

УНИВЕРЗИТЕТ У ПРИШТИНИ
ФАКУЛТЕТ ТЕХНИЧКИХ НАУКА
КОСОВСКА МИТРОВИЦА

Јасмина Дедић

**РАЗВОЈ МОДЕЛА ЗА АНАЛИЗУ УТИЦАЈА
ИНДУСТРИЈСКЕ ДЕПОНИЈЕ “ГАТЕР” НА ЖИВОТНУ
СРЕДИНУ У УСЛОВИМА КЛИМАТСКИХ ПРОМЕНА**

ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА

Косовска Митровица,

2025.

UNIVERSITY OF PRIŠTINA
FACULTY OF TEHNICAL SCIENCE
KOSOVSKA MITROVICA

Jasmina Dedić

**DEVELOPMENT OF A MODEL FOR ANALYZING THE
IMPACT OF THE INDUSTRIAL LANDFILL "GATER"
ON THE ENVIRONMENT IN CLIMATE CHANGE
CONDITIONS**

DOCTORAL DISSERTATION

Kosovska Mitrovica,
2025.

Комисија за одбрану:

Ментор: др Јелена Ђокић, редовни професор, Факултет
Техничких Наука, Косовска Митровица

Чланови комисије: др Јелена Ђокић, редовни професор,
Факултет Техничких Наука, Косовска Митровица

др Ирма Дервишевић, редовни професор,
Факултет Техничких Наука, Косовска Митровица

др Маја Петровић, ванредни професор,
Факултет техничких наука, Нови Сад

Датум одбране:

Идентификациона страница докторске дисертације

I Аутор
Име и презиме: Јасмина Дедић
Датум и место рођења: 01.10.1971. у Кос. Митровици
Садашње запослење: Министарство просвете РС, Школска управа Косовска Митровица
II Докторска дисертација
Наслов: РАЗВОЈ МОДЕЛА ЗА АНАЛИЗУ УТИЦАЈА ИНДУСТРИЈСКЕ ДЕПОНИЈЕ “ГАТЕР“ НА ЖИВОТНУ СРЕДИНУ У УСЛОВИМА КЛИМАТСКИХ ПРОМЕНА
Број поглавља: 10
Број страница: 143
Број слика и дијаграма: 66
Број табела: 52
Број библиографских података: 143
Установа и место где је израђен: Факулте Техничких Наука, Косовска Митровица
Научна област (УДК): XXX.XXX; XXX.XX
Ментор: др Јелена Ђокић, редовни професор, Факултет техничких наука, Косовска Митровица
III Оцена и одбрана
Датум пријаве теме: 29.08.2022. године
Број одлуке и датум прихватања заснованости теме докторске дисертације: Бр. 22-945/30, од 23.11.2022. године.
Комисија за оцену подобности теме и кандидата: др Јелена Ђокић, редовни професор, Факултет техничких наука, Косовска Митровица др Ирма Дервишевић, редовни професор, Факултет техничких наука, Косовска Митровица др Др Маја Петровић, ванредни професор, Факултет техничких наука, Нови Сад
Комисија за оцену докторске дисертације: др Јелена Ђокић, редовни професор, Факултет техничких наука, Косовска Митровица др Ирма Дервишевић, редовни професор, Факултет техничких наука, Косовска Митровица др Др Маја Петровић, ванредни професор, Факултет техничких наука, Нови Сад
Комисија за одбрану докторске дисертације: др Јелена Ђокић, редовни професор, Факултет техничких наука, Косовска Митровица др Ирма Дервишевић, редовни професор, Факултет техничких наука, Косовска Митровица др Др Маја Петровић, ванредни професор, Факултет техничких наука, Нови Сад
Датум одбране дисертације:

ПРЕДГОВОР

Ова докторска дисертација је настала као резултат мог вишегодишњег научноистраживачког рада. У дисертацији су приказани резултати стручног и научног истраживања који су реализовани на Факултету техничких наука Универзитета у Приштини са седиштем у Косовској Митровици и Хемијском факултету Универзитета у Београду.

Првенствено се захваљујем својој менторки, проф. др Јелени Ђокић, на несебичној помоћи, указаном поверењу, саветовању и подршци током израде докторске дисертације.

Захваљујем се члановима комисије др Ирми Дервишевић, са Факултета Техничких Наука, из Косовске Митровице и др Маји Петровић, са Факултета техничких наука из Новог Сада.

Захвалност за професионално спровођење експеримената дугујем професору Дејану Гурешићу са ПМФ-а, Универзитета у Приштини и професору Драгану Манојловићу са Хемијског факултета Универзитета у Београду.

Посебно се захваљујем мојим пријатељима Драгану Лазаревићу и Живчету Шаркоћевићу на техничкој подршци.

На крају, захваљујем се свима који су, на било који начин, допринели реализацији ове докторске дисертације и подржали ме током читавог процеса истраживања.

Дисертацију посвећујем својим ћеркама Тијани и Даници.

Јасмина Дедић

САЖЕТАК

Велике количине отпада који садржи олово производе се у технолошком процесу рафинације сировог олова и депоноване су на отвореном простору, између одлагалишта јаловине Житковац и тока реке Ибар. Хемијска анализа је показала широк распон концентрација вредних метала, од Ag (од 14,2 до 214,6 са просеком од 86,25 mg/kg), тешких метала, као што су Cu (од 282,7 до 28298 са просеком од 10683,7 mg/kg или 1,0683 %, што одговара неким активним рудницима), Ni, Zn (од 1,259 -69853,4 са просеком од 14304,81 mg/kg), Sc (од 2,4 до 75,3 са просеком од 33,61 mg/kg), Pb (од 862,6 до 154027,5 са просеком од 45046 mg/kg), Sb (од 51,7 до 18514,7 са просеком од 2267,8 mg/kg), Ca (од 167,5 до 63963 са просеком 19880 mg/kg), Mg (од 668,3 до 76824,5 са просеком 31670 mg/kg) и As (од 62,9 до 24328,1 са просеком 5829,53 mg/kg). Минералозна анализа показује да су сви метали у облику оксида, осим у случају As и Fe. SEM-EDS показује одређени део елементарног олова, пирита и силицијум-магнезијум-калцијум оксида као остатке згуре и јаловине. Загађујуће материје су биле везане у различитим једињењима у облику сулфида, оксида и хлорида, као и сложених минерала, што је утицало на рН вредности испитиваног земљишта које су варирале између 2,8 за узорак 6 и 7,34 за узорак 8. Ради процене ризика по животну средину, анализирано је око 8 узорака земљишта одређивањем укупне концентрације метала киселинском дигестијом и хемијским фракционисањем тешких метала методом секвенцијалне екстракције BCR. Укупне концентрације елемената у тестираним узорцима земљишта биле су у распону од 3870,4 – 52306,18 mg/kg за As, 2,19 – 49,84 mg/kg за Cd, 268,03 – 986,66 mg/kg за Cu, 7,34 – 114,67 mg/kg за Ni, 1223,13 – 30339,74 mg/kg за Pb и 58,21 – 8212,99 mg/kg за Zn. Рангирање просечних концентрација испитиваних метала и арсена је следеће: As > Pb > Zn > Cu > Ni > Cd. Резултати секвенцијалне анализе за Pb (50,7 %), Zn (49,2 %) и Cd (34,7 %) показују највеће концентрације у мобилним фракцијама земљишта у поређењу са другим тешким металима. Највеће вредности фактора контаминације показали су Pb (0,09 – 33,54), As (0,004 – 195,8) и Zn (0,14 – 16,06). Прорачун индекса потенцијалног ризика показао је да мобилности олова и арсена имају велики утицај на животну средину. Да би се утицај свео на минимум, испитан је индустријски отпад из процеса рафинирања олова ради рециклаже вредних метала. Предложена екстракција је укључивала лужење врућом киселином на 170 °C, са концентрацијом киселине од 100 g/L, односом течност/чврста фаза од 10 mL/g, временом лужења од 2,5 h, парцијалним притиском кисеоника од 2,0 МПа и брзином мешања од 500 o/min. Под тим условима, ефикасност екстракције је била 98 % As, 98,98 % Cd, 91,72 % Cu, 95,32 % Zn. Утицај на животну средину одлагања отпада процењен је у случају депоновања и у случају рециклаже. Процењено је да је највећи утицај таложења последица дисперзије честица у ваздуху, загађења земљишта и ризика од контаминације водотока, док је утицај рециклаже процењен као последица коришћења ресурса, прекомерне употребе оскудних водних ресурса и сагоревања фосилних горива, што утиче на климатске промене.

Кључне речи: тешки метали, арсен, индустријски отпад, утицај на животну средину, екстракција метала и арсена.

ABSTRACT

The non-ferrous metallurgical industry produces significant amounts of lead-containing waste, including lead ash and lead slag from lead smelting, as well as lead anode slime and lead sludge generated during the refining of raw lead. Notably, these materials have been deposited in an open area between the Žitkovac tailing waste deposit and the flow of the Ibar River, presenting opportunities and challenges for environmental management. Recent chemical analyses have revealed that these waste materials contain a variety of valuable metals. For example, silver (Ag) concentrations ranged from 14.2 to 214.6 mg/kg, averaging 86.25 mg/kg. The presence of heavy metals was also examined, with notable findings: copper (Cu) concentrations ranged from 282.7 to 28,298 mg/kg (averaging 10,683.7 mg/kg), nickel (Ni) varied, and zinc (Zn) recorded values from 1.259 to 69,853.4 mg/kg, averaging 14,304.81 mg/kg, Sc ranged from 2.4 to 75.3 averaging 33.61 mg/kg, Pb ranged from 862.6 to 154027.5 averaging 45046 mg/kg, Sb ranged from 51.7 to 18514.7 averaging 2267.8 mg/kg, Ca ranged from 167.5 to 63963 averaging 19880 mg/kg, Mg ranged from 668.3 to 76824.5 averaging 31670 mg/kg, and As ranged from 62.9 to 24328.1 averaging 5829.53 mg/kg. The X-ray diffractometry showed that all metals are in the form of oxides except in the case of As and Fe. SEM-EDS presented a certain portion of elemental lead, pyrite, and Si-Mg-Ca oxides as slag and tailing waste material. On the other side the soil analysis revealed that heavy metals and Arsenic were bound in mixtures with different sulfides, oxides, and chlorides, as well as complex minerals, that made pH values of the investigated soil to range between 2.8 for sample 6 to 7.34 for sample 8. To estimate the environmental risk, some eight soil samples were analyzed for total metal concentration by acid digestion and chemical fractionation of heavy metals by application of the BCR sequential extraction method. Total concentrations of elements in the tested soil samples were in the range of 3870.4 – 52306.18 mg/kg for As, 2.19 – 49.84 mg / kg for Cd, 268.03 – 986.66 mg/kg for Cu, 7.34 – 114.67 mg/kg for Ni, 1223.13 – 30339.74 mg/kg for Pb, and 58.21 – 8212.99 mg/kg for Zn.. The ratio between the mean concentrations of the tested metals was determined in the order: As > Pb > Zn > Cu > Ni > Cd. The BCR results showed that Pb (50.7 %), Zn (49.2 %), and Cd (34.7 %) have the highest concentrations in mobile fractions in soil compared to other metals. The contamination factor was very high for Pb (0.09 – 33.54), As (0.004 – 195.8), and Zn (0.14 – 16.06). According to the calculated index of potential environmental risk, it was confirmed that the mobility of Pb and As has a great impact on the environment. In order to minimize the impact, the industrial waste from lead refining process was investigated for valuable metals recycling. The proposed extraction included hot acid leaching at 170 °C, with acid concentration of 100 g/L, liquid/solid ratio of 10 mL/g, leaching time of 2,5 h, partial oxygen pressure of 2,0 MPa and agitation rate of 500 r/min. Under those conditions, the extraction efficiency was 98 % As, 98,98 % Cd, 91,72 % Cu, 95,32 % Zn. The Environmental Impact of the waste deposit was assessed in the case of deposition and in the case of recycling. The most of the impact of deposition was assessed to be due the air dispersion of the particles, soil pollution, and the risk of waterflow contamination, and the impact of recycling was assessed to be due to the use of resources, scarce water resource overuse and fossil fuel combustion, affecting climate change.

Keywords: heavy metals, arsenic, industrial waste, environmental impact, metals and arsenic extraction

САДРЖАЈ

1. УВОД	1
2. ЦИЉЕВИ ИСТРАЖИВАЊА И СТРУКТУРА РАДА	3
3. ПОЛАЗНЕ ХИПОТЕЗЕ И МЕТОДЕ ИСТРАЖИВАЊА	4
4. ЛИТЕРАТУРНИ ПРЕГЛЕД ДОСАДАШЊИХ ИСТРАЖИВАЊА	5
5. ТЕОРИЈСКИ ДЕО	11
5.1. Процес добијања рафинисаног олова	11
5.1.1. Одвајање примеса	11
5.1.2. Теорија одбакривања олова	13
5.1.3. Оксидациона рафинација сировог олова са базама: Харисов поступак	15
5.1.4. Одсребравање	17
5.1.5. Одвајање цинка	19
5.1.6. Одвајање бизмута	20
5.2. Порекло, састав и међуфазни дијаграми међупродуката при рафинацији сировог олова	21
5.2.2. Омекшавање олова	25
5.2.3. Одцинкавање олова	28
5.2.4. Одбизмутавање олова	30
5.2.5. Завршна рафинација	31
5.3. Теоријске основе прераде међупродуката рафинације	31
5.3.1. Теоријске основе пиromеталуршке прераде	32
5.3.2. Водено лужење прашине	36
5.3.3. Прерада бакарног шликера	40
5.3.4. Прерада шпајзе	44
5.3.5. Прерада базног растопа	44
5.4. Теорија продирања токсичних елемената по дубини земљишта	49
5.4.1. Незасићена зона	49
5.4.2. Нумерички модел протока подземних вода и транспорта загађивача	51
5.5. Секвенцијална екстракција	52
5.6. Развој модела процене утицаја на животну средину	54
6. МЕТОДОЛОГИЈА ИСТРАЖИВАЊА	58

6.1. Преглед локације депоније отпада технолошког процеса рафинације сировог олова	58
6.2. Климатски услови који утичу на старење и распрострањавање загађивача на животну средину	58
6.3. Методе узорковања	60
6.4. Методологија процене потенцијалног утицаја на животну средину	65
6.5. Преглед стања природних услова на задатом терену	66
6.5.1. Метеорологија	66
6.5.2. Геологија-хидрогеологија.....	75
6.5.3. Извори површинске и подземне воде	76
7. ЕКСПЕРИМЕНТ И МОДЕЛОВАЊЕ РЕЗУЛТАТА	78
7.1. Инструменталне методе	78
7.1.1. Метода индукционе спрегнуте плазме ICP –AS	78
7.1.3. Рендгенска дифрактометрија XRD.....	80
7.1.4. Диференцијално термијска анализа DTA	80
7.2. Прорачуни и моделовање	81
7.2.1. HYDRUS 1D.....	82
7.2.2 Методе за прорачун еколошког ризика	83
7.2.3 . Степен контаминације и модификован степен контаминације.....	83
7.2.4. Одређивање индекса оптерећења загађењем (PLI).....	84
7.2.5. Одређивање индекса геоакумулације	84
7.2.6. Метода границе детекције	85
8. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА.....	86
8.1. Карактеризација отпада од рафинације олова.....	86
8.1.1. Хемијски састав узорака	86
8.1.2. Скенирајућа електронска микроскопија SEM-EDS	86
8.1.3. Минералозна анализа отпада технолошког процеса рафинације сировог олова	91
8.1.4. Диференцијална термијска анализа DTA	94
8.2. Испитивање земљишта као реципијента контаминације	95
8.3. Дискусија резултата.....	101
8.4. Прорачун продирања воде у земљиште истражног терена помоћу софтверског алата HYDRUS	104

8.5. Продирање тешких метала и арсена по дубини земљишта.....	110
8.5. BCR секвенцијална анализа тешких метала и арсена.....	112
8.5.1. Резултати секвенцијалне екстракције	114
8.6. Прорачун потенцијалног еколошког ризика.....	117
8.7. Потенцијални поступци за валоризацију тешких метала при повећаној концентрацији арсена	119
8.7.1. Хидрометалуршки поступак лужења отпада водом у циљу одвајања арсена	120
8.8. Модел процене утицаја на животну средину	126
8.8.1 Геологија, земљишта и топографија	128
8.8.2. Површинске и подземне воде	129
8.8.3 Квалитет ваздуха.....	129
8.8.4. Бука и вибрације	130
8.8.5. Биодиверзитет и заштићена подручја.....	130
8.8.6. Природни ресурси	130
8.8.7. Социо-економски утицаји	131
8.8.8. Пејзаж и Визуелни утисак	131
8.8.9. Коришћење земљишта	131
8.8.10. Здравље људи и безбедност.....	132
8.8.11. Историјско и културно наслеђе	132
9. ЗАКЉУЧАК.....	134
10. ЛИТЕРАТУРА	136

1. УВОД

Потенцијални загађивачи Ибра који потичу са депонија Металургије олова у Звечану најчешће су следећа једињења:

- PbO , PbS ,
- Na_2O , Na_3AsO_4 , Na_3SbO_4 ,
- Cu_2S , CuO , Cu_2O ,
- As_2O_4 , Sb_2O_3 , As_2O_5 , Sb_2O_5 ,
- ZnO , FeO , CaO , SiO_2 , MgO и
- честице металног олова, најчешће из рафинеријских прашина.

Ипак, највећу опасност по загађење Ибра са депонија у Звечану и Житковцу представљају алкални Na-Pb-Sb-As материјали и то: As-Sb шликер, As-Sb растоп (Харисов растоп) и натријумова шљака кратко-бубњастих пећи. Ови материјали се налазе углавном на индустријској депонији Гатер, растворни су у води и садрже јаке токсике: олово, арсен, антимон и натријум.

Међутим, овај отпад углавном садржи значајне количине других вредних метала, као што су злато (Au) и сребро (Ag). Нередицирање ових метала представља огроман изазов за циркуларну економију.

Нечистоће које се налазе у олову штетно утичу на његов квалитет: повећавају његову чврстоћу, смањују његову савитљивост, отежавају добијање оловног избеливача и глаzure и смањују његову отпорност на дејство киселина и других хемијских материјала. Из ових разлога се спроводи стандардизација чистог олова које не сме да садржи више од 0,008-0,01 % примеса. У Трепчи је добијено 99,97 % чистог олова. Постизање овог квалитета захтева пажљиво пречишћавање, задатак одвајања свих нечистоћа из олова и добијања других вредних елемената. Овај процес користи хемикалије као што су каустична сода, сода отпад или креч, као и средства за флуксирање. Уклањање нечистоћа и других метала из сировог олова, укључујући сумпор, бакар, никл, арсен, антимон, бизмут, цинк, калцијум и магнезијум, као и екстракција сребра и злата, укључује неколико фаза. Сумпор се користи за уклањање бакра, а калај (Sn) се након тога уклања оксидацијом било хлором (Cl_2) или амонијум хлоридом (NH_4Cl), стварајући љуске од калај хлорида (SnCl_2). Арсен и антимон се уклањају мешавином натријум нитрата (NaNO_3) и натријум хидроксида (NaOH). Добијени обрасци се састоје од мешавине оксида, која садржи приближно 25 % антимона, 10 % арсена и 65 % олова. После омекшавања, сребро се екстрахује коришћењем Паркесовог процеса, а преостали цинк се уклања вакуум дестилацијом и третманом са натријум хидроксидом (NaOH). Ови производи рафинерије олова садрже сировине, наведене као критичне сировине, CRM, потребне за постизање транзиције зелене енергије, као што су арсен, антимон, бизмут, бакар, никл, магнезијум, фелдспат и елементи ретких земаља.

Одлагалишта отпада технолошког процеса рафинације сировог олова представљају ризик за животну средину. Међутим, и након што је извршена санација депоније отпада одлагалишта "Гатер", постоји утицај дуготрајног загађења тешким металима које је

продрло у земљиште и оближњи водоток. Одлагалиште овог отпада, налазило се на отвореном простору, између јаловишта Житковац и тока реке Ибар. Дуги низ деценија овај индустријски отпад се складиштио на отвореном пољу. Након спроведене акције чишћења, у горњем слоју земљишта и даље постоји значајна количина тешких метала који су продрли из складишта отпада и загађују животну средину.

Специфичност отпада процеса рафинације олова била је извор необичног понашања тешких метала и арсена на површини земљишта и дуж дубинског стуба на локацији индустријске депоније. Овај отпад је настао током различитих процеса, укључујући и различите агенсе за оксидацију и рафинацију сировог олова. Индустријски отпад настао овим поступком одлаган је како је произведен, насумично, а евидентирано је продирање и дистрибуција загађивача у земљишту, а на крају и у водотоку у непосредној близини.

2. ЦИЉЕВИ ИСТРАЖИВАЊА И СТРУКТУРА РАДА

Да би се истражиле форме појаве вредних елемената у отпаду, потребно је извршити комплексну карактеризацију хетерогеног отпада. Тешки метали и арсен су везани у сулфиде, оксиде, хлориде, карбонате и комплексна једињења, а истраживања су имала за циљ да се утврде понашање арсена и тешких метала по дубини земљишта на основу њиховог минералошког састава и реактивности, потенцијално продирање загађивача до водотокова, и дисперзија честица отпада у ваздуху, узимајући у обзир промену климатских услова као што су брзина и интензитет ветра, релативна влажност ваздуха, проток површинских и нивое подземних вода, падавине и евапотранспирацију.

Процес екстракције вредних елемената из отпада рафинерије олова одређен је хемијским саставом отпада и његовим минералошким саставом. Да би се истражиле форме појаве вредних елемената у отпаду, потребно је извршити комплексну карактеризацију хетерогеног отпада.

Како је утврђено да отпад технолошког процеса рафинације сировог олова спада у токсичан због веома високог садржаја арсена и олова и кадмијума, њихове мобилности по дубини земљишта, потенцијалне пенетрације у водотокове и подземне воде, као и расејавања честица прашине на велике даљине, потребно је поставити систем за процену утицаја на животну средину као и управљања отпадом технолошког процеса рафинације олова. У хијерархији управљања отпадом, укључујући и индустријски, токсични и опасан отпад, значајно место заузима рециклажа вредних компоненти отпада. У том циљу, потребно је било истражити могуће процеси рециклаже, као и извршити њихову оптимизацију. На крају је извршено поређење утицаја овог отпада на животну средину као депонованог материјала, са утицајем процеса рециклаже.

Рад је састављен од више поглавља:

1. Увод
2. Циљ истраживања
3. Полазне хипотезе
4. Литературни преглед досадашњих истраживања
5. Теоријске основе истраживаних процеса
6. Методологија истраживања
7. Експеримент и моделовање резултата
8. Резултати и дискусија
9. Закључак
10. Референце

3. ПОЛАЗНЕ ХИПОТЕЗЕ И МЕТОДЕ ИСТРАЖИВАЊА

Отпад из индустријских постројења, укључујући отпад из екстрактивне индустрије и технолошких процеса прераде минералних сировина, добијања метала и њихове рафинације представља значајно оптерећење за животну средину. Активне и пасивне депоније индустријског отпада довеле су до промена у природном окружењу, али такође и до погоршања квалитета вода и земљишта, као и опасности по здравље становништва.

Полазна хипотеза ове студије је чињеница да се у настањеном подручју, у непосредној близини реке Ибар и пољопривредног земљишта налази депонија отпада технолошког процеса рафинације сировог олова, која је потенцијални извор загађења, али такође и потенцијални ресурс који садржи вредне компоненете, посебно узевши у обзир потребу савременог света за критичним сировинама који се користе у зеленој трансформацији привреде.

Да би се доказала хипотеза о извору загађења који се може искористити као ресурс, потребно је применити следеће методе:

- Извршити карактеризацију отпада коришћењем модерних инструменталних метода, индуковане спрегнуте плазме за одређивање прецизног хемијског састава, рендгенске дифрактометрије за одређивање минералног састава отпада, диференцијалне термичке анализе за одређивање фазног састава, скенирајуће електронске микроскопије за морфолошку анализу отпада.
- Извршити анализу земљишта као реципијента загађивача, анализу макро и микро елемената, хемијски састав и физичке карактеристике по дубини.
- Извршити секвенцијалну анализу по фазама по BCR методи за фракционисање и анализу понашања тешких метала и арсена у узорцима земљишта.
- Анализирати стање животне средине на локацији, у односу на почетну ситуацију: снимање локације, с обзиром на конфигурацију терена, климатски статус локације, предвиђања промене климатских параметара с обзиром на тренд раста.
- Применом софтверског пакета HYDRUS 2/3D, симулирати продирање воде у земљиште на локацији Гатер, а самим тим и кретање загађивача.
- Применом метода за израчунавање еколошког ризика и фактора контаминације рангирати загађиваче.
- На основу резултата карактеризације и теоријских података из литературе, предложиће се процес екстракције вредних метала излуживањем у воденом раствору, као и упоредни преглед прорачуна утицаја са и без процеса рециклаже.

4. ЛИТЕРАТУРНИ ПРЕГЛЕД ДОСАДАШЊИХ ИСТРАЖИВАЊА

Рударска активност је знатно порасла због значајног раста становништва и светске потражње за минералним сировинама [1]. Данас се у индустрији обојене металургије производе велике количине отпада који садржи олово [2–4], посебно у областима металургије Pb и Zn, као што су оловни отпад и оловна шљака који настају при топљењу Pb/Zn, муљ од оловних анода у електролотичком добијању цинка и оловни талог произведен у електролитичкој рафинацији. Друге области инжењерства [5–7] су такође извори супстанци које садрже Pb, укључујући отпад од олова и оловну пасту од истрошених оловних акумулатора [8]. У многим земљама овај отпад који садржи олово је класификован као опасан отпад због високе токсичности олова [9].

Они су у великој мери штетни по животну средину и здравље људи ако се не третирају и оставе директно у животну средину [10]. Земљиште представља директан реципијент за загађење које екстрактивна индустрија испушта у ваздух и за прашине и шљаку који се депонују у животној средини [11, 12]. Земљиште не представља само реципијент загађења, оно постаје извор загађења за остале критеријуме животне средине [13]. Тешки метали и металоиди се акумулирају у земљишту [14]. Због свог гранулометријског састава и порозности тешки метали и арсен постају више растворљиви и имају већу мобилност ка осталим реципијентима (вода, ваздух) [15, 16].

Утицај тешких метала на животну средину, посебно на квалитет земљишта, истраживали су аутори [17, 18] коришћењем BCR процедуре. Истраживани су и процењивани оловни индустријски отпад Трепче у погледу ризика по животну средину [19], а уочен је и проблем продора тешких метала у површинске воде, јер су локације отпада биле у непосредној близини реке Ибар. Дисперзија честица ношених ветром и испуштање гасова из металуршких постројења у атмосферу током технолошког процеса добијања метала прерадом концентрата као и расејање честица PM_{2.5}, PM₁₀, TSP, са депонија је главни извор контаминације тешким металима на овом подручју [20].

После омекшавања, сребро се екстрахује коришћењем Парксовог процеса, а преостали цинк се уклања вакуум дестилацијом и третманом са натријум хидроксидом (NaOH) [17]. Ови производи рафинерије олова садрже сировине, наведене као критичне сировине, CRM, потребне за постизање транзиције зелене енергије у EU [21, 22], као што су арсен, антимон, бизмут, бакар, никл, магнезијум, фелдспат и елементи ретких земаља.

Отпад од рафинерије олова одложен је на земљу и деценијама препуштен утицају времена. Комплексност процеса у животној средини утиче на транспорт и секвестрацију тешких метала, узрокујући њихово ширење или трансформацију [23].

Минералозна и геохемијска еволуција отпада богатог сулфидима може се изразити благим променама у примарној парагенези или дубоким трансформацијама, које се завршавају новим минералозним структурама [24, 25]. Новонастали минерали могу укључивати глине, хидратисане соли, оксиде метала, арсенате, карбонате, фосфате и природне елементе [26, 27].

Састав примарних минерала и елемената у траговима, и рН – Ен вредности, имају утицаја на састав секундарних фаза [28]. Метал-сулфатни минерали, који, иако метастабилни, заслужују посебну пажњу [29, 30].

Аутори су истраживали могућност коришћења металуршког отпада Трепче за екстракцију CRM-а [31, 32]. Међутим, аутори су се фокусирали на шљаку која настаје у процесу редукције оловног оксида у шахтној пећи. Иако шљаке редукцијског процеса оловног оксида у шахтној пећи има у великим количинама, метални отпад из других технолошких процеса такође може бити значајан за високу цену компоненти присутних у отпаду.

Производња примарне металургије олова и цинка ствара отпад који садржи олово из топионица и рафинерија олова, као што су остатак од печења пирита, оловни отпад и оловна шљака, прашина која садржи олово из рафинерије и оловни анодни муљ и оловни муљ у процесу добијања цинка [33–35].

Аутори су се фокусирали на могућности стабилизације Pb у муљу на нижим температурама у пирометалуршким процесима коришћењем једињења сумпора, али и SiO₂, CaO, TiO₂ и Al₂O₃ [36]. Испирање тешких метала, посебно олова и арсена, истраживано је за секундарну алкалну оловну шљаку, као опасан отпад, због њене растворљивости и покретљивости дуж дубинског стуба [37]. Аутори су предложили процес за уклањање As и имобилизацију Pb. Примена различитих метода испирања испитивана је као вредна метода за Pb и Zn из летећег отпада [38]. Неколико аутора је такође истраживало ревалоризацију олова из оловног отпада и оловне пасте из истрошених оловно-киселинских батерија [39, 40]. Отпад од производње олова представља велики негативан утицај на екосистеме и здравље људи ако се њиме не управља на одговарајући начин [41, 42]. С друге стране, отпад који садржи олово обично садржи вредне метале [43], а примарна производња олова се смањује.

За процену покретљивости и биорасположивости токсичних елемената потребан је хемијски и минеролошки састав. Процена обухвата неколико корака екстракције [40, 44]. У литературним подацима постоје две најчешће коришћене процедуре, једна од Tessier et al. [45] а другу процедуру поставља Референтни биро Заједнице (BCR) [46]. Многи истраживачи су истраживали овај проблем, а постоје различите методе које се користе за процену потенцијалног индекса еколошког ризика и индекса загађења [47]. У случају хетерогеног материјала, индекси сваког загађивача се користе за процену комбинованих еколошких ризика [48, 49]. Процедура секвенцијалне екстракције је недавно коришћена за идентификацију метала у јако загађеним земљиштима [50, 51]. Min et al. [52] је истражио процену ризика за животну средину у остатку лужења цинка користећи модификовану процедуру за екстракцију у три фазе (BCR). Iang et al. [53] су истраживали потенцијалну екстракцију As, Pb и Zn из јаловинског отпада коришћењем киселих и алкалних раствора. Оригинална BCR процедура користи сирћетну киселину за јоноизмењиву фракцију (BCR 1), хидроксиламин хидрохлорид (NH₂ OH · HCl) за редукцију (BCR 2) и водоник пероксид (H₂ O₂) за оксидацију (BCR 3) [43]. Модификована BCR процедура пружила је доказе о томе како су метали повезани са

различитим једињењима која утичу на њихову доступност у земљишту и седиментима. Смањење доступности метала се смањује са сваком корак екстракције BCR-а, како је известило неколико аутора [44, 46, 54-56], а истовремено постоје студије које извештавају о повећању биорасположивости [44, 48, 51-53, 55]. Појам биодоступности још није прецизно дефинисан [2, 57]. Дакле, биодоступност се посматра као динамички процес, у зависности од екосистема, путева изложености, метала и својстава земљишта [58-60]. Ова студија је урађена како би се разумело понашање загађивача на истраживаном земљишту, с обзиром на његову претходну намену као одлагалиште металуршког отпада, због великог распона рН вредности и варијација у минералошком саставу загађивача.

Рударство је важна активност која обезбеђује критичне сировине за развој, а такође је важан економски покретач за многе земље, посебно за неке у развоју [61]. Међутим, важне предности које рударство доноси долазе са великим утицајима на животну средину и становништво. Процес рударења ствара велику количину остатака који се морају стратешки третирати и управљати како би се комбиновала економска ефикасност са захтевима за одрживост животне средине [1].

Према (Džejmison i sar., 2015) [62] примена минералошке карактеризације рудничког отпада има потенцијал да побољша процену ризика, усмерава одговарајуће планирање рудника за планиране и активне руднике и оптимизује дизајн санације на затвореним или напуштеним рудницима. Постоје многе студије посвећене карактеризацији: Костадинова и Тодорова, (Kostadinova i Todorova, 2014) [63] су процениле утицај отпада из рудника „Бобов дол” на компоненте животне средине путем класификације и карактеризације отпада; Гаљак и сар., (Galjak i sar., 2020) [64] користили су различите аналитичке методе за карактеризацију материјала, те указују на значај синергије напредних техника у постизању најбољих резултата у карактеризацији јаловинског отпада на одлагалишту јаловинског отпада „Горње Поље”. Стојменовић и сар., (2017) [65] су извршили карактеризацију јаловине и отпадних вода на узорцима узетим из рудника олова и цинка Грот у Србији где је карактеризација узорака јаловине обухватала: термичку (диференцијалну термичку) анализу и термогравиметријску анализу (DTA/TGA) и инфрацрвену анализу (FTIR), одређивање хемијског састава и садржаја тешких метала рентген (XRPD).

Нажалост, у периоду експлоатације „Трепча“ и касније, дешавају се многи утицаји на животну средину и анализирају их бројни аутори: Милентијевић и сар., (2014) [5] приказују резултате о стању животне средине у општинама Звечан и Косовска Митровица у периоду од 2006-2013. и спроведе анализу предвиђену законима и прописима донетим у периоду 2006-2013. Kelmendi et al., (2018) [6] спровели су истраживање о пољопривредном земљишту са фокусом на расподелу Pb, Cd и Zn на рурални део Косовске Митровице. Prathumratana et al. (2018) [8] истраживао је контаминацију оловом у површинском слоју земљишта рударско-топионичарског подручја Косовске Митровице. Nannoni et al. (2011) [9] извештава о резултатима геохемијске студије која се фокусира на расподелу As, Cd, Cu, Pb, Sb и Zn у земљишту. Према (Kerrol Mustafa i Ćurković, 2016) [66] Рударски комплекс Трепча је

идентификован као једно од највећих еколошких врућих тачака у региону са токсичним/киселим ефлуентима, несадржаном отпадном стеном, контаминираним грађевинским објектима, емисијама прашине и несигурним радним окружењем, лоше задржаним и нестабилним јаловиштем. Kelmendi et al. (2011) [6] тврде да се само из Звечанске топионице током 1990. године процењује да се емитује око 730 t/god прашине, 438 t/god Pb, 83 t/god Zn и 3,6 t/god Cd, док је укупна количина акумулираног земљишта у Косовској Митровици износила око 40. 000 000 тона. Један од значајних еколошких проблема је депонија ГАТЕР која се налази на обали реке Ибар, што показује вероватноћу продора токсичног материјала кроз депоновани материјал и алувијум, посебно у случајевима поплава.

Постоји много начина да се оштети и уништи земљиште, како горњег слоја, тако и подземних вода [67]. Прерада руде је један од главних извора загађивача, што значајно доприноси наношењу штете по животну средину и екосистеме, посебно на земљиште и воду. Један од најважнијих делова прераде руде који утиче на животну средину и екосистеме су разне депоније индустријског отпада. Индустријски отпад у својој запремини може садржати велики број различитих загађивача. Међу важнијим загађивачима су REE (Rare Earth Elements – ретки земљани елементи).

Рафинеријски отпад садржи значајне вредне метале и велику количину арсена због његовог испаравања. Безбедан третман рафинеријског отпада са високим садржајем арсена је од великог значаја како за заштиту животне средине, тако и за свеобухватно коришћење ресурса.

Руде олова и цинка садрже арсен који се сматра као штетан елемент у процесу топљења обојених метала [68–70]. У процесу производње олова и цинка производи се велика количина опасног отпада који садржи арсен, као што је рафинеријски и топионички отпад [71, 72]. Садржај арсена у отпаду из топионице кретао се од 5 % до 40 % [73]. Као што је познато, арсен и неорганска једињења арсена спадају у класу канцерогена, неправилан третман отпада из топионице вероватно изазива озбиљно загађење животне средине и доводи до тровања и канцерогенезе људских органа [74]. Поред тога, овај отпад из топионице садржи не само висок степен As, већ и значајно Pb, Sb, Cu, Zn, Cd и других вредних метала, што је веома економично, а отпад из топионице је главни секундарни ресурс [75]. Стога је главни проблем у вези са ресурсима и животном средином постало решавање рециклажом и нешкодљиво коришћење таквог опасног отпада који садржи арсен [76–78]. Укратко, разумно одлагање отпада из топионице не само да може решити проблем загађења животне средине, већ и избећи расипање ресурса [79]. Третман отпада из топионице са високим садржајем арсена опширно су проучавали многи истраживачи у последњим деценијама [80]. Различите технологије имају за циљ одвајање арсена од отпада, што се може сумирати на следећи начин: пирометалуршким и хидрометалуршким процесима [81, 82].

У пирометалуршком процесу, арсен се обично уклања из отпада топљења пржењем, у складу са различитим испарљивим супстанцама [83]. Неке студије показују да када температура пржења пређе 465 °C, арсен, углавном у облику As₂O₃, бурно испарава, што

доводи до одвајања од других супстанци са високом тачком кључања или неиспарљивих супстанци у отпаду [3]. Иако је пржење отпада лако извести, оно има неке недостатке као што је лоше одвајање када отпад садржи Pb и Zn [84, 85]. Li et al. [86] проучавали су механизам испаравања арсена у бакарним парама са високим садржајем арсена, а резултати указују да је формирање ватросталног арсената, као што су $Pb_3(AsO_4)_2$ и $Zn_3(AsO_4)_2$, главни разлог ограничавања испаравања арсена. Штавише, тешко је смањити стварање $Pb_3(AsO_4)_2$ и $Zn_3(AsO_4)_2$ [87]. Осим тога, не може се игнорисати чињеница да је пирометалуршки процес имао мали обим примене, лоше радно окружење, високу потрошњу енергије и високе трошкове улагања у инфраструктуру [88, 89].

Како постоје многи недостаци у третману отпада који садржи арсен пирометалуршким процесима, хидрометалуршки процеси, углавном укључујући испирање водом, алкално испирање помоћу раствора NaOH и кисело испирање помоћу раствора H_2SO_4 , често су били преферирана метода за одвајање арсена од отпада топионица који садржи арсен [90, 91]. Jang et al. [92] користили су метод испирања водом за уклањање арсена из металуршке прашине и резултати показују да се само 73 % As_2O_3 растворило у раствору за испирање. Даље повећање брзине испирања арсена ограничено је реверзибилношћу растварања As_2O_3 у H_3AsO_3 . Алкална метода испирања је затим коришћена за третман отпада због разлике у растворљивости између As и других елемената, међутим добијени раствор за испирање је и даље садржао Pb, Zn и испирање арсена је било незадовољавајуће [93]. Да би се побољшало излучивање арсена, Na_2S је уведен у систем за излучивање NaOH, а H_2O_2 је коришћен као оксидација за конверзију нестабилног As^{3+} у стабилни As^{5+} , што је резултирало већом екстракцијом арсена и нижим садржајем Pb и Zn у раствору за излучивање, али ове методе су биле неекономичне због велике употребе Na_2S и ниске ефикасности искоришћења H_2O_2 [94, 95]. Поред тога, добијени остатак у алкалном процесу излучивања и даље треба третирати киселим излучивањем, што би довело до сложеног система [96]. Неке студије су спровеле тестове излучивања на отпададу од топљења бакра усвајањем процеса киселог излучивања, а резултати показују да су As_2O_3 , $PbAs_2O_6$, $Pb_2As_2O_7$ и $Zn_3(AsO_4)_2$ ефикасно растворени у киселом раствору у процесу излучивања [97, 98]. Истовремено, са стварањем $PbSO_4$ талога, остварује се ефикасно одвајање арсена и других метала излучивањем, што је погодно за касније издвајање и коришћење вредних металних ресурса [99]. Укратко, арсен и његова једињења се лакше растварају у киселини, а сумпорна киселина може побољшати ефикасност излучивања [90].

Инспирисан чињеницом да је растворљивост петовалентног арсена већа од тровалентног арсена, овај рад представља метод уклањања арсена из отпада топионице поступком киселог испирања комбинованим са оксидацијом под притиском [100]. Према овом поступку, неки вредни елементи и арсен могу се растворити испирањем, док Pb остаје у остатку. Након тога, елементи из испирања могу се екстраховати таложењем, истискивањем, екстракцијом, а остатак се може вратити у систем за топљење [101]. Овај метод има предности лаког третмана, малог загађења, нижих трошкова и веће брзине испирања. Циљ ове студије је да се истраже оптимални услови испирања арсена у систему киселог испирања, а у међувремену, да се истражи кинетика процеса испирања

арсена. Утицаји концентрације киселине, односа течности и чврсте материје, брзине мешања, температуре и времена испирања на екстракцију арсена из отпада детаљно су истражени на основу термодинамичких прорачуна.

5. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

5.1. Процес добијања рафинисаног олова

Сирово олово је производ прераде олово сулфида у процесу агломерационе оксидације праћене редукцијским топлљењем у шахтној пећи. Сирово олово садржи 97-99 % Pb и 1-3 % примеса и то: злата, сребра, бизмута, бакра, антимона, калаја, гвожђа и цинка. Хемијски састав сировог олова дат је у табели 1.

Табела 1. Хемијски састав сировог олова у %

Прим. Бр.	Pb	Cu	As	Sb	Bi	Sn	Zn	Au gr/t	Ag gr/t
1.	96,67	0,94	0,26	0,82	0,068	0,20	-	-	5,60
2.	98,86	0,05	0,28	0,60	0,04	0,20	-	13,00	4,12
3.	96,20	1,17	-	0,85	-	-	-	11,20	1,19
4.	96,50	2,39	-	-	-	-	0,003	1,95	3,12
5.	98,92	0,19	0,006	0,72	0,005	-	-	-	1,42
6.	96,70	0,94	0,45	0,85	0,066	0,20	0,022	-	-

Примесе које се налазе у олову врше штетан утицај на његов квалитет: повећавају му чврстоћу, смањују ковност, отежавају добијање оловног белила и глеђи, смањују му отпорност на дејство киселина и других хемијских материјала. Из тих разлога се врши стандаризација чистог олова која не сме садржати више од 0,008-0,01 % нечистоће. У Трепчи се добијало олово чистоће 99,97 %.

Постизање овог квалитета захтева пажљиву рафинацију чији је задатак одвајање свих примеса од олова и добијање драгоцених пратећих метала.

Рафинација олова се може вршити:

1. Пламеним и
2. Електролитичким поступком, при чему се електролитички поступак ретко примењује.

