulja, dok kod Cu i Cd dolazi do odstupanja. Smješa jalovine sa glinom i crvenim muljem se pokazala kao veoma dobar imobilizacioni agens za sve ispitivane metale. U pogledu As smješa sa najmanje imobilizacionog agenasa u dejonizovanoj vodi, kao i smješe sa najmanje i najviše imobilizacionog agenasa u huminskoj kiselini spadaju u inertan otpad.

Srednje vrednosti koeficijenta difuzije za tretirane uzorke su se kretale od $1,01\text{E-}07 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $9,24\text{E-}10\text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ što znači da su svi ispitivani metali umjereno mobilni.

Tretman kontaminirane jalovine sa glinom i crvenim muljem sa aspekta LX vrijednosti smatra se efikasnim u pogledu As, Cr i Ni za pojedine smješe gdje su LX vrijednosti veće od 9, pa se takve smješe mogu koristiti za dalju upotrebu, a ostale smješe za ova tri metala se mogu bezbjedno odlagati na deponije. Rezultati za Cu i Cd pokazuju da sve smješe apsolutno ne zadovoljavaju ovaj kriterijum i smatraju se neadekvatnim za odlaganje. U slučaju Zn i Pb sa aspekta LX vrijednosti, sve smješe u sva tri rastvora za izluživanje se mogu bezbjedno odlagati na deponiju.

4. LITERATURA

- [1] C.A.Langton (2001) Chemical Fixation and Stabilization, In: Chang H.O., Hazardous and Radioactive Waste Treatment Technologies Handbook, CRC Press.
- [2] R.D.Spence, C.Shi (2005) Stabilization and solidification of hazardous, radiative and mixed wastes, Boca-Raton, FL: CRC Press.
- [3] P.Santanu, K.Pak, N.Yuet (2006) Solidification/Stabilization of Organic and Inorganic Contaminants using Portland Cement: A Literature Review. Environmental Reviews, 14, 217-255.
- [4] H.Belevi, P.Baccini (1989), Long-term behavior of municipal solid waste landfills, Waste management and Research, 7, 43 – 56.
- [5] K.Kylefors, A.Lagerkvist (1997) Changes of leachate quality with degradation phases and time, In: Christensen, T.H., Cossu, R., Stegmann, R. (Eds.) Sixth International Landfill Symposium, Italy, 2(5), 133-149.
- [6] L.Andreas (2000) Langzeitemissionsverhalten von Deponien für Siedlungsabfälle in den neuen Bundesländern, Doctoral dissertation, Band 14. ISBN 3-934253-04-0, Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten, Technische Universität Dresden, Dresden, Germany.

- [7] B.D.Bone, L.H.Barnard, D.I.Boardman, P.J.Carey, C.D.Hills, H.M.Jones, C.L.MacLeod, M.Tryer (2004) Review of scientific literature on the use of stabilization/solidification for treatment of contaminated soil, solid waste and sludges, Science Report, Environment Agency, Bristol.
- [8] ANS (American National Standard) ANSI/ANS-16.1. (1986) American National Standard for the Measurement of the Leachability of Solidified Low-Level Radioactive Wastes by a Short-Term Tests Procedure. ANSI/ANS-16.1. American National Standards Institute, New York, NY.
- [9] NEN 7345 (1995) Tank Leach Test - Determination of the Leaching of Inorganic Components from Monolithic Building and Waste Materials with the Diffusion Test, Nederlandse Normalisatie-instituut, Delft, Netherlands.
- [10] D.Dermatas, D.H.Moon, N.Menounou, X.Meng, R.Hires (2004) An evaluation of arsenic release from monolithic solids using a modified semi-dynamic leaching test, Journal of Hazardous Materials B116, 25-38.
- [11] D.Dermatas, X.Meng (2003) Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils, Engineering Geology, 70, 377-394.
- [12] S.Kundu, A.K.Gupta (2008) Immobilization and leaching characteristics of arsenic from cement and/or lime solidified/stabilized spent adsorbent containing arsenic, Journal of Hazardous Materials, 153, 434-443.
- [13] Environment Canada (1991). Proposed Evaluation Protocol for Cement-Based Solidified Wastes, Environmental Protection Series, Report No. EPS 3/HA/9.
- [14] D.H.Moon, D.Dermatas (2006) An evaluation of lead leachability from stabilized/solidified soils under modified semi-dynamic leaching conditions, Engineering Geology, 85, 67-74.
- [15] D.H.Moon, D.Dermatas (2007) Arsenic and lead release from fly ash stabilized/solidified soils under modified semi-dynamic leaching conditions, Journal of Hazardous Materials, 141, 388-394.
- [16] D.H.Moon, D.Dermatas, N.Menounou (2004). Arsenic immobilization by calcium-arsenic precipitates in lime treated soils, Science of the Total Environment, 330, 171-185.
- [17] EPA 658/09 (2009) Supporting documentation for draft Guideline for solid waste: criteria for assessment, classification and disposal of waste, Environment Protection Authority GPO Box 2607 Adelaide SA 5001.
- [18] Waste Classification Guidelines Part 1: Classifying Waste (2009), Department of Environment, Climate Change and Water NSW59 Goulburn Street, Sydney.
- [19] E.Alvarez-Ayuso, A.Garcia-Sanchez (2003) Removal of heavy metals from wastewaters by Na-exchanged bentonites, Clays Clay Miner, 51, 475-480.
- [20] O.Yavuz, Y.Altunkaynak, F.Guzel (2003) Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite, Water Research, 37, 948-952.
- [21] O.Abollino, A.Giacomino, M.Malandrino, E.Mentasti, (2008) Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite, Applied Clay Science, 38, 277-236.
- [22] D.Li, X.Song, C.Gong, Z.Pan (2006) Research on cementitious behavior and mechanism of pozzolanic cement with coal gangue, Cement and Concrete Research Journal, 36, 1752-1759.
- [23] C.Li, J.Wan, H.Sun, L.Li (2010) Investigation on the activation of coal gangue by a new compound method, Journal of Hazardous Materials, 179, 515-520.
- [24] S.Coruh, O.N.Ergun (2010) Use of fly ash, phosphogypsum and red mud as a liner material for the disposal of hazardous zinc leach residue waste. Journal of Hazardous Materials, 173, 468-473.
- [25] Official Journal of the European Communities, L11 (2003) Council Decision 2003/33/EC of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC.

ABSTRACT

THE EFFICIENCY OF INORGANIC IMMOBILIZATION AGENTS TO STABILIZE TAILINGS FROM THE MINE

Toxic metals, which are found in waste sludge from mine tailings of lead and zinc Sase, were immobilized with different compaction imobilizacionim agents (indigenous clay, red mud) in the monoliths of different proportions. The efficiency of immobilization procedures was monitored using diffusion leaching tests (ANS 16.1). Also, certain parameters (coefficients of diffusion, leachability index) were determined to be used for evaluating the efficiency of immobilization techniques previously applied.

In the treatment of tailings with clay and red mud can be observed decrease in mobility of metals (Cr, Ni, As, Pb and Zn) with an increase in the percentage of added red mud, while the Cu and Cd comes to deviations. A mixture of clay tailings and red mud proved to be a very good immobilization agent for all treated metals.

Keywords: clay, red mud, toxic metals, leaching test.

Scientific paper

Paper received: 11. 03. 2016.

Paper accepted: 24. 04. 2016.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/journal