5.1.1. Одвајање примеса

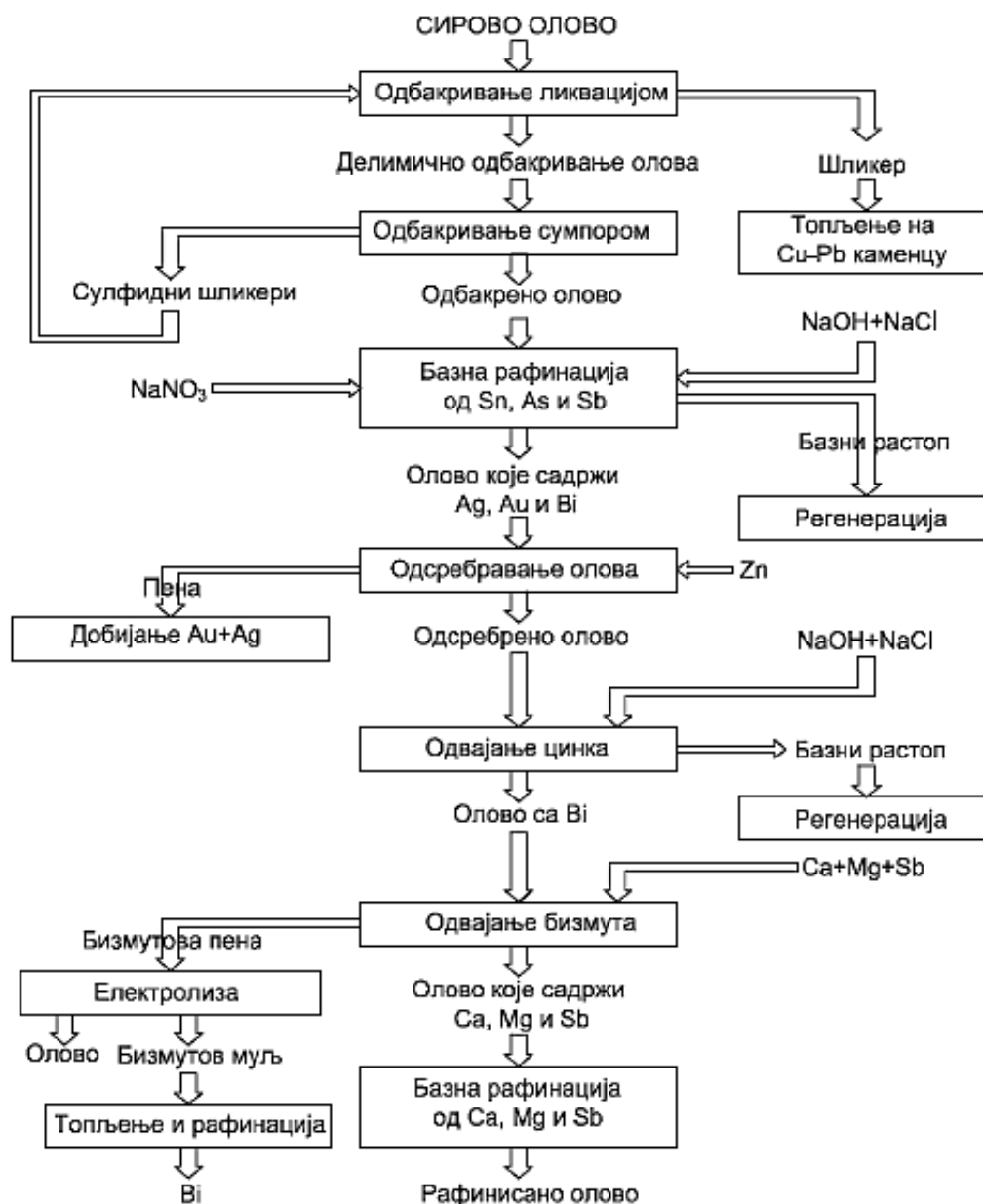
При пламеној рафинацији одвајање примеса се врши следећим редом:

1. **Одвајање бакра** – изводи се процесом ликвације и помоћу сумпора,
2. **Одвајање Sn, As и Sb** – оксидациона рафинација и врши се оксидацијом са кисеоником из ваздуха или базама,
3. **Одвајање Ag и Au** – врши се помоћу цинка,
4. **Одвајање цинка**- врши се оксидацијом уз помоћ кисеоника из ваздуха, воденом паром, базама или хлоровањем,
5. **Одвајање бизмута** – електролизом или помоћу калцијума, магнезијума и антимона,

6. Одвајање Ca, Mg и Sb – оксидацијом помоћу ваздуха, базама или хлоровањем.

При сваком од ових поступака добијају се међупродукти који се касније, такође, прерађују.

На слици 1 је дата шема најрационалније технолошке шеме пречишћавања сировог олова. При рафинацији олова и преради свих полупродуката врши се комплексно искоришћавање свих важних метала који се налазе у сировом олову.



Слика 1. Технолошка шема прераде сировог олова

Поред олова добијају се легуре злата и сребра, метални бизмут, каменац који је богат бакром или сировим бакром, затим арсен, антимон и калај у облику полупродуката из којих је могуће добити ове метале.

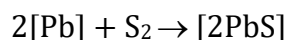
5.1.2. Теорија одбакривања олова

Ликвациони поступак одбакривања олова се заснива на чињеници да се бакар (никл и кобалт) мало раствара у олову на ниским температурама.

Арсен и антимон стварају са бакром тешко топива хемијска једињења која прелазе у бакарне шликере. Из тих разлога се, у присуству велике количине арсена и антимона у олову, количина бакра после ликвације смањује од 0,02-0,03 % тј. до испод еутектичког састава.

Количина злата у шликеру расте са порастом процента бакра пошто са овим гради чврсте растворе, а и раствара се у бакарним антимонидима. Највећи део шликера се, међутим, састоји од механички захваћеног олова. Количина олова у шликеру је пак знатно већа ако се овај скида на нижим него на вишим температурама.

Поступак помоћу елементарног сумпора, заснива се на великом афинитету бакра према сумпору. После ликвације се у металном олову загрејаном на 330-340 °C уноси сумпор. При овоме ће најпре доћи до реакције:



Приоритет стварања PbS, а не Cu₂S се објашњава знатно већом концентрацијом олова у купатилу. Растворљивост PbS у олову на овим температурама износи 0,7-0,8 %. Услед већег хемијског сродства бакра према сумпору у односу на олово и већег напона дисоцијације PbS него Cu₂S обавиће се реакција:

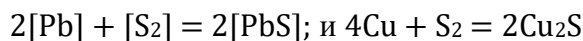


Сулфид олово поред Cu₂S има мању специфичну тежину него олово и практично се у овоме не раствара тако да на површини купатила ствара чврсте **сулфидне шликере**.

У току реакције напон дисоцијације PbS се смањује, а Cu₂S повећава тако да се постиже равнотежа при условима да је:

$$P_{\text{S}_2}(\text{PbS}) = P_{\text{S}_2}(\text{Cu}_2\text{S})$$

На основу чињенице да се Cu₂S не раствара у олову због чега његов напон дисоцијације зависи од концентрације металног бакра у купатилу имамо:



$$K_1 = P_{\text{S}_2} \cdot \frac{[\text{Pb}^2]}{[\text{PbS}]^2}, \quad K_2 = P_{\text{S}_2} [\text{Cu}]^4$$

тј.

$$P_{\text{S}_2}(\text{PbS}) = K_1 \cdot \frac{[\text{PbS}]^2}{[\text{Pb}]^2}, \quad P_{\text{S}_2}(\text{Cu}_2\text{S}) = \frac{K_2}{[\text{Cu}]^4}$$

За равнотежне услове имамо:

$$K_1 \cdot \frac{[\text{PbS}]^2}{[\text{Pb}]^2} = \frac{K_2}{[\text{Cu}]^4}$$

За израчунавање минималне заостале концентрације бакра у олову се без веће грешке може узети да је концентрација олова у купатилу константна:

$$\frac{K_2}{K_1} [\text{Pb}]^2 = K$$

То даје:

$$[\text{Cu}]^4 \sqrt{\frac{K}{\text{PbS}^2}_{\min}}$$

Очигледно је да је заостала концентрација бакра после рафинације са сумпором утолико мања уколико је више PbS растворено у олову. За случај када је олово zasiћено са PbS ова концентрација има ред величина милионити део процента. Према томе се бакар из олова уклања до трагова.

После скидања овог шликера приступа се одбакривању помоћу сумпора, приказано на слици 2.

Операција одбакривања се састоји у следећем. Сирово олово се у рафинацију доноси у течном или чврстом стању и уноси у котао који се загрева тако да температура у њему износи 500 до 600 °C.

Мешањем са компримованим ваздухом или механички, процес се убрзава. После умиривања процеса са површине металног олова се скида такозвани суви шликер који има облик праха и садржи 10 до 15 % Cu. Садржај елемената у шликеру бакру дат је у табели 2.

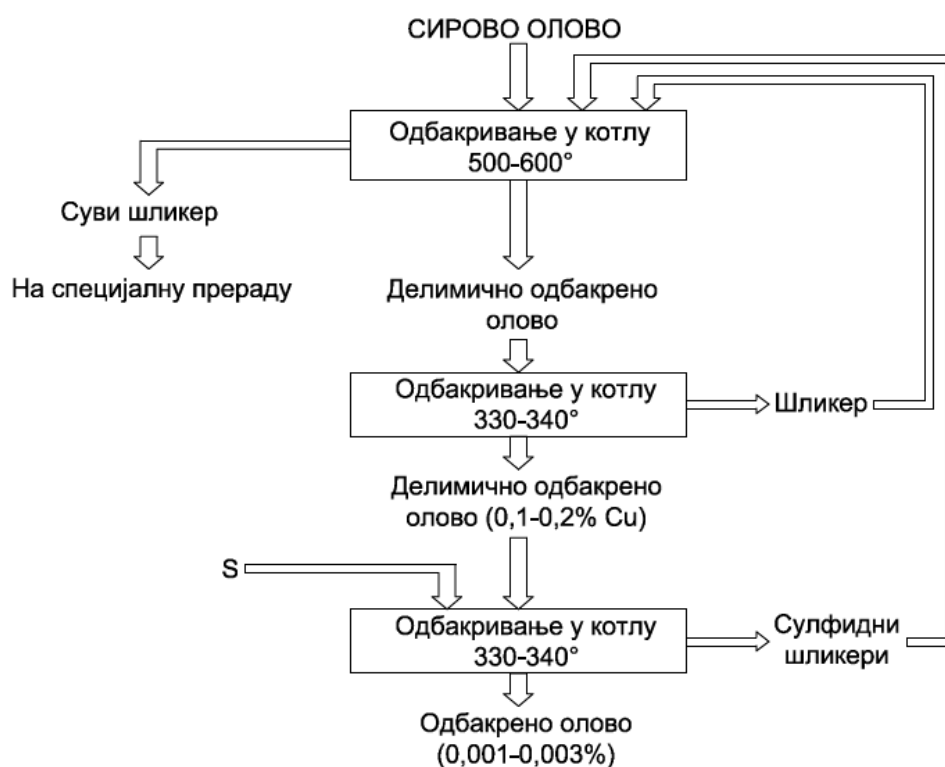
Табела 2. Садржај елемената у шликеру бакра

Бр.	Садржај елемената gr/t							
	Cu	Pb	Sb	Fe	S	As	Au	Ag
1	18,40	64,30	-	-	-	8,16	765	120,546
2	16,12	73,73	2,08	1,32	1,01	2,30	-	-
3	8,00	77,10	0,98	-	2,00	-	15,3	3,422
4	6,73	79,55	0,05	2,14	2,57	0,30	-	-
5	13,3	66,20	1,45	-	-	2,80	43	2,065

После скидања овог шликера приступа се одбакривању помоћу сумпора.

Одбакрено сирово сирово олово садржи следеће пирмесе: калај, арсен, антимон, бизмут, сребро и злато. Циљ оксидационе рафинације је потпуно уклањање калаја, арсена и антимона. Ове примесе имају веће сродство према кисеонику од олова, а њихови оксиди се не растварају у течном олову. Ова чињеница лежи у основи одвајања калаја, арсена и антимона помоћу оксидационе рафинације.

Оксидациона рафинација сировог олова се може обавити у пламеној пећи на температури од 800 до 900 °C и присуству ваздуха на површини купатила. При овој настаје оксидација калаја, арсена и антимона, како кисеоником из ваздуха, тако и кисеоником из оловног оксида који се у знатним количинама ствара у почетку рафинације.



Слика 2. Технолошка шема одбацивања олова

Оксиди калаја, арсена и антимона су амфотермни. У односу на PbO имају кисео карактер и стварају соли: цинкате, станате, арсените и антимоните:



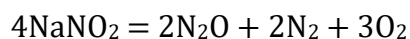
При рафинацији се примењује у извесном степену у реакцијама наведени ред оксидације примеса који се заснива на различитој величини слободне енергије стварања оксида. У почетку се оксидише калај и на површини оловног купатила испливаће шљака обогаћена калајем – калајна шљака, а затим арсенова и антимонова.

5.1.3. Оксидациона рафинација сировог олова са базама: Харисов поступак

Овај поступак се одавно употребљавао за одцинковање олова као и рафинацију оловних легура.

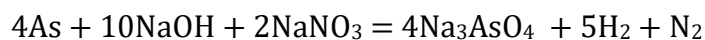
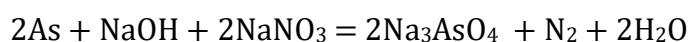
Теорија процеса: Суштина базног поступка се састоји у следећем. Течно сирово олово се загрева на 420-450 °C и пропушта кроз истопљену смешу NaOH и NaCl. Примесе које

се налазе у олову се при овоме оксидишу кисеоником из ваздуха, али се оксидација знатно убрзава додатком шалитре, која лако отпушта кисеоник. Шалитра NaNO_3 се топи на $308\text{ }^\circ\text{C}$ и при даљем загревању се разлаже на NaNO_2 и кисеоник. У присуству NaOH и примеса као што су калај, арсен и антимон, шалитра се енергично разлаже већ на $300\text{ }^\circ\text{C}$. Једињење NaNO_2 се при загревању дисоцира на Na_2O , N_2 и O_2 . Цео овај хемијски процес се може представити реакцијом:

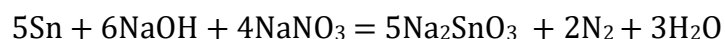


Кисеоник који се ослобађа разлагањем шалитре је активни оксиданс. Примесе се оксидишу по реду: арсен, калај, антимон, који је обрнут од оксидације ваздуха у пламеној пећи. При базној рафинацији се стварају натријумови арсенати, станати и антимонијати.

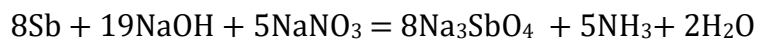
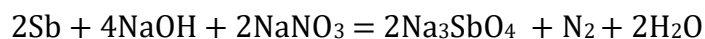
Арсен се оксидише по реакцијама:



Калај се оксидише по реакцијама:



Антимон се оксидише по реакцијама:



Анализом гасовитих продуката реакција поуздано је установљено да преимућство имају прве реакције у сва три случаја.

Улога реагенса је следећа: NaNO_3 је активан оксиданс за арсен, Sn и Sb служи за стварање натријумових арсената, станата и антимоната и за њихово упијање; NaCl се додаје NaOH да му повећа способност упијања примеса. Продукат ове операције представља суспензију антимоната (или цинката) у базном реагенсу.

Други стадијум процеса се састоји у томе што се све примесе које се налазе у базној смеши – натријумови арсенати, станати и антимонати, раздвајају и добијају се у облику финалних продуката.

При томе се реагенси употребљени у процесу (изузев NaNO_3) регенеришу и враћају у процес.

5.1.4. Одсребравање

Племенити метали који се налазе у олову, после одбацивања и уклањања As, Sn и Sb се могу уклонити такозваним оксидационим топљењем олова. Олово се при овоме оксидише много пре сребра, ствара се глеђ PbO који испливава на површини и скида се са металног купатила. После оксидације целог олова у пећи остају легуре сребра и злата.

Једини поступак који је опште прихваћен за одвајање племенитих метала из олова јесте поступак везан употребом цинка. По томе је и добио назив поступак одсребравања цинком ил по аутору Паркосов поступак.

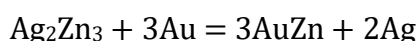
Овим поступком на купелацију одлази само 1-1,5 % олова, а губитак племенитих метала је минималан.

5.1.4.1. Теорија одсребравања цинком

Основи поступка ће бити најбоље објашњени ако се размотри понашање главних примеса при одсребравању цинком.

Сребро. Цинк са сребром образује два постојана једињења: Ag_2Zn_3 са 49 % Zn и температуром очврћавања 665 °C. Поред тога, цинк са сребром образује низ чврстих раствора.

Злато. Злато са цинком ствара три хемијска једињења: AuZn , Au_3Zn_5 и AuZn_3 са тачком топљења 725,644 и 475 °C и низ чврстих раствора. Искуство показује да прве порције сребрне пене садрже највеће количине злата што се може објаснити следећом реакцијом:



Равнотежа ове реакције, у условима који владају у течном олову при одсребравању се јако помера удесно што указује на веће сродство цинка према злату него према сребру. Из тих разлога се често у оловна купатила додаје толико цинка колико је неопходно за засићавање олова и за одвајање целокупног злата са првом златном пеном. Прва пена садржи мало сребра и може се прерађивати посебно од друге – сребрне пене.

Бакар. Бакар са цинком ствара хемијско једињење Cu_2Zn_3 са температуром топљења од 835 °C и низа чврстог раствора. Бакар се, као и злато једини са цинком пре сребра. Због тога бакар мора бити раније уклоњен јер је његово уклањање помоћу цинка неекономично и нерационално.

Арсен. Арсен не реагује са цинком. У количинама већим од 0,1 % показује штетно дејство на прелаз племенитих метала у пену и њихово одвајање од олова.

Антимон. Антимон у пени прелази у незнатној количини. Ствара са цинком једињења: Zn_3Sb_2 и ZnSb са тачком очвршћавања на 566 и 537 °C и два еутектикума, први са 2,5 % Sb и температуром очвршћавања на 412,5 °C и други са 81 % Sb и температуром очвршћавања на 505 °C. Антимон је сличан арсену, врло штетан, јер јако смањује коефицијенат расподеле злата и сребра између пене и олова и тиме смањује показатеље процеса.

Калај. Калај са цинком ствара еутектикум и чврсти раствор. Садржај калаја до 2 % није штетан. Веће количине, сличе арсену, ометају одсребравање.

Никл и кобалт. Никл и кобалт се сасвим отклањају при одбакривању. Заостале количине прелазе у пену пошто са цинком стварају хемијска једињења NiZn_3 и CoZn_4 са тачком топљења на 876 и 873 °C.

Гвожђе. Гвожђе са цинком ствара два хемијска једињења: FeZn_7 и FeZn_3 и чврсти раствор са 0,7 % Fe. Његово присуство је штетно. Он се успешно отклања при одбакривању олова. У оловно купатило може доспети са цинком због чега цинк за одсребравање мора бити врло чврст.

На основу изложеног о понашању главних примеса при одсребравању олова могу се извести следећи закључци:

- Au и Ag је могуће потпуно превести у пену,
- Примесе као што су Cu, Fe, Ni и Co стварају са цинком хемијска једињења, прљају је, прелазе у пену и повећавају потрошњу цинка и
- Примесе које са оловом стварају еутектикуме, углавном остају у осребреном олову.

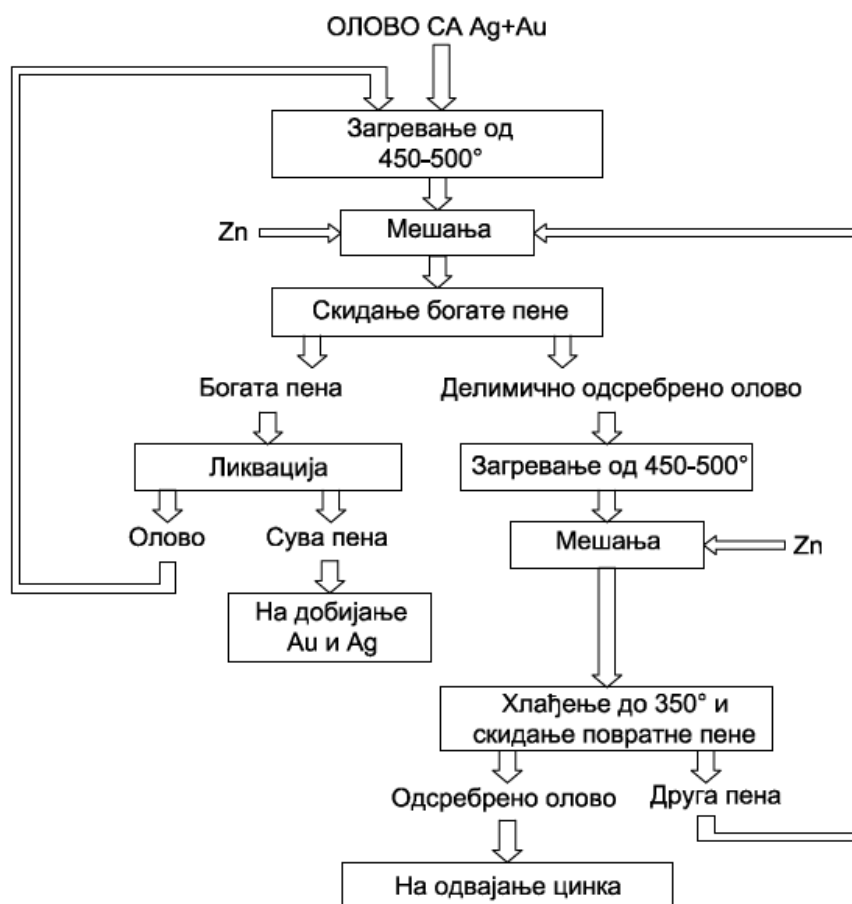
Нечистоће као што су As, Sn, Bi и Sb остају у олову, отежавају одвајање пене и спречавају добро раслојавање пене и олова. Успешно одсребравање олова је због тога могуће само после добре претходне рафинације.

5.1.4.2. Техника одсребравања цинком

Одсребравање се обично врши у челичним сферичним котловима капацитета од 100-150 t, а понекад и од 250-350 t олова.

Из једног котла у други се олово претаче центрифугалном пумпом. Купатило се меша специјалном мешалицом тзв. Howard-овом мешалицом. Пена се скида шупљом кашиком или специјалном пресом тзв. Howard-овом пресом.

На слици 3 приказана је шема одсребравања у савременим рафинеријама олова. Помоћу пумпе се претходно рафинирано и до 450 °C загрејано олово препумпава у котао. Уношење цинка у оловно купатило се обично врши два пута. У случају да олово садржи знатну количину злата, додавање се врши три пута. При првом додавању цинка се из олова уклања све злато и бакар; при другом, у пену се преводи већи део сребра, а при трећем се уклањају остаци сребра са циљем да одсребрено олово садржи максимално 2-3 g/t Ag.



Слика 3. Технолошка шема одсребравања олова

5.1.5. Одвајање цинка

Олово је после одвајања сребра помоћу цинка, засићено цинком. Садржај цинка у олову обично износи 0,6-0,7 % и може се од овога одвојити следећим поступцима:

1. Оксидационом рафинацијом и
2. Рафинација помоћу хлора – Bettert-онов поступак.

Оксидациона рафинација – рафинација помоћу база – Harris-ов поступак. Одвајање цинка из олова се врши на исти начин као и при одвајању Sn, As и Sb, са том разликом што у овом случају није потребно додавати шалитру. Количина NaOH износи 100 %, а NaCl 175 % од тежине цинка. Овај процес се одвија на температури од 390 °C. После уклањања цинка, температура се повећава на 460 °C и врши се додавање антимона.

У одсуству шалитре за оксидацију се користи кисеоник из ваздуха.

Оксидација се врши по реакцији:



Операција траје 14 h за уклањање једне тоне цинка из олова. За овај процес гориво скоро и није потребно пошто је цинк егзотерман. Олово се не оксидише па је његово

искоришћење потпуно. Базе и цинк прелазе у растоп који се регенерише хидрометалуршким поступцима.

5.1.6. Одвајање бизмута

Ови концентрати садрже мало бизмута, обично од трагова до 0,4 % који при топљењу скоро потпуно прелазе у сирово олово.

При повишеном садржају бизмута у олову (изнад 0,05 %) знатно се смањује отпорност олова на корозивно дејство H_2SO_4 што га чини непогодним за употребу у хемијској индустрији. Оловна белила у присуству бизмута добијају сиву боју. Олова која садрже бизмут не могу се употребити за акумулаторе.

Помоћу Pattison-овог поступка који се састоји у кристализацији олова у низу котлова је могуће знатно снижити садржај бизмута у олову.

Међутим, данас је општеприхваћен Kroll-Betterton-ов поступак одвајања бизмута помоћу калцијума и магнезијума, који у многоме подсећа на Parkes-ов поступак одсребравања.

Поступак се заснива на способности бизмута да са калцијумом и магнезијумом образује легуре.

Из система Bi-Ca се може видети да ови метали образују два хемијска једињења: Bi_2Ca_3 (са 22,3% Ca) са температуром топљења 928 °C и $BiCa$ (са 6% Ca) који се разлаже на 507 °C дајући Bi_2Ca_3 + растоп.

Систем гради два еутектикума од којих први очвршћава на 270 °C и садржи 0,5 % Ca (температура топљења бизмута је 271 °C), а други садржи 58,5 % Ca и има температуру топљења 786 °C.

Из система Bi-Mg се ствара једно хемијско једињење Bi_2Mg_3 са температуром топљења од 823° и једном еутектичком смесом.

Калцијум као и магнезијум се лако легирају са оловом образујући хемијска једињења: Pb_3Ca , $PbCa$, $PbCa_2$ и Mg_2Pb . Калцијум и магнезијум се такође легирају са Zn, Sb, As, Cu, Ag и др. Ако се ови метали налазе у олову, они се такође одвајају.

При уношењу калцијума и магнезијума у течну олово на температури од 370-380 °C стварају се тешко топљива хемијска једињења Bi_2Ca_3 и Bi_2Mg_3 која испаравају на површину у чврстом облику – **бизмутова пена**. На овој температури се бизмутова пена практично не раствара у олову.

За рафинацију олова од ових примеса се могу применити следећи поступци:

1. Оксидација са ваздухом,
2. Продувавање помоћу хлора и
3. Harris-ов базни поступак.

Најбољи резултати се добијају следећим поступком.

У неким рафинеријама одсребрено олово иде непосредно на одвајање бизмута без одвајања цинка. При доброј рафинацији олова базним, Harris-овим поступком се истовремено одвајају Zn, Ca, Mg и Sb. Ово поједностављује технолошку шему рафинације олова, али компликује добијање цинка из растопа и рагенерацију базе.

Познат је случај да се уместо металног антимона са одвајање бизмута успешно примењује Pb-Sb легура са око 7 % Sb и 91,5 % Pb. Ова легура се добија топљењем расходованих акумулаторских плоча. Легура се брзо раствара у олову. Потрошња антимона за одвајање бизмута је на овај начин дупло мања.

5.2. Порекло, састав и међуфазни дијаграми међупродуката при рафинацији сировог олова

Сирово олово представља металну легуру сложеног хемијског састава која се подвргава процесу рафинације у циљу уклањања металних примеса.

Одвијање процеса рафинације зависи од много фактора чији се утицаји међусобно преплићу, али се углавном може рећи да на ефикасност процеса рафинације највише утиче карактер узајамног дејства олова са примесима, хемијско сродство олова са рафинационим реагенсима, потпуност растварања реагенаса, степена одвијања реакције, дубине чишћења олова и тд.

Због свега овог потребно је познавање основних поставки термодинамике легура јер оне имају пресудан утицај на процес рафинације.

Легуре поседују метални тип везе што условљава стабилност легуре у ширем интервалу састава.

Рафинација сировог олова одвија се у више узастопних фаза чији је редослед одређен особинама примеса и реагенаса који се додају. У свакој фази рафинације настаје одговарајући међупродукт који углавном садржи основни метал док је садржај одговарајуће примесе у њему зависан од састава сировог олова и успешности процеса рафинације.

Настанак међупродуката у процесу рафинације сировог олова може се сагледати са шеме дате на слици 4, а њихов хемијски састав дат је у табели 3.



Слика 4. Настанак међупродуката при процесу рафинације сировог олова

Табела 3. Хемијски састав међупродуката насталих при рафинацији

Међупродукти	Pb	Na	Sb	Cu	Остатак
As-Sb шликер	15-30	15-25	14-20	0,05-0,5	As(1-3)
As-Sb растоп	3-10	20-25	15-20	-	As(1-4)
Zn со. прашина	35-50	5-15	-	-	Zn(10-25)
Ca-Mg прашина	67-75	2-5	-	-	Mg, Ca
Шљака об. пећи	2-8	20-28	4-8	-	As(1-4)
Шљака п. пећи	8-16	5-15	0,5-4	10-15	As(2-5)
Pb-Cu камен	10-20	1-4	0,1-2	35-45	As(0,3-3)
Bi со. прашина	40-50	10-15	-	-	Mg, Ca, Bi
Cu прашина	75-85	-	0,5-1	7-9	Ag(0,2- 0,4)
Оксидна прашина	70-80	-	0,5-3	6-8	Ag(0,1- 0,3)
Ag бог. пена	45-65	-	-	0,5-3	Ag(6-9)
Pb глеђ	60-70	-	-	2-4	Ag(0,5-2,5)
Ni шпајза	10-15	-	1,5	30-35	Ni(10-20)
PbCl ₂	1 70-75	-	-	-	Bi(0,1-1,5)
Ag лик. прашина	40-50	-	-	0,3-1,5	Ag(0,5-3)

5.2.1. Производ одбакривања олова

Прва фаза у процесу рафинације је одбакривање, односно уклањање бакра. Ово је једна од тежих фаза у процесу рафинације сировог олова и она се врши са елементарним сумпором, у многим фирмама у свету се одбакривање врши континуално. Не континуално одбакривање се врши у две фазе.

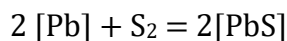
Ликвациони поступак одбакривања олова заснива се на малој растворљивости бакра у олову на ниским температурама. При хлађењу олово кристалише у чврст раствор олова у бакру са густином око 9 kg/dm³. Кристали тог раствора као лакши испливавају на површину оловног купатила градећи бакарне шликере.

Овим поступком није могуће из сировог олова уклонити бакар потпуно, јер еутектичка смеша очвршћава на 326 °C и садржи 0,06 % Cu. У пракси после ликвидације олово садржи око 1% Cu. Осим бакра и други метали који прљају олово не ликвидирају. Присуство арсена и антимона смањује саржај бакра јер они са баком граде тешко топљиво једињење. При високом садржају арсена и антимона у олову садржај бакра може се снизити до 0,02-0,03 %.

Садржај злата у шликерима расте са повећањем садржаја бакра у њима јер злато и бакар граде чврсти раствор. Главна компонента шликера је механички повучено олово. Садржај олова већи је код шликера скинутих са нижих температура па се зато први шликери и зову масни шликери за разлику од сувих шликера скинутих на вишим температурама 500-600 °C.

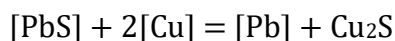
После ликвидације у олову остаје одређена количина бакра који се уклања помоћу елементарног сумпора. Елементарни сумпор се уноси у оловно купатило на температурама која мало прелази температуру топљења олова 330-340 °C.

Одбацивање олова помоћу сумпора заснива се на образовању оловног сулфида по реакцији:



Сулфидизација олова, а не бакра, објашњава се тиме што је концентрација олова далеко већа од концентрације бакра. Оловни сулфид се на температури одбацивања раствара у растопљеном олову у количини од 0,7- 0,8 %.

Пошто је сродство бакра према сумпору веће од сродства олова према сумпору то се одвија реакција сулфидизације бакра.

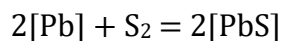


Сулфид бакра има мању густину од олова и практично се не раствара у олову, он на температури одвијања процеса образује на површини купатила чврсти сулфидни шликер.

Током одвијања реакције притисак дисоцијације оловног сулфида се смањује док притисак дисоцијације бакар сулфида расте, тако да се равнотежа реакције успоставља у условима када је:

$$p_{\text{S}_2} (\text{PbS}) = p_{\text{S}_2} (\text{Cu}_2\text{S})$$

Зависност притиска дисоцијације оловног сулфида од концентрације истог налази се на следећи начин:

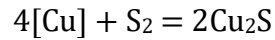


$$K_1 = P_{\text{S}_2} \cdot \frac{[\text{Pb}]^2}{[\text{PbS}]^2}$$

Одакле следи да је:

$$P_{S_2} = K_1 \cdot \frac{[Pb]^2}{[PbS]^2}$$

Cu₂S не раствара се у олову, па притисак дисоцијације Cu₂S зависи једино од концентрације бакра у оловном купатилу.



$$K_2 = p_{S_2}[Cu]^4$$

одакле следи да је:

$$K_1 \cdot \frac{[PbS]^2}{[Pb]^2} = \frac{K_1}{[Cu]^4}$$

У стању равнотеже имамо следећи однос:

$$P_{S_2}(Cu_2S) = \frac{K_2}{[Cu]^4}$$

За израчунавање минималне заостале количине бакра у олову може се без веће грешке узети да је концентрација бакра у оловном купатилу стална вредност, односно да је:

$$\frac{K_1}{K_2} \cdot [Pb]^2 = K$$

одакле следи да је:

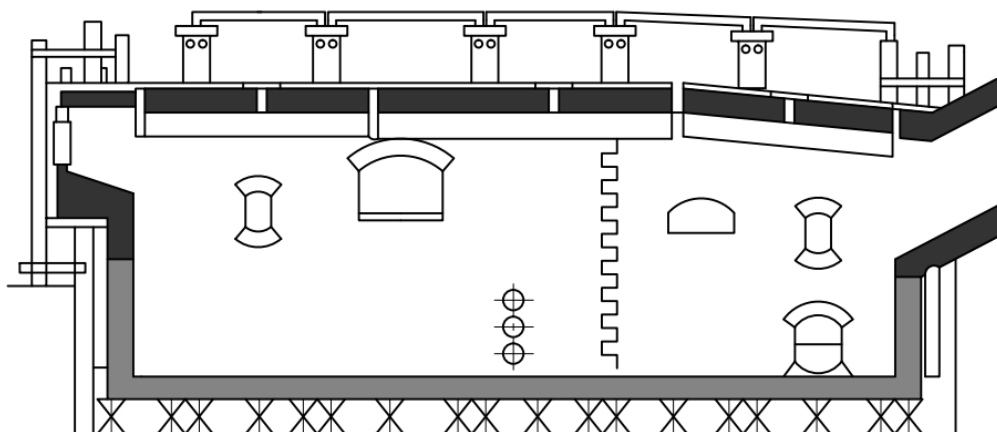
$$[Cu]_{min} = \sqrt{\frac{K}{[PbS]^2}}$$

Очигледно је, да је заостала концентрација бакра после рафинације сумпором утолико мања уколико је више оловног сулфида растворено у олову. За засићени раствор оловног сулфида она је ред величина милионитог дела процента. На тај начин бакар се из олова уклања у траговима.

5.2.1.1. Континуално одбацивање олова

Један од начина одбацивања и то савременији начин је континуално одбацивање, које је урађено у “Порт Пири” металургији олова из Аустралије. Процес се изводи у две пламене пећи. У већој пламеној пећи се врши одбацивање и добијање бакарног камена а у мањој пламеној пећи се врши фина дорада бакарног камена.

Поред “Порт Пирија” овај процес је заживео и у другим фирмама. Пећи се загревају природним гасом, помоћу брениера при чему је температура пећи око 1100 °C. Ради већег садржаја сумпора у пећ се додаје оловни сулфид уз то у процес се додаје: кварцни песак, карбонатна сода и кокс. Шема пећи за континуално одбацивање је дата на слици 5.



Слика 5. Пламена пећ за континуално одбакривање у Чимкенту

5.2.1.2. Продукти процеса одбакривања

У првом степену одбакривања настаје суви шликер, такозване оксидне прашине 8- 25 %. Од масе сировог олова, зависно од полазне концентрације бакра у олову, овај шликер може да садржи 10-30 % Cu и 50-70 % Pb.

У другом степену одбакривања настаје масни шликер, бакарна прашина 2-5 % од масе сировог олова. Овај шликер садржи 1-5 % Cu, 3-4 % S и 70-80 % Pb.

Састав бакарих шликера светских произвођача олова је дат у табели 4.

Табела 4. Састав Cu шликера

Фирме	Cu	Fe	Pb	Bi	As	Sn	Sb	Ag	Au	S
Ел пасо	28	-	56	-	-	-	-	-	-	
Треил	16	3	55	0,02	4	2	1	1555	0,093	4,5 I
Бинсфелдхамер	18	-	-	-	-	-	-	-	-	
Окер	10	-	55-70	-	2-5	-	7	-	-	
Горњи гарци	12	-	-	-	-	-	-	-	-	
Сан гавино	17	-	65-70	-	-	-	-	500	-	-
Порт пири	1,2	1,9	71	-	2,2	-	0,5	-	-	2,7
Маунтхиза	18	-	50	-	2	-	1	1555	-	-
Трепча	7	-	70	-	-	-	0,5	2000	-	-

5.2.2. Омекшавање олова

Сирово олово шахтних пећи обично садржи до 2 % калаја, арсена и антимона. Наведене примесе чине олово тврдим и умањују му антикорозиону способност. Зато се и рафинација олова од ових примеса назива омекшавање.

Калај, арсен и антимон се из сировог олова могу уклонити на два начина и то: оксидационом рафинацијом или базном рафинацијом (Харисов поступак).

Оксидациона рафинација може се обавити у пламеној пећи на температури од 800 до 900 °C и при слободном приступу кисеоника до површине течног купатила. При томе се калај, арсен и антимон оксидишу кисеоником из ваздуха и помоћу глеђи која настаје у знатној количини на самом почетку процеса. Настали оксиди граде оловне соли

арсенове, калајне и антимонове киселине и на тај начин утичу на висок садржај олова у насталим међупродуктима.

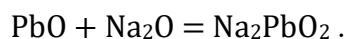
Данас се у већини светских предузећа калај, арсен и антимон уклањају базном рафинацијом (Харисов поступак) зато што има низ предности у односу на оксидациону рафинацију.

5.2.2.1. Теоријске основе процеса омекшавања

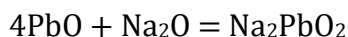
Суштина базне рафинације се састоји у следећем. Течно прљаво олово се загрева до 420-450 °C и пропушта кроз растопљену смешу натријум хидроксида и натријум хлорида. Примесе садржане у олову оксидишу се помоћу кисеоника из ваздуха, а процес оксидације се вишеструко убрзава применом шалитре. Шалитра се топи на 308 °C и при даљем загревању се разлаже уз издавање кисеоника и настанак NaNO_2 .

Улога реагенса своди се на следеће: шалитра је активни оксидатор арсена, антимона и калаја и служи за образовање арсената, станата и антимоната натријума од виших оксида арсена, калаја и антимона. Натријум хидроксид у присуству натријум хлорида боље оксидише примесе, односно боље везује примесе и једињења.

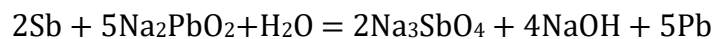
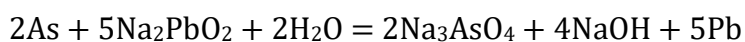
Сагласно закону о дејству маса при рафинацији се прво оксидише олово. Шалитра са оловом гради оксид који реагује са натријум оксидом и гради плумбат:



У базном растопу настаје додатна количина плумбата и то:



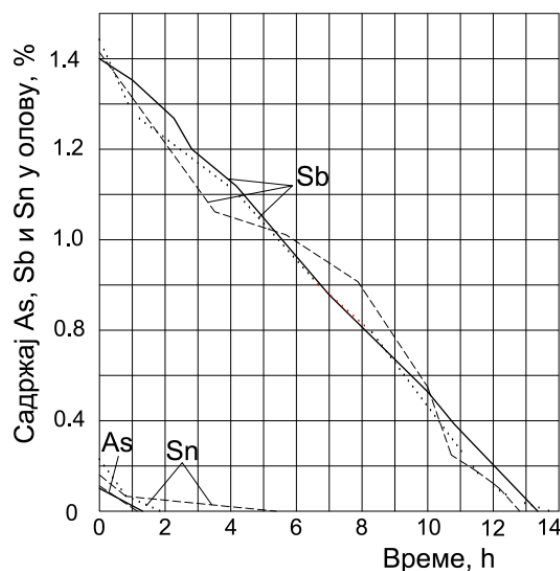
Плумбат натријума оксидише металне примесе по реакцијама:



Металне примесе се такође могу директно оксидисати натријумовом шалитром али ове реакције директне оксидације при рафинацији играју споредну улогу.

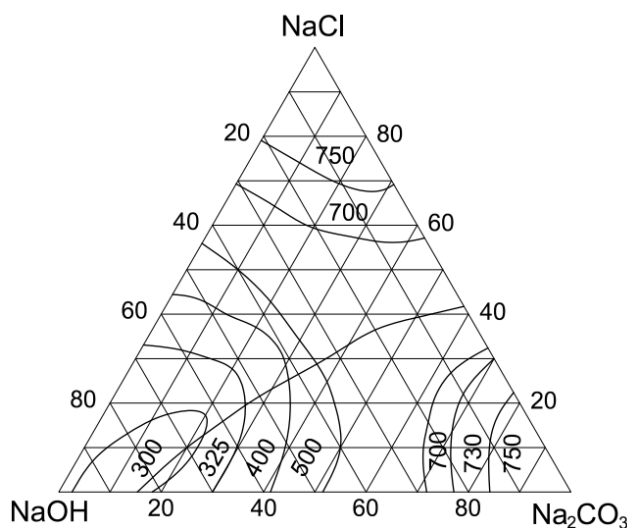
Примесе се оксидишу следећим редом: арсен, калај па антимон. Брзина оксидације примеса при базном рафинисању приказана је на слици 6.

Са слике 6 се јасно види да је рафинација праћена јасним редоследом рафинације од појединих примеса. Оксидисане примесе концентришу се у смеси натријум хидроксида и натријум хлорида. Тројни дијаграм стања $\text{NaOH} - \text{NaO} - \text{Na}_2\text{O}_3$ дат је на слици 7.



Слика 6. Садржај примеса у функцији од времена

Са слике се јасно види да је рафинација праћена јасним редоследом рафинације од појединих примеса. Оксидисане примесе концентришу се у смеси натријум хидроксида и натријум хлорида. Тројни дијаграм стања NaOH - NaO - Na_2O_3 дат је на слици 7.



Слика 7. Дијаграм стања NaOH - NaCl - Na_2CO_3

На температури рафинације шалитра се у потпуности раствара у натријум хидроксиду услед чега олово циркулише кроз једнородни базни растоп. Гранично засићење растопа примесама среће се при вискозитету од око $2,7 \text{ } \text{Ns}/\text{m}^2$. На $450 \text{ } ^\circ\text{C}$ та вискозност одговара садржају од $25 \text{ } \%$ антимона, $17,5 \text{ } \%$ калаја и $25 \text{ } \%$ арсена. Ако се растоп одржава у мирном стању његова вискозност нагло расте што је везано за образовање структуре у хетерогеној смеси растопа при температури изнад почетка кристалисања материје из течног растопа.

Потрошња реагенса при базној рафинацији зависи од количине и карактера примеса које се уклањају. За одржавање којичине реагенса који се додају при базној рафинацији могу да послуже коефицијенти дати у табели 5.

Течни базни растоп садржи 3–10 % олова док се код чврстог међупродукта садржај олова нагло повећава.

Табела 5. Потрошња реагенса при базној рафинацији

Примесе	Треба за kg примеса	
	NaOH	NaNO ₃
As	2,3	1,1
Sn	4,33	0,52
Sb	2,58	0,63

5.2.3. Одцинкавање олова

Данас се цинк из олова углавном уклања базном рафинацијом или вакуум одцинкавањем.

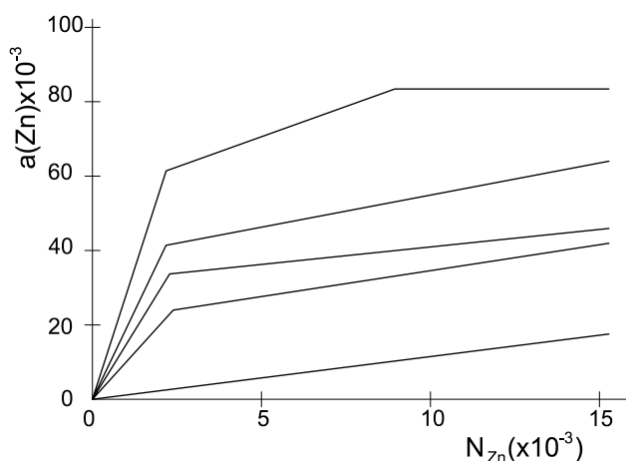
5.2.3.1. Базно одцинкавање олова

Одцинкавање олова врши се истом апаратуром као и омекшавање са том разликом што се не троши шалитра. Додаје се 100 % натријум хидроксида и 175 % натријум хлорида до садржаја цинка.

Цинк се уклања на 390 °C. настали цинк оксид реагује са натријум оксидом градећи цинкат натријума (ZnO, Na₂O). операција траје четрнаест часова по тони цинка садржаног у олову. Гориво се не употребљава јер је процес егзотерман, олово се не оксидише, а база и цинк који пређу у растоп регенеришу се.

5.2.4.2. Одцинкавање олова под вакуумом

Овај метод се заснива на коришћењу значајне разлике у напону паре цинка и олова, који је још израженији у вакууму. На слици 8, дате су вредности активности цинка у зависности од температуре за легуре олова и цинка које садрже 0,01 % до 0,5 % цинка.



Слика 8. Зависност активности Zn од састава легуре и температуре

Парцијални напон паре цинка може се израчунати по формули:

$$p_{\text{Zn}} = a_{\text{Zn}} p^{\circ}_{\text{Zn}}$$

где је: a — активност цинка, док је

$p^\circ \text{Zn}$ - напон паре изнад чистог цинка (N/m^2).

Теоријска брзина испаравања G_o може се одредити по једначини:

$$G_o = 0,6 p_o \sqrt{\frac{M}{T}}$$

где је: p_o - напон паре метала у легури,

M - атомска тежина метала и

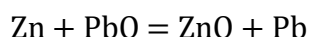
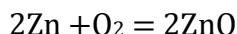
T - температура у К.

Стварна брзина дестилације је нижа од ове одређене формулом и то из више разлога.

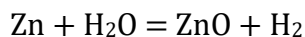
Цинк при вакуумском испаравању може да се кондензује у течном стању или да се добије у чврстом стању што је лакши задатак. Карактер кондензације одређује се односом између равнотежних притисака цинка над легуром и притиска паре цинка при температури топљења истог.

После одсребравања у олову остане 0,5 до 0,7 % цинка што износи 40,60 % масе додатог цинка у процесу одсребравања.

Рафинација олова од цинка обавља се раније оксидационом рафинацијом или хлоровањем за уклањање цинка и остатка арсена и антимона или других примеса заосталих из предходних фаза рафинације користи се одцинкавање олова у пламеним пећима или у котлу. На овај начин се цинк растворен у олову оксидише непосредно ваздухом и насталим оксидом олова по реакцији:

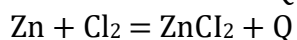
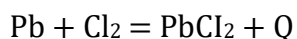


Рафинација у пламеним пећима има низ недостатака и ретко где се користи. Осим кисеоником одцинкавање је могуће извести и са воденом паром, по следећој реакцији:

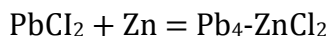


Овај поступак се одвија брзо, али таколе има низ недостатака и због тога се више и не користи у пракси.

Поступак хлоровања примењује се данас веома ретко а заснива се на реакцији гасовитог хлора те течног купатила. При томе се одвијају следеће реакције:



Пошто је у олову мало цинка по закону о дејству маса у основи се хлорује олово. Настали оловни хлорид ступа у дејство са металним цинком по реакцији:



Овим поступком садржај цинка у олову смањује се до 0,06 % и тако да је завршно уклањање остатака цинка потребно извршити базом и шалитром.

Уколико се цинк из олова уклања оксидационом рафинацијом као међупродукт настаје шљака у количини 5 до 7 % од тежине олова. Шљака приближно садржи 24 % ZnO, 38 % PbO односно 34 % Pb.

Базном рафинацијом може се добити течни или чврсти растоп. Добијање течног растопа има предност јер није праћено оксидацијом олова. У растоп прелази мала количина олова тако да га исти садржи око 5 %. Ово олово се у потпуности извлачи при гранулацији.

При вакуум одцинкавању добија се кондензат који садржи 70 до 80 % Zn. Тако да се на овај начин регенерише већи део металног цинка.

5.2.4. Одбизмутавање олова

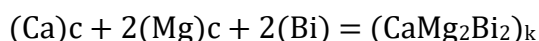
У основи овог процеса леже преображаји описани системом Pb - Bi - Ca - Mg. У присуству калцијума и магнезијума долази до настанка комплексних интермедијатних једињења Ca_3Bi_2 , $2\text{Mg}_3\text{Bi}_2$ и Bi_2CaMg која су врло мало растворена у олову и испливавају на његову површину у облику бизмутове пене.

Из дијаграма стања калцијум - бизмут следи да ови метали граде два хемијска једињења Bi_2Ca_3 и Bi_3Ca .

Из дијаграма стања магнезијум - бизмут види се да они граде једно хемијско једињење и два еутектикума.

Калцијум и магнезијум се лако легирају са оловом градећи једињења: Pb_3Ca , PbCa , PbC и Mg_2Pb . При одбизмутавању треба се примењивати однос $\text{Ca} : \text{Mg} = 1 : 2$, а сам процес има много заједничког са одсребравањем.

При одбизмутавању настаје двојни бизмутид калцијума и магнезијума који одређује степен одбизмутавања олова.



Количина од 0,005 % Bi у олову може добити једино ако у олову на температури замрзавања остаје 0,2 % Mg. Са још већом потрошњом магнезијума садржај бизмута у олову снижава се до 0,0025 % (када у растопу остане 1,2 % Mg).

При одбизмутавању помоћу калцијума и магнезијума бизмут се може уклонити до релативно ниских концентрација једино у посебним условима одвијања процеса тако да и ситни кристали могу да испливају на површину купатила.

Додатак антимоно при одбизмутавању показао се као ефикасан. Антимон гради тешко топиво интерметално једињење Sb_2Mg_2 и Sb_2Ca_3 која олакшавају настајање тешко топивих кристала једињења Mg_2CaBi_2 . На тај начин садржај бизмута у олову се смањује на 0,001 %.

Као међупродукт процеса одбизмутавања је бизмутова пена, која се механичким путем склања са површине олова.

5.2.5. Завршна рафинација

Ова операција је завршна у пирометалуршком поступку рафинације олова. После одбизмутавања олово садржи: 0,03 до 0,07 % Са, 0,12 до 0,18 % Mg, као и до 0,05 % Zn. Задатак ове завршне рафинације је уклањање ових примеса.

Све наведене примесе имају знатно веће сродство према кисеонику од олова, што доводи до уклањања ових примеса.

Ова операција се по правили обавља у котловима уз помоћ натријум хидроксида и натријум нитрата као оксиданса.

Настали међупродукт је прашкастог облика. Са продужењем мешања постиже се гранулација међупродукта уз смањење садржаја олова у њему. Настали међупродукт се назива Са-Mg прашина, и са површине се уклања механичким путем тако да у казану остаје рафинисано олово.

5.3. Теоријске основе прераде међупродукта рафинације

Међупродукти су често прашкасти у којима су вредне компоненте са већом активном површином способном за излужење, што значи да је лужење најважнија операција процеса хидрометалуршке прераде међупродукта.

Хидрометалуршка прерада међупродукта састоји се из селективног превођења корисних компоненти у раствор уз наредно издвајање појединих метала различитим поступцима.

Ако међупродукти садрже корисне компоненте у нерастворном облику, онда се они пре лужења преводе у добро растворна хемијска једињења процесом лужења са разним додацима. На пример, додаје се концентрована сумпорна киселина ради добијања сулфата, кухињска со (NaCl) или салвинити (KCl) ради добијања хлорида.

Процес лужења по савременим сватањима састоји се из три фазе. У првој фази остварује се пренос честица растварача на површину чврстог тела. Друга фаза јесте деловање растварача са корисном компонентом док се у трећој фази одвија одводњење производа реакције растварања из зоне узајамног дејства.

Брзина узајамног дејства растварача са материјалом обично је велика. Дифузни процеси обично лимитирају укупну брзину растварања јер се они одвијају у првој и трећој фази када слој течности уз површину чврстих честица постепено сиромашти на растварачу. Зато се за обнављање слоја растварача око чврсте честице материје користи мешање.

На брзину процеса растварања суштински утицај показују такође и величина честица која се лужи. Што су честице материјала мање то је реакциона површина већа. У вези са тим на лужење је потребно слати фино измешане материјале без крупнијих честица.

После завршеног процеса лужења врши се раздвајање чврстог дела од раствора, одстојавањем или филтрирањем зависно од особина пулпе.

Када се добије чист раствор онда се таложењем изврши пречишћавање раствора од примеса и издвајања корисних компоненти. Најраспрострањенији су следећи начини таложења метала из раствора: кристализација, хидролиза, електролиза са нерастворним анодама, цементација и екстракција. Која ће се од ових метода употребити зависи од особина метала који се налази у раствору.

5.3.1. Теоријске основе пирометалуршке прераде

У основи свих пирометалуршких процеса прераде међупродуката лежи топљење уз додатак различитих реагенаса. Топљење је операција којом се међупродукти загревањем до одређене температуре проводе у течно стање. Топљење се одвија на високим температурама уз учешће течних и гасовитих фаза чиме се обезбеђује брзо постизање стања равнотеже у металуршком систему, јер у течној средини хемијски процеси се одигравају знатно брже.

Топљење се може класификовати према хемијским променама које настају током процеса, односно на основу тога да ли је током процеса обављена редукција, сулфатизација или нешто треће. Тако на пример, разликујемо сулфидно, редукционо топљење итд.

Као реагенси приликом топљења додају се кокс или камени угаљ (за редукцију оксида), пирит или материјал богат сумпором (за сулфатизацију и стварање каменца), силицијум диоксид и калцијум оксид (за шљаковање јаловинских компоненти) итд.

При топљењу међупродуката стварају се обично два течна продукта (понекад и више) који се раздвајају по специфичним тежинама.

Производ топљења могу бити каменац, сирово олово, шљака и гасови. Каменац се у основи састоји из сулфидних једињења са укључцима метала. Уколико се топљењем међупродуката добија сирово олово у његов састав улазе и метали који прелазе у међупродукте у одређеној фази процеса због својих особина.

Карактеристика топљења при пирометалуршкој преради међупродуката јесте могућност добијања чистих метала и у најбољем случају могу се добити само одређене легуре.

Значи да је технологија пирометалуршке прераде међупродуката до чистих метала сложена и да се зато у доста случајева не изводи до краја.

Састав шљаке зависи од материјала који се топи, додатих реагенаса, а у њу углавном прелазе јаловинске компоненте за топљење. Шљака садржи укључке каменца и метала.

Гасови топљења зависно од врсте топљења садрже доста прашине па се подвргавају пречишћавању у филтер постројењима.

5.3.1.1. Прерада оловне прашице

Оловне прашице представљају фино дисперне системе сложеног састава који настају у процесу шпековања оловне шарже и у току шахтног топљења агломерата. Услед лаког провлачења пара, једињења обојених и ретких метала и механичког повлачења ситних фракција материјала у прашинама се концентришу значајне количине вредних компоненти. Основна компонента прашице је олово које се налази у оксидном облику. Део олова налази се и у облику сулфата, сулфида метала и других једињења. Осим олова, прашице садрже и цинк и ретке метале као и значајне количине штетних примеса (As, Са, F). Елементи као што су Se и Те углавном се концентришу у агломерационој прашици и у прашици шахтног топљења. Tl се концентрише у агломерационој прашици док се у прашици шахтног топљења концентрише Cd, Zn, As и др.

Степен преласка обојених и ретких метала у прашице одређен је њиховом количином и обликом присуства у сировинама, а такође и технолошки режим металуршког процеса примењеног при преради концентрата и он је дат у Табели 6.

Табела 6. Степен преласка обојених и ретких метала у Pb прашицу

Фаза прераде		Cd	In	Ga	Tl	Te	Se	Ge
Агломерација	Pb концент.	100	100	100	100	100	100	100
	Прашина	10-70	-	-	50-55	30	30	-
Топљење	Агломерат	100	100	100	100	100	100	100
	Прашина	80	10-20	-	30-35	60	40	5

Садржај вредних компоненти у металуршким прашинама је дат у Табели 7.

Табела 7. Вредне компоненте у металуршкој прашици

	Pb	Zn	Cd	Cu	Fe	In	Tl	Se	Te
%	40	7-20	1-3	0,5-2	T	0,02	0,002	0,2-10	0,05

У прашици агломерације и прашици шахтног топљења концентрише се до 70 % Tl, 55 % Se, 40-70 % Те око 25 % In, а такође и знатна количина Cd и других метала присутни у сировинама, односно, у прашинама се концентрише око 50 % тежине свих ретких метала садржаних у оловном концентрату. Међутим, осим назначених вредних компоненти у прашинама добијеним при производњи олова концентришу се и штетне примесе, попут арсена, флора и др., чија једињења лако испаравају. Садржај тих елемената у прашинама креће се у следећим границама: 1.5-10 % As, 0,5-1,2 % Si_2 и 0,1-0,2 % F_2 .

Садржај арсена у прашинама чак до 1000 пута превазилази садржај индијума, 40-50 пута садржај Tl, 10-20 пута садржај Se, 2-5 пута садржај Cd и тд. Овакав садржај арсена чини немогућим добијање обојених и ретких метала из прашице без његовог предходног уклањања.

Узимајући у обзир састав прашине и садржај вредних компоненти у њој, рационална шема прераде прашине мора да обезбеди са једне стране комплексно искоришћење свих обојених и ретких метала, а са друге стране уклањање штетних примеса, попут арсена.

Данас се у пракси примењују следеће методе за прераду прашине металургије олова:

1. Враћање у процес агломерационог пржења,
2. Оксидационо пржење са наредном хидрометалуршком прерадом,
3. Велцовање заједно са другим повратним материјалима (шљака),
4. Водено лужење са накнадном прерадом раствора,
5. Сулфатизација са наредном хидрометалуршком прерадом,
6. Директно лужење са сумпорном киселином,
7. Амонијачни начин прераде прашине,
8. Базно електрохемијско лужење прашине и
9. Прерада прашине у пламеној пећи и прерада прашине у електро пећи.

5.3.1.2. *Враћање у процес агломерационог пржења*

Прерада прашине путем враћања у неку од фаза процеса практикује се у многим предузећима. Вишеструко враћање прашине у производном процесу доводи до концентрације вредних компоненти у њему. На пример, ако количина присутних Cd, Te и Se у сировинама означимо са 100 %, садржај истих у прашини неких предузећа био би 212, 195 и 139 %.

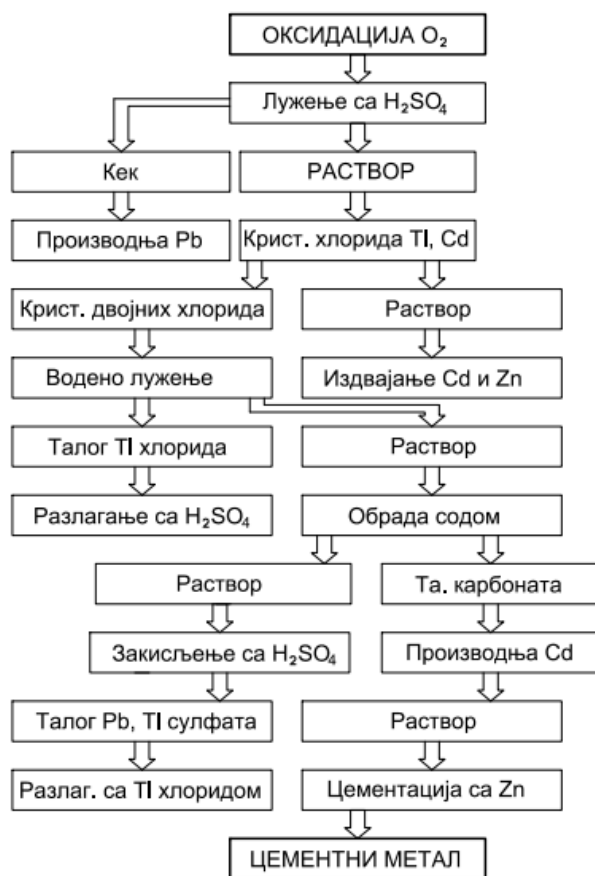
Заједно са концентрацијом вредних компоненти у прашини при сваком новом обрту прашине у производњи долази до повећаних губитака метала са шљаком, гасовима и механичким растурањем при транспорту већих количина повратних производа. Истовремено се у прашинама нагомилавају и нежељене примесе, попут арсена и др., које у даљем сложенем технолошком процесу повећавају губитке метала. Оваквим начином прераде прашине долази до губитака вредних компоненти, нагомилавање штетних примеса и снижавање искоришћења основних метала.

5.3.1.3. *Оксидационо пржење са хидрометалуршком прерадом*

Овом методом се из оловних прашина извлачи телур, селен и талијум. Технолошка шема издвајања талијума, методом оксидационог пржења дата је на слици 9.

Полазна прашина шахтних пећи оксидише се кисеоником из ваздуха. Оксидација се изводи у бункерима помоћу ваздуха на рачун егзотермних реакција оксидације. У току процеса пржења, материјал се укрупњава, па се стопљени материјал меље и лужи са 20 % раствором сумпорне киселине. Лужење се одвија на температури од 60 до 70 °C. при овом Tl прелази у раствор и то око 50 % Tl. Цинк се раствара до 90 %, кадмијум до 80 %

и око 70 % арсена. Остатак лужења богат на олово се враћа у шахтну пећ при чему значајне количине ретких метала одлазе са гасовима и шљаком.



Слика 9. Прерада оловне прашине оксидационим пржењем

Раствор од лужења који садржи од 1 до 4g TI, 5 до 15 g SI₂ и око 30 g сумпорне киселине хлади се до 15 °C па се из њега у облику кристалног талога издваја TlClCl₂.

Из раствора се издвајају Zn и Cd док се талог двојног хлорида лужи са водом. Добијени раствор се загрева до кључања када се двојни хлорид разлаже и прелази у раствор а TlCl се после хлађења таложи у облику кристалног талога.

Кристални талог TlCl служи као полазни материјал за добијање металног TI и TI₂SO₄. Ради тога TlCl се раствара у концентрованој сумпорној киселини. Производ се подвргава мокром млевењу и неутрализацији са водом.

Карбонатни раствор садржи 40-60 g TI, пречишћава се и користи за добијање металног TI цементацијом на Zn листовима.

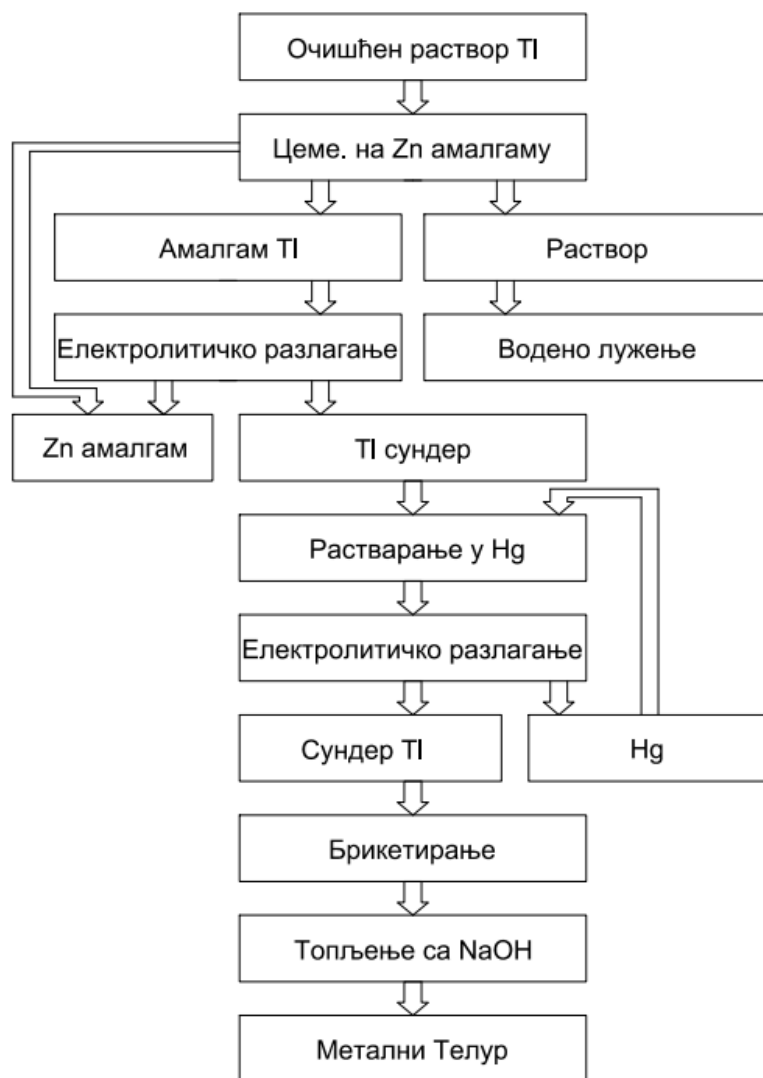
Битан недостатак наведене шеме прераде оловне прашине јесте ниско извлачење ретких метала попут Zn и Cd услед великих потешкоћа код пречишћавања раствора од As и Cl₂. Осим тога олово садржано у прашини не изводи се из циклуса производње олова већ се поново враћа на шахтно топљење.

Знатно боље искоришћење TI постиже се по другој варијанти ове методе када се оловна прашина пржи при 450 °C.

Испарења се подвргавају хидрометалуршкој преради лужењем са врелим содним раствором. Раствор од филтрације садржи Тl и третира се на Na_2S ради таложења Тl сулфида који се после пречишћавања раствара у ZnSO_4 и прерађује на метални Тl помоћу шеме дате на слици 9.

5.3.1.4. Велцовање прашине

Прерада оловне прашине заједно са шљаком шахтног топљења у Велц пећи води ка томе да Zn, Pb, Cd а често и In пређу у Велц оксид док се остале компоненте не извлаче. Овакав метод прераде прашине не обезбеђује комплексно искоришћење корисних компоненти али омогућава да се из производње уклоне штетне примесе. На слици 10, приказана је технолошка шема издвајања Тl из раствора цементацијом на Zn амалгаму.



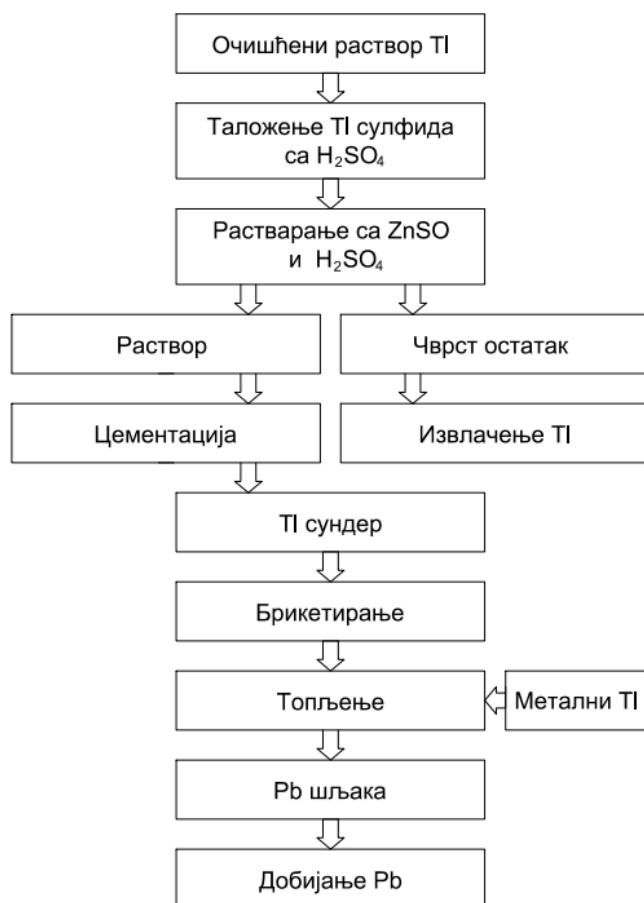
Слика 10. Технолошка шема издвајања Тl из раствора цементацијом на Zn амалгаму

5.3.2. Водено лужење прашине

Водено лужење прашине примењује се кад је агломерациона прашина богата са телуrom, јер се он у прашини налази у облику растворних једињења (TlCl , Tl_2O).

Лужење се изводи обично на седамдесет до осамдесет степени. После завршеног лужења пулпа се пусти да одстоји, раствор се декантује и шаље на пречишћавање од тешких метала. Пречишћавање се одвија калцинираном содом, а при томе се користи разлика у растворљивости карбоната, тешких метала и телура. Некада се пречишћавање од тешких метала обављало хидролитичким путем помоћу кречног млека.

Из раствора очишћеног од тешких метала телур се издваја цементацијом на амалгаму цинка (слика 11).



Слика 11. Технолошка шема издвајања Тl из раствора сулфидно - соним поступком

Метод карактерише ниско извлачење телура и одсуство комплексности коришћења полазних компонената прашине.

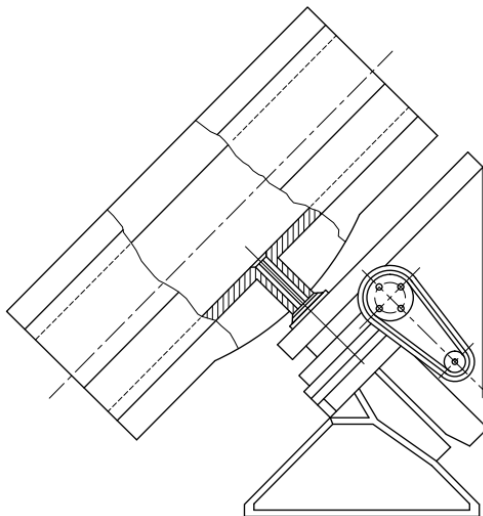
5.3.2.1. Сулфатизација прашине са хидрометалуршком прерадом

Примена гранулације прашкастих материјала сумпорном киселином омогућио је процес сулфатизације у индустрији. Овај начин прераде оловне прашине обезбедио је комплексно извлачење вредних компоненти прашине уз истовремено уклањање штетних примеса.

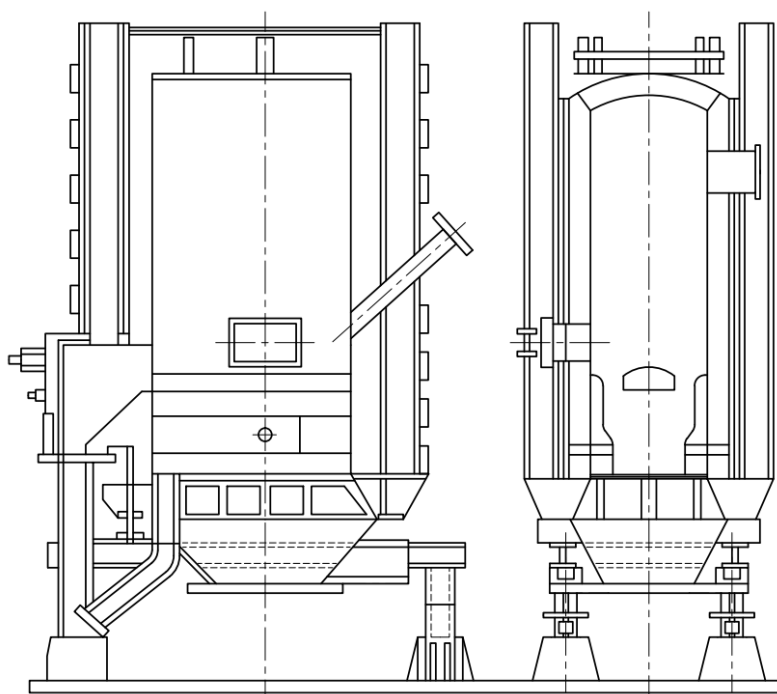
Услед егзотермних реакција које се одвијају у току процеса настале грануле се загревају до 200 °C и више, што обезбеђује скоро потпуно уклањање хлорида и флуора, као и одвијање реакције сулфатизације компонената прашине. Наредно загревање гранула до

350 °C неопходно за испаравање арсена и потпуно завршавање реакције сулфатизације обавља се у кипућем слоју.

Изглед чашастог гранулатора дат је на слици 12, а општи изглед реактора у кипућем слоју за загревање гранула дат је на слици 13.



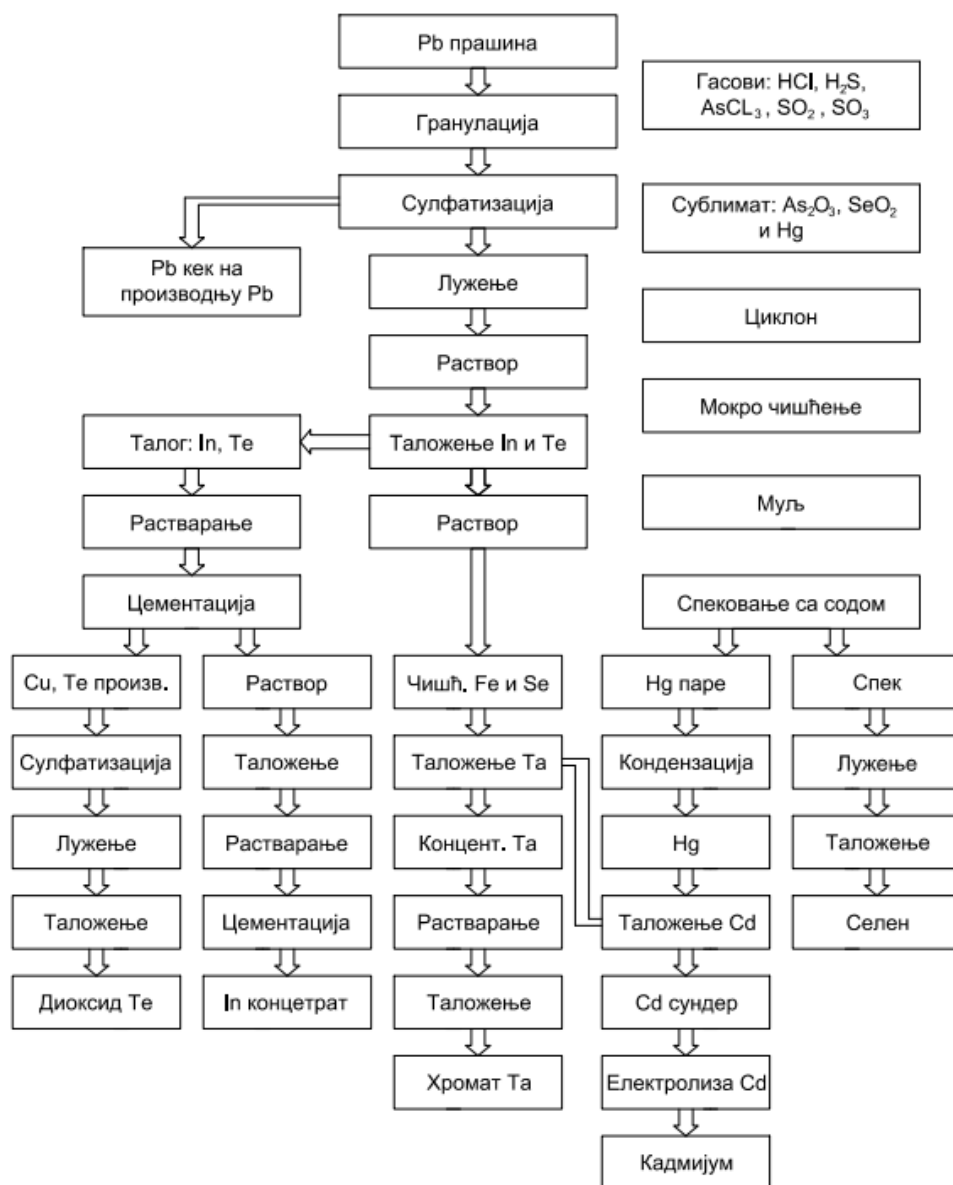
Слика 12. Општи изглед гранулатора



Слика 13. Општи изглед реактора са кипећим слојем за термичку обраду гранулата

Тело реактора израђује се од обичног челика, а изнутра се реактор облаже опеком. Ваздух се у реактор доводи дувалкама.

Готови сулфатни производ се празни кроз посебни отвор и одводи у механички егитатор где се подвргава лужењу према шеми датој на слици 14.



Слика 14. Технолошка шема прераде Pb прашине методом сульфатизације сумпорном киселином

Овом методом се обезбеђује потпуни прелазак Cd у раствор при лужењу. При лужењу се троши 50-100 % сумпорна киселина од тежине прашине, а у сулфатни производ после термичке обраде гранула прелази практично сав Zn, Cd, Pb, In, Te, Tl, Se, 60-80 % As и 90 % Cl₂. При воденом лужењу у раствор прелази 85 до 90 % Zn и Cd као и од 70 до 90 % ретких метала.

Извлачење Cd у сунђер износи 76 % а Zn у ZnSO₄ 55%, док у метал прелази 39 % In и око 25 % Se. После лужења олово остаје у сулфатном облику и враћа се на шахтно топљење.

Други начин сульфатизације обавља се помоћу FeSO₄ на температури од 600 °C. При овим условима 97 % Cd прелази у сулфат док се 92 % In такође сулфатизира. После сульфатизације следи водено лужење на температури од 85 °C у времену од два до четири

сата при чему 85 % фазе прелази у раствор. Извлачење телура у коначни производ износи 75 %.

Кек од воденог лужења се подвргава сулфатизацији на 500 °C у времену од три до четири часа. После тога врши се лужење на температури од 80 °C са односом течно : чврсто, 4 : 1. У раствор прелази 96-98 % Cd, 80-85 % In. Раствор садржи 3-6 g Zn, 2-4 g/l Cl₂, 0,0008-0,002 g/l In и после лужења користи се за добијање наведених метала.

5.3.2.2. Лужење са сумпорном киселином

Директна хидрометалуршка прерада прашине лужењем са сумпорном киселином укључује у себе пречишћавање сулфатног раствора од: Fe, As, Sv, Cu, Se и других примеса, издвајање ретких метала и Cd цементацијом са цинком као и извлачење олова у металном облику.

Овај поступак не обезбеђује високо извлачење Cd и ретких метала па се зато и не употребљава много.

5.3.2.3. Амонијачни начин прераде

Овај начин прераде прашине састоји се у лужењу раствором амонијум карбоната. Кек се загрева до 400 °C ради разбијања олово карбоната до олово оксида који се после тога лужи раствором ацетата. Кадмијум карбонат из кека се раствара помоћу сумпорне киселине из сулфатног раствора, Cd се таложи помоћу водоник сулфида у облику сулфида. Поступак је слабо ефикасан и није нашао неку велику примену.

5.3.2.4. Базно електрохемијско лужење

Овај поступак дозвољава лужење при температури од 70 до 80 °C базним раствором концентрације 100 g/l. Раствор од лужења се подвргава електролитичком издвајању оловног сунђера и цинка. Из раствора се таложи арсенат натријума, а затим елементарни селен док се из одфилтрованог сунђерастог олова и нерастворног остатка помоћу сумпорне киселине лужи цинк и кадмијум. Електролиза се одвија при $D=(600-700) \text{ kWh/t}$ катодног олова. Извлачење селена достиже 90 %, арсена и арсеновог натријума до 95 %. Извлачење кадмијума и цинка је ниско. Ова шема није индустријски проверена.

5.3.3. Прерада бакарног шликера

Прерада бакарних шликера при периодичном одбацивању је нераздвојни део процеса производње олова. Задатак прераде шликера је максимално извлачење олова у облику метала који се враћа у општи циклус рафинације и бакар у облику баком богатог производа (каменац и шпајза) који се даље прерађују на блистер бакар.

У основи свих познатих метода за прераду шликера лежи топљење заједно са различитим реагенсима. Обично у својству реагенса су коксом или каменим угљем, они се користе за редукцију оксида (PbO). Пирит и оловни сулфидни концентрат за сулфатизацију слободног бакра. Силицијум диоксид се додаје за шљаковање јаловинског дела шликера, железни отпаци се додају за таложење олова из олово

сулфида и бакра из Cu_3As , додају се и NaOH или Na_2CO_3 . При одбакривању сировог олова са 0,4-0,8 % Cu шликер који се добије садржи 4 до 7 % Cu па се при топљењу због вишка сумпора добија каменац са високим садржајем олова. Када је ово случај, обично се сиромашни шликер топи у шахтној пећи ради обogaћивања олова на бакар, јер се из обogaћеног сировог олова добија квалитетнији каменац али се повећавају губици бакра са шљаком.

Данас се шликери обично прерађују засебно топљењем у шахтним, пламеним, кратко бубњастим или електро пећи. Који ће се начин прераде применити у многoме зависи од хемијског састава бакарног шликера, хемијски састав шликера за разне фирме у свету је дат у табели 8.

Табела 8. Хемијски састав бакарног шликера дат у процентима

Фирме	Pb	Cu	Sb	As	S	Ag (gr/t)
“Порт Пир”	71	12	0,5	2,1	2,6	1550
“Пенароа”	68	14	1,1	1,5	3,5	-
“Пловдив”	70	14	0,4	2,5	3	1500
“Бункер Хил”	56	21	3	-	-	1900
“Ел Пасо”	56	28			-	-
“Трејл”	45	24	2	5	-	-
“Лениногорск”	63	25	0,5	2	1,3	850
“Чимкент”	75	16	0,7	2,1	1,7	1200
“Сан Гавино”	65	28	4	5	-	-

5.3.3.1. Прерада у шахтној пећи

Овај се поступак у великој мери користи у Русији, а састоји се у заједничком топљењу шликера и других багром богатих повратних материјала (каменац, повратна шљака, и др.). Да би се повећала гасна пропустљивост шарже у исту се додаје обични агломерат. Као сулфитизатор се користи крупни пирит. При састављању шарже удео шликера је од 25 до 50 %. Топљење у шахтној пећи не омогућава добро раслојавање метала. Бакарни производ је сиромашан на бакру и има низак однос Cu/Pb (око 2). У бакарни производ прелази свега 50 до 60 % Cu , док са оловом одлази око 30% Cu .

Овај поступак је праћен настанком велике количине гасова и прашине и великим губицима метала. Захваљујући једноставности и великој производности овај процес је интересантан само када треба прерадити веће количине других крупнокомадастих бакарних материјала.

5.3.3.2. Прерада у пламеној пећи

Прерада шликера у овим агрегатима врши се у већини светских предузећа. Процес је карактеристичан по једноставности опреме и ниским трошковима производње. У пламеним пећима шликери се топе уз додаток 3 до 4 % NaOH или Na_2CO_3 у присуству угљеног реагенса око 3 %. Зависно од састава шликера, може се додавати пирит као сулфатизатор и жељезни опилци за издвајање олова таложном реакцијом.

Шема прераде бакарног шликера и оксидне прашине је дата на слици 15.



Слика 15. Шема прераде бакарног шликера и оксидне прашине у пламеној пећи

Са слике 15 се јасно види да су производи: Pb - Cu каменац, шпајза, шљака и сирово олово. Хемијски састав производа пламене пећи металургије олова “ТРЕПЧА” је дат у табели 9.

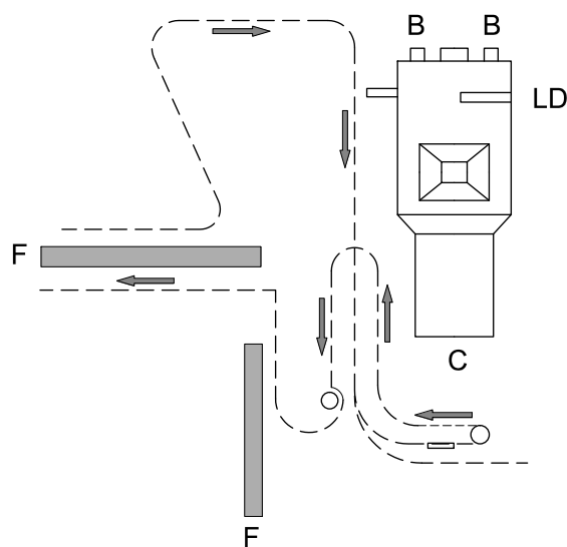
Табела 9. Хемијски састав (%) производа пламене пећи

	Pb	Sb	As	Cu	Bi	Ag	Au
Сирово Pb	97	1,6	0,17	0,53	0,34	2161	4,1
Pb-Cu камен	23,4	0,7	3,6	50,3	0,05	1630	1,7
Шпајза	18,1	4,17	14,6	45,8	-	2323	9,6
Шљака	10	1,48	3,6	9,5		1183	2,05

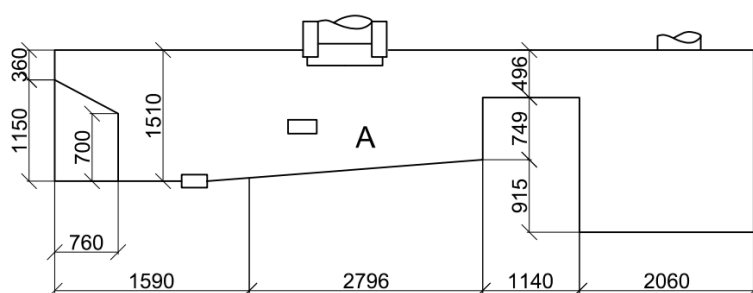
Шема пламене пећи у којој се врши прерада бакарних шликера је дата на слици 16. Док су основне карактеристике агрегата и производа дати у табели 10.

Табела 10. Карактеристике агрегата и производа топљења шликера

Фирма	Дим. (m)	Пр.	Реагенси	Садржај основних ком. (%)		
				Каменац	Шпајза	С. Pb
“Трејл”	-	-	-	20Pb, 55Cu, 1700Ag	-	-
“Херкул.”	7.6x3.6	107	5.5 сода, 1.2 SiO ₂ , 1.8 кокс	15Pb, 60Cu, 20S	-	1.4Cu
“Бјуик”	6.4x2.1	50	3 сода, 0.5 кокс	15Pb, 53Cu	-	-
“Ла орид”	6.7x2.7	-	3 сода	11.5Pb, 39C u	15Pb, 55Cu	1.1Cu
“Бункер Хил”	67x2.7	54	3 сода, 0.5 кокс	27Pb, 55Cu, 17S, 1250Ag	-	-
“Кирд`ал”	5.2x1.9	-	9 сода, 2FeO, 2 кокс	7Pb, 35Cu	7Pb, 48Cu	0.54 C
“Шењач”	4x1.4	35	4NaOH, 3 кокс	10Pb, 48Cu	16Pb, 60Cu	3Cu



А – Шема целог постројења



Слика 16. Пламена пећ за прераду бакарног шликера

5.3.3.3. Прерада Pb - Си каменца

Оловно - бакарни каменац, као што смо видели у предходном поглављу, садржи веома велику количину корисних компоненти, сходно томе постоји читав низ поступака за прераду каменца. Све те поступке можемо поделити на пирометалуршке и хидрометалуршке. Испитивани су многи поступци за прераду оловно-бакарног камена међу њима је најважнија прерада у шахтној пећи, конвертору и хидрометалуршка прерада каменца.

Прерада у шахтној пећи се примењује ако је садржај олова већи. У шаржу се додаје 11-13 % кокса, 2-3 % кречњака око 2 % железних опиљака. Овај поступак се примењује у Иртишкој топионици као и у топионици “Димитров” у Бугарској.

Оловно-бакарни каменац се често прерађује у конверторима и то у хоризинталном конвертору. Пошто присутни метали имају већи афинитет према кисеонику него што га има бакар то се они оксидишу помоћу кисеоника из ваздуха који се удувава. Процес дувања се врши у два периода. У првом периоду се оксидише железо, олово и цинк а настали оксиди прелазе делом у шљаку делом у прашину. Превођење олова у шљаку врши се помоћу кварца.

У другом делу дувања се врши сагоревање сумпора из Cu_2S . Добијени сирови бакар садржи 96-97 % Cu и око 1 % Pb . Извлачење бакра из каменца је око 80 % у шљаку иде приближно 8 % док остатак иде са прашином и гасовима.

Pb - Cu каменац из “ТРЕПЧЕ” је прерађиван у конвертору у Бору при чему је 76,3 % Cu отишло у блистер бакар, 21 % у шљаку, 0,87 % у прашину и 1,2 % Cu су непознати губици. Код олова се догађа следеће: 68,6 % Pb иде у шљаку, 19,6 Pb у прашину, 3,73 % у блистер бакар а 7,8 % Pb су губици.

Хидрометалуршка прерада каменца се може вршити са киселим и алкалним поступком. Аутоклавно лужење са амонијаком и амоносулфатом није заживело због високе цене реагенса и велике сложености процеса.

5.3.4. Прерада шпајзе

Шпајзу чији је састав дат у предходном поглављу је најбоље прерађивати заједно са каменцем у конверторима, или оксидационим пржењем са каснијим топљењем уз додатак сислицијума. То топљење се може вршити у пламеној пећи ком приликом добијамо сирови бакар и шљаку. У сирови бакар прелазе племенити метали док у шљаку одлази олово, цинк, антимон и део арсена.

Поред ових пирометалуршких поступака за прераду шпајзе постоје и хидрометалуршки поступци и то: кисело лужење са H_2SO_4 а може се вршити и са HCl и амонијачно лужење помоћу амонијака и амонијумових соли.

5.3.5. Прерада базног растопа

Базна рафинација олова може се обавити тако да се добије чврсти или течни базни растоп, који се касније може прерађивати пирометалуршки или хидрометалуршки. Која ће се од ове две методе применити зависи од хемијског састава растопа.

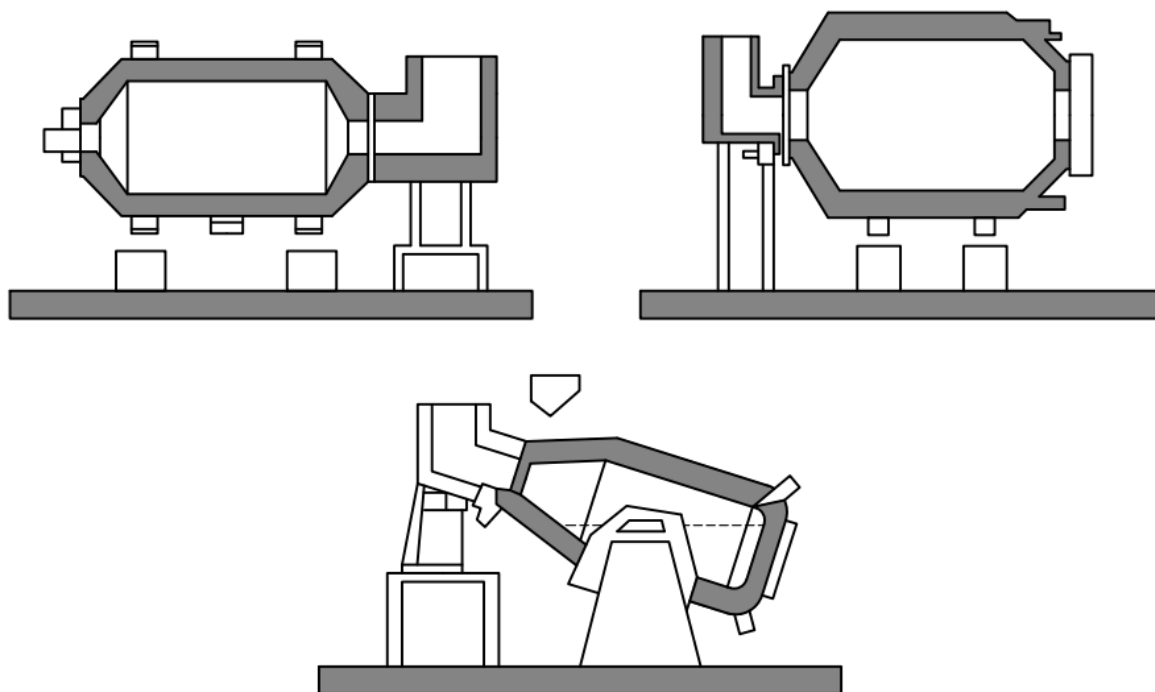
Ако је у питању течни базни растоп онда се обично прерађује хидрометалуршки због регенерације скуких реагенса (NaOH , NaCl).

Хидрометалуршка шема прераде чврстих растопа због велике количине оксидног олова није ефикасна па се чврсти растопи топе у ротационој или електро пећи уз додатак редуцента због редукције оксида.

Овај поступак се састоји у редукцијском топљењу течног базног растопа у кратким ротационим пећима.

Мали садржај олова и племенитих метала у базном растопу омогућава добијање Sb легуре која је погодна за употребу у акумулаторској индустрији.

Редукционо топљење чврстог базног растопа обавља се парцијалном редукцијом у кратким ротационим пећима, које су приказане на слици 17.



Слика 17. Кратке обртне пећи

Као редукцент се користи ситан кокс, топителј је натријум карбонат. Овај начин прераде условљен је присуством велике количине метално механички захваћеног олова.

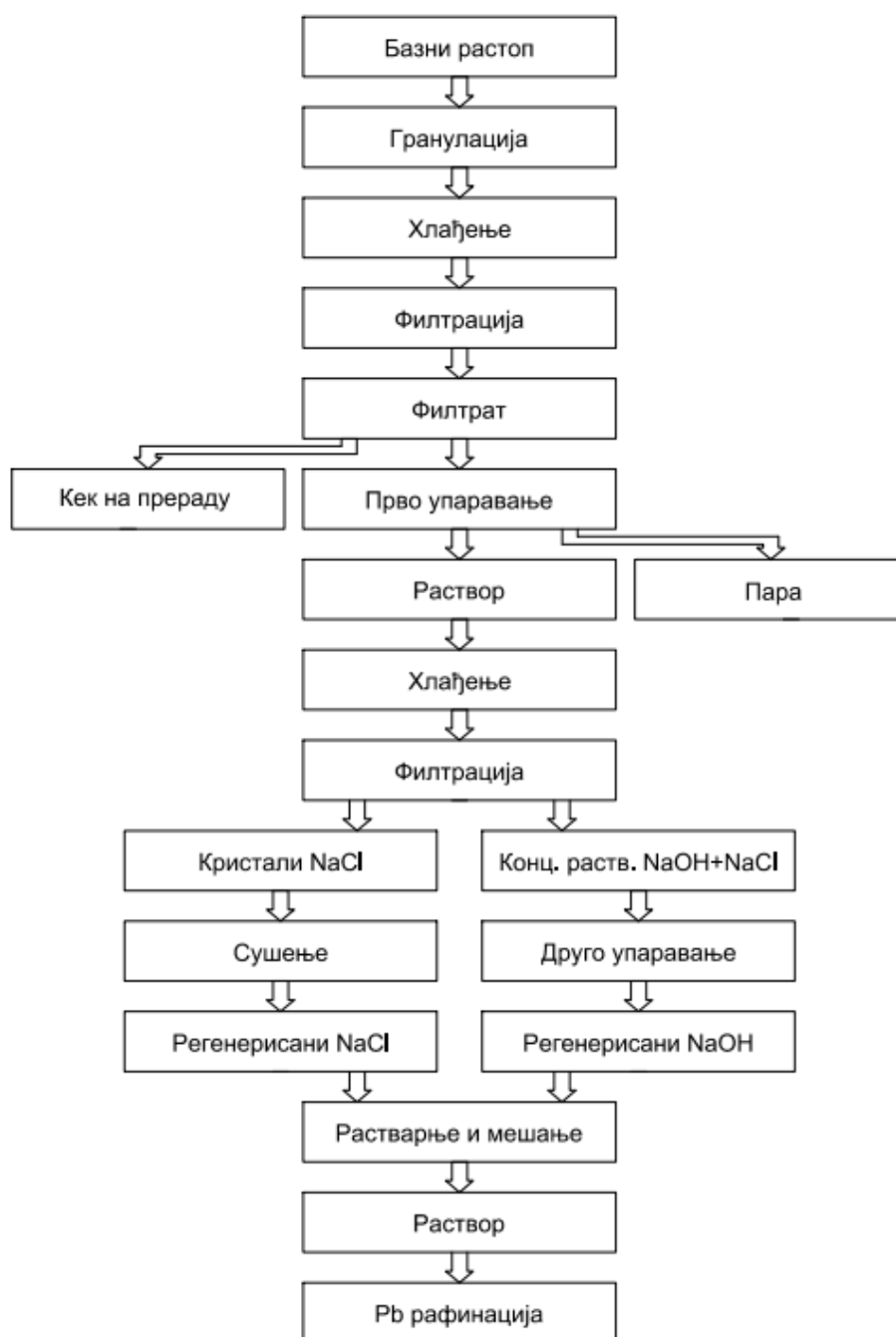
У пећ која је загрејана на 1100 до 1150 °C додаје се базни растоп (As-Sb шликер) и врши се загревање уз мешање. Мешање се остварује обртањем пећи. Када се истопи читава шаржа онда се испушта сирово олово, а затим се врши редукција заосталог оксида олова и оксида антимона до метала. После редукције из пећи се испушта Pb-Sb легура, шљака са око 6 % Pb и 5 % Sb као и гасови са прашином.

5.3.5.1. Хидрометалуршка прерада

Циљ хидрометалуршке прераде базног растопа јесте регенерација реагенаса (NaOH, NaCl) и извлачење Sn, Sb и As у међупродукте погодне за добијање наведених елемената. Шема прераде базног растопа зависи од његовог састава. Заједничко за све шеме је следеће: гранулација, лужење растопа, хлађење пулпе за превођење соли примеса у талог, филтрација или одстрањивање пулпе ради одвајања раствора у који прелази основна количина NaOH и NaCl од талога који садржи све примесе уклоњене из олова. Регенерација и добијање NaOH и NaCl из растопа различитих састава одвија се по истоветној шеми датој на слици 18.

Базни растоп се гранулише водом или повратним растопом до садржаја 300-350 g/l NaOH и 80-85 g/l NaCl. После тога се раствор охлади до двадесетак степени и филтрира. У тим условима арсенати, станати и антимонати натријума су практички нерастворни у води и прелазе у талог.

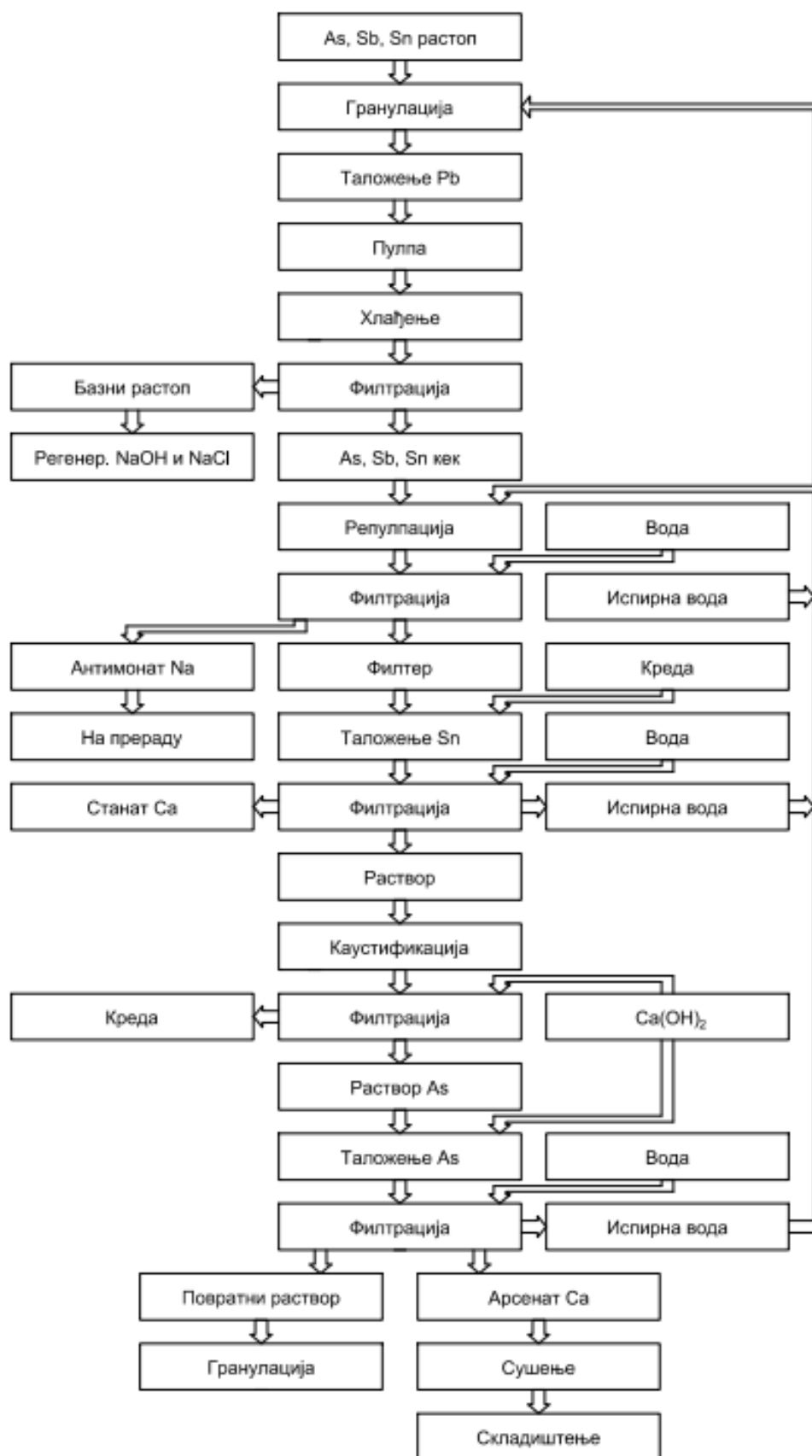
Филтрат се упарава у два стидијума. Прво, упаравање се одвија на температури од 80 до 90 °C у вакуму од 600 mmHg.



Слика 18. Шема регенерације NaOH и NaCl из базних растопа

После хлађења и одвајања NaCl раствор се поново упарава. Ово се обавља у специјаним котловима под вакумом са доливањем раствора и добијањем растопа NaOH.

Ако базни растоп садржи: арсен. антимон и калај заједно, што је најчешћи случај у пракси, његова прерада обавља се по следећој шеми која је приказана на слици 19.



Слика 19. Шема прераде базног растопа који садржи As, Sb и Sn

Прва операција ове хидрометалуршке шеме прераде растопа јесте гранулација која се обавља повратним раствором до постизања концентрације натријум хидроксида од 280 до 350 g/l при 25 °C код односа течност чврсто два према један. У пракси је утврђено да се снижењем концентрације натријум хидроксида до 280 g/l и ниже, растворљивост арсена се не повећава јер знатно већи утицај на растворљивост арсена показује температура раствора па се зато мора веома строго придржавати режима хлађења раствора до 25 односно 30 °C. Пулпа се затим пропушта кроз таложник где се одвајају капи олова, а затим се шаље у сабирник са мешалицом где се врши коначно растварање растопа. Капи олова се периодично испуштају и враћају у процес рафинације.

Пулпа из сабирника шаље се у хладњак где се хлади до 25 °C после чега се пумпа у репулпер и филтрира на филтер пресама. Негде се врши и одстојавање пулпе у згушњивачима, садржај арсена у раствору пре филтрације не сме да буде већи од два до три грама по литру.

У појединим случајевима садржај олова у раствору достиже до 30 грама по литру па се онда олово среће и у фазама после репулпације колективног кека што технологију чини још сложенијом и снижава квалитет производа.

Филтрат се шаље у резервоар за чување раствора одакле се користи у циклусу регенерације соли.

Прво упаравање се врши до концентрације натријум хидроксида од 680-720 g/l. Упарени раствор се одфилтрира од натријум хлорида који се суши у парној сушари до 5-6 % влаге, а затим се шаљу у котао за припрему растопа. Завршно упаравање се врши у три стадијума.

Први стадијум је загревање раствора и упаравање под вакуумом све док се не достигне температура раствора од 160 °C (80 % NaOH). После тога вакуум се искључује а упаравање наставља уз непрекидно доливање раствора које се регулише мерењем нивоа.

У другом стадијуму се раствор загрева до 220 °C (без доливања), а затим се упарава са доливањем раствора док се не постигне 270 °C.

Трећи стадијум упаравања се врши до температуре од 330- 350 °C при чему се топи база.

Кондензат од свих упаравања користи се за испирање кекова а готова база се додаје у котао за припремање смеше за рафинацијом.

Талог-колективни кек који садржи натријумове соли, арсена и калаја те антимоно репулпира се кондензатом или испираном водом уз употребу прегрејане паре при 80-90 °C током једног до два часа.

Добивена пулпа се филтрира на филтер пресама уз добијања антимоновог кека и раствора арсената и стената натријума. Температуре пулпе при филтрирању се одржава у границама од 80- 90 °C.

Аантимонов кек садржи 45 до 47 % Sb, добро се испере и после тога складишти. Калај и арсен се издвајају из раствора у облику тешко растворних соли (станати и арсенати калцијума).

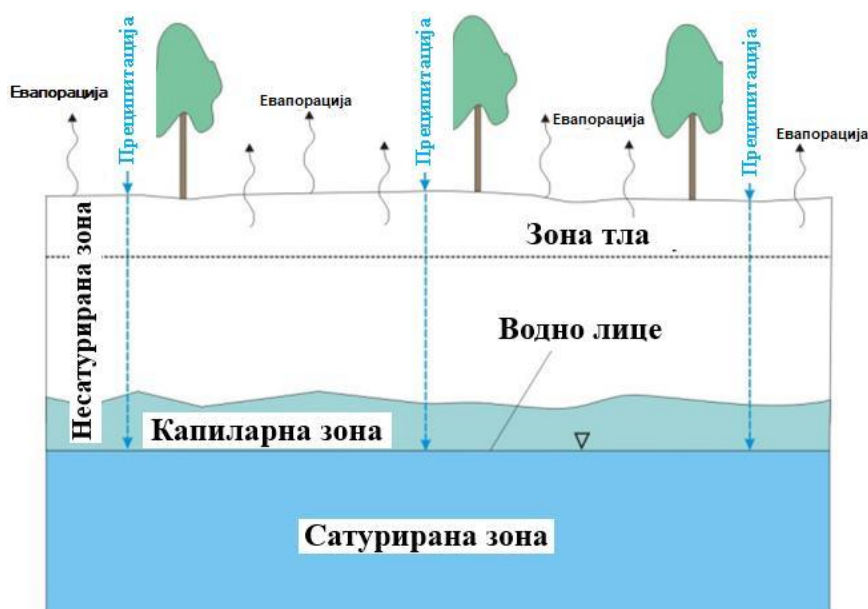
Станати су најмање растворни па се и таложе, а таложење арсена је могуће само онда ако је концентрација натријум хидроксида у раствору до 80 g/l.

Таложење се обавља помоћу креде чија је потрошња код таложења калаја 1,5 пута већа од садржаја калаја у раствору. Таложење калаја добија се калајни кек који садржи до 36 % Sn. Таложење арсена праћено је каустификацијом при чему настаје кречњак који прља арсенате калцијума.

5.4. Теорија продирања токсичних елемената по дубини земљишта

5.4.1. Незасићена зона

Незасићена зона (слика 20) обухвата простор између површине земљишта и нивоа подземних вода или засићену зону [102]. Горњи део профила представља зону воде у земљишту, тј. земљиште у којем се вода сакупља процеђивањем падавина. Ниво подземних вода одваја засићену зону од незасићене зоне. На месту контакта између незасићене и засићене зоне, вода се подиже на одређену висину као резултат површинског напона течности и способности воде да покваси површину са којом је у контакту. Ова појава се назива капиларни успон, а зона у којој се јавља је капиларна зона. Аквифер или засићена зона је зона у којој су све поре испуњене водом, док у незасићеним зонама само макропоре садрже ваздух [103].



Слика 20. Шема незасићених и засићених зона [102]

Степен засићења представља однос запремине воде и запремине пора.

5.4.1.1. Садржај и кретање воде кроз незасићену зону

Садржај или количина воде у земљишту једна је од најважнијих карактеристика земљишта. Постоји неколико променљивих које се могу користити за дефинисање количине воде у земљишту, наиме: садржај воде у земљишту, степен засићености земљишта водом и складиштење воде.

Садржај воде у земљишту дефинишу четири параметра:

- Запремински садржај воде, изражен једначином:

$$\theta_v = \frac{V_w}{V_s}$$

где је θ_v запремински садржај воде (cm^3/cm^3); V_w запремина воде (cm^3); V_s запремина земљишта (cm^3).

- Масени садржај воде:

$$\theta_m = \frac{m_w}{m_s}$$

где је θ_m садржај воде (g/g); m_w маса воде (g); m_s маса сувог земљишта (cm^3).

Однос ова два садржаја је дат изразом:

$$\theta_w = \theta_m \left(\frac{\rho_b}{\rho_w} \right)$$

где је ρ_b густина земљишта (g/cm^3), док је ρ_w густина воде (g/cm^3)

- Засићеност земљишта водом, која описује степен засићености земљишта водом. Изражава се следећом једначином:

$$S_r = \frac{V_w}{V_v} \cdot 100$$

где је V_w запремина воде (cm^3); V_v запремина пора земљишта (cm^3).

Степен засићености земљишта варира од 0 до 100 %. Ако је $S_r = 0$, земљиште је суво, а ако је $S_r = 100$ %, земљиште је потпуно засићено водом. Ако је $0 < S_r < 100$ %, земљиште је делимично засићено, тј. незасићено.

- Четврто је складиштење воде (D_e), изражено следећом једначином:

$$D_e = \theta_v \cdot D$$

где је D дубина посматраног тла (cm); D_e је количина воде у тлу на одређеном прирасту дубине тла (cm). Ова количина воде је корисна за поређење односа између количине воде изнад површине (падавине) и испод површине (садржај воде).

5.4.2. Нумерички модел протока подземних вода и транспорта загађивача

Нумерички модел HYDRUS-1D је коришћен за симулацију протока воде и транспорта загађивача. Пролазни проток воде у незасићеној зони заснива се на такозваној Ричардовој једначини [104]:

$$\frac{\partial \theta(h)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K(h) \left(\frac{\partial(h)}{\partial z} + 1 \right) \right] - S$$

где је z позитивна вертикална координата изнад нивоа подземних вода (m), t је време (s), h је потенцијал матрикса тла (m), θ је садржај воде (cm^3/cm^3), S је вода коју апсорбује корење ($1/\text{s}$), а $K(h)$ је функција незасићене хидрауличке проводљивости, најчешће изражене као производ релативне хидрауличке проводљивости, K_r (бездимензионално), и засићене хидрауличке проводљивости, K_s (m/s).

Ричардова једначина је нелинеарна парцијална диференцијална једначина. Коефицијент $K(h)$ који множи градијент је функција зависних променљивих (h или th). Због своје изражене нелинеарности, ова једначина се најчешће решава нумерички. У овом раду, Ричардова једначина се користи за једнодимензионални вертикални ток воде.

Хидраулични параметри земљишта описани су коришћењем модела Van Genuchten-Mualem (1980):

$$\theta(h) = \frac{(\theta_s - \theta_r)}{[1 + |\alpha h|^n]^m} + \theta_r (h < 0)$$

где је $\theta(h)$ количина воде у земљишту (cm^3/cm^3), θ_r је преостала количина воде у земљишту, а θ_s је количина воде у земљишту у условима потпуног zasiћења (cm^3/cm^3), параметар α је инверзна вредност пора испуњених ваздухом $1/\text{cm}$, n је индекс raspodele величине пора, m је коефицијент оптимизације.

Од анализираних физичких и хидрауличних параметара земљишта, добијене вредности запреминске густине, гранулометријског састава, хидрауличке проводљивости и капацитета земљишта за воду коришћене су за моделирање протока воде.

Транспорт загађујућих материја решава се једначином адвекције, дисперзије и сорпције, која се генерално може изразити као:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial s}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z}$$

где је ρ_b густина у насипу (g/cm^3); s је сорбована концентрација (mg/mg), c је концентрација раствора (mg/l), D_e је коефицијент дисперзије (m^2/s).

Процес сорпције може се описати нелинеарним и линеарним једначинама. Ако се сорпција одвија као линеарни процес, једначина ADE је:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z}$$

где је R фактор успоравања који је:

$$R = \frac{\rho_b K_d}{\theta}$$

где је K_d коефицијент расподеле (l/g) који означава однос концентрације јона сорбованог на чврстој фази и концентрације јона у раствору.

Коефицијент расподеле се израчунава помоћу изотерми. У случају линеарне изотерме, једначина сорпције је:

$$s = K_d C$$

Фројндлихова (1909) једначина се најчешће користи за описивање нелинеарне сорпционе изотерме:

$$s = K_f C^a$$

где је K_f коефицијент Фројндлихове расподеле, док је a експонент добијен из изотерме одређеног земљишта. Ако се β смањи, изотерма постаје закривљенија. Ако је $\beta=1$, онда изотерма поприма линеарни облик.

Поред Фројндлихове изотерме, постоји и Лангмуирова (1917) изотерма која се може представити следећим изразом:

$$s = \frac{K_d C}{1 + \eta C}$$

где су K_d и η Лангмирове константе. Фројндлихове изотерме су коришћене у моделима транспорта загађивача.

Из анализираних хемијских и физичких параметара земљишта, добијене вредности густине запремине, концентрације укупног садржаја потенцијално токсичних елемената, уздужне дисперзивности и коефицијента расподеле су коришћене за моделирање транспорта загађивача.

HYDRUS решава 1D просторну дискретизацију нумерички, користећи линеарну методу коначних елемената Галеркиновог типа [105] док се временски изводи решавају Кренк-Николсоновом шемом [106].

5.5. Секвенцијална екстракција

Процедура секвенцијалне екстракције примењује се већ више од три деценије као значајан аналитички алат за испитивање понашања бројних потенцијално токсичних елемената у различитим типовима узорака [107]. Основе ове методе поставили су Tessier, Bison и Campbell 1979. године [45], развивши поступак секвенцијалне хемијске екстракције којим су метали у траговима (Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, S и Zn) подељени у пет фракција: трансферне односно променљиве, карбонатне, повезане са Fe-Mn оксидима, повезане са органском материјом и таложне.

Одабир реагенса је извршен према способности да одстрани анализе из седимента, разменом или растварањем. Ова метода је првобитно развијена ради процене могућег утицаја тешких метала из седимента на квалитет воде, показало се да је одговарајућа за ширу примену. Касније је примењивана на различите типове земљишта [108–110], речне, језерске и морске седimente [111–113], атмосферске честице [114], рударски отпад [48] и канализациони муљ [115]. У складу са тим, развијене су бројне варијанте секвенцијалне екстракције, које се разликују у избору реагенса, условима извођења и броју корака [116–119].

Filgueiras и сарадници су представили упоредни преглед поступака секвенцијалне екстракције за фракционисање метала у узорцима из животне средине, при чему је дискутован селекција хемиских реагенса с обзиром на њихову селективност [120].

Шароликост избора поступака секвенцијалне екстракције, изазвала је недоумице у погледу упоредивости и прецизности резултата. Због тога је Референтни биро Заједнице Комисије Европских заједница (BCR) развио тростепени протокол секвенцијалне екстракције [121, 122]. У овој новој шеми прва два корака Tessier методе замењена су једним, па поступак предвиђа три фракције: јонско-разменљиву (BCR 1), редуктивну (BCR 2) и оксидативну (BCR 3). Поред тога, ради добијања поузданијих и упоредивијих података, примењене су одређене масе и запремине узорака и екстрата, а фракције су одређене према процесима, насупротив предходној процедури која је одржавала фракције према минералним фазама.

BCR 1 представља заменљиву фракцију, у којој се налазе слабо абсорбоване металне честице које се растварају у води и киселини. Оне су задржане на површини чврсте фазе претежно slabим електростатичким интеракцијама и могу се отпустити процесима јонске измене [123] или таложењем са карбонатима, који су често присутни у земљишту [124]. Као екстракциони агенси користе се соли јаких и slabих киселина и база у воденим растворима. Ова фракција има најслабију везу са матрицом, релативно се лако мобилише у реципијенте животне средине услед промена рН вредности.

BCR 2 обухвата метале везане за оксиде мангана и гвожђа, чија се стабилност у великој мери контролише Е_h и рН условима [125]. У овој фракцији метали се ослобађају применом реагенса као што су хидроксиламин, оксална киселина или дитионит, при чему се растварање може одвијати у једном, два или три корака, зависно од тога да ли се одвајају аморфни или кристални Mn и Fe оксиди [126].

Хидроксиламин у медијуму азотне киселине најчешће се користи за издвајање редуктивне фракције, али проблем представља ослобађање значајне количине елемената у траговима везаних за органску материју [127]. Са друге стране, хидроксиламин у медијуму сирћетне киселине ефикасно разбија везе између метала и аморфних или слабо кристализованих Fe оксида, без утицаја на силикате и органску материју [128]. Дитионит показује добру ефикасност при растварању Fe оксида, уз недостатак у облику присуства металних нечистоћа [116].

BCR 3 представља фракцију метала везаних за органску материју и сумпор, који постају доступни животној средини ако постоји оксидација. Тешки метали у овој фази могу бити привучени процесима разградње органског садржаја. Они остају у земљишту дуже времена [127], а њихово потенцијално ослобађање условљено је постепеном деградацијом органске материје. Ипак, ова фракција се не сматра мобилном, јер су метали углавном везани за стабилне хуминске супстанце, које споро ослобађају само веома мале количине метала [118].

BCR протокол предвиђа и четврту, резидуалну фракцију, у којој су метали везани за силикате и друге минерале. Овај облик представља најмање покретљиву и биодоступну фракцију. Концентрација метала у резидуалној фракцији сматра се непокретном, али је значајна јер утиче на укупну процену мобилности тешких метала у узорку [119].

Уопштено, примена секвенцијалне екстракције показала је велики значај јер омогућава детаљан увид у порекло, начин настанка, биолошку и физичко-хемијску доступност, мобилност и транспорт елемената у траговима [128]. Ова метода се показала као поуздана и погодна за симулацију антропогених и природних промена услова у животној средини [129].

5.6. Развој модела процене утицаја на животну средину

Према досадашњим истраживањима, у поступцима процене утицаја на животну средину примењују се различите методолошке стратегије. Процедура процене утицаја на животну средину представља систематичан поступак идентификације и анализе могућих позитивних и негативних ефеката неке активности на природне и друштвене компоненте окружења, укључујући физичке, биолошке, социјалне и економске факторе [130]. Основни циљ ове методе јесте очување равнотеже између развојних активности и заштите животне средине. Један од најчешће примењиваних инструмената у оквиру ЕИА методологије јесу матрице процене утицаја. Оне се често комбинују са различитим аналитичким шемама ради утврђивања интензитета и значаја идентификованих утицаја. Посебно место заузимају матрице за брзу процену утицаја, које се заснивају на анализи привредних активности и матрицама параметара [131, 132]. Ове матрице представљају кључни елемент у анализи и интерпретацији резултата холистичке процене утицаја на животну средину, јер се ослањају на квалитативне податке применљиве у различитим фазама пројектовања. На тај начин омогућавају израду поузданих смерница о потенцијалним позитивним и негативним последицама одређених активности.

Брза матрица за евалуацију утицаја RIA обухвата четири основна критеријума који садрже релевантне компоненте евалуације. Један од тих критеријума односи се на компоненте животне средине, које су даље класификоване на:

- Физичко/хемијске аспекте животне средине, који обухватају природне ресурсе и процесе деградације услед загађења;
- Биолошко/еколошке аспекте, који се односе на органске ресурсе, утицај на живи свет и заштиту разноврсности живог света;

- Друштвено/културне вредности, који укључују развој човечанства, очување културног наслеђа и друштвене вредности;
- Економско/оперативне аспекте, који омогућавају идентификацију последица по економију насталих због деградације животне средине.

Утицај датих оперативних радњи одређује се брзом евалуацијом утицаја за сваки критеријум животне средине на основу унапред одређених параметара (Табела 11), и на тај начин се добија степен утицаја. Параметри који су коришћени за процену утицаја на животну средину су дефинисани по групама [132]:

1. Параметри на основу којих се дефинише стање, и који утичу на промену резултата (A_1 и A_2);
2. Параметри који утичу на стање животне средине, али који немају непосредан утицај на промену вредности еколошког резултата ($B_1 - B_3$).

Поступак процене утицаја на животну средину у оквиру RIAM методе започиње израчунавањем производа вредности критеријума из групе (A), након чега се врши сабирање вредности критеријума из групе (B). На тај начин се добијају појединачни резултати који представљају делимичне оцене утицаја. Коначна оцена стања животне средине (Environmental Score - ES) добија се множењем резултата групе (A) са збиром резултата групе (B). Описани редослед поступка може се приказати одговарајућим следећим изразима:

$$A_1 \cdot A_2 = A_T$$

$$B_1 + B_2 + B_3 = B_T$$

$$A_T \cdot B_T = ES$$

Где су A_1 и A_2 индивидуални параметри за групу (A). Вредност A_1 представља меру за процењивање утицаја активности у односу на задата ограничења у простору и времену, при чему се вредности крећу у опсегу од 0 до 4. Вредност A_2 одређује меру степена утицаја, односно његовог интензитета и усмерености, са могућим вредностима у распону од -3 до +3.

Параметри B_1 , B_2 и B_3 представљају појединачне критеријуме групе (B). B_1 је мера којом се процењује трајност утицаја, односно да ли је стање у животној средини привремено или трајно, и тиме представља показатељ временског статуса утицаја. B_2 указује на могућност промене услова, односно степен контроле над ефектом који је изазван утицајем. B_3 одређује да ли утицај има једнократни директни карактер или ће се током времена развијати у кумулативни ефекат. Параметри из групе (B) оцењују се вредностима у опсегу од 1 до 3.

A_T је производ појединачних параметара из групе (A), док је B_T сума појединачних параметара из групе (B). Коначна оцена, односно ES (Environmental Score), представља вредност која описује стање животне средине.

Табела 11. Критеријуми за процену утицаја на животну средину и скале процене [132]

Параметри оцењивања	Степен	Опис
A_1 Утицај параметара средине	4	Утицај на националном нивоу
	3	Утицај на регионалном нивоу
	2	Утицај на локалном нивоу
	1	Утицај на локацију на којој се одвија активност
	0	Нема утицаја
A_2 Величина промене или ефекта животне средине	+3	Велики бенефит
	+2	Значајно унапређење статуса
	+1	Унапређење статуса
	0	Нема промене у статусу
	-1	Промена статуса у негативном смислу
	-2	Значајна негативна промена
	-3	Велика негативна промена
B_1 Трајност	1	Нема промена
	2	Привремени
	3	Трајан
B_2 Реверзибилност	1	Нема промена
	2	Реверзибилно
	3	Неповратно
B_3 Кумулативност	1	Нема промена
	2	Некумулативно/јединствено
	3	Кумулативно/синергизам утицаја

За сваку евалуацију саставља се матрица од ћелија које приказују примењене критеријуме у односу на сваку дефинисану компоненту животне средине. У свакој ћелији се уносе вредности појединачних критеријума, а применом одговарајуће формуле израчунава се и уписује ES број.

Табела 12 приказује вредности и распоне ES оцена у оквиру матрице за рапидну процену утицаја (RIAM).

Табела 12. Скала степена утицаја и класификација оцене животне средине [132]

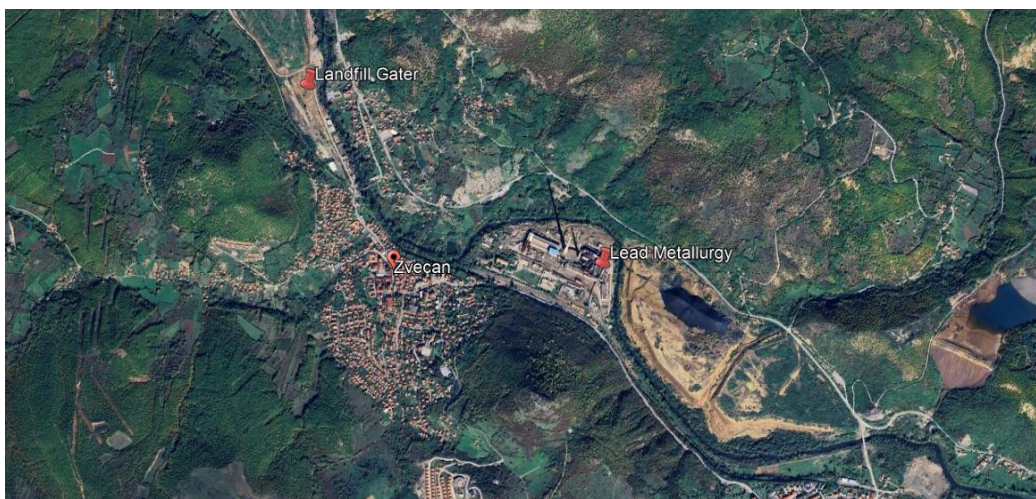
Резултат процене животне средине	Степен утицаја	Опис утицаја
Преко + 101	+5	Велики позитиван утицај
+76 до 100	+4	Значајни позитиван утицај
+51 до +75	+3	Умерени позитиван утицај
+26 до +50	+2	Позитивни утицаји
+1 до +25	+1	Незнатно позитиван утицај
0	0	Нема промене
-1 до -25	-1	Незнатни негативни утицај
-26 до -50	-2	Негативни утицај
-51 до -75	-3	Умерени негативни утицај
-76 до -100	-4	Значајни негативни утицаји
Преко -101	-5	Велики негативни утицај

6. МЕТОДОЛОГИЈА ИСТРАЖИВАЊА

Методологија истраживања је обухватила цео спектар метода, моделовања и симулације резултата кроз примену софтверских пакета и интегрисаног модела рангирања резултата.

6.1. Преглед локације депоније отпада технолошког процеса рафинације сировог олова

Депонија „Гатер“ има неправилан и веома издужен облик, са дужином у најдужем делу од око 480 метара и ширином од 80 метара у најужем делу до приближно 160 метара у најширем делу. Депонија је јасно дефинисана (слика 21): са југа путем Звечан-Рашка, са запада насипом и путем Звечан-Зубин Поток, са северне стране је пут и поље флотацијске јаловине (делимично рехабилитовано и рекултивисано, такође из процеса у РМХК „Трепча“), а на источној страни дуж линије Косово Поље-Београд, оријентисана је готово правилно у правцу север-југ са благим одступањем у правцу надморске висине између 490 и 500 метара, а у односу на околни терен је готово раван, са неким одступањима од 0,5 до 2,5 метра надморске висине, док се у крајњем делу, на северној страни, налази велики ископ дубине око 2-2,5 метра, који је настао током последњег чишћења депоније. Површина депоније је углавном састављена од очврсле јаловине, делимично фине и веома фине гранулације, готово песковитог изгледа, а боје се креће од црвенкасто-смеђе до тамносмеђе. На местима где су присутни оловни хлориди површина је бела. Бетонске конструкције које су постојале углавном су присутне или на целом локалитету или на његовом делу.



Слика 21. Депонија "Гатер"

6.2. Климатски услови који утичу на старење и распрострањавање утицаја загађивача на животну средину

Метеоролошки подаци се сакупљају на мерним станицама и обрађују у Републичком Хидрометеоролошком Заводу Србије. Међутим од 1999. године нису доступни климатолошки подаци за ову локацију. У недостатку резултата мерења на терену, за потребе процене утицаја на животну средину, коришћени су математички обрађени

подаци са доступних метеоролошких станица које окружују истражни терен а који су доступни на платформи Коперникус [133]. На основу сателитских и *in situ* посматрања, Коперникус услуге пружају податке готово у реалном времену на глобалном нивоу који се такође могу користити за локалне и регионалне потребе, како би помогли бољем разумевању наше планете и одрживо управљање животном средином у којој живимо. Коперникус опслужује скуп наменских сателита (породице Сентинел) и осталих мисија (постојећи комерцијални и јавни сателити). Сентинел сателити су посебно дизајнирани да задовоље потребе Коперникус услуга и њихових корисника. Од лансирања Сентинел-1А 2014. године, Европска унија је покренула процес постављања констелације од скоро 20 сателита у орбиту пре 2030. године.

Коперникус такође прикупља информације из *in situ* система као што су земаљске станице, које достављају податке прикупљене мноштвом сензора на земљи, на мору или у ваздуху.

Коперникус услуге трансформишу мноштво сателитских и *in situ* података у информације са додатном вредношћу обрадом и анализом података. Скупови података који сежу годинама и деценијама уназад постају упоредиви и претраживи, чиме се обезбеђује праћење промена. Мапе се креирају од слика, идентификују се карактеристике и аномалије и извлаче се статистичке информације. Интерактивни климатски атлас Коперникуса [133] (C3S Atlas) је веб апликација Коперникус сервиса за климатске промене (C3S) која омогућава флексибилно истраживање и анализу прошлих и будућих климатских праћења и информација о променама из вишеструких доказа које пружају скупови података посматрања, реанализа и пројекција климатских промена доступни у складишту климатских података C3S (CDS). Атлас олакшава глобалну и регионалну детаљну процену прошлих трендова и будућих промена кључних варијабли и (екстремних) индекса за различите периоде у различитим сценаријима емисија или за различите нивое глобалног загревања релевантне за политику (нпр. 1,5°, 2°, 3° и 4°). Различити графички климатски производи као што су мапе и временске серије (или пруге) могу се интерактивно прилагодити да приказују временски или просторно агрегиране вредности (или промене у односу на различите основне вредности) током флексибилних сезона, периода и региона.

Поред тога, софтвер развијен за генерисање скупа података и визуелних резултата приказаних у C3S Атласу је отворен у GitHub репозиторијуму корисничких алата C3S Атласа.

За потребе процене расподеле загађивача, у овом случају тешких метала и арсена кроз рецепијенте, ваздух, воду и земљиште, коришћени су резултати математичког моделирања за температуру, брзину и правац ветра, падавине, релативну влажност и проток реке Ибар.

Температура се односи на температуру на 2 метра у ERA5, која представља температуру ваздуха на 2 метра изнад површине. Изнад копна, посматрања температуре близу површине са метеоролошких станица комбинују се са излазом модела ради побољшања тачности. На температуру на 2 метра утичу фактори околине попут типа земљишта и

вегетације. Треба напоменути да ERA5 експлицитно не представља урбано окружење, што значи да можда не обухвата у потпуности ефекат урбаног топлотног острва који се често примећује у градовима. Изнад океана, на температуру модела на 2 метра снажно утиче температура површине мора (SST), која долази из екстерних глобалних SST скупова података заснованих на сателитским посматрањима од 1982. године па надаље и in-situ (локалним) мерењима пре 1982. године.

Падавине се односе на укупне падавине у ERA5, које представљају укупну количину воде од свих врста падавина, укључујући кишу, снег, суснежицу и град. За разлику од температуре, посматрања падавина се не користе директно за подешавање модела, тако да подаци одражавају најбољу процену модела на основу његовог представљања физичких процеса. Међутим, на њих и даље утичу друга посматрања, као што су сателитска мерења влажности у атмосфери. Да би се узели у обзир процеси малих размера попут грмљавина, које модел не може у потпуности да обухвати, користе се поједностављене једначине познате као параметризације.

Ветар се односи на векторе ветра на висини од 10 метара, засноване на U (исток-запад) и V (север-југ) компонентама на 10 метара изнад површине из ERA5. Ове вредности се дијагностички израчунавају на основу површинских и атмосферских услова модела. Оне комбинују излазе модела са асимилираним подацима како би се добила најбоља процена модела о понашању ветра близу површине.

Релативна влажност се односи на релативну влажност на висини од 2 метра из ERA5, израчунату коришћењем температуре на висини од 2 метра и температуре тачке росе на висини од 2 метра (изведена променљива). Ова дијагностика представља садржај влаге у ваздуху близу површине, под утицајем површинских и атмосферских услова, и изражава се као проценат максималне количине влаге коју дата количина ваздуха може да задржи.

6.3. Методе узорковања

Карактеризација депоније „Гатер“, као лежишта нехомогене структуре која се мењала током времена, раније није могла бити утврђена. Узорковање је имало за циљ да обухвати различите металуршке отпаде из различитих фаза процеса. Не постоји стриктна граница између отпада из различитих фаза рафинације у документацији Трепче. На терену намењеном за прераду, карактеристичне тачке су одређене на основу неколико фактора који су указивали на постојање одређених и тражених загађивача који значајно утичу на састав отпада. Примарни циљ је био визуелно проналажење тих тачака како би се приступило узорковању и детаљнијој анализи на основу других примарних индикатора као што су тежина, боја, гранулометријски састав и интерна евиденција компаније о одлагалиштима. Осам узорака земљишта су узета са површине и на дубини од 300 mm. Прикупљени узорци земљишта сушени на ваздуху у затвореном простору на собној температури недељу дана. После сушења до константне масе, узорци земљишта су хомогенизовани, а затим млевени до величине зрна < 2 mm како би се одредиле концентрације тешких метала, ради хемијске анализе.

Узорци су узети са 8 (осам) карактеристичних тачака (слика 22), а ради добијања релевантних података који указују на могући метод санације, узорковање је извршено са површине и дубине од 300 mm. Почетно истраживање спроведено пре формалног истраживања показало је да састав отпада није значајно промењен у дубљим слојевима гомила отпада.



Слика 22. Карактеристичне тачке узорака

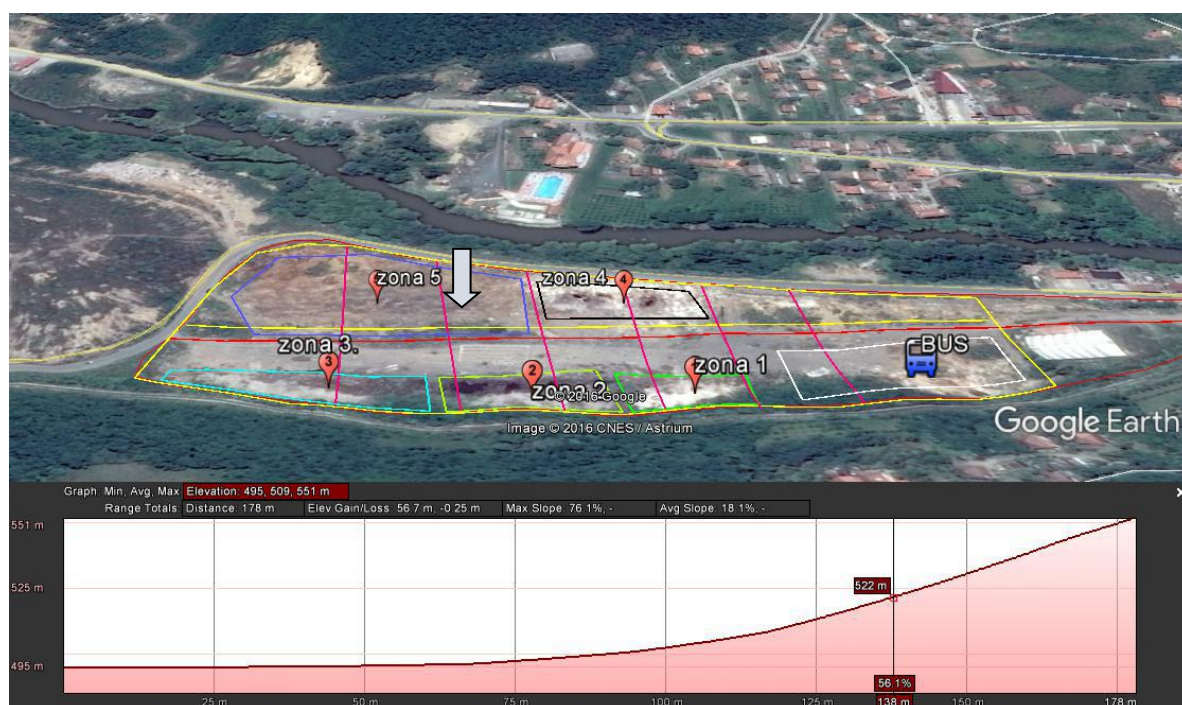
Детаљни приказ зона и анализиране дубине по зонама депоновања су приказани на сликама 23-29.



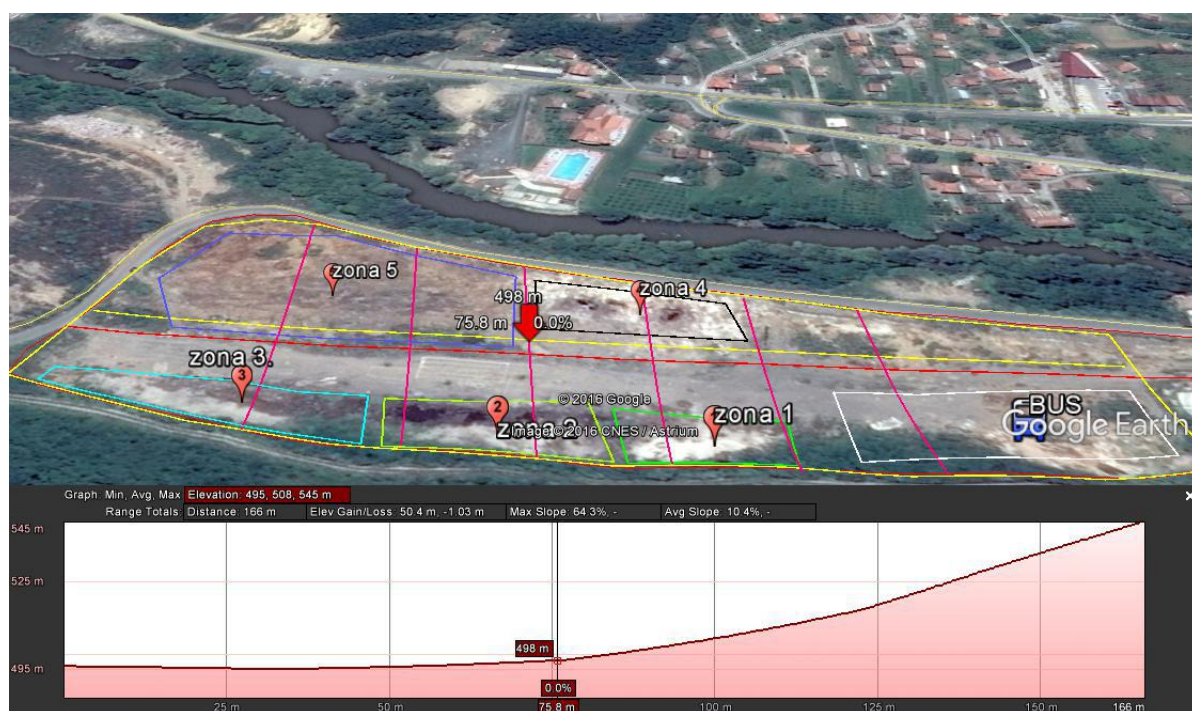
Слика 23. Детаљни приказ зона



Слика 24. Профил на ширини 1



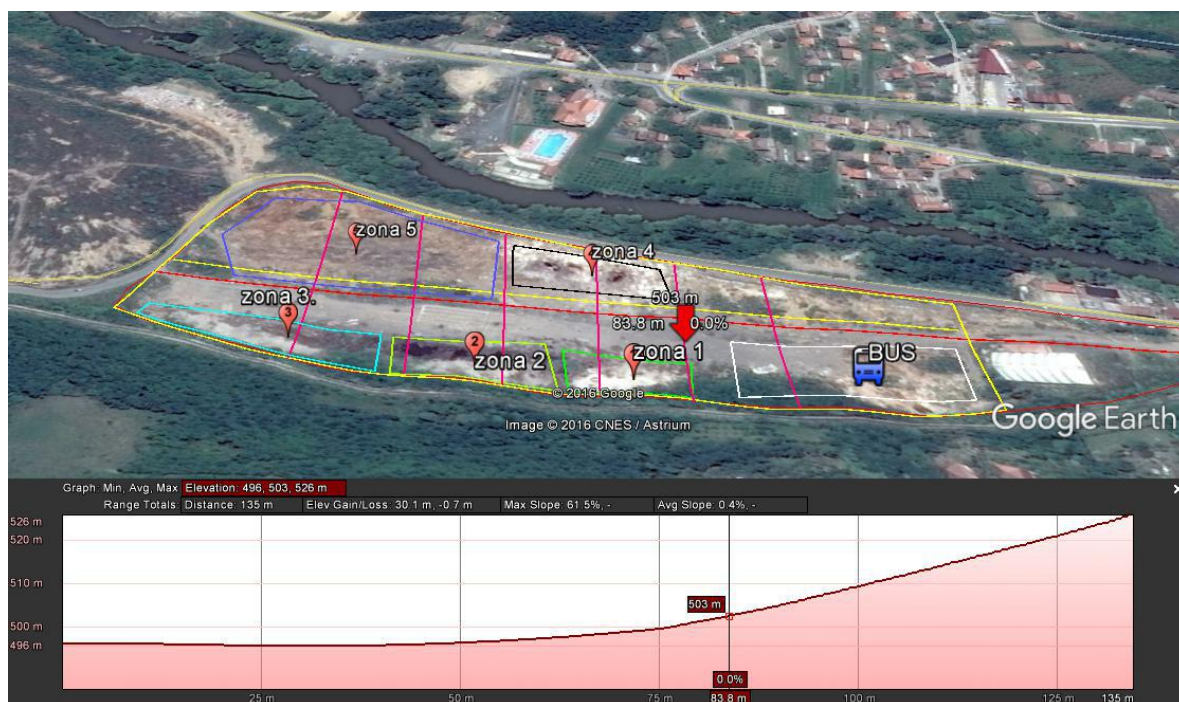
Слика 25. Профил на ширини 2



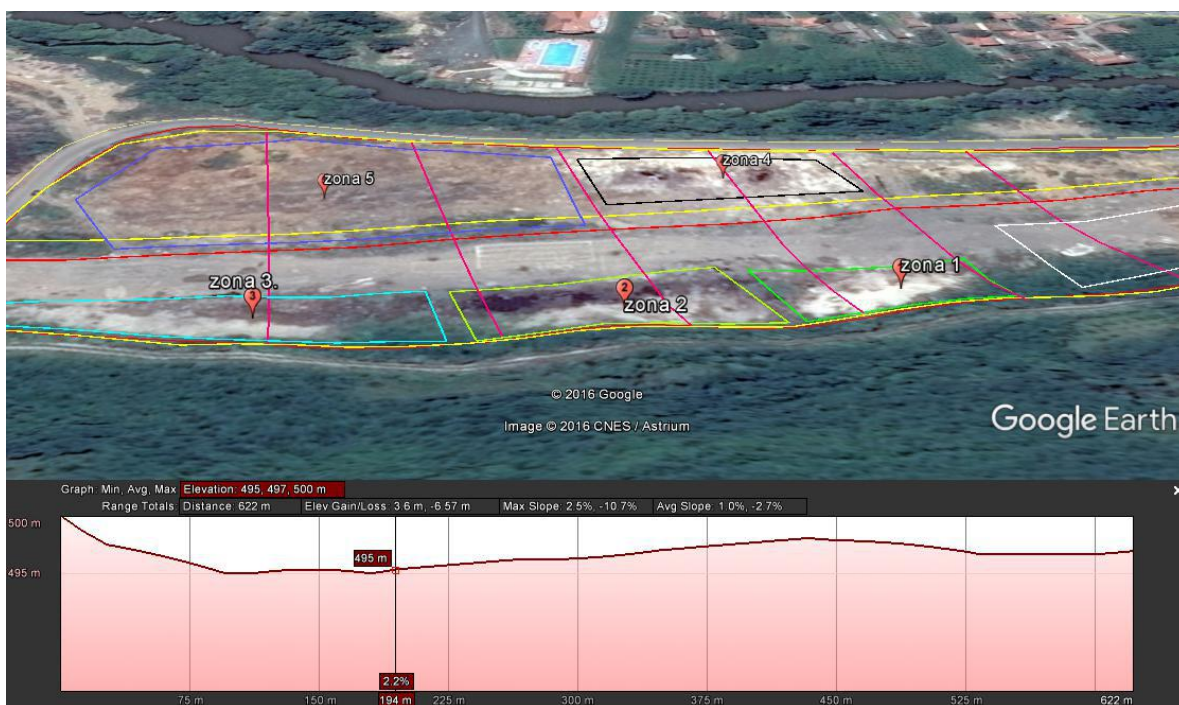
Слика 26. Профил на ширини 3



Слика 27. Профил на ширини 4



Слика 28. Профил на ширини 5



Слика 29. Профил депоније по дужини

6.4. Методологија процене потенцијалног утицаја на животну средину

Предвиђање утицаја је квалитативни заснован да утврди потенцијалне ефекте предложеног пројекта и пратеће активности, на природним и људским окружењем.

Сваки потенцијални утицај може имати последице на следеће рецепијенте:

- Геологија, земљишта и топографија,
- Површинске и подземне воде,
- Квалитет ваздуха,
- Буку и вибрације,
- Стварање и управљање отпадом,
- Биодиверзитет и заштићена подручја,
- Природни ресурси,
- Социо-економски утицаји,
- Друштвени утицаји,
- Пејзаж и визуелни утисак,
- Коришћење земљишта,
- Здравље људи и безбедност и
- Историјско и културно наслеђе.

Потенцијални утицаји су представљени и су окарактерисани / оцењени у складу са њиховим последицама магнитуда (озбиљности), трајања, опсега, понављања и са примјењивостима мера ублажавања (табела 13).

Табела 13. Карактеризација утицаја и њихово рангирање

	КАРАКТЕРИЗАЦИЈА УТИЦАЈА					
	Последице	Магнитуде	Трајање	Опсег	Повратност	Могуће Ублажавање
РАНГИРАЊЕ СКАЛА	Позитивна / корсно	Веома висока	Трајно	Интернационално / прекогранично	Повратно	Да
	Негативна/ штетно	Висока	Дугорочно	Национално	Делимично Повратно	Не
		Умерена	Средње рочно	Регионално	Неповратно	Није примењиво
		Ниска	Краткорочно	Локално		
		Мала	Тренутно	Само на локацији		
		Нула/нема утицаја		Нула/нема утицаја		

Као резултат процене утицаја означени су идентификовани потенцијални утицаји предложеног пројекта према њиховом значају, укључујући позитивне и негативне утицаје веће или мање величине (тежине).

Утицај значаја: аспекти узети у обзир приликом процене утицаја могу бити наведени на следећи начин:

- Магнитуда утицаја - ниво или интензитет промена изазваних пројектним активностима у вези са почетним условима. Утицај високих размера би значило велике промене за великом количином биофизичким средстава и/или људи,
- Површина утицаја - подручје где се јављају промене и
- Трајање опоравка - процена времена потребног за повратак на претходно стање након што је прекинуто дејство утицаја.

Са становишта значаја су утицаји могу бити занемарљив, мањег, умереног или на великом нивоу. Дефиниције ових нивоа приказани су у табели 14 у наставку.

Табела 14. Нивои значаја утицаја

НИВО	Утицај на биофизичке ресурсе	Утицај на социо-економске услове
ЗАНЕМАРЉИВ	Скоро да нема промена у животној средини, утицај се може анулирати у току неколико дана.	Скоро да нема промена у социо-економским условима или пословним активностима. Заједница се може опоравити за неколико дана.
МИНОР	Изоловане промене у биофизичким условима у ограниченој области. Потребно је неколико месеци да се опорави животна средина, нема трајних ефеката.	Изоловане промене у социо-економским условима и/или пословним активностима које трају од неколико дана до неколико месеци без заосталих ефеката.
УМЕРЕН	Уочљиве промене у биофизичкој средини које трају од неколико месеци до неколико година пре опоравка, простор утицаја је у радијусу од пола километра или мање, али мањи утицај на већој површини.	Значајне промене у социо-економским условима. Комерцијалне активности су мање до 10% од особа које су присутне у области и мања промена код 50% особа.
ВЕЛИКИ	Промене у биофизичким условима видљиве у радијусу преко 0,5 km. али значајне промене у мањој области које се не могу опоравити у неколико година.	Значајне промене у социо-економским условима и/или пословним активностима за више од 50% људи који раде у области и приметне су промене код свих становника Звечана.

6.5. Преглед стања природних услова на задатом терену

6.5.1. Метеорологија

Клима на Косову и Метохији је превлађујуће континентална, која се одликује топлим летима и хладним зимама са утицајима Медитеранске и Алпске климе (просечне

температуре крећу се у опсегу од $+30^{\circ}\text{C}$ (летње) до -10°C (зимске)). Такође, у зависности од појединих разлика у надморским висинама појединих области, постоје и температурне и разлике у количини падавина. Децембар и јануар се издвајају као најхладнији месеци, јул и август као најтоплији месеци у години. Максимална количина падавина је у октобру и децембру. У периоду између новембра и марта, могу се очекивати снежне падавине на целом Косову, чак и у равничарским пределима. Највеће снежне падавине могу се очекивати у планинским деловима Косова и Метохије.

Морфолошке, односно хипсометријске карактеристике истражног терена условиле су и његове климатске карактеристике. Климатски режим је умерено-континентални до планински. Планински масиви Мокре горе, Рогозне, Суве планине и јужне и југозападне падине Копаоника, у погледу климатских карактеристика имају своје специфичности.

6.5.1.1. Температура ваздуха

За сваки дан у години, прорачунате су максималне и минималне дневне температуре.

На основу обрађених података, може се закључити да постоје релативно мале осцилације падавина током године, односно да су падавине равномерно распоређене по месецима. То је веома повољно са хидрогеолошког аспекта, јер стабилан режим падавина омогућава и стабилан режим подземних вода. Просечне висине падавина за посматрани терен износе од 600 – 855 mm воденог стуба, осим у планинским деловима терена где у просеку падне око 1100 mm воденог талога. На Копаонику, Мокрој гори и Сувој планини, када су јаке зиме, број дана са снежним покривачем иде и до 180, што значајно утиче на режим подземних вода. Гледајући по месецима, највише падавина излучи се у мају, јуну и јулу, у просеку преко 100 mm.

Утицај планинских масива нарочито је видљив приликом анализе температурног режима. Температуре ваздуха у највишим пределима, током зиме спуштају се и до -30°C . Услед тога, и средња температура на подручју истраживања креће се од $3,7^{\circ}\text{C}$ (КС Копаоник) до $11,4^{\circ}\text{C}$ (КС Пећ). Најхладнији месец је јануар са средњим температурама које се крећу у распону од -4°C (КС Копаоник) до 1°C (КС Пећ). Најтоплији је август са просечним средњим температурама од 13°C (КС Копаоник) до $22,1^{\circ}\text{C}$ (КС Пећ).

Из Метеоролошких Годишњака који су објављени на сајту Републичког Хидрометеоролошког Завода Србије изведене су средње вредности климатских параметара за истражну локацију. Резултати средњих вредности максималних и минималних температура по месецима, падавина, ветра и сунчевог зрачења, као и евапотранспирације дати су у табели 15.

Надморска висина, микроклима и просторни распоред у потпуности осликавају услове какви владају на истражном терену, па се подаци о температурном режиму могу узети као релевантни показатељи овог климатског параметра.

Табела 15. Средње вредности климатских параметара за истражну локацију

Координате: 42.90-20.86 - Надморска висина: 534 m												
Падавине.	Падавине	Падавине	Дани са падавинама	Темп.мин.	Темп.макс.	Средња температура	Мраз	Релативна влажност	Сунчани сати	Ветар (2m)	Евапотранспирација	Евапотранспирација
mm/m	mm/d	%	дана	°C	°C	°C	дана	%	%	m/s	mm/m	mm/d
70	2	56.4	11.5	-4.7	2.3	-1.2	25.4	79.2	23.3	2.2	18	0.6
61	2	62.4	11.1	-3.3	5.1	0.9	19.9	74.8	29.7	2.5	27	0.9
67	2	55.1	12.1	-0.1	9.9	4.9	13.6	67.6	35.1	2.5	52	1.7
72	2	44.4	13.2	4	15	9.5	3.7	63.9	39.5	2.4	78	2.6
83	3	55.9	13.4	8.4	20	14.2	0.6	65.4	46.1	1.9	106	3.4
78	3	59.8	11.8	11.3	23.1	17.2	0.2	65.7	51.6	1.9	123	4.1
60	2	63.2	8.5	12.8	25.9	19.3	0.1	61	61.4	1.9	145	4.7
55	2	79.8	8.1	12.6	26	19.3	0.1	61.3	62.5	1.8	132	4.3
65	2	64.7	8.1	9.6	22.3	15.9	0.3	66.6	54.5	1.8	91	3
67	2	64.4	8.8	5.1	16.3	10.7	2.9	71.1	45.6	1.9	57	1.8
92	3	53.1	12	1	9.1	5	8.8	76.8	31.4	2.2	31	1
86	3	52.9	12.3	-2.7	4.2	0.7	20	80.9	22.5	2.2	19	0.6

Средње месечне температуре ваздуха са околних релевантних станица приказане су у табели 16.

Табела 16. Средње месечне температуре ваздуха са околних релевантних станица

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Год.
Средња температура													
1	0,4	3,0	6,5	11,1	15,6	19,3	21,2	21,1	17,6	12,3	7,6	2,7	11,5
2	0,4	3,0	6,0	9,6	14,8	18,5	20,2	19,8	16,0	10,8	6,0	1,6	10,5
3	0,5	3,0	6,1	10,8	15,3	19,1	21,2	21,5	17,3	12,0	7,1	2,7	11,4
4	-0,4	2,0	5,5	10,1	14,8	18,7	20,3	20,6	16,7	11,3	6,5	1,7	10,7
5	0,6	3,7	6,5	10,6	15,8	19,1	21,0	20,6	17,0	11,8	7,0	11,8	12,1
6	-0,5	1,2	5,0	11,3	15,8	19,2	21,5	21,2	17,8	12,1	7,0	3,0	11,2
7	-0,7	2,2	5,6	10,1	15,0	18,3	20,2	20,0	16,6	11,5	7,1	1,6	10,6
8	0,4	3,0	7,5	11,6	16,2	19,3	21,2	21,6	18,2	12,8	6,3	2,5	11,7
9	-1,8	0,1	-3,3	5,9	10,0	15,0	19,3	15,8	17,5	9,0	4,5	0,8	7,7
10	1,5	4,3	7,0	11,0	16,2	19,8	21,6	21,2	17,6	12,1	7,8	2,7	11,9
Пр.	0,04	2,55	5,24	10,21	14,95	18,63	20,77	20,34	17,23	11,57	6,69	3,11	10,93

Максималне месечне температуре ваздуха са околних релевантних станица приказане су у табели 17.

Табела 17. Максималне месечне температуре ваздуха са околних релевантних станица

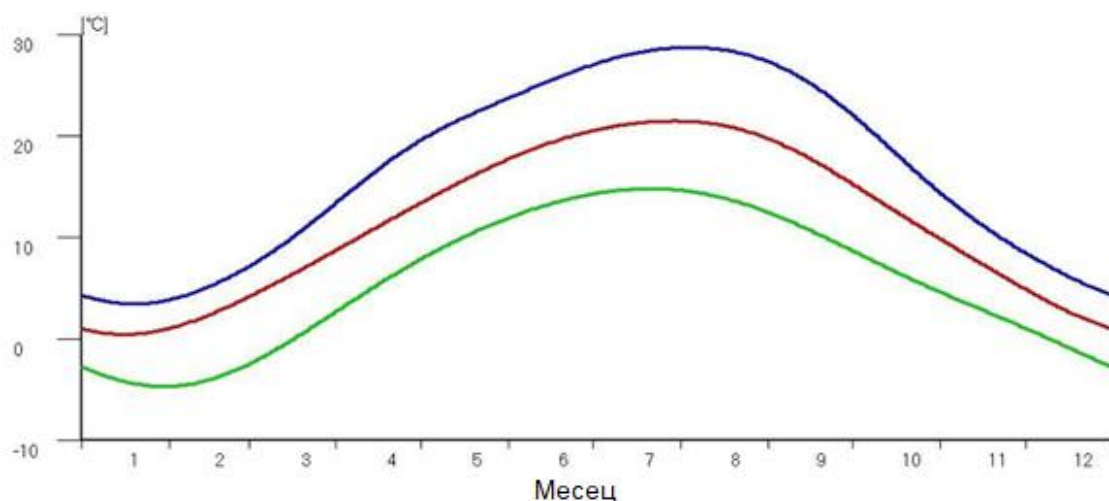
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Год.
Максимална температура													
1	3,4	6,0	9,8	17,1	21,7	25,3	28,2	28,5	25,1	18,0	11,1	6,5	16,7
2	4,0	7,1	12,8	17,7	22,7	26,0	28,3	28,7	25,3	19,2	10,8	6,0	17,4
3	4,3	8,3	13,8	18,5	23,7	27,5	30,0	30,0	26,0	19,2	10,1	5,0	18,0
4	4,6	8,3	11,8	19,2	23,2	28,0	30,7	31,1	26,0	18,5	11,6	7,4	18,4
5	9,1	10,6	14,3	19,2	24,2	29,0	32,5	32,5	27,5	21,0	15,0	11,8	20,5
6	9,5	11,3	15,1	19,1	24,2	28,2	31,7	31,7	27,2	21,7	15,3	11,1	20,5
7	2,2	3,0	6,0	10,6	15,5	18,8	22,2	22,2	18,7	13,3	8,0	4,0	12,0
8	4,5	8,1	12,6	18,1	23,2	27,2	30,1	30,0	26,2	19,5	11,8	6,0	18,1
9	2,2	5,0	9,8	15,3	20,1	23,5	25,8	25,7	22,6	16,6	9,6	4,0	15,0
10	3,2	6,5	11,3	16,5	21,7	25,8	28,6	28,5	24,7	18,2	11,5	5,3	16,8
Пр.	4,7	7,42	11,73	17,13	22,02	25,93	28,81	28,89	24,93	18,52	11,48	6,71	17,34

Минималне месечне температуре ваздуха са околних релевантних станица приказане су у табели 18.

Табела 18. Минималне месечне температуре ваздуха са околних релевантних станица

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Год.
Минимална температура													
1	-4,2	-3,6	0,2	5,5	10,0	13,1	14,8	14,0	10,6	6,4	2,9	-0,7	5,7
2	-3,0	-1,3	2,4	6,0	10,1	13,3	14,6	14,6	11,5	7,0	2,2	-0,9	6,4
3	-3,5	-1,3	1,8	5,4	9,8	13,1	14,8	14,6	11,3	6,3	1,2	-2,5	5,9
4	-3,0	-2,5	0,6	5,3	10,1	13,3	15,1	14,3	11,1	5,9	2,9	-1,2	6,0
5	2,2	2,5	5,4	9,3	13,6	17,7	20,7	20,6	17,0	11,6	7,5	4,4	11,0
6	1,3	3,0	5,8	9,1	13,5	17,2	20,2	20,2	16,5	11,6	6,8	2,9	10,7
7	-6,0	-5,0	-2,8	1,1	5,0	7,8	9,3	9,3	7,0	3,5	0,0	-4,0	2,1
8	-2,8	-0,9	2,5	6,5	11,0	14,3	16,1	15,8	12,3	7,6	3,0	-1,2	7,0
9	-5,0	-3,0	0,3	4,6	9,3	12,3	13,8	14,3	10,6	5,6	1,2	-2,8	5,1
10	-4,5	-2,3	1,2	5,0	8,6	11,6	13,1	12,8	9,8	5,5	1,7	-2,6	5,0
Пр.	-2,85	-1,44	1,74	5,78	10,1	13,37	15,25	15,05	11,77	7,1	2,94	-0,86	6,49

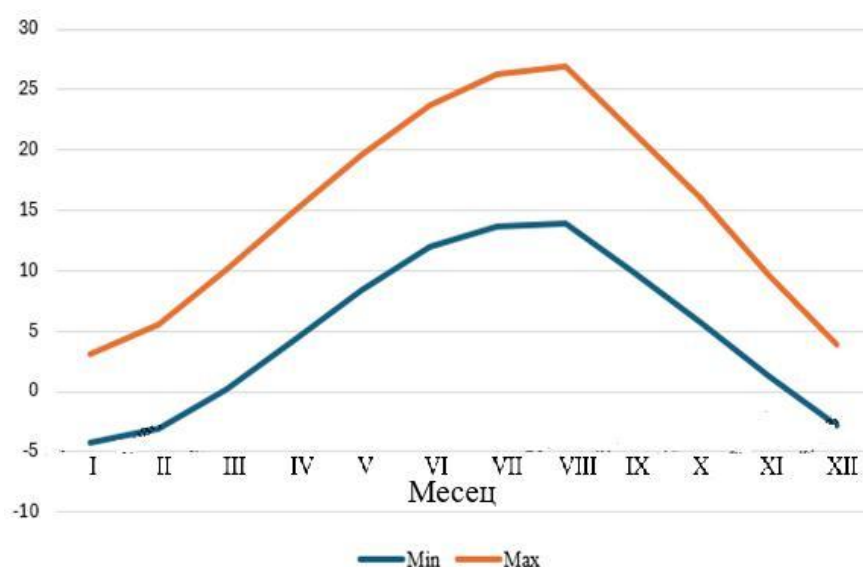
Графичка презентација температурног режима на северу Косова и Метохије приказана је на слици 30.



Слика 30. Графичка презентација температурног режима на северу Косова и Метохије, минимум (зелено), максимум (плаво) и средње (црвено)

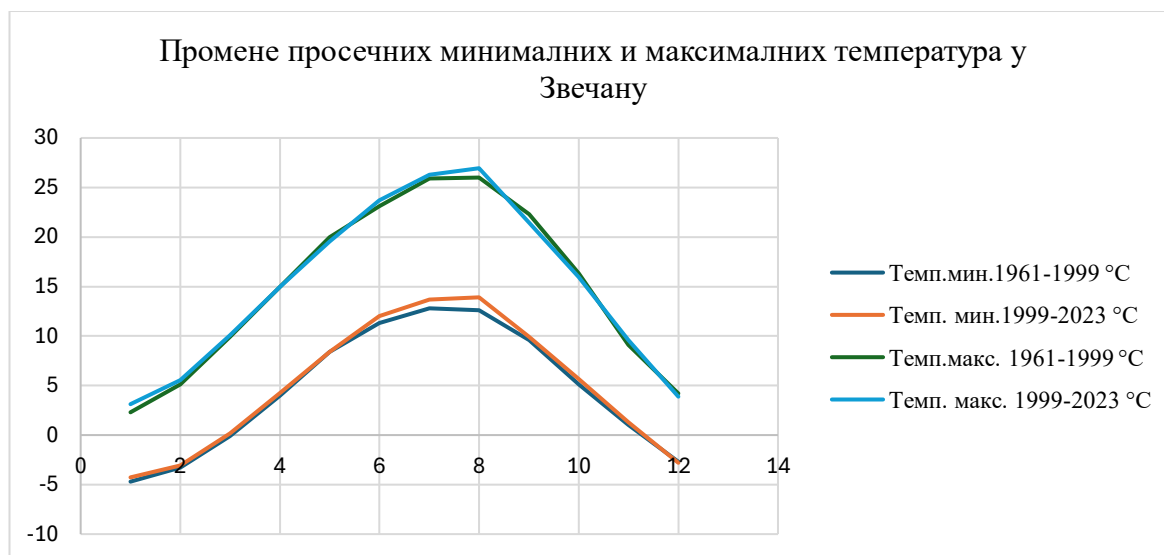
У даљем периоду од 1999. године нису забележена осматрања од стране Републичког Хидрометеоролошког Завода Србије, и Завод није имао приступ метеоролошким станицама на терену АП Косова и Метохије. Од 1999. до 2024. године коришћени су подаци са платформе Коперникус. Резултати добијени са метеоролошке станице Косовска Митровица до 1999. године су дати упоредо са резултатима са сателитске платформе Коперникус [133].

На слици 31 дате су просечне минималне и маскималне температуре у периоду од 1999-2024. године.



Слика 31. Просечне минималне и маскималне температуре у периоду од 1999.-2024.

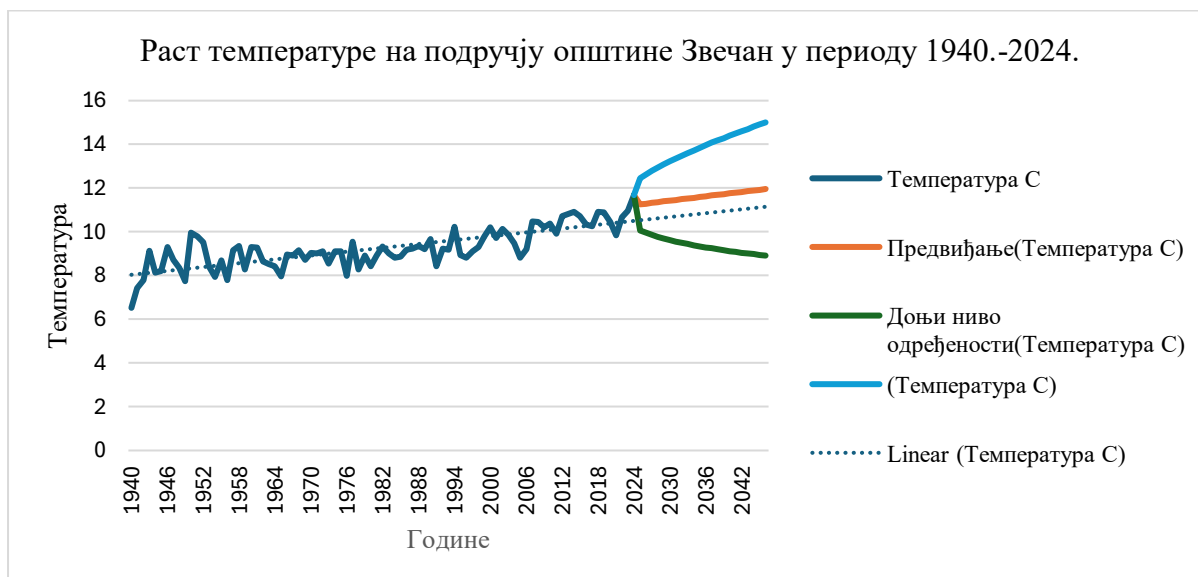
На слици 32 дат је графички приказ поређења података за вредности минималних и максималних температура у Звечану за период од 1961.-1999. и 1999.-2024. године.



Слика 32. Графички приказ поређења података за вредности температуре за период од 1961.-1999. и 1999.-2024. године

Као што се види на графику и максималне и минималне просечне температуре показују пораст од 1,5 степени, што се слаже са резултатима објављеним на платформама агенције Уједињених Нација за климатске промене.

На слици 33 приказане су средње годишње температуре у Звечану према подацима са сателита ERA5.



Слика 33. Средње годишње температуре у Звечану према подацима са сателита ERA5

6.5.1.2. Падавине и влажност

На основу обрађених података, може се закључити да постоје релативно мале осцилације падавина током године, односно да су падавине равномерно распоређене по месецима. То је веома повољно са хидрогеолошког аспекта, јер стабилан режим падавина омогућава и стабилан режим подземних вода. Просечне висине падавина за посматрани терен износе од 600-855 mm воденог стуба, осим у планинским деловима

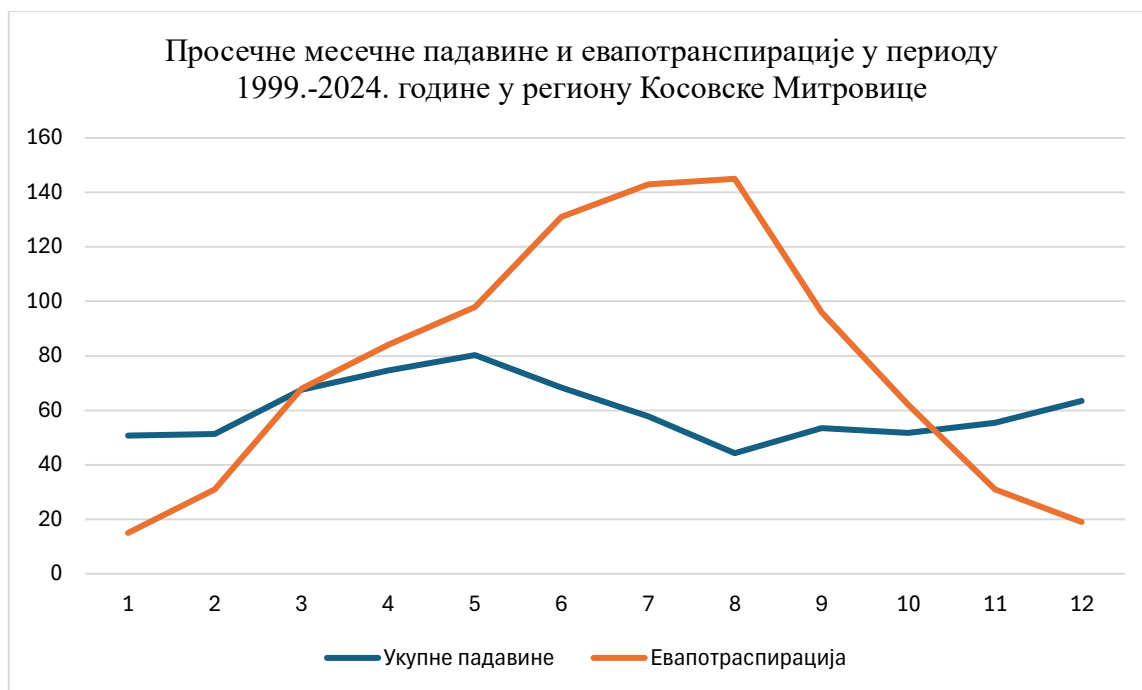
терена где у просеку падне око 1100 mm воденог талога. На Копаонику, Мокрој гори и Сувој планини, када су јаке зиме, број дана са снежним покривачем иде и до 180, што значајно утиче на режим подземних вода. Гледајући по месецима, највише падавина излучи се у мају, јуну и јулу, у просеку преко 100 mm.

Графички приказ резултата из претходних табела дат је на следећим сликама. И то, у периоду од 1961.-1999. године на слици 34, и 1999.-2024. године, на слици 35.

Упоредни преглед два посматрана периода показује тренд продуженог сушног периода у годинама од 1999. до 2024. године где падавине у зимским месецима не достижу вредности од 80 а евапотраспирација прелази вредност од 140 mm већ од краја јуна и траје до половине септембра означавајући сушну зиму и још сушније лето у просеку са изненадним обилним падавинама у од марта до маја које изазивају бујичне поплаве.



Слика 34. Средња дневна падавина (плаво) и евапотранспирација (црвено) на територији Косовске Митровице у периоду 1961.-1999. године



Слика 35. Средња дневна падавина (плаво) и евапотранспирација (црвено) на територији Косовске Митровице у периоду 1999.-2024. године

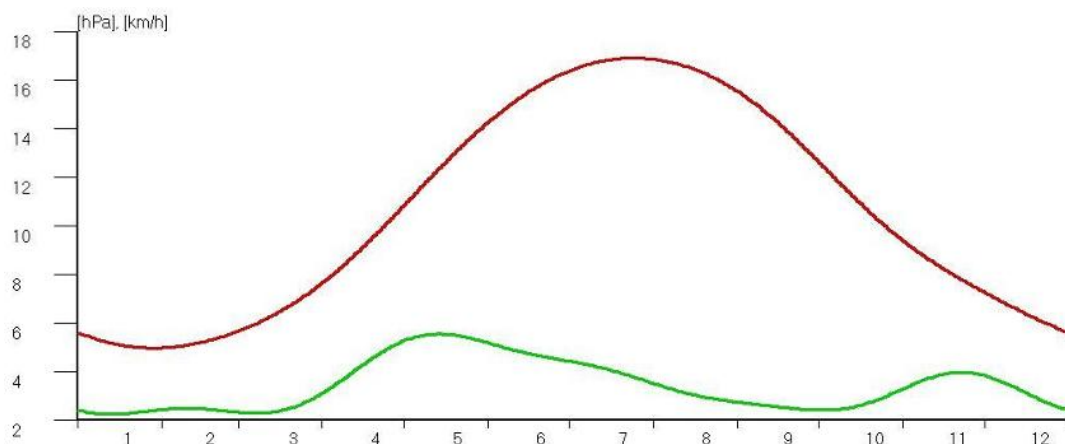
6.5.1.3. Ветар

На Косову дувају ветрови из свих праваца, али са различитом учестаношћу. У региону Косовске Митровице има 50-60 ветровитих дана годишње. Најчешћи су ветрови који дувају са севера до јужних делова. Иако је регион заштићен планинским венцем са севера, долина Ибра повлачи велике ваздушне масе са севера пре него са југа где је отворен пут кретању ваздуха. Максимална брзина ветра је забележена са југа, али је већина ветрова била друге класе ветра. Дистрибуција брзине ветра и водене паре у Звечану у 2015. години приказана је у табели 19.

Табла 19. Дистрибуција брзине ветра и водене паре у Звечану у 2015 године

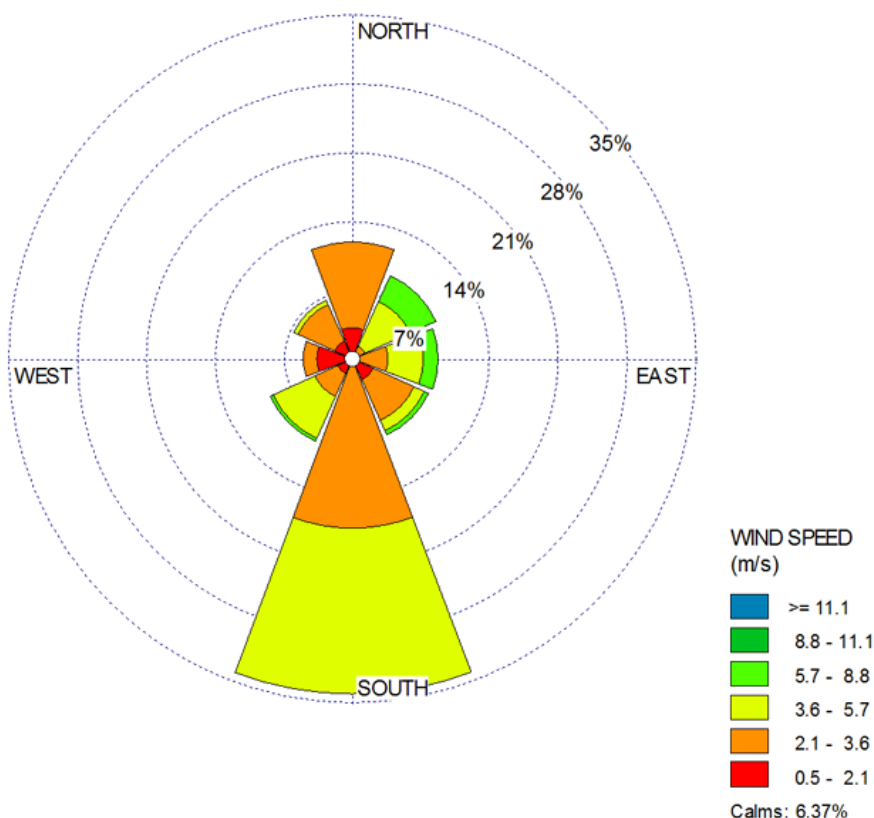
Дан	Пара	Пара	Пара	Ветар	Ветар	Ветар
	Најбоља [hPa]	Ниска [hPa]	Висока [hPa]	Најбољи [km/h]	Низак [km]	Висок [km/h]
Средње	10,617	9,068	12,165	3,42	1,01	6,14
Мин.	4,98	4,01	5,84	2,25	0	4,53
Макс.	16,9	14,82	19,09	5,55	3,52	7,92

Подаци који се сакупљају на годишњем нивоу брзине ветра у Звечану су представљени на слици 36.



Слика 36. Годишња брзина ветра у Звечану (црвена) и притисак водене паре (зелена)

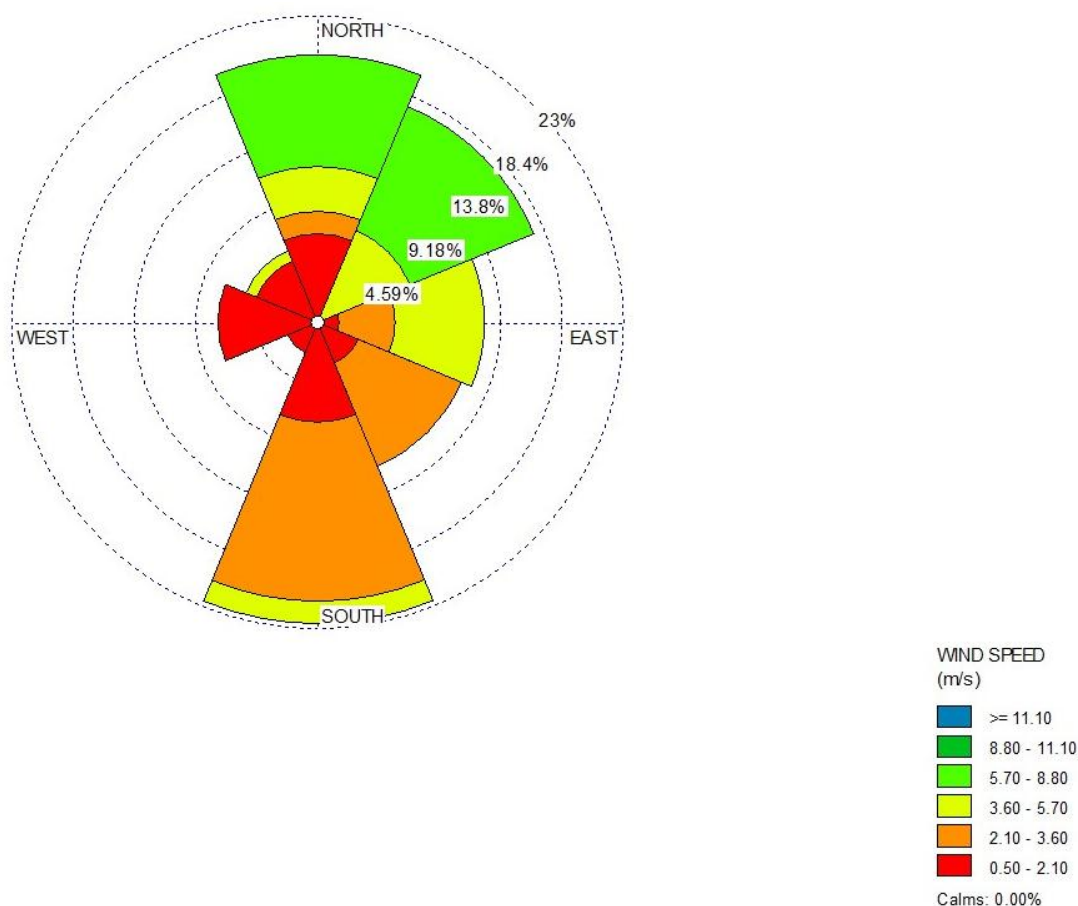
На бази података Хидрометеоролошког завода, за период од 1961.-1999. године, направљена је ружа ветрова, приказана на слици 37.



Слика 37. График руже ветрова у Звечану (орјентација: вектор - Дува ка)

У периоду од 1999.-2024. године, подаци са сателита ERA5 графички су представљени преко руже ветрова на слици 38.

Поређењем слика се види да је у просеку ослабио ветар који дува са севера, а појачао се ветар који дува са југа и југозапада доносећи врело и суво време током лета. Ово је важно због стварања услова за расејавање загађивача елоацијом, односно дисперзијом путем ветра.



Слика 38. График руже ветрова у Звечану у периоду од 1999. до 2024. године

6.5.2. Геологија-хидрогеологија

Област северног дела Косова и Метохије припада сливу реке Ибра. Изворишни део реке Ибра налази се на територији југоисточне Црне Горе. Река Ибар је на потезу од Рибарића до Газивода претворена у акумулационо језеро, чије воде се користе за наводњавање система Ибар - Лепенац, затим за водоснабдевање и производњу електричне енергије. Слив реке Ибра припада сливу Црног мора и развијен је на површини од 3593 km², што чини једну трећину укупне површине покрајине. Сливу Ибра припада његов непосредни слив и слив реке Ситнице.

Непосредном сливу Ибра припадају потоци северне падине Мокре горе и Суве планине, затим јужне, источне и североисточне падине планине Рогозне и област јужног и југозападног Копаоника на десној обали Ибра, које се налази северно од потеза Косовска Митровица - Стари Трг (врх Оштро Копље, 1789 m), до рудних поља Шаторица, Јелакце и Бело Брдо. Укупна површина непосредног слива Ибра на територији Косова и Метохије износи 754 km². Сливно подручје се карактерише изразитим планинским карактером, са дубоко усеченом долином Ибра и његових притока. Највећа висинска разлика у сливу је 1339 m на подручју Копаоника и на подручју Суве планине, где износи 1283 m. На делу тока кроз Косово и Метохију у дужини од 50 km, Ибар има пад од 209 m (659 m - 450 m).

Изворишни део слива је развијен у карстификованим карбонатним стенама, где је развијена карстна хидрографија, што за последицу има да су се на површини одржали само јачи алогени токови. Западно од Косовске Митровице слив Ибра је развијен у кредном флишу, а на северним падинама Суве планине у палеозојским шкриљцима. Северно од Косовске Митровице у сливу преовлађују серпентинити и перидотити (барски ултрабази ни масив) са пробојима еруптивних стена (дацита и андезита), као и мањом зоном дијабаз-рожначке формације, код села Слатине. Подређено учешће имају плиоценске и квартарне терасе, 5 km узводно од Косовске Митровице, код села Жабаре и Винарце. Алувијални нанос поред реке Ибра има мало распрострањење, како у плану, тако и у профилу. На подручју села Винарце, дебљина алувијона је свега 5 m, а испод њега је кредни флиш. Ова дебљина алувијалних наслага је потврђена и при изради водозавхвата за општину Зубин Поток. Рађен је дренажни систем у алувијалним наслагама, на десној обали Ибра.

На 10 m од корита реке, у атару села Придворица, при чему се на 4,5 m дубине појавио водонепропусни слој од глиновитог материјала. Низводно од вештачке акумулације Газиводе, морфолошке одлике слива у многome се разликују. Процеси распадања стена и интензивнија бочна ерозија карактеришу овај део слива, у оквиру којег треба нагласити постојање речних тераса и то у три нивоа. Најмлађе терасе леже непосредно уз ток Ибра и издигнуте су 5–6 m. Више терасе се налазе на 20–25 m изнад корита и могу се пратити све до ушћа Ситнице. Најстарије терасе леже на висини од 45–50 m. Значајне притоке реке Ибра су: Брњачка река, Чечевска река, Ситница, Бањска река, Бистрица, Вучанска река, Сочанска река (у горњем току Мошничка река, где нема живих организама), Лепосавска река (у њу се уливају све воде које дренирају из копова Жута Прла, Копорић и Јелакце), Јошаничка река, Дренска река (у коју се уливају воде које дренирају коп Бело Брдо) и Српска Бистрица.

6.5.3. Извори површинске и подземне воде

Приликом откопа минералних сировина долази до разарања природне средине, чиме се стварају услови за процес миграције хемијских елемената у животној средини. Хемијски елементи из разорених лежишта минералних сировина тако стижу и до подземних вода у ближој и даљој околини рудних тела.

У условима какви владају у сулфидним рудним лежиштима, формирају се воде које у себи садрже растворене тешке метале (олово, жива, арсен, хром, никл, бакар, цинк, кадмијум, манган), а које се појављују на површини терена, најчешће на рударским откопима, уливају се у планинске реке и загађују их. Индустијски отпад који је настајао при експлоатацији и преради минералних сировина одлаган је на депонијма који се обично налазе у непосредној близини фабричких кругова. Индустијске депоније, концентрисане су у сливном подручју Ибра, низводно од Косовска Митровице, најчешће на алувијалним седиментима. Карактеристике протока за посматрану локацију за посматрани период приказане су у табели 20.

Табела 20. Карактеристике протока реке Ибар за 2023. годину

Месец	Мин	Сред	Макс	Пред. мин	Пред. сред	Пред. макс
1	21.88	23.69	29.16	22.6458	30.5601	41.4072
2	31.94	34.31	38.86	30.343	38.7703	58.6786
3	32.04	42.625	57.6	32.58468	47.31375	82.7136
4	23.56	28.815	40.63	19.3192	27.95055	50.7875
5	19.79	22.995	27.69	14.6446	19.66073	32.9511
6	13.59	15.325	18.72	10.51866	15.41695	22.8384
7	8.1	10.625	12.38	3.321	9.35	18.8176
8	7.42	8.34	10.23	6.2328	7.5894	12.1737
9	9.84	11.63	12.36	7.2816	10.8159	15.0792
10	12.16	15.15	19.8	7.904	13.71075	24.156
11	14.38	17.925	28.73	10.066	18.642	36.1998
12	20.17	22.35	29.33	18.5564	24.47325	39.8888

На основу постојећег може се доћи до следећих закључака:

1. Током године постоје два периода великих вода и везана су за пролеће и јесен, као и један период ниских вода, везан за август месец и
2. На основу дијаграма месечних сума падавина и карактеристичних протицаја (минимални проток, средњи проток и високи проток) може се извести закључак да се велике воде, углавном јављају као последица највећих атмосферских падавина. Максимални дневни протицаји везани су за велике кише и периоде отапања снега.

Изучавање величине инфилтрације атмосферских талоба, као и површина отицања има значајну улогу код разматрања водотокова. Битан елемент који утиче на величину поменутих параметара, уз геолошку грађу, је и разуђеност терена. На подручју јужних и југозападних падина копаоничког масива, коме припада сливно подручје Ибра, површински отицај је веома велики, док је насупрот томе, инфилтрација падавина веома мала. Према неким показатељима, удео подземног отицаја чини само 15% од укупне суме падавина које се излуче на посматраном подручју

На основу резултата мерења протока реке Ибар, види се да је мало вероватно да ниво реке достигне висину обале у непосредној близини депоније Гатер, али се и мање висине приближавају дубини продирања тешких метала у земљиште на датој локацији и могуће је да се тешки метали а поготову арсен који је јако мобилан, нађу у непосредној близини реке и пенетрирају кроз обалне ерозивне канале.

7. ЕКСПЕРИМЕНТ И МОДЕЛОВАЊЕ РЕЗУЛТАТА

Експеримент је обухватио карактеризацију отпада технолошког процеса рафинације олова са депоније, анализу састава земљишта као реципијента, концентрације макро и микро елемената у земљишту, секвенцијалну анализу. Такође изведен је и експеримент у којем је анализиран степен екстракције тешких метала и арсена из отпада са депоније у раствору сумпорне киселине под различитим условима екстракције. На основу полазних резултата извршено је моделовање продирања воде по дубини земљишта, као носиоца загађивача-тешких метала и арсена, прорачун еколошког ризика, степена контаминације, коефицијента гео-акумулације и процена утицаја на животну средину.

7.1. Инструменталне методе

За карактеризацију узорака са депоније “Гатер”, које се налази на територији општине Звечан, коришћене су три методе за хемијска и квалитативно-квантитативна испитивања, и то:

1. Метода индукционе спрегнуте плазме ICP-AES,
2. Скенирајућа електронска микроскопија SEM-EDS,
3. Рендгенска дифрактометрија XRD и
4. Диференцијално термијска анализа DTA.

7.1.1. Метода индукционе спрегнуте плазме ICP-AS

Хемијска испитивања су рађена на ICP-AES уређају, Thermo Scientific iCAP 6500 Duo ICP (Thermo Fisher Scientific, Cambridge, United Kingdom), слика 39. Коришћени стандард за калибрацију је ILM 05.2 ICS Stck 1, произвођача VGH Labs, Inc-Part of LGS Standards, Manchester, USA (www.vhglabs.com). Квантификација сумпора је рађена на емисионој линији: S I 182,034 nm, калибрациона крива је имала коефицијент корелације 0,99963.

За припрему узорака коришћена је Микроталасна дигестија, ETHOS 1, Advanced Microwave Digestion System, Milestone, Italy sarotorom HPR-1000/10S high pressure segmented rotor. Маса чврстог узорка је 0,1 g.

За растварање узорака коришћени су реагенси, 5 mL ултра-чисте воде, 5 mL HNO₃ (65 %, Sigma Aldrich) и 3 mL H₂O₂ (30 %, Sigma Aldrich). Припрема ултра-чисте воде је рађена на следећи начин: деминерализација воде на јоноизмењивачким колонама (проводљивост 1,5 μ S/cm). Класична дестилација деминерализоване воде преко KMnO₄ и пропустање воде кроз апарат за добијање ултра-чисте воде (проводљивост 0,055 μ S/cm) на апарату: Barnstead™ GenPure™ Pro (Thermo Scientific, Germany).



Слика 39. ICP-AES, Thermo Scientific iCAP 6500 Duo ICP (Thermo Fisher Scientific, Cambridge, United Kingdom)

7.1.2. Скенирајућа електронска микроскопија SEM-EDS

Микроструктурна испитивања извршена су коришћењем скенирајућег електронског микроскопа (SEM), модел JSM 6460, фирме JEOL са енергетско дисперзивним спектрометром (EDS), фирме Oxford instruments (слика 40), који се налази на Хемијском Факултету Универзитета у Београду. Узорци су жарени на 100 °C ради сушења узорака, извршена је хомогенизација узорака а затим су узорци лепљени на двострану лепљиву траку ради постављања узорака у електронски микроскоп.



Слика 40. Скенирајући електронски микроскоп (SEM-EDS), модел JSM 6460, фирме JEOL

7.1.3. Рендгенска дифрактометрија XRD

Дифрактометријска испитивања односно X-Ray дифрактометрија (XRD) рађена је на прах дифрактометру D2 PHASER, фирме Bruker, слика 41, на Факултету техничких наука Косовска Митровица. Уређај је опремљен са динамичким сцинтилаторским детектором и керамичком рендгенском цеви од бакра (KFL-Cu-2 K) са 2θ опсегом од 5° до 75° са фазним померајем од $0,02^\circ$. За тумачење добијених дифрактограма коришћен је софтвер TOPAS 4.2 уз базу података ICDD PDF2 (2013).



Слика 41. XRD уређај, модел D2 PHASER, фирме Bruker

7.1.4. Диференцијално термијска анализа DTA

Ова метода прати температурне разлике између испитиваног узорка и неког термички инертног еталона (референтни материјал) приликом загревања под једнаким условима.

Температурна разлика се јавља као последица различитих физичких и хемијских процеса у узорку (кристализација, испаравање, адсорпција, дехидратација, разлагање, итд.). Уређај региструје температурне разлике било да се ради о загревању или хлађењу константном брзином при истим условима. На дијаграму се могу јасно препознати егзотермни (услед ослобађања топлоте) односно ендотермни (услед примања топлоте) пикови.

Температура фазног прелаза одређена је DTA методом коришћењем серије уређаја DTG-60 A, компаније Shimadzu, Јапан. Узорци су постављени у алуминијумске лончиће и карактеристичне температуре су забележене под заштитном атмосфером аргона, током брзине загревања од $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Тежине узорака анализираних легуре су биле између 30 и 40 mg, а као референтни материјал коришћена је глиница. Ликвидус и температуре

моноваријантних фазних прелаза одређивани су из максимума врха док су температуре солвидуса и температуре инваријантних реакција одређиване из почетних температура одговарајућих врхова.

Термоелемент служи за детекцију температуре у испитиваном узорку и инертном материјалу. Инертни материјал мора бити изабран тако да се у њему не дешавају никакве промене. Када дође до ендотермног или егзотермног ефекта у узорку, региструје се разлика у температури. Аналогни сигнал са детектора се претвара у дигитални тј. топлотни проток, који се води до писача на коме се исцртава DTA крива.

На основу поновљених мерења укупна експериментална несигурност детектованих температура фазних трансформација је процењена на ± 1 °C.

Солидус температуре, тј. први пикови који су добијени током загревања, су вредности које су очитане на кривама загревања као онсет температуре, док су све остале температуре фазних трансформација очитане са пика као максималне температуре. Уређај коришћен за ову анализу приказан је на слици 42.



Слика 42. Уређај за диференцијално термичку анализу, модел DTG-60A, фирме Shimadzu, Japan

7.2. Прорачуни и моделовање

За моделовање и предвиђање кретања воде кроз реципијенте коришћени су софтверски пакети HYDRUS 1D-2. Масивни подаци о брзини и правцу ветра са метеоролошких мерења су обрађивани софтвером WRPLOT 2.0. а опсег распрострањања честица загађивача у датим климатским условима је прорачунат коришћењем софтвера SCREENVIEW.

7.2.1. HYDRUS 1D

За моделирање тока воде односно транспорта потенцијално токсичних елемената коришћен је нумерички модел HYDRUS 1D.

Просторна дискретизација у HYDRUS-1D моделу реализује се нумерички применом Galerkin-овог приступа линеарне методе коначних елемената [105], док је временска дискретизација заснована на имплицитној Crank–Nicolson-овој шеми [106].

За калибрацију параметара тока воде у педолошкој јами коришћен је инверзни модел у оквиру програма **HYDRUS-1D**. Дубина профила земљишта постављена је на **210 cm**, а укупно време симулације износило је **414 дана**. Период симулације одговара временском интервалу током којег су вршена мерења садржаја воде помоћу **TDR** сонди инсталираних на дубинама **40 cm** и **110 cm**.

У табели 12 дати су резултати испитивања физичких карактеристика земљишта Хидраулички параметри тла су описани помоћу van Genuchten-Mualemovog модела [134], једначине дате у Поглављу 5.4.2.

Структурни састав земљишта дат је у табели 21.

Табела 21. Текстурни састав земљишта

Састав земљишта		Зона 1	Зона 2	Зона 3
Муљ (0.6-2.0 mm)	%	62.60	75.30	83.00
Песак (0.25-0.5 mm)	%	31.40	18.70	11.00
Глина (0.106-0.21 mm)	%	6.00	11.00	6.00

7.2.1.1. Математичко моделирање продирања тешких метала по дубини земљишта

Коришћење софтвера HYDRUS даје начин да се, на основу кретања атмосферске воде предвиди брзина кретања воде по дубини земљишта, да се одреди дубина продирања, за одређено време.

Симулација протока воде кроз тело депоније и земљишта такође даје и преглед кретања загађивача, што су у овом случају тешки метали и арсен. На основу анализе земљишта, која је показала да су присутна три материјала: иловача, песковита иловача, и муљ, софтвер изабира параметере за прорачун.

Испитивана дубина земљишта кроз које се симулира проток воде је 200 cm, а време за које се мери проток 24 h. Број штампања резултата је подешен на 6, док је време штампања резултата по сатима 4, 8, 12, 16, 20 и 24. Одабран хидраулички модел је Van Genuchten – Mualem, горњи гранични услов протока воде Constant Pressure Head (константан притисак у чворовима), и предвиђена је слободна дренажа.

Графички приказ је дат са параметрима профила тла до дубине 200 cm, где сваки елеменат има величину од 10 mm. Након тога, одређена је висина притиска профила на 1cm и постављени чворови на 40, 80, 120, 160 и 200 cm.

Садржај загађивача, у нашем случају тешких метала, одређен је подпрограмом UnsatChem module. Имплементирано је у HYDRUS. UnsatChem разматра транспорт

главних јона (тј., Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} , K^{+} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , and Cl^{-}) заједно са већином или свим релевантним равнотежним и кинетичким геохемијским реакцијама као што су комплексација, катјонска размена и таложње и растварање.

7.2.2 Методе за прорачун еколошког ризика

За одређивање величине испитиваних тешких метала у земљишту и седименту, коришћен је фактор контаминације (CF_i), степен контаминације (C_d), модификовани степен контаминације (mC_d), индекс загађења (PLI) и индекс геоакумулације (I_{geo}) [129].

Фактор контаминације (CF) се сматра поузданим и једноставним показатељем за процену и праћење контаминације тешким металима [47]. Појединачни фактор контаминације (CF_i) одражава степен загађења одређеним металом у седиментима. У овом истраживању, CF_i је израчунат према поступку који су предложили Min et al. [52] и Kerolli-Mustafa et al. [135]. Прорачун CF_i у узорцима представљен је изразом:

$$\text{CF}_i = \text{C}_{\text{sample}}^i / \text{C}_{\text{reference}}^i$$

где је CF_i фактор контаминације тешких метала; $\text{C}_{\text{sample}}^i$ представља измерену концентрацију тешких метала у узорку; $\text{C}_{\text{reference}}^i$ је фактор за пондерисање, у поређењу са основним концентрацијама за тешке метале у седименту које препоручује Burton [136].

7.2.3 . Степен контаминације и модификован степен контаминације

Степен контаминације (C_d) представља укупну меру загађености седимента и израчунава се као збир појединачних фактора контаминације свих анализираних тешких метала [137]:

$$\text{C}_d = \sum_{i=1}^{n=8} \text{CF}_i$$

Класификација коју је предложио Nakanson [47] примењена је за опис степена загађености анализираних елемената. Вредности степена контаминације (C_d) тумаче се на следећи начин: $\text{C}_d < 8$ — низак степен контаминације, $8 \leq \text{C}_d < 12$ — умерен степен контаминације, $12 \leq \text{C}_d < 24$ — значајан степен контаминације, и $\text{C}_d \geq 24$ — веома висок степен контаминације.

Abraham и Parker [138] предложили су формулу за модификовани степен контаминације (mC_d) како би се добила укупна просечна вредност контаминације за низ загађујућих материја у речним седиментима. Ова формула представља генерализован приступ, при чему се модификовани степен контаминације (CF_i) дефинише као збир свих појединачних фактора контаминације (CF_i) подељен са бројем анализираних загађивача. Математички израз за израчунавање CF_i дат је следећом једначином:

$$\text{mC}_d = \frac{\sum_{i=1}^{n=8} \text{CF}_i}{n}$$

где је n - број анализираних елемената и CF_i - фактор контаминације.

За класификацију и опис модификованог степена контаминације (mC_d) у седименту, предложене су следеће градације: $mC_d < 1,5$ је нула до веома ниског степена загађења; $1,5 < mC_d < 2$ је низак степен контаминације; $2 < mC_d < 4$ је умерен степен контаминације; $4 < mC_d < 8$ је висок степен контаминације; $8 < mC_d < 16$ је веома висок степен контаминације; $16 < mC_d < 32$ је изузетно висок степен контаминације; $mC_d \geq 32$ је ултра висок степен загађења.

Класификација модификованог степена контаминације (mC_d) у седиментима заснива се на следећим градацијама: $mC_d < 1,5$ означава нула до веома низак степен контаминације; $1,5 < mC_d < 2$ низак; $2 < mC_d < 4$ умерен; $4 < mC_d < 8$ висок; $8 < mC_d < 16$ веома висок; $16 < mC_d < 32$ изузетно висок; док $mC_d \geq 32$ представља ултра висок степен контаминације.

7.2.4. Одређивање индекса оптерећења загађењем (PLI)

Индекс загађења (PLI), који су првобитно предложили Tomlinson et al. [139] и Mohiuddin et al. [140], користи се као показатељ свеобухватног нивоа контаминације седимента на одређеној локацији, у зони или у ушћу реке. PLI се израчунава као n -ти корен производа свих фактора контаминације (CF) за анализирани елементе. Формула за израчунавање PLI за дато место у седименту је следећа:

$$PLI = (CF_1 * CF_2 * CF_3 * CF_n)^{1/n}$$

где је CF - фактор контаминације, а n - број метала. Према Mohiuddin et al. [140], ако је PLI већи од 1, значи да постоји контаминација, у супротном, ако је PLI мањи од 1, нема контаминације тешким металима.

7.2.5. Одређивање индекса геоакумулације

За дефинисање концентрације тешких метала у речним седиментима, примењен је приступ израчунавања геоакумулационог индекса (I_{geo}) према предлогу Muller [141], где се процењује обогаћивања концентрација метала изнад позадинских или основних концентрација. Метода процењује степен контаминације метала у смислу седам класа на основу растућих нумеричких вредности индекса [142]. Геоакумулациони индекс се израчунава на следећи начин:

За процену концентрације тешких метала у речним седиментима примењен је приступ израчунавања геоакумулационог индекса (I_{geo}), према предлогу Muller-а [141]. Овај индекс служи за процену степена обогаћености концентрација метала у односу на њихове позадинске (основне) вредности. Метод омогућава класификацију степена контаминације у оквиру седам класа, које су дефинисане на основу растућих нумеричких вредности индекса [142]. Геоакумулациони индекс се израчунава према следећој једначини:

$$I_{geo} = \log_2 C_n / 1.5 B_n$$

У наведеној једначини, C_n означава концентрацију елемента у испитиваним (обогаћеним) узорцима, а B_n представља његову позадинску или основну вредност. Да би се смањио утицај литолошких варијација у речним седиментима, урачунава се корекциони фактор 1,5 [138]. За позадинске вредности коришћене су геохемијске концентрације тешких метала у површинским седиментима [143]. Muller [141] је дефинисао седам класа за опис степена контаминације на основу вредности I_{geo} (Табела 22).

Табела 22. Описани индекси за I_{geo} [141]

I_{geo} индекс	I_{geo}	Оцена контаминације седимента
> 5	6	Изузетно контаминирано
4 - 5	5	Јако до изузетно контаминирано
3 - 4	4	Јако контаминирано
2 - 3	3	Умерено до јако контаминирано
1 - 2	2	Умерено контаминирано
0 - 1	1	Не контаминирано до умерено контаминирано
≤ 0	0	Не контаминирано

7.2.6. Метода границе детекције

Метода детекционе границе (MDL) представља најмању концентрацију анализираног тешког метала у води која се може утврдити са 99% поузданости, односно концентрацију која се поуздано разликује од слепих контрола. MDL је одређен на основу седам узастопних мерења према процедури US EPA 40 CFR Part 236 Appendix B (2003). Израчунавање MDL спроведено је према Georgian и Osborn [141] користећи следећу формулу:

$$MDL = t_{(1-p, n-1)} s$$

Где фактор $t_{(1-p, n-1)}$ означава $(1 - p)$ 100 - процентну t расподелу са $n - 1$ степен слободе, где је $p = 0,01$; s означава стандардну девијацију за скуп од n понављања мерења ($n \geq 7$).

8. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА

Представљени су резултати добијени инструменталним мерењима, експериментима и математичким прорачунима на основу којих су извршене карактеризација отпада, концентрација, распрострањање и понашање тешких метала и арсена у реципијентима животне средине на депонији Гатер, степен екстракције тешких метала и арсена у циљу ревалоризације вредних компоненти отпада и процена утицаја на животну.

8.1. Карактеризација отпада од рафинације олова

За потребе одређивања метода управљања отпадом на датој депонији, извршена је свеобухватна карактеризација отпада помоћу хемијске, микроструктурне, семи квалитативне, минералошке и гранулометријске анализе. Резултати ових испитивања приказани су у даљем тексту.

8.1.1. Хемијски састав узорака

Резултати анализе састава отпада приказани су у Табели 30.

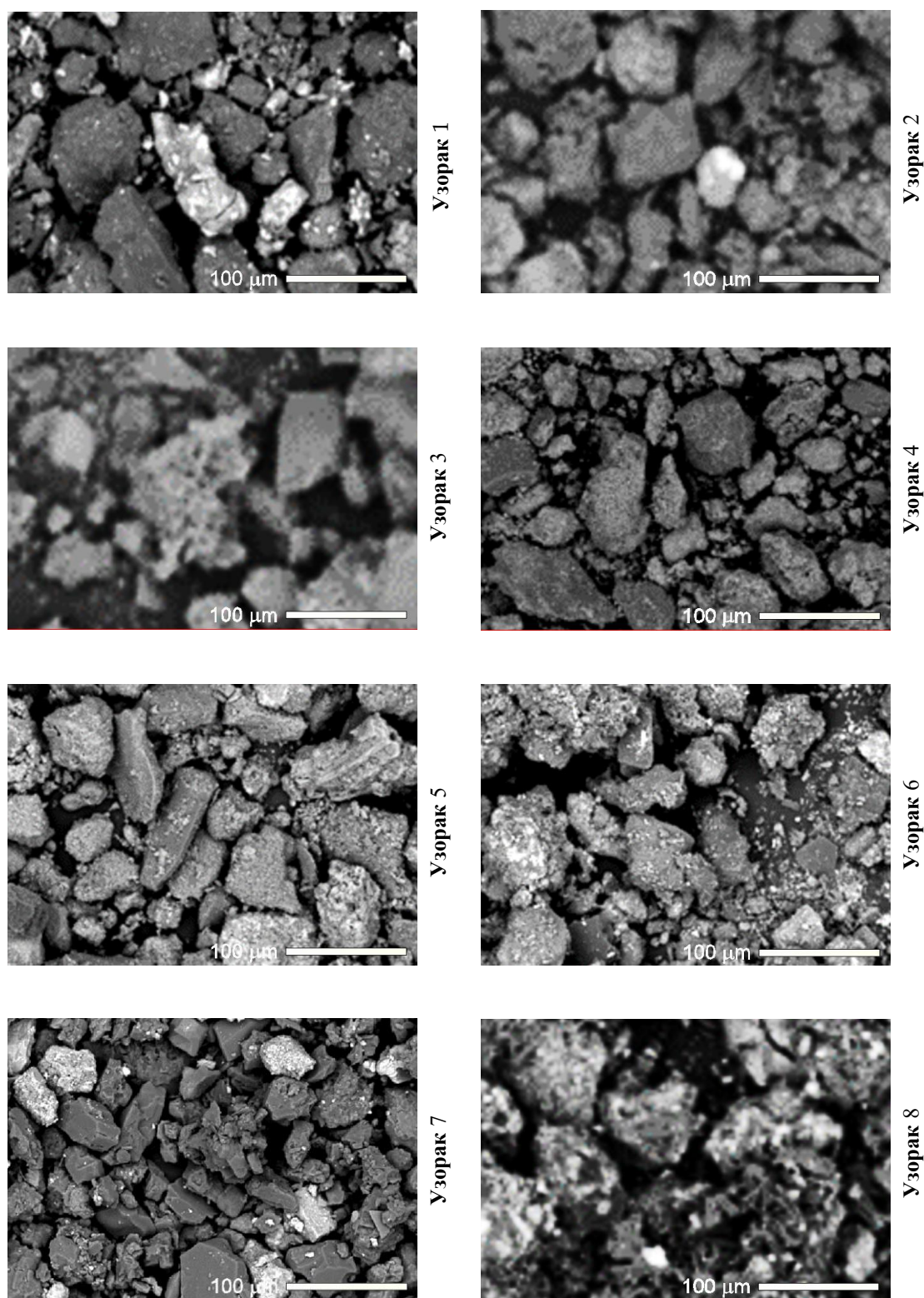
8.1.2. Скенирајућа електронска микроскопија SEM-EDS

Испитивања микроструктуре су спроведена на свих осам узорака на две дубине: 0 и -300 mm. Микроструктура узорака са површине је приказана на слици 43, док је микроструктура отпада на дубини од 300 mm приказана на слици 44.

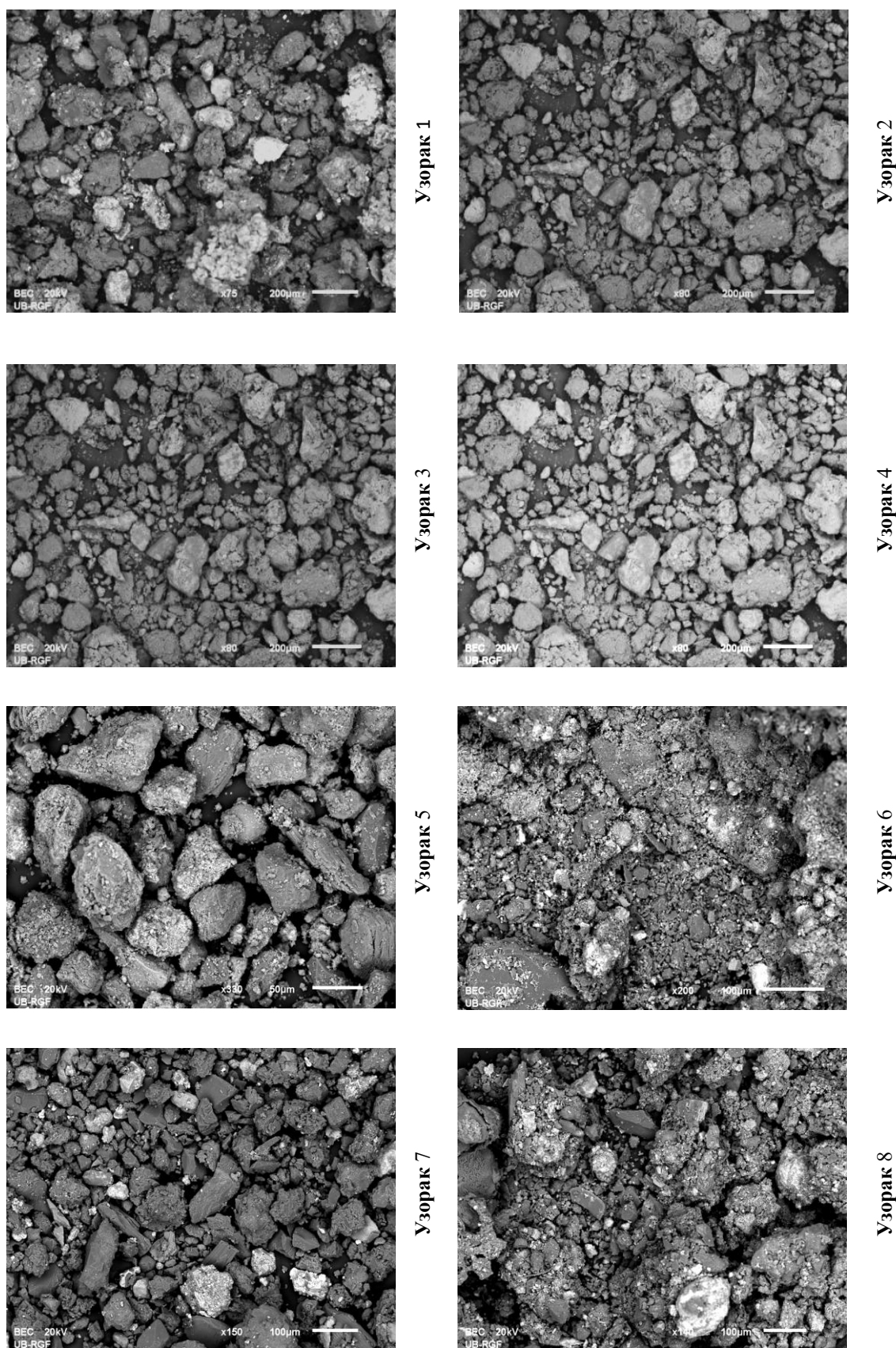
Табела 23 приказује детектоване елементе на површини узорка и на дубини од 300 mm, коришћењем методе Семиквалитативне анализе узорка.

Табела 23. Анализа састава отпада

Узорак 8		Узорак 7		Узорак 6		Узорак 5		Узорак 4		Узорак 3		Узорак 2		Узорак 1		Узорак
300	0	300	0	300	0	300	0	300	0	300	0	300	0	300	0	Н, mm
-	24,3	14,3	76,3	-	66,3	54,9	87,9	91,2	134,2	-	214,6	94,2	134,6	14,2	114,2	Аг As Ba Ca Cd Co Cr Cu Fe Li Mg Na Ni Pb S Sb Sc Si Zn
162,9	62,9	62,9	-	8462,9	7062,9	1755,4	4745,4	4438,1	14368,1	6478,1	24328,1			1428,1	2428,1	
-	36	41,2	94,2	48	68	74,6	84,6	23,2	42,2	-	-	52,2	53,6	-	59,2	
12982,3	15962,3	5852,3	28592,3	24852,3	25982,3	39623,9	63963,9	176,5	376,5	31876,5	36356,5	6386,5	3362,5	14376,5	7366,5	
-	31,8	-	21,5	-	11,5	11,4	13,7	-	-	-	23,8	-	11,6	-	13,8	
-	54,2	-	22,6	-	26,2	24,6	14,2	62,7	61,7	43,2	61,9	51,2	31,4	24,6	41,7	
198,6	198,6	-	128,6	124,9	178,9	132,7	136,1	163,1	142,1	-	-	42,6	59,1	19,8	39,1	
28298	19688,2	282,7	12898	6988,2	9278	6370,2	3170,9	13964,2	10021,6	942,6	6921,7	13641,2	23624,2	923,2	13921	
62847,9	38947,9	112847,	52847,4	86847,8	39837,9	112657,	101677,	164358,7	232578,9	195635,9	202358,9	41368,9	52646,9	42168,5	22348,9	
-	14,3	-	15,3	-	5,3	-	4,7	-	-	-	-	-	21,2	-	4,2	
29235,9	61235,7	20265,7	14235,9	68235,9	20225,9	2463,1	7463,3	-	-	16482,5	64682,5	56682,5	76824,5	668,3	4682,5	
32529,5	31539,4	-	31359,5	22439,5	32529,5	2483,7	5433,7	1104,6	7494,8	-	-	11494,8	12144,8	1763,2	1044,8	
20315,2	314,7	-	35,2	-	305,2	-	135,8	119,4	132,1	52,4	184,1	143,5	172,1	54,8	149,1	
14837,5	74537,5	4037,5	54537,5	36837,5	154027,	12644,6	32944,6	22411,6	72821,6	862,6	2811,4			64527,8	82811,6	
-	-	-	-	10234,5	21326,4	-	-	-	-	68578,4	92742,8	12381,6	21861,6			
-	414,7	-	18514,7	51,7	514,7	-	6485,9	82,4	169,4	-	62,4	263,7	162,4	232,4	259,4	
62,7	60,9	75,3	59,5	3,7	5,1	6,3	6,3	34,1	56,1	30,6	61	23	13	37,7	2,4	
-	-	-	-	-	-	-	-	81325,4	71325,6	62325,4	71325,4	161326,4	141365,4	21242,4	170325,	
4592,6	42695,4	12574,8	25934,6	18592,6	1,259	4379	9339	5943,7	7853,4	253,4	3963,4	69853,4	9983,4	4963,6	7953,4	



Слика 43. Микроструктура отпада из рафинерије олова, сви узорци са површине



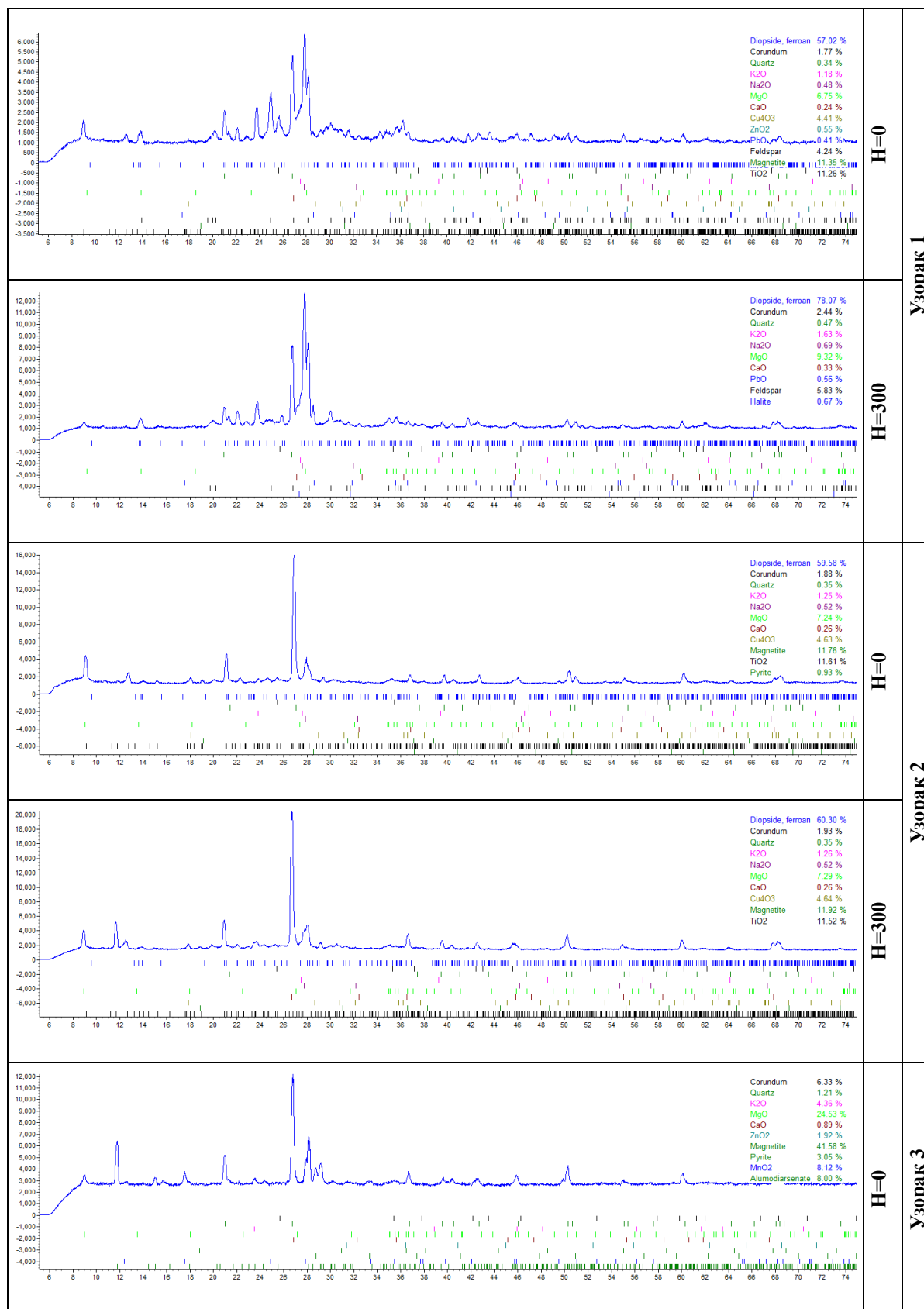
Слика 44. Микроструктура отпада на дубини од 300 mm

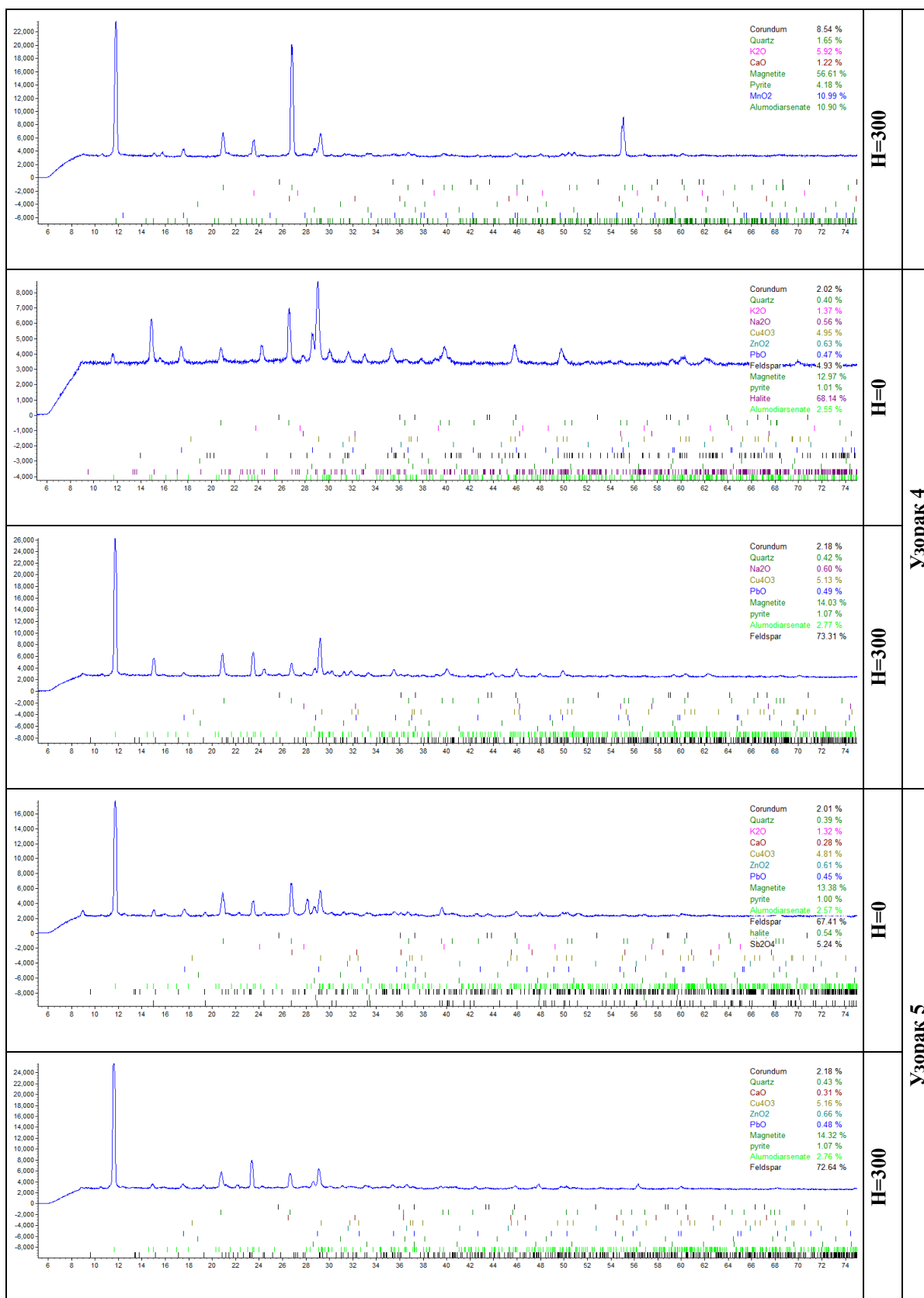
Табела 24. Семиквалитативна анализа узорка

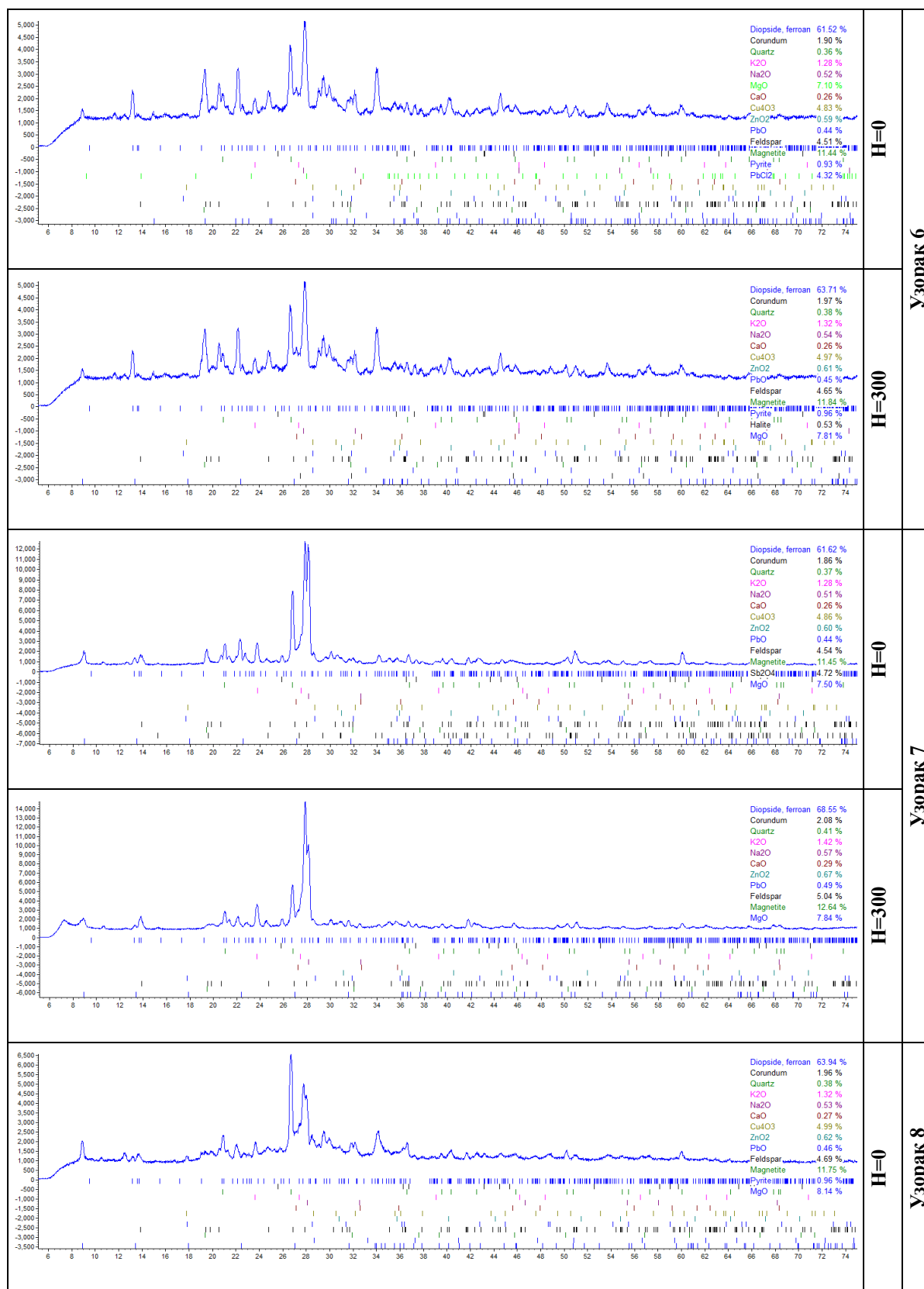
Узорак		Н, mm	Детектовани елементи на површини узорка (мас. %)																
			O	Na	Mg	Al	Si	S	K	As	Cl	Fe	Cu	Zn	Pb	Ca	Ti	Mn	Sb
Узорак 8	Узорак 7	Узорак 6	Узорак 5	Узорак 4	Узорак 3	Узорак 2	Узорак 1	Узорак	Н, mm	Узорак	Узорак 1	Узорак 2	Узорак 3	Узорак 4	Узорак 5	Узорак 6	Узорак 7	Узорак 8	Узорак
300	0	300	0	300	0	300	0	300	0	300	0	300	0	300	0	300	0	300	0
59,7	48,3	59,3	50,4	48,2	49,2	74,9	50,7	49,5	48,6	52,2	49,2	74,2	73,5	57,1	52,7	57,1	1,19	1,19	0
2,91	3,7	2,51	2,74	2,19	5,09	-	1,19	-	0,47	-	-	0,63	0,83	1,79	1,19	0,63	0,83	1,19	0
3,56	8,95	2,69	0,65	8,86	1,97	-	0,91	-	-	-	8,46	0,89	0,79	0,57	0,85	0,89	0,79	0,85	0
5,02	3,59	5,02	6,42	5,75	3,41	1,44	2,06	1,7	1,23	0,98	1,64	4,61	4,83	7,27	6,3	4,61	4,83	7,27	0
15,9	9,81	15,9	19,2	13,7	10,2	3,33	6,99	3,59	5,38	4,28	5,64	13,1	12,1	18,6	17,5	13,1	12,1	18,6	0
-	6,8	-	-	1,85	3,32	7,45	8,15	11,1	7,76	12,0	8,21	-	1,56	-	-	-	1,56	-	0
1,61	1,17	1,61	1,99	0,86	1,01	-	-	0,27	0,24	0,29	0,36	0,81	0,86	1,61	1,47	0,81	0,86	1,61	0
-	-	-	-	0,96	1,5	0,31	1,16	0,86	1,08	0,65	1,91	-	-	-	-	-	-	-	0
-	0,3	-	-	0,13	0,32	-	2,45	-	0,15	-	-	-	-	0,53	-	-	-	-	0
7,36	2,88	10,3	6,59	9,54	6,16	7,98	16,3	17,0	26,1	25,4	21,2	4,86	4,93	4,66	5,77	4,86	4,93	4,66	0
-	0,94	0,98	1,34	0,89	1,31	0,26	0,81	0,84	0,64	-	-	0,21	-	0,53	2,42	0,21	-	0,53	0
0,86	3,79	0,86	2,68	1,55	2,98	0,55	1,55	-	0,77	-	0,14	-	-	-	1,84	-	-	-	0
2,43	8,23	0,63	4,24	2,45	11,7	1,05	4,09	7,39	7,5	-	-	-	-	6,39	8,55	-	-	6,39	0
0,9	0,94	0,98	1,42	2,96	1,69	2,65	3,42	6,18	-	3,18	2,63	0,35	-	1,1	0,86	0,35	-	1,1	0
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,25	0,2	0,27	-	0,25	0,2	0,27	0
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,36	0,65	-	-	-	-	-	-	-	0
-	-	-	2,2	-	-	-	2,14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0

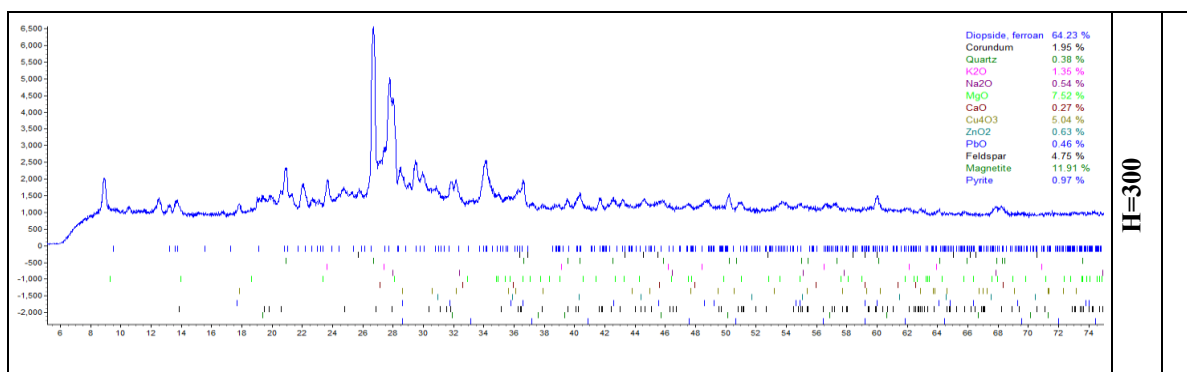
8.1.3. Минералозна анализа отпада технолошког процеса рафинације сировог олова

Резултати дифрактометријске анализе су дати на следећим сликама (слика 45).





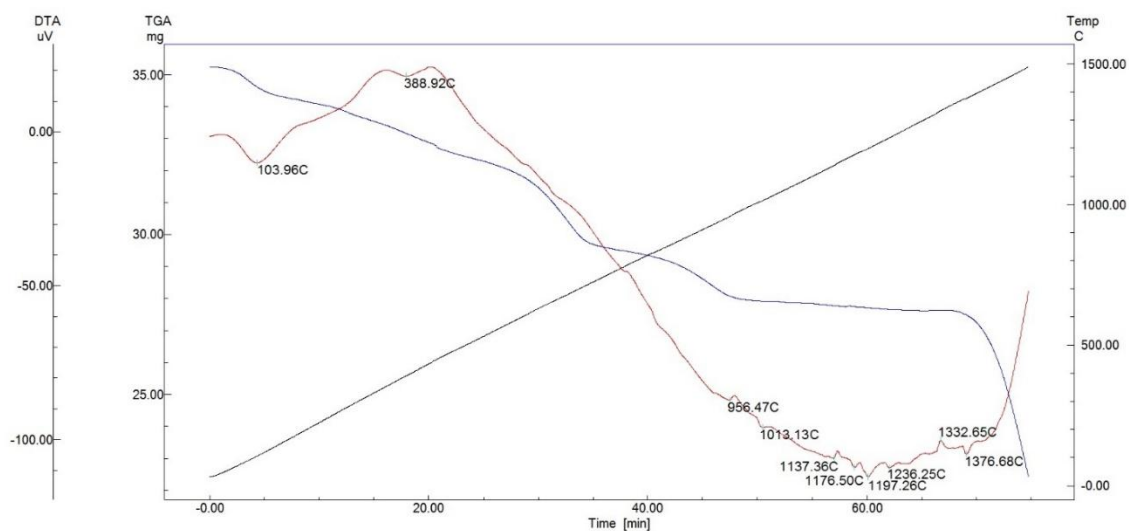




Слика 45. Дифрактограми узорака 1-8 на површини отпада и на дубини од 300 mm

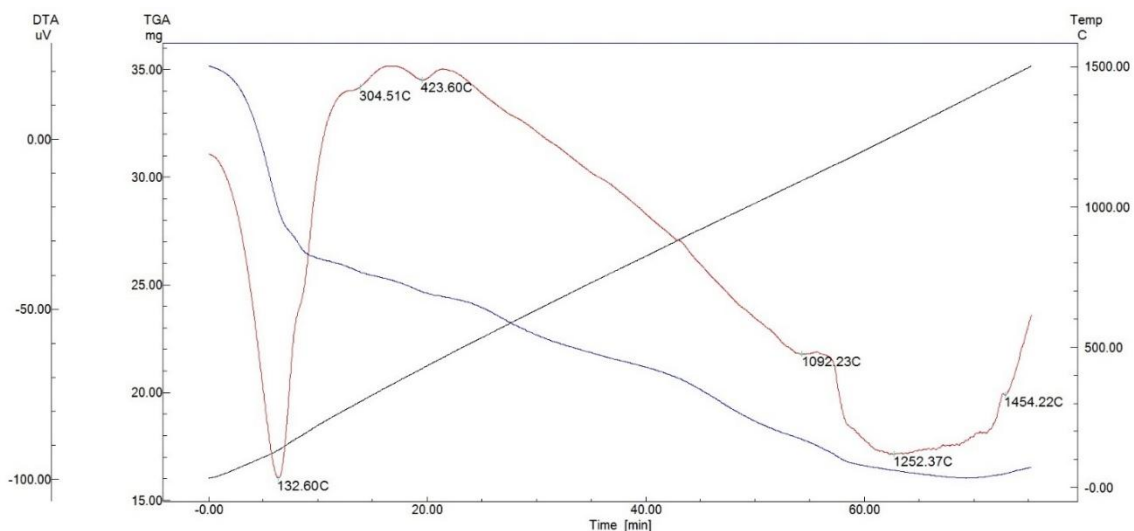
8.1.4. Диференцијална термијска анализа DTA

Узорци који су подвргнути диференцијалној термијској анализи су обухватили композит састављен од свих осам узорака, слика 46, као и узорке број 3, слика 47 и узорке број 6, слика 48 као најрепрезентативније. На слици 46 која приказује резултате композита, нема истакнутих пикова због сувише великог броја једињења, и није било могуће издвојити најистакнутије делове.

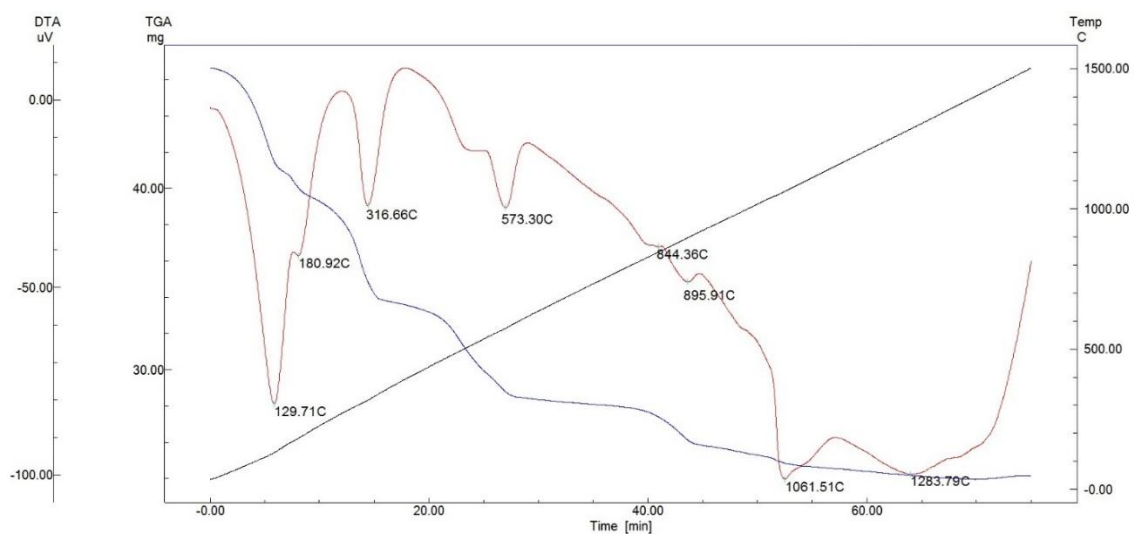


Слика 46. Графички приказ диференцијалне термијске анализе композитних узорака

Главна карактеристика узорка 3 (слика 47) је што је отпад технолошког процеса рафинације олова у матрици диопсида, вероватно као састава земљишта на депонији. Насупрот томе узорак 6 (слика 48) је у матрици фелдспара који се налазио у јаловишном отпаду. На графику диференцијалне термијске анализе узорка 6, види се присуство и трансформација PbCl_2 , PbCO_3 , што је потврђено дифрактометријском анализом, XRD.



Слика 47. Графички приказ диференцијалне термијске анализе узорка 3



Слика 48. Графички приказ диференцијалне термијске анализе узорка 6

Потврђено присуство водорастворних форми једињења олова значи да ће пенетрација олова по дубини земљишта и потенцијално у водотокове бити бржа и значајнија.

8.2. Испитивање земљишта као реципијента контаминације

8.2.1. Хемијска анализа земљишта- садржај макро и микро елемената

Хемијска анализа је обухватала макро и микро елементе као и тешке метале и токсичне елементе.

Резултати ICP анализа у четири фазе су представљени у табелама 25-28.

Табела 25. Резултати ICP IF анализе

	Unk: IF 1		Unk: IF 2		Unk: IF 3		Unk: IF 4	
	RM	RSD	RM	RSD	RM	RSD	RM	RSD
Al	27,72	2,32	11,04	0,53	476,41	0,60	444,04	2,85
Ca	857,66	1,07	5523,92	0,31	17491,27	1,92	20039,01	0,57
Cd	0,36	0,59	3,91	0,31	13,08	0,78	7,80	2,03
Co	0,62	1,93	0,65	2,50	0,10	0,60	1,32	2,57
Cr	0,12	12,06	0,13	12,11	0,45	1,74	0,80	3,43
Cu	308,65	0,53	192,79	0,32	19,79	0,72	49,85	1,79
Fe	6,82	5,11	9,86	4,76	3,65	8,35	9,92	9,23
K	39,82	1,20	57,74	0,88	30,51	0,44	20,68	2,27
Mg	90,85	1,12	487,76	0,90	386,38	1,91	395,93	0,86
Mn	43,86	1,32	44,84	1,12	157,56	0,34	1411,78	4,81
Mo	0,01	186,40	0,10	4,63	0,05	13,12	0,00	0,00
Na	57,92	0,70	1548,30	0,79	1509,73	0,34	41,96	2,88
Ni	2,62	1,02	7,82	0,27	14,22	0,75	8,51	2,07
P	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	58,57	1,27	1966,84	0,42	14962,59	0,79	23399,68	2,18
Zn	138,66	1,14	4815,20	0,43	1317,21	1,76	1880,88	3,39
As	0,12	17,35	5,77	3,21	17,12	2,67	2,93	2,55
Sc	0,01	64,42	0,51	2,05	1,17	7,98	0,95	3,69
Pb	7256,93	1,43	10062,25	0,32	164,80	3,74	407,77	1,96

	Unk: IF 5		Unk: IF 6		Unk: IF 7		Unk: IF 8	
	RM	RSD	RM	RSD	RM	RSD	RM	RSD
Al	182,13	6,16	105,00	0,65	34,51	2,09	25,07	6,94
Ca	24574,57	1,44	3935,04	1,02	556,82	3,91	1490,39	3,85
Cd	3,07	2,54	2,90	4,43	0,01	16,07	0,05	4,02
Co	0,59	2,84	0,22	1,52	0,02	87,23	0,09	6,41
Cr	1,84	6,01	1,37	1,71	0,04	20,21	0,07	3,65
Cu	59,36	2,10	22,62	3,73	0,00	0,00	5,42	3,73
Fe	12437,44	4,67	28685,83	0,97	47,83	18,61	17,63	15,02
K	12,26	4,76	130,37	0,50	45,18	0,70	36,78	1,53
Mg	121,12	1,88	45,97	1,78	86,03	1,56	168,65	3,42
Mn	83,28	5,58	17,12	0,90	8,75	0,34	45,60	1,51
Mo	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	21,14
Na	34,38	6,70	45,43	1,62	3119,91	0,90	2609,92	1,37
Ni	2,17	2,30	0,57	4,35	0,28	2,79	1,03	2,84
P	0,00	0,00	0,00	0,00	599,05	1,08	58,08	1,66
S	33663,66	2,36	13857,94	4,18	160,04	1,40	132,15	3,23
Zn	364,36	4,41	82,47	1,24	2,46	0,28	43,22	1,21
As	656,50	2801,62	1,38	1,2304	5874,1446	656,5031	2,46	1,38
Sc	1,11	0,55	3,544	6,92	0,24	1,11	4,83	3,54
Pb	28,93	2395,97	0,27	5,16	205,24	28,93	9,40	0,27

Табела 26. Резултати ICP IIF анализе

	Unk: IIF 1		Unk: IIF 2		Unk: IIF 3		Unk: IIF 4	
	RM	RSD	RM	RSD	RM	RSD	RM	RSD
Al	426,98	2,42	599,84	4,73	3720,20	3,51	726,90	4,14
Ca	421,68	5,64	1052,34	12,96	157,41	2,46	227,35	7,87
Cd	0,57	1,65	2,92	0,61	2,11	4,37	0,49	8,87
Co	0,96	0,48	2,19	0,81	0,63	4,02	0,22	6,85
Cr	1,83	2,12	3,40	6,00	1,78	14,60	1,34	3,79
Cu	195,29	1,42	320,80	1,19	24,85	3,55	11,92	2,52
Fe	2821,50	0,99	4208,37	5,09	494,21	1,44	1253,00	2,85
K	41,07	2,03	70,02	4,66	14,21	5,54	9,58	4,37
Mg	114,88	3,28	412,97	0,35	67,68	55,08	41,17	6,13
Mn	115,60	1,95	270,85	7,04	54,79	3,80	33,76	10,06
Mo	0,00	0,00	0,02	31,50	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	56,03	2,13	174,16	3,95	94,71	13,50	71,21	2,28
Ni	4,09	1,27	13,69	1,01	3,20	3,79	1,01	13,55
P	77,90	0,20	17,28	8,36	0,00	0,00	0,00	0,00
S	1384,60	1,22	1618,22	0,99	412,32	4,90	297,48	8,14
Zn	159,18	2,45	2938,77	4,33	207,26	4,51	124,02	2,91
As	2772,10	1,53	857,03	2,36	2649,87	1,15	71,77	0,83
Sc	0,11	11,28	0,16	9,01	2,37	3,81	0,98	3,88
Pb	17701,88	0,39	20289,62	1,37	8586,42	0,83	7798,84	1,00

	Unk: IIF 5		Unk: IIF 6		Unk: IIF 7		Unk: IIF 4	
	RM	RSD	RM	RSD	RM	RSD	RM	RSD
Al	87,56	9,58	31,43	25,78	115,34	0,30	702,61	1,69
Ca	316,67	14,66	550,14	8,63	46,39	8,73	173,43	6,20
Cd	0,18	13,98	0,11	0,85	0,16	1,72	0,01	2,71
Co	0,15	8,14	0,02	9,74	0,03	36,99	0,18	8,60
Cr	0,45	14,08	0,04	15,89	0,10	9,56	0,04	12,69
Cu	10,15	0,84	4,22	8,73	1,94	2,88	0,00	0,00
Fe	1272,02	5,81	1006,02	8,78	1682,40	1,23	181,05	10,19
K	6,98	10,75	8,13	1,03	5,93	2,72	4,34	1,18
Mg	30,05	7,37	3,80	4,89	1,98	11,20	17,63	18,14
Mn	7,12	7,60	0,66	10,73	2,31	0,29	35,55	5,52
Mo	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	6,13	18,71	19,19	19,76	2,80	20,92	34,52	2,29
Ni	0,57	1,43	0,00	0,00	0,00	0,00	0,23	0,11
P	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	116,14	7,93
S	343,04	6,33	685,93	9,17	386,85	2,83	7,80	13,41
Zn	49,25	1,23	9,06	0,91	11,65	8,54	1,41	3,11
As	4544,98	5204,20	1,71	0,93	5923,44	4544,98	0,79	1,71
Sc	0,30	0,29	3,12	13,57	0,25	0,30	8,34	3,12
Pb	15066,07	8077,31	1,52	0,25	3830,14	15066,07	0,54	1,52

Табела 27. Резултати ICP IIIF анализе

	Unk: IIIF 1		Unk: IIIF 2		Unk: IIIF 3		Unk: IIIF 4	
	RM	RSD	RM	RSD	RM	RSD	RM	RSD
Al	54,61	12,06	69,87	5,56	2471,82	1,69	1207,24	1,54
Ca	233,94	8,85	205,30	0,50	668,83	1,72	647,63	2,69
Cd	0,00	0,00	0,02	10,89	3,41	0,33	0,92	0,05
Co	0,05	17,82	0,04	10,65	1,40	0,71	0,63	2,08
Cr	0,06	11,44	0,25	1,16	21,90	0,82	8,20	0,75
Cu	0,00	0,00	6,71	9,53	257,06	0,47	63,41	0,14
Fe	57,28	10,70	247,93	0,57	12588,53	0,38	7971,59	0,03
K	2,07	35,51	4,01	13,44	89,58	1,17	56,56	1,21
Mg	17,47	11,62	18,14	8,99	376,21	1,06	783,16	0,80
Mn	49,98	5,85	1,25	2,13	86,53	0,82	61,81	0,47
Mo	0,02	6,42	0,05	16,73	0,17	1,35	0,17	9,40
Na	20,34	26,57	7,44	8,40	566,08	1,47	108,22	1,50
Ni	0,06	0,26	0,30	0,55	19,22	0,58	9,44	0,29
P	77,08	0,04	23,48	15,28	133,92	0,38	62,91	1,13
S	1,87	7,95	201,95	10,34	4172,07	0,48	1811,86	0,10
Zn	2,16	6,80	5,62	9,74	501,25	0,42	249,55	0,35
As	17195,45	0,86	4765,46	1,75	16995,60	1,48	302,87	1,98
Sc	3,59	1,55	1,29	2,33	28,15	1,23	14,66	1,12
Pb	29353,09	0,75	37316,64	0,17	5775,34	0,41	1749,44	0,49

	Unk: IIIF 5		Unk: IIIF 6		Unk: IIIF 7		Unk: IIIF 8	
	RM	RSD	RM	RSD	RM	RSD	RM	RSD
Al	85,49	0,04	100,63	1,46	2709,62	1,50	2252,92	0,65
Ca	517,52	3,04	36,40	9,84	804,19	1,11	821,94	1,11
Cd	2,04	1,10	3,19	0,69	0,30	0,48	0,25	2,00
Co	0,50	3,20	0,84	3,36	0,68	0,84	0,73	0,34
Cr	2,54	0,89	0,74	2,03	2,05	1,59	1,96	1,02
Cu	131,23	0,22	205,13	0,42	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	24654,65	1,19	38017,31	2,79	4173,46	0,38	3223,41	1,54
K	65,07	0,19	6,72	0,96	198,79	0,68	146,17	0,37
Mg	81,83	1,14	12,13	0,88	687,96	0,88	630,32	0,19
Mn	10,66	0,22	33,70	0,32	63,68	0,87	59,17	0,68
Mo	0,12	14,04	0,10	6,02	0,23	0,28	0,25	3,63
Na	204,90	0,58	45,34	2,43	177,63	1,49	170,38	0,64
Ni	0,97	2,73	0,83	2,65	2,05	0,42	2,19	0,72
P	78,68	0,62	122,31	0,90	680,51	0,25	643,69	0,46
S	17987,99	0,50	25383,01	0,52	127,06	0,49	85,91	0,44
Zn	107,51	0,65	200,26	0,11	12,09	0,86	15,00	0,76
As	36440,18	33590,90	2,72	1,79	2731,07	36440,18	1,13	2,72
Sc	1,46	0,93	9,41	4,39	16,42	1,46	7,50	9,41
Pb	9348,72	3417,17	0,33	0,49	437,41	9348,72	0,36	0,33

Табела 28. Резултати ICP IVF анализе

	Unk: IVF 1		Unk: IVF 2		Unk: IVF 3		Unk: IVF 4	
	RM	RSD	RM	RSD	RM	RSD	RM	RSD
Al	7744,80	0,43	5743,68	0,28	2677,81	0,38	7571,51	0,74
Ca	870,11	1,86	1430,93	1,30	913,22	1,32	1028,21	1,26
Cd	3,64	0,16	2,49	3,09	5,26	0,21	3,12	0,21
Co	6,63	0,24	2,84	4,63	3,47	0,23	4,09	0,78
Cr	24,26	0,71	51,54	0,22	37,56	0,32	31,62	0,36
Cu	90,95	0,30	47,93	7,40	139,70	0,11	49,43	0,60
Fe	42060,96	0,44	39331,74	0,55	60598,50	0,41	39132,83	0,60
K	1022,01	0,26	934,97	1,80	486,08	0,44	1120,22	0,30
Mg	2096,82	1,58	3823,79	0,76	790,02	1,78	2413,98	0,76
Mn	154,15	0,38	160,12	0,62	175,41	0,86	106,72	0,48
Mo	1,31	1,24	0,21	2,15	0,48	1,23	0,31	6,94
Na	313,63	0,68	348,42	0,38	1334,66	0,67	136,93	0,22
Ni	26,55	0,26	22,45	0,19	46,57	0,26	35,37	0,19
P	462,30	0,16	330,56	0,03	421,30	0,49	1054,71	0,10
S	4826,68	0,17	2745,48	0,08	8169,58	0,31	1545,31	0,10
Zn	267,76	0,30	453,40	0,19	517,71	0,18	245,45	0,43
As	31707,38	1,24	18338,95	0,74	50878,91	0,71	11980,46	0,65
Sc	37,65	1,55	23,02	0,58	30,59	0,89	34,11	2,37
Pb	25569,97	0,21	15664,45	0,33	5061,22	0,36	3004,31	0,41

	Unk: IVF 5		Unk: IVF 6		Unk: IVF 7		Unk: IVF 8	
	RM	RSD	RM	RSD	RM	RSD	RM	RSD
Al	954,45	0,46	890,87	0,99	11106,70	1,02	9145,38	0,64
Ca	466,57	0,67	413,40	3,03	748,56	1,98	778,37	2,11
Cd	9,69	0,69	11,35	3,19	1,88	2,26	1,88	1,06
Co	2,28	1,28	2,90	3,36	6,29	1,48	6,61	0,65
Cr	18,41	0,77	3,62	0,80	7,25	0,27	7,11	0,40
Cu	482,58	0,10	707,82	2,58	5,40	1,59	7,07	1,50
Fe	115115,12	0,45	126840,43	0,56	24314,52	0,59	23831,45	0,73
K	816,82	0,84	269,50	0,81	482,47	0,66	403,89	0,43
Mg	205,51	2,18	133,21	0,76	2643,06	0,19	2298,97	1,28
Mn	280,88	0,20	249,70	0,52	147,73	0,23	157,61	0,24
Mo	0,38	6,82	0,00	0,00	0,11	3,04	0,08	11,15
Na	1008,01	0,45	98,64	1,04	179,61	0,82	186,22	0,99
Ni	5,37	0,06	2,37	1,91	4,70	1,22	4,89	1,10
P	230,73	0,82	83,17	4,25	166,65	1,91	116,90	1,30
S	53003,00	0,32	75756,07	1,19	91,20	2,11	84,13	2,01
Zn	840,84	0,18	1074,91	0,70	37,79	0,53	37,10	0,53
As	63899,69	67233,75	1,49	2,50	781,60	63899,69	0,69	1,49
Sc	6,25	3,71	1,19	2,94	62,72	6,25	1,73	1,19
Pb	12243,23	1971,24	0,83	0,61	120,25	12243,23	0,10	0,83

Псеудототал резултата приказан је у табели 29.

Табела 29. Псеудототал резултата ICP анализе

	Unk: P 1		Unk: P 2		Unk: P 3		Unk: P 4	
	RM	RSD	RM	RSD	RM	RSD	RM	RSD
Al	9560,07	1,83	7535,49	1,66	10539,39	1,14	9648,44	0,78
Ca	2874,10	1,03	17989,78	0,31	26372,43	0,19	24768,94	0,83
Cd	5,40	0,27	10,57	2,89	49,84	0,35	17,77	0,24
Co	9,25	0,23	8,72	1,29	12,06	0,61	7,83	0,34
Cr	32,98	0,68	58,77	0,41	76,29	0,59	46,60	0,46
Cu	714,98	0,26	986,66	1,02	700,16	0,28	268,03	0,21
Fe	51162,60	1,42	48239,64	0,44	100165,56	0,25	65301,89	0,75
K	1229,44	0,40	1383,30	1,00	808,21	1,94	1472,32	1,13
Mg	2625,37	0,85	5254,97	0,40	1785,03	0,40	3284,10	0,56
Mn	403,02	0,82	823,40	0,72	1421,23	0,51	2388,79	0,61
Mo	7,77	0,39	0,43	2,81	0,76	1,39	0,08	9,97
Na	418,05	0,87	1578,65	0,47	5537,64	0,62	176,51	0,72
Ni	40,27	0,25	68,48	3,64	114,67	0,26	57,31	0,09
P	1651,54	0,27	847,25	0,76	511,50	0,53	1055,11	0,28
S	12845,34	0,10	6618,40	0,06	36750,61	0,27	33100,11	0,17
Zn	633,96	0,03	4820,56	0,79	2584,52	0,61	2428,09	0,72
As	3870,40	0,67	5237,38	0,48	39102,37	0,62	8583,59	0,73
Sc	2,38	1,40	13,01	1,14	61,02	2,73	56,07	3,12
Pb	25036,82	0,57	30339,74	0,23	10079,91	0,45	7273,48	0,25

	Unk: P 5		Unk: P 6		Unk: P 7		Unk: P 8	
	RM	RSD	RM	RSD	RM	RSD	RM	RSD
Al	1379,31	1,38	1905,45	0,35	10023,04	1,88	10485,13	1,01
Ca	10141,56	0,40	5134,72	0,35	3075,02	2,27	4025,13	0,73
Cd	17,27	0,20	27,25	0,22	2,19	0,14	2,98	0,11
Co	3,67	1,13	5,60	0,38	6,33	0,22	7,76	0,26
Cr	21,71	0,29	7,17	0,47	7,19	0,63	8,98	0,99
Cu	828,31	0,30	922,07	0,39	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	159528,13	0,45	206316,55	0,35	24342,64	0,23	26194,42	0,48
K	1283,85	0,70	595,76	0,67	599,42	0,59	655,90	1,05
Mg	325,99	1,03	149,12	0,29	2357,01	1,27	2772,25	0,57
Mn	358,08	0,18	410,62	0,40	526,57	0,59	624,14	0,87
Mo	0,15	0,84	0,00	0,00	0,00	0,00	0,51	6,53
Na	1943,38	1,22	116,93	0,37	2808,69	0,44	3458,07	1,11
Ni	8,21	0,56	10,45	0,15	7,34	0,48	11,06	0,23
P	222,94	0,63	66,76	0,73	1919,56	0,06	1629,38	0,11
S	55172,41	0,09	65827,69	0,21	703,10	0,07	388,80	0,04
Zn	1142,29	0,32	1513,39	0,27	58,21	0,58	90,90	0,68
As	50966,14	52306,18	1,00	1,33	7586,22	50966,14	0,45	1,00
Sc	6,31	5,11	1,38	1,25	60,87	6,31	1,43	1,38
Pb	5719,74	2348,43	0,27	0,76	1648,01	5719,74	0,50	0,27

8.3. Дискусија резултата

Хемијски и минералошки састав отпада из рафинерије олова указује на хетерогену, киселу, ситнозрнасту структуру отпада. Као што је приказано у табели 23, олово и цинк су високо концентровани, а процес обраде зависи од минералошког састава. Са листе критичних сировина, сребро, као пратећи метал за језгро олова и цинка у руди, налази се у свим узорцима (у распону од 14,2 до 214,6 mg/kg, са просечном вредношћу од 86,25 mg/kg), са концентрацијом која одговара саставу руде олова (просечна вредност 89 mg/kg у трепкаминима). То указује да процес рафинерије олова није добро урађен и да количина сребра у отпаду захтева рециклажу или ревалоризацију отпада из рафинерије олова. Бакар је производ прве фазе процеса рафинерије олова. Његова концентрација је веома висока (у распону од 297 до 28.298 mg/kg, са просечном вредношћу од 10.683 mg/kg или 1,0683 %, што одговара неким активним рудницима).

Међутим, постоје и значајне количине антимона у узорцима 5 и 7 (6.485,9 mg/kg и 18.514,7 mg/kg, респективно). Изузетно високе концентрације арсена у узорку 3 и узорку 4 (24.231 и 14.368 mg/kg, респективно) доказују порекло тог отпада који је отпад из фазе обраде минерала у процесу производње олова и цинка.

Једињења пронађена у минералошкој анализи одговарају хемијској и полуквалитативној анализи представљеној раније. Узорак 1 садржи тешке метале и арсен само у облику оксида. Узорак 2 показује присуство пирита, материјала који се користи у агломеративном пржењу концентрата олова, али и као састојак отпада од прераде руде. Узорак 3, поред пирита, такође садржи алумодиарсенат у веома високој концентрацији, што показује облик арсена у отпаду. Дифрактограм узорка 4 укључује халит, минерал NaCl, из смеше агенаса коришћених у другој фази рафинерије, и уклањање As, Sb и Sn, који су рекристализовани током процеса старења. Суштина алкалне рафинације је следећа: течно прљаво олово се загрева на (420–450) °C и пропушта кроз растопљену смешу натријум хидроксида и натријум хлорида. Нечистоће садржане у олову оксидују се кисеоником из ваздуха, а процес оксидације се значајно убрзава употребом NaCl. NaNO₃ се топи на 308 °C и разлаже се даљим загревањем, ослобађајући кисеоник и формирајући NaNO₂. NaCl је активни оксидатор арсена, антимона и калаја и служи за формирање натријум арсената, станата и антимоната из виших оксида арсена, калаја и антимона. Натријум хидроксид, у присуству натријум хлорида, боље оксидује нечистоће - то јест, боље везује нечистоће и једињења. Алумодиарсенат није једино једињење које је нуспроизвод у другој фази рафинерије олова, као што је приказано на дифрактограму узорка 5. Као што је приказано на слици 45, постоји и висока концентрација Sb₂O₄, што указује да је нуспроизвод омекшавања сировог олова, алкалне рафинисања Харисовим процесом у Трепчи, произвео минерале који се могу користити за екстракцију арсена и антимона као критичних сировина. Узорак 6 садржи PbCl₂ као производ процеса дезинцификације олова који је коришћен у Трепчи у периоду од 1960. до 1970. године. Процес хлорисања се данас веома ретко користи и заснива се на реакцији гасовитог хлора и течног купатила. Пошто олово садржи малу количину цинка, према закону деловања масе, олово је у суштини хлорисано. Узорци 7 и 8 су слични и садрже прашину

од екстракције бакра. У финалној рафинисању, олово садржи 0,03 до 0,07 % Са, 0,12 до 0,18 % Mg и до 0,05 % Zn. Задатак ове финалне рафинације је уклањање ових нечистоћа.

Све горе наведене нечистоће имају знатно већи афинитет за кисеоник него олово, што доводи до уклањања ових нечистоћа.

Ова операција се обично изводи у котловима користећи натријум хидроксид и натријум нитрат као оксидансе. Добијени међупроизвод је у облику праха и назива се Са–Mg прашина. Сви узорци, осим бр. 2, бр. 7 и бр. 8, садрже Са–Mg прашину у облику оксида. Остатак садржаја Са и Mg је у облику састојака у фероан-диопсиду.

Садржај фелдспата у узорцима 1, 4 и 7 је нормалан за околну земљиште у рударском региону, али је садржај у узорку 6 много већи него уобичајено. Међутим, фелдспат је група минерала који се често налазе у стенама, као што су гранит и гнајс, и није директно повезан са процесом рафинације олова. Стога, није типична компонента отпада из рафинерије олова. Провером старих евиденција компаније, утврђено је да је депонија коришћена за складиштење неких грађевинског материјала и одржавање путева, и то би могло бити могуће порекло присуства фелдспата, али делимично и присуства халита. Када је реч о разликама између површине гомиле отпада и минералошког састава отпада на дубини од 300 mm, појаве тешких метала су у складу са налазима BCR анализе коју су аутори урадили раније. Већина бакра и цинка није продрла дубоко кроз дубински стуб, али су облици њиховог појављивања остали исти. Скандијум је присутан у узорцима 3, 4, 7 и 8 у отпаду генерисаном приликом уклањања As, Sn и Sb, и може се очекивати да буде у облику арсената, антимоната или станата.

Отпад из рафинерије олова представља вредан извор критичних сировина, драгоцених, као што је Ag (у распону од 14,2 до 214,6 mg/kg, са просеком од 86,25 mg/kg); тешки метали, као што су Cu (у распону од 282,7 до 28.298 mg/kg, са просеком од 10.683,7 mg/kg или 1,0683 % што одговара неким активним рудницима), Ni и Zn (у распону од 1,259 до 69.853,4 mg/kg, са просеком од 14.304,81 mg/kg), Sc (у распону од 2,4 до 75,3 mg/kg, са просеком 33,61 mg/kg), Pb (у распону од 862,6 до 154.027,5 mg/kg, са просеком од 45.046 mg/kg), Sb (у распону од 51,7 до 18.514,7 mg/kg, са просеком од 2.267,8 mg/kg), Ca (у распону од 167,5 до 63.963 mg/kg, са просеком од 19.880 mg/kg), Mg (у распону од 668,3 до 76.824,5 mg/kg, са просеком од 31.670 mg/kg) и Sn; металоиди, као што је арсен (у распону од 62,9 до 24.328,1 mg/kg, са просеком од 5.829,53 mg/kg); и минерали, као што је фелдспат. Садржај фелдспата је био од 4,24 % у већини узорака до 73,31 % у узорцима 4 и 5.

Велики садржај фелдспата није пронађен у руди као мерни минерал. Доказано је да је већина тешких метала у облику оксида, осим As. Хемијски, минералошки и структурни састав отпада из рафинерије олова представља претњу по животну средину због своје ситнозрне структуре. Ситнозрни материјал који садржи олово се распршује дисперзијом ваздуха, продирањем дуж дубинског стуба и могућношћу уласка у водени ток мање од 50 m од одлагалишта отпада. Олово је присутно у облику оксида, хлорида и карбоната.

Потребно је екстраховати олово како би се смањила токсичност отпада, јер су PbCl_2 и PbCO_3 растворљиви у земљишту, појачани киселошћу отпада, и стога би могли бити транспортовани у оближњу реку са честицама земљишта ерозијом.

За процесе опоравка вредних метала постоји неколико решења: враћање у процес синтеровања и пржења, оксидационо пржење са накнадном хидрометалуршком обрадом, чичак везивање заједно са другим рециклираним материјалима (згуром), водено испирање са накнадном обрадом раствором, сулфатирање са накнадном хидрометалуршком обрадом, директно испирање сумпорном киселином, метод обраде амонијачне прашине, алкално електрохемијско испирање прашине, обрада прашине у пламеној пећи и обрада прашине у електричној пећи. Пирометалуршке методе нису применљиве на количину и вредности отпада, јер примарна пирометалургија олова у Трепчи није у функцији, па се отпад не може вратити у шахтну, ротациону или електричну пећ. Биолошко испирање је добро успостављено за минерале у редукованом облику, као што су сулфати. Међутим, биолошко испирање оксида је још увек у експерименталној фази. Механизам оксидативног растварања ацидофилним бактеријама које оксидују сумпор и бактеријама које оксидују гвожђе захтева редуковане минералне фазе.

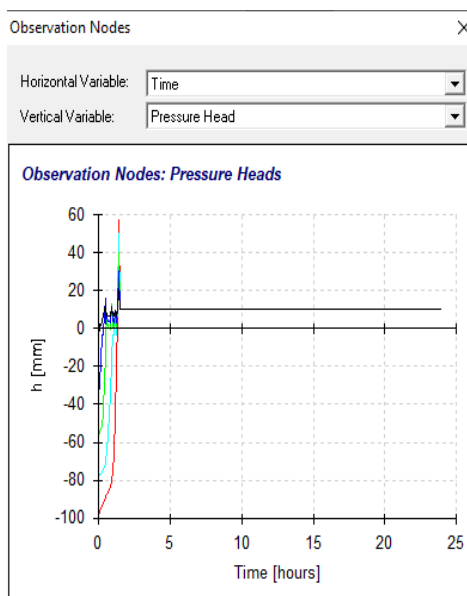
Биолошко лужење је једна од најистраженијих техника за екстракцију метала из оксидованих руда и секундарног отпада. Биолошко лужење се заснива на редокс реакцијама, производећи органске или неорганске киселине и, коначно, излучивање агенаса. Редокс реакције се заснивају на преносу електрона са минерала на микроорганизме или на бактеријској оксидацији јона гвожђа, као што је приказано у истраживању механизма и кинетике AMD у руднику олова и цинка у рударском региону Трепча у случају дренаже киселог рудника услед концентрације пирита, присуства кисеоника и поремећаја руде. Отпад из рафинерије олова је високо оксидован због временских утицаја, а биолошко лужење није први избор за третман. Хидрометалуршки процеси укључују растварање метала, концентрацију и пречишћавање, и опоравак метала. Хемијски састав металуршког отпада, минералошки састав и величина зрна честица отпада директно утичу на најбољи процес третмана. Најчешће коришћени третмани за опоравак метала су електродобивање и талочење. Најзахтевнији део је избор метода за екстракцију метала, било екстракција растварачем или јонска измена из металуршког отпада који садржи многе метале, металоиде или друге вредне минерале. Да би истражили опоравак арсена из металуршког отпада, аутори су спровели лужење на отпаду топљења бакра усвајањем процеса лужења киселином, а резултати показују да су As_2O_3 , PbAs_2O_6 , $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{O}_7$ и $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2$ ефикасно растворени у киселом раствору у процесу лужења. Укратко, арсен и његова једињења се лакше растварају у киселини, а сумпорна киселина може побољшати ефикасност лужења. Међутим, сложеност материјала захтева даља истраживања у постизању оптималних поступака и хемијских средстава. Сумпорна киселина се препоручује за уклањање арсена из прашине олова и цинка, а HCl и HNO_3 се истражују за екстракцију редких елемената из јаловине рудника гвоздене руде. Већина редких елемената су састојци минерала бастназита, монацита и ксенотима. Уобичајени начин њиховог растварања је процес печења у сумпорној

киселини. Резултати киселог лужења су сулфати, који се користе за даљи процес електродобивања. Проблем са отпадом из рафинерије олова је тај што, чак и ако се већина оксида пренесе у сулфате, одвајање сулфата пре даље екстракције може бити тешко. Иако је количина отпада недовољна за изградњу постројења за рециклажу и инвестиције у софистицирану опрему, лужење, биолужење и кисело лужење на гомилама могу бити најбоља технологија за третман. Као резултат тога, само водено лужење са накнадном обрадом у раствору, хидрометалуршка обрада, директно лужење сумпорном киселином и биолужење су препоручене методе за даља истраживања.

8.4. Прорачун продирања воде у земљиште истражног терена помоћу софтверског алата HYDRUS

Прорачун продирања воде у земљиште истражног терена извршен је помоћу софтверског алата HYDRUS.

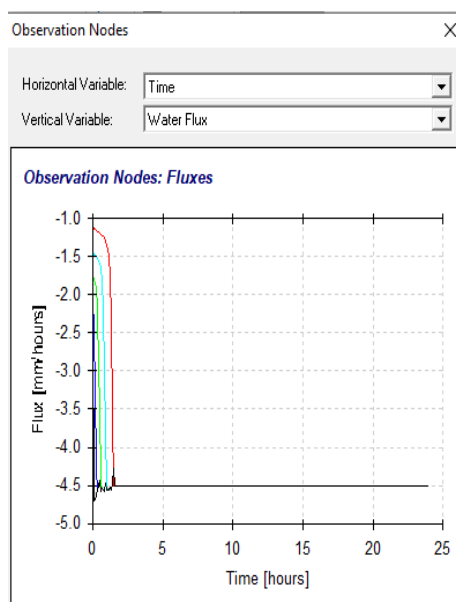
На слици 49, приказана је притисак воде са временом на одређеним тачкама.



Слика 49. Притисак воде са протоком времена на одређеним чворовима (N1 - 20 mm, N2-40 mm, N3-60 mm, N4-80 mm и N5-100 mm)

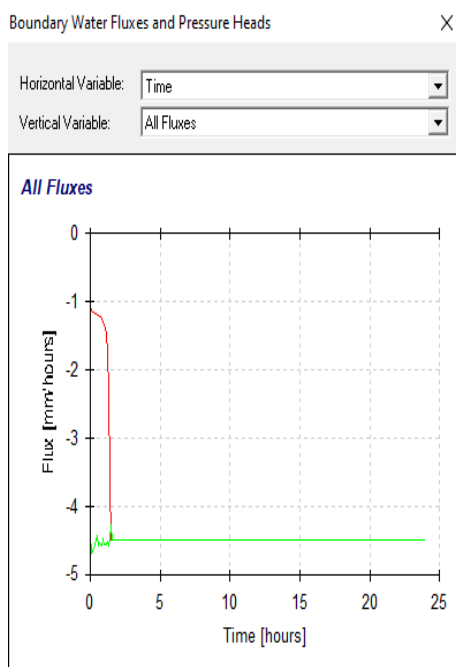
Правац квашења иде по дубини земљишта за 4, 8, 12, 16 и 20 сати, са променом притиска на одређеним тачкама. Минимална почетна вредност притиска је у N5 (-100 mm), па у N4 (-80 mm), N3 (-60 mm), N2 (-40 mm) и N1 (-20 mm), док се са приближавањем фронта одређеним дубинама мења притисак, према позитивној вредности, као што је приказано на графику за чвор N5, где је притисак изнад 0, за приближно време од 2h.

На слици 50, приказана је вредност флукса у односу на време.



Слика 50. Вредности флуksа у односу на време

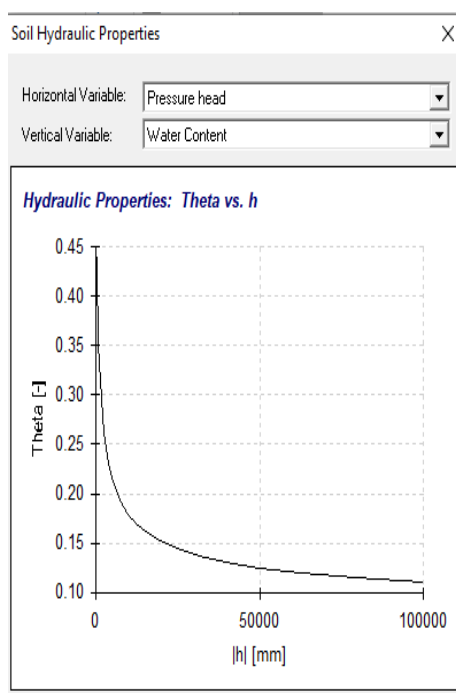
Почетне вредност флуksа у чворовима имају вредности: N1 -1,18 mm/h, N2 -0,05 mm/h, N3 -0,03 mm/h, за N4 -0,01 mm/h и за N5 -0,01 mm/h. Вода продире по дубини земљишта под утицајем гравитације, па за време 1,5h (N1), 8h (N2), 12h (N3), 16h (N4) и 20h (N5) флуks достиже приближно -1.04 mm/h (слика 51).



Слика 51. Укупан флуks у односу на време

Слика 31 приказује садржај воде у профилу земљишта у односу на дубину. Почетни удео воде од 0, 24 cm³/cm³, дефинисан је хидрауличким особинама материјала у испитиваном узорку.

Слика 52 представља удео воде по дубини земљишта у односу на притисак. Иницијални садржај воде је $0,43 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, одређен је саставом отпадног материјала и тла и њиховим хидрауличким особинама у испитиваном узорку.

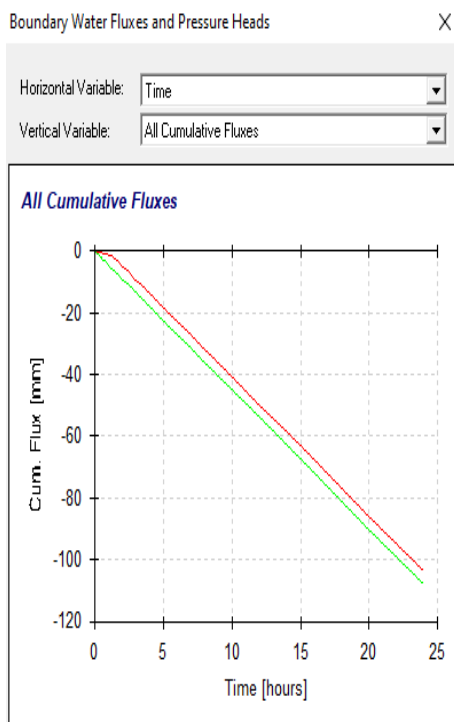


Слика 52. Садржај воде по дубини земљишта

За 4 сата измерен је садржај воде на дубини 70 cm, за 8 сати измерено је на дубини 110 cm, за 12 сати измерено је на дубини 130 cm, док је за 16 сати измерено на 160 cm и за 20 сати је измерено на дубини 180 cm. Укупан садржај воде је еквивалентан садржају засићене воде (Q_s), што је у нашем случају $0,43 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$. Анализирано земљиште по дубини садржи три материјала, за које је Q_s : иловача $0,43 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, песковита иловача $0,41 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ и муљевита иловача $0,45 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, па је тако просечна вредност засићене воде $0,43 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, како се и види на графику.

Кумулативни проток профила, горњи и доњи гранични проток воде у земљишту представљени су на слици 53. Вода се инфилтрира на површини узорка, што условљава позитиван (Pressure Head) притисак, горњи гранични ток, а слободна дренажа (Free Drainage), представља гравитационо одводњавање.

На графику се види да се горњи и доњи гранични ток врло брзо усклађују, јер су линије горњег и доњег граничног тока паралелне, што показује стабилност земљишта.



Слика 53. Приказ кумулативног флукса у узорку

Прорачун програма је дат по корацима и фазама:

***** Program HYDRUS

Water infiltration

Date: 17.11.2023 Time: 9:38:19

Units: L = mm , T = hours, M = mmol

Time [T] 0.0000

Sub-region num. 1

Length [L] 0.10000E+04 0.10000E+04
W-volume [L] 0.44582E+03 0.44582E+03
In-flow [L/T] 0.00000E+00 0.00000E+00
h Mean [L] -0.45000E+02 -0.45000E+02
Top Flux [L/T] -0.49950E+01
Bot Flux [L/T] -0.12304E+01

Time [T] 4.0000

Sub-region num. 1

Length [L] 0.10000E+04 0.10000E+04
 W-volume [L] 0.45000E+03 0.45000E+03
 In-flow [L/T] 0.00000E+00 0.00000E+00
 h Mean [L] 0.10000E+02 0.10000E+02
 Top Flux [L/T] -0.45000E+01
 Bot Flux [L/T] -0.45000E+01
 WatBaIT [L] 0.51975E-04
 WatBaIR [%] 0.000

Time [T] 8.0000

Sub-region num. 1

Length [L] 0.10000E+04 0.10000E+04
 W-volume [L] 0.45000E+03 0.45000E+03
 In-flow [L/T] 0.00000E+00 0.00000E+00
 h Mean [L] 0.10000E+02 0.10000E+02
 Top Flux [L/T] -0.45000E+01
 Bot Flux [L/T] -0.45000E+01
 WatBaIT [L] 0.51975E-04
 WatBaIR [%] 0.000

Time [T] 12.0000

Sub-region num. 1

Length [L] 0.10000E+04 0.10000E+04
 W-volume [L] 0.45000E+03 0.45000E+03
 In-flow [L/T] 0.00000E+00 0.00000E+00
 h Mean [L] 0.10000E+02 0.10000E+02
 Top Flux [L/T] -0.45000E+01
 Bot Flux [L/T] -0.45000E+01
 WatBaIT [L] 0.51975E-04
 WatBaIR [%] 0.000

Time [T] 16.0000

Sub-region num. 1

Length [L] 0.10000E+04 0.10000E+04
 W-volume [L] 0.45000E+03 0.45000E+03
 In-flow [L/T] 0.00000E+00 0.00000E+00

```

h Mean [L]      0.10000E+02 0.10000E+02
Top Flux [L/T]  -0.45000E+01
Bot Flux [L/T]  -0.45000E+01
WatBalT [L]     0.51975E-04
WatBalR [%]     0.000

```

```

-----
Time [T]      20.0000
-----

```

```

Sub-region num.      1
-----

```

```

Length [L]      0.10000E+04 0.10000E+04
W-volume [L]     0.45000E+03 0.45000E+03
In-flow [L/T]    0.00000E+00 0.00000E+00
h Mean [L]      0.10000E+02 0.10000E+02
Top Flux [L/T]  -0.45000E+01
Bot Flux [L/T]  -0.45000E+01
WatBalT [L]     0.51975E-04
WatBalR [%]     0.000

```

```

-----
Time [T]      24.0000
-----

```

```

Sub-region num.      1
-----

```

```

Length [L]      0.10000E+04 0.10000E+04
W-volume [L]     0.45000E+03 0.45000E+03
In-flow [L/T]    0.00000E+00 0.00000E+00
h Mean [L]      0.10000E+02 0.10000E+02
Top Flux [L/T]  -0.45000E+01
Bot Flux [L/T]  -0.45000E+01
WatBalT [L]     0.51975E-04
WatBalR [%]     0.000

```

```

-----
Calculation time [sec] 0.100000023841858

```

Табела 30 приказује масени биланс воде у испитиваном профилу земљишта. Пошто постоји само један регион, резултати у обе колоне за исти временски период су исте. Приказана је дубина профила (length – L), укупна запремина воде у профилу (W volume – L), просечна висина притиска дуж профила тла (h Mean – L), улазни и излазни ток (Top flux – L/T; Bot flux L/T), апсолутна грешка биланса воде за цео профил (WatBalT - L) и релативна грешка равнотеже воде у процентима (WatBalR - %).

Табела 30. Масени биланс воде у земљишту

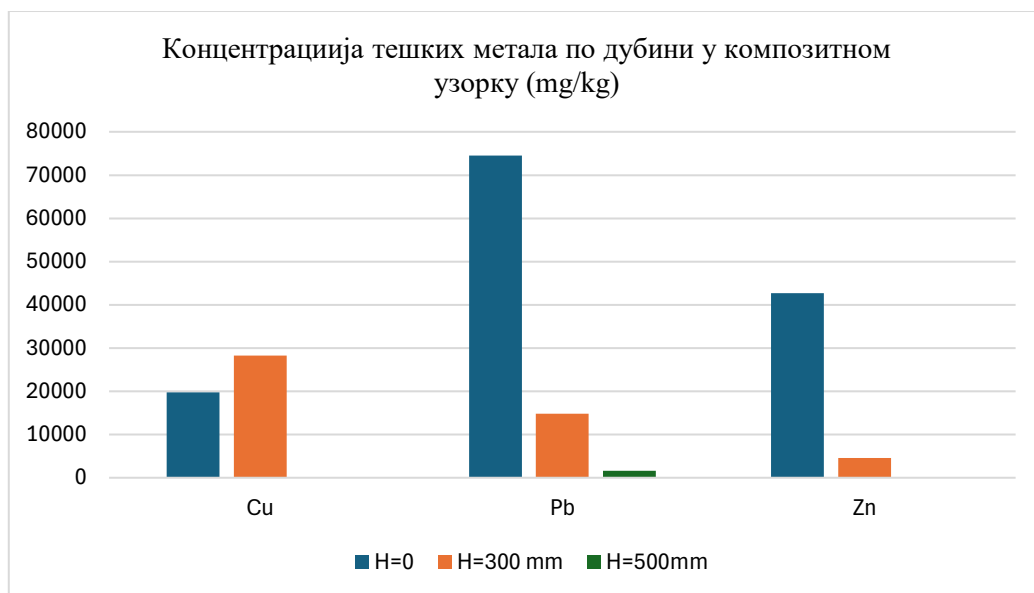
Информације о масеном билансу	време	Број под-региона	дубина профила [L]	запремина воде у профилу [L]	Утицај [L/T]	просечна висина притиска дуж профила тла [L]	Улазни ток [L/T]	Изразни ток [L T]	апсолутна грешка биланса воде за цео [L]	релативна грешка равнотеже воде [%]
	0	1	2,00E+02	6,35E+03	0,00E+00	-4,95E+01	1,55E+00	-2,25E-03		
			2,00E+02	6,35E+03	0,00E+00	-4,95E+01				
	4	1	2,00E+02	6,78E+01	1,05E+00	-4,12E+02	1,05E+00	-1,71E-03	1,62E-05	0,00E+00
			2,00E+02	6,78E+01	1,05E+00	-4,12E+01				
	8	1	2,00E+02	7,20E+01	1,05E+00	-3,28E+01	1,05E+00	-1,69E-03	-7,63E-06	0,00E+00
			2,00E+02	7,20E+01	1,05E+00	-3,28E+01				
	12	1	2,00E+02	7,62E+01	1,03E+00	-2,30E+01	1,03E+00	-1,70E+03	2,29E-05	0,00E+00
			2,00E+02	7,62E+01	1,03E+00	-2,30E+01				
	16	1	2,00E+02	8,03E+01	1,05E+00	-1,38E+01	1,05E+00	-1,70E-01	1,72E-05	0,00E+00
			2,00E+02	8,03E+01	1,05 E+00	-1,38E+01				
	20	1	2,00E+02	8,45E+01	1,04E+00	2,90E+00	1,04E+00	-2,03E-03	2,48E-05	0,00E+00
			2,00E+02	8,45E+01	1,04E+00	-2,90E+00				
	24	1	2,00E+02	8,60E+01	0,00E+00	1,00E+00	1,04E+00	1,04E+00	4,20E-05	0,00E+00
			2,00E+02	8,60E+01	0,00E+00	1,00E+00				

8.5. Продирање тешких метала и арсена по дубини земљишта

Повезивање кинетике продирања воде по дубини земљишта дало је оквирну слику о великој брзини продирања воде која је контаминирана тешким металима и арсеном. Да би се установила корелација између кретања воде из атмосферских падавина и концентрације тешких метала и арсена по дубини урађена су мерења на 500 mm дубине. Због хетерогеног састава отпада, узорци су сакупљени хомогенизовани и урађена је анализа композитног узорка. У табели 31 је дат хемисјки састав испитиваног композитног узорка на површини и дубини од 300 и 500 mm, што је такође графички приказано на слици 54.

Табела 31. Хемисјки састав композитног узорка (ICP-AES)

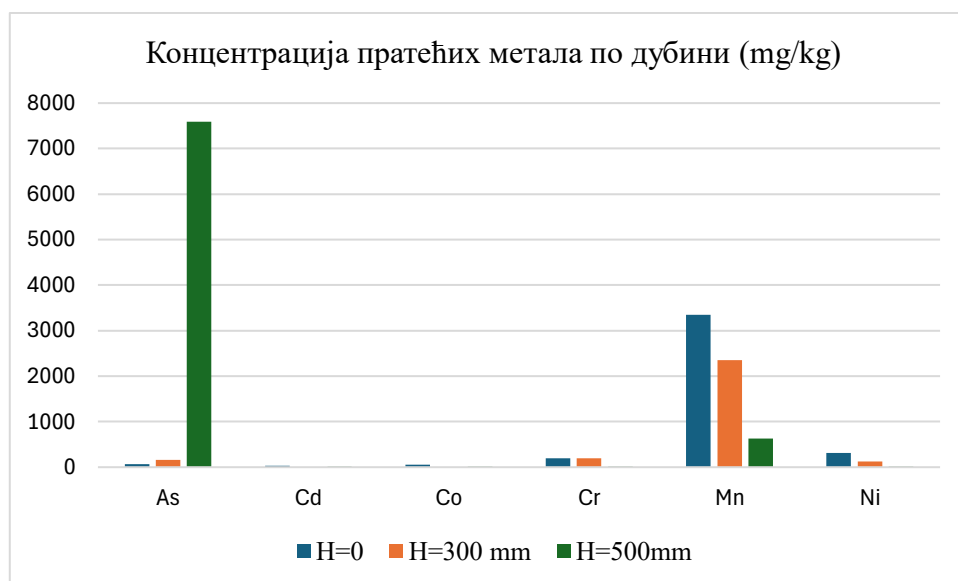
Елемент	Концентрација mg/kg		
	H=0 mm	H=300 mm	H=500 mm
As	62,9	162,9	7586,22
Cd	31,8	0	3
Co	54,2	0	7,8
Cr	198,6	198	9
Mn	3348	2348	624
Ni	314	131	11,1
Cu	19688,2	28298	0
Pb	74537	14837	1648
Zn	42695	4592	90



Слика 54. Концентрација тешких метала у композитном узорку

На основу добијених резултата, видимо да не продиру сви елементи у земљиште дуж дубинског стуба на истом нивоу. Олово је пропорционално распоређено у узорку, где је било присутно у облику оксида PbO . Олово остаје на површини углавном када је присутно у облику карбоната и сулфата услед трошења и оксидације сулфида, посебно када је груписано са диопсид-фероанским минералима јаловине, и продире у дубље слојеве у случају оксида. Као што се види на дифрактограму, концентрације пирита не објашњавају количину олова на површини. Бакар је мобилнији дуж дубинског стуба, јер резултати показују присуство бакра у оксидном облику.

Када посматрамо пратеће метале као нуспроизводе прераде руде олова и цинка, ситуација је приказана на слици 55.



Слика 55. Пратећи метали и расподела концентрације арсена дуж дубинског стуба

Као што је приказано на слици 55, кадмијум није присутан у дубљим слојевима јер је у облику сулфата. Арсен се углавном креће дуж дубинског стуба, а његова концентрација на дубини од 500 мм је много већа него на површини.

8.5. BCR секвенцијална анализа тешких метала и арсена

Аналитичке вредности проучаваних хемијских својстава за узорке земљишта на испитиваном подручју приказане су у табели 32. Према рН вредности, узорци земљишта узети из слојева са дубине од 0-50 cm су киселе до умерено алкалне хемијске реакције. рН вредност земљишта варира од киселе (2,80 – 5,23) до благо алкалне (6,43 – 7,34), али је већина узорака земљишта била кисела (просечна вредност 5,34). За узорке бр. 5 и 6 измерена је рН вредност од 2,80 рН, док су узорци 2 и 8 умерено алкални и садрже највеће концентрације калцијума. Вредности специфичне електричне проводљивости су биле од 61,5 до 2630 mS/cm, просечно 978,47 mS/cm. рН вредност је најважније својство земљишта чије су вредности функција органске материје, глине и катјона (Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+}) у земљишту. Резултати се крећу у интервалу од 3 до 8 утичући на растворљивост и биодоступност хранљивих материја живом свету. Највећа доступност елемената Pb, Fe, Mn, B и Zn показала се када је рН вредност у распону од 6 до 8. Алакалитет земљишта зависи од катјона Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} . У случају када рН вредности пређу 8,5, катјони Ca^{2+} и Mg^{2+} постају недоступни, јер се таложе као карбонати. Када се рН вредност смањи, у киселој зони, одрђене количине Al и Mn достижу вредности токсичних материја. Земљиште може бити „заслањено“, у случају повећаних концентрација натријумових соли. У овом случају, ЕСс је одређена за заслањена земљишта. Што су веће концентрације ових соли у земљишту, то су веће ЕС вредности. При неутралном рН, ЕС вредности су минималне.

Табла 32. Физичке и хемијске особине земљишта

Узорак	рН	ЕС	К	Na	Ca	Mg
	H ₂ O	($\mu\text{S}/\text{cm}$)	mg/kg		mg/100g	
1	5,23	318	1229,44	418,05	287,41	262,53
2	7,15	236	1383,3	1578,65	2637,24	525,49
3	6,67	1075	808,21	5537,64	1798,97	178,5
4	4,27	1273	1472,32	176,51	402,51	328,41
5	2,86	2630	1283,85	8,21	307,5	325,99
6	2,8	2110	595,76	116,93	513,47	149,12
7	6,43	61,5	599,42	2808,69	1014,11	235,71
8	7,34	124,3	655,9	3458,07	2476,89	277,22

Такође, табела 32 приказује концентрације макронутријената који играју важну улогу у одређивању ефективне мобилности метала у испитиваном земљишту. Тешки метали адсорбовани на глиненим минералима могу се испрати када постану катјони (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+}).

Добијене вредности за К показују значајно присуство у земљишту, а његов првобитни извор су минерали који садрже К. Калијум није равномерно распоређен у земљишту, акумулира се углавном на местима где преовлађују фелдспати и лискун. Детектиране вредности за К су у интервалу од 595,76 до 1472,32 mg/kg.

Натријум ослобођен током разградње примарних силиката слабо се везује за глинене минерале, па се овај елемент лако испире из земљишта. Земљиште је сиромашно првенствено Na, али повишене концентрације јона Na негативно утичу на физичка и хемијска својства земљишта. У нашем раду, детектиране вредности за Na биле су у интервалу од 8,21 до 5537,64 mg/kg.

Садржај Са у испитиваном земљишту кретао се у интервалу од 287,41 до 2637,24 mg/100 g. Калцијум је обично најдоминантнији катјон доступан у животној средини, а његове вредности у земљишту могу се кретати од <25 mg/kg до више од 5000 mg/kg. Најважнији примарни извори су минерали алуминијум силиката који садрже Са, као што су фелдспат, Са фосфати и Са карбонати. Присуство Са зависи од рН вредности земљишта, тако да се на основу Табеле 39 ниже вредности Са могу приметити у киселој средини.

Садржај Mg у испитиваном земљишту кретао се од 149,12 до 525,49 mg/100 g, док према истраживањима, његове концентрације у земљишту могу бити веће [33]. Може имати незаменљиве, заменљиве и водорастворљиве облике у земљишту, првенствено у зависности од рН вредности. Mg је најчешће присутан у земљишту у секундарним минералима глине, у облику $MgCO_3$ или $MgCO_4$, и често се веће количине налазе у дубљим слојевима, слично Са, него у горњим деловима профила земљишта [33].

Ниво контаминације и миграције у земљишту процењен је коришћењем псеудоукупних концентрација тешких метала и арсена у површинском слоју (0-50 cm). Дигестија аквамедијума је извршена да би се одредио псеудоукупни садржај шест елемената: Cd, Cu, Pb, Ni, Zn и As (Табела 33). Укупне концентрације елемената у тестираним узорцима земљишта биле су у распону од 3870,4 – 52306,18 mg/kg за As, 2,19 – 49,84 mg/kg за Cd, 268,03 – 986,66 mg/kg за Cu, 7,34 – 114,67 mg/kg за Ni, 1223,13 – 30339,74 mg/kg за Pb и 58,21 – 8212,99 mg/kg за Zn.

Табела 33. Хемијски састав узорка земљишта

Узорак	Cd mg/kg	Cu mg/kg	Ni mg/kg	Zn mg/kg	As mg/kg	Pb mg/kg
1	5,4	714,98	40,27	633,96	3870,4	25036,82
2	10,57	986,66	68,48	8212,99	5237,38	30339,74
3	49,84	700,16	114,67	2584,52	39102,38	10079,91
4	17,77	268,03	57,31	2428,09	8583,59	7273,48
5	17,27	828,31	8,21	1142,29	50966,14	5719,74
6	27,25	922,07	10,45	1513,39	52306,18	2348,43
7	2,19	0	7,34	58,21	3986,73	1223,13
8	2,98	0	11,06	90,9	7586,22	1648,01

Дистрибуција тешких метала указала је на мале варијације кроз профил земљишта, табела 31. Концентрације тестираних метала у поређењу са MDG према Уредби (Службени гласник РС 23/94) [34] биле су далеко изнад MDG у скоро свим узорцима. Добијени резултати показују да је испитивано подручје оптерећено тешким металима и арсеном узрокованим рударским и металуршким активностима у РХМК „Трепча“. Значајне разлике у минималним и максималним вредностима указују на то да се концентрације елемената разликују у зависности од места узорковања и врсте металуршког отпада.

8.5.1. Резултати секвенцијалне екстракције

Хемијска спецификација метала (Pb, Zn, Cu, Cd и Ni) и металоида As у узорцима земљишта на локацијама бившег одлагалишта металуршког отпада Гатер пружила је податке о нивоу загађења у подручју Звечана. Отпад металургије олова изазвао је неповратне промене у животној средини, тако да примена методе секвенцијалне екстракције показује дистрибуцију метала у земљишту, што контролише и загађење и геохемијске карактеристике земљишта. Различите хемијске фракције метала у профилима земљишта приказане су на слици 56.

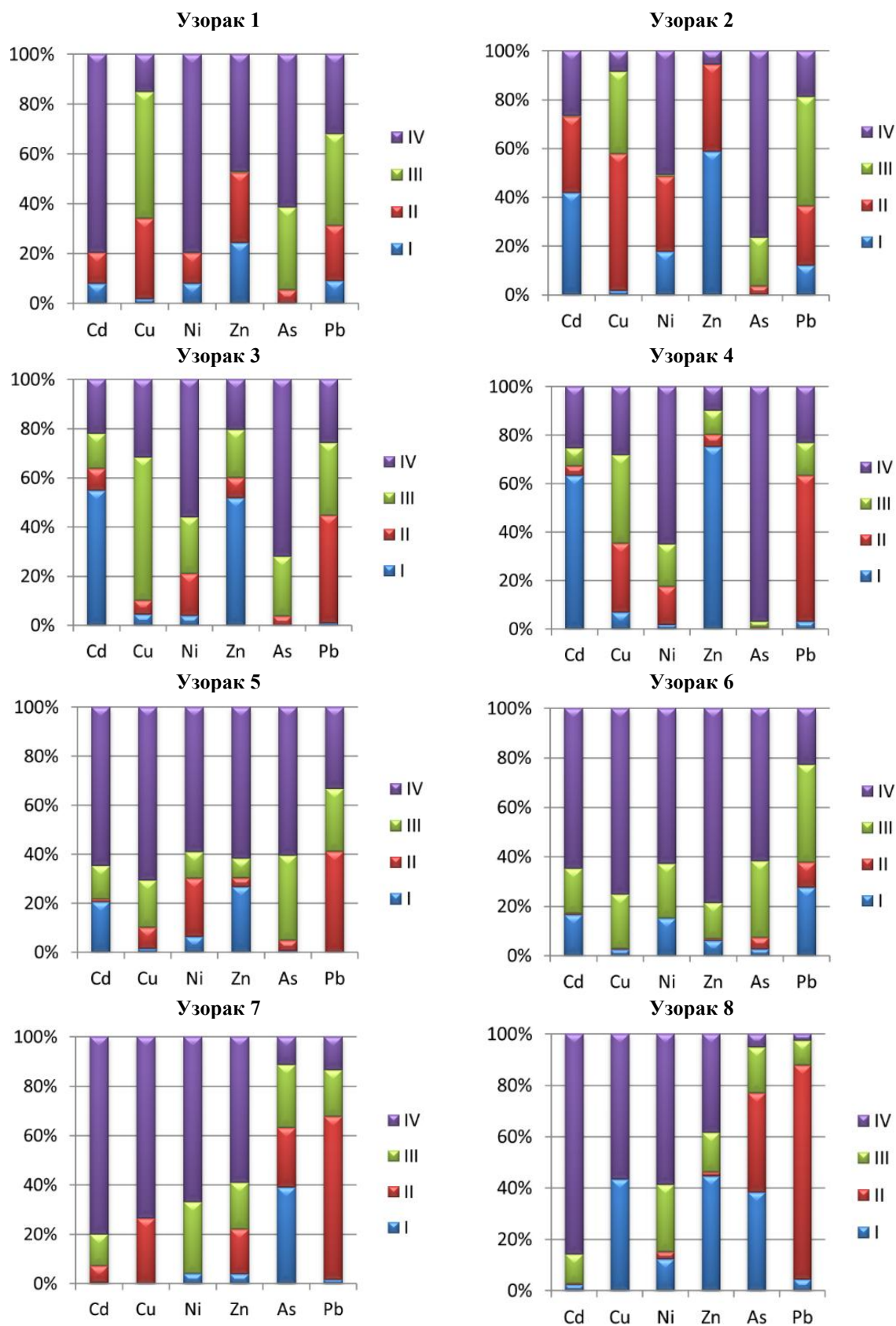
Први корак секвенцијалне екстракције је фракција растворљива у киселини која се састоји од заменљивих метала и метала везаних за карбонат. У поређењу са другим фракцијама, окарактерисана је као најмобилнија и биодоступнија живом свету. Други корак секвенцијалне екстракције, BCR 2, указује наметале повезане са Fe и Mn окси/хидроксидима, што их чини термодинамички веома нестабилним и стога лако ослобађајућим и доступним живом свету. Трећи корак секвенцијалне екстракције указује на метале повезане са органском материјом и сулфидима. У резидуалној фракцији, метали су повезани са алуминосиликатним минералима, што их чини неприступачним за животну средину.

Према резултатима, у првом и другом кораку екстракције, у фракцијама које су лако доступне, одређен је значајно велики део Pb (50,7 %), Zn (49,2 %) и Cd (34,7 %). Пошто су то фракције у којима се метали Pb, Zn и Cd могу лако ослободити, ови метали са високом мобилношћу представљају велику забринутост за животну средину у случају киселих киша. У узорцима земљишта са високим садржајем карбоната, Pb би могло бити повезано са сумпором, а у кораку оксидације, ова фракција се може ослободити. Стабилност Pb у нерезидуалним фракцијама указује на то да је Pb најчешће присутан у сулфидним остацима као галенит, који је подложен процесу оксидације и лакше се раствара од других сулфидних минерала. На основу резултата приказаних на слици 3, највећи проценат Pb у свим узорцима (40,8 %) садржан је у редукционој фракцији, што указује да се јавља у облицима сродним Fe/Mn оксидима. Овај тренд су потврдиле и друге студије. Такође, одређена концентрација Pb (24,1 %) формирала је комплекс са органским облицима. Стога, ако је Pb везан за оксиде гвожђа/мангана, органска материја би се ослобађала када би се променили услови околине. Ови подаци указују на то да Pb представља одређени ризик по животну средину. Велики удео Cd (30 %) показао се веома мобилним у првој фази екстракције због његове повезаности са сулфидним минералима у јаловини. То јест, при нижим рН вредностима од 8, примећено је повећање Cd везаног

за карбонате, тј. повећане концентрације Cd су се догодиле због растварања карбонатне матрице. Поред везе са карбонатима, примећена је ниска стопа сорпције Cd (6,7 %) на Fe/Mn оксидима, док у фракцији која се карактерише везом са органским облицима, Cd учествује само са 9 %. Стога, на основу резултата приказаних на слици 3, може се закључити да је Cd углавном везан за прве три фракције, тј. за карбонате > органске материје > Fe/Mn оксиде, а да је најмање повезан са глиненним минералима]. Стабилност Cd у фракцији растворљивој у киселини указује на то да би уз благо смањење рН вредности земљишта, значајан део Cd постао биодоступан животној средини. Дистрибуција Zn у земљишту одређена је следећим редоследом: растворљива фаза > оксидабилна фаза Fe/Mn оксиди, тј. 36,2 > 10,7 > 9,5 %. Сорбенти који контролишу дистрибуцију Zn у животној средини су Fe/Mn оксиди који снажно утичу на његову мобилност; карбонатни минерали који формирају комплексе са Zn, минерали глине и органска материја. Велики део цинка је пронађен у резидуалној фракцији (39,7 %). Чињеница да су Zn, Pb и Cd делимично повезани са изменљивом фракцијом сугерише да је њихово присуство резултат јонске размене у минералима глине или таложења као оксида на њиховој површини.

Доминантни проценти Cu су у оксидабилној фракцији (25,6 %). Студије су потврдиле да Cu тежи да се акумулира у органској фракцији због високе константе стабилности органских једињења Cu. Изузеци су неколико узорака у којима Cu показује присуство у редукционој фракцији (19 %). Fe/Mn оксихидроксиди сорбују Cu, у почетку у заменљивим облицима, а затим га трансформишу у посебно адсорбоване облике, тј. Cu се у земљишту јавља као аморфни Mn оксид. Такође, Cu је показао високо присуство у резидуалној фракцији (47,1 %).

Резултати показују да је металоид As углавном везан за минерале глине и органске сулфидне фракције, слика 56. Ово показује да је As мање агилан јер су оксидативне (23,7 %) и резидуалне (55,2 %) фракције доминирале у фракционисању. Изузеци су узорци 7 и 8, у којима As показује вредност концентрације у прва три корака секвенцијалне екстракције. Његово присуство у нерезидуалним фракцијама је резултат растварања сулфидног минерала арсенопирита. Кључни фактори миграције As у животној средини су рН вредност и редокс потенцијал. Према другим ауторима, As је углавном везан за хидроксиде гвожђа, а редукциони услови при растварању Fe/Mn оксида повећавају његову мобилност.



Слика 56. Дистрибуција метала у узорцима земљишта одређена модификованим BCR поступком секвенцијалне екстракције

На слици 56 следи: BCR 1 (плава) - мобилна фракција, BCR 2 (црвена) - редуцибилна фракција, BCR 3 (зелена) - оксидабилна фракција, BCR 4 (љубичаста) - резидуална веза.

Секвенцијална екстракција је потврдила највеће концентрације Ni у резидуалној фракцији (62 %), што указује на његову ниску биодоступност и мобилност. На основу резултата приказаних на слици 3, под одговарајућим условима, Ni се може адсорбовати на Fe/Mn оксиде (12,2 %) и органску материју (13,3 %). Дистрибуција Ni се одвија следећим редоследом: резидуална фаза > оксидабилна фаза > редукциона фаза > мобилна фаза. Ограничена мобилност Ni настаје због формирања Ni комплекса са неорганским и органским лигандима.

Приказани резултати показују да Zn има највећу екстрактивност у узорцима 3 и 4, док Pb доминира у узорку 6. Као што је приказано на слици 56, Cu, Cd и Ni, и металоид As су присутни у редукованој и оксидујућој фракцији, док су други метали попут Zn и Pb били расути по свим фракцијама. У нашем случају, BCR показује да испитивани тешки метали имају значајне концентрације и у резидуалној фракцији, а остатак концентрација је распоређен по осталим фракцијама. Ово потврђује да је секвенцијална екстракција и даље веома корисна метода у процени мобилности елемената у траговима.

8.6. Прорачун потенцијалног еколошког ризика

Фактор контаминације је коришћен за процену оптерећења загађењем земљишта у односу на тешке метале. У овом раду, појединачни фактор контаминације је израчунат на основу вредности концентрација добијених у растворљивој фракцији (BCR1). Многе студије потврђују да је растворљива фаза фаза која директно загађује животну средину. Вредности Cf_i за тешке метале примећене на различитим местима узорковања приказане су у табели 34. Фактор контаминације је био веома висок за Pb, As и Zn. Вредности за Cf_i су биле: As (0,004 – 195,8), Pb (0,09 – 33,54), Zn (0,14 – 16,06). Према критеријумима за евалуацију које је описао Хакасон, може се потврдити да мерна места карактерише висок фактор контаминације. Израчунате вредности за елементе Cd, Ni и Cu имају знатно ниже вредности и карактерише их низак фактор контаминације.

Табела 34. Вредности фактора контаминације Cf_i тешких метала у земљишту

Узорак	Cf _i *					
	Cd	Zn	Cu	Ni	Pb	As
1	0,121	0,46	2,242	0,032	24,181	0,004
2	1,325	16,062	1,375	0,13	33,544	0,192
3	4,367	4,396	0,142	0,187	0,543	0,573
4	2,632	6,262	0,35	0,112	1,36	0,121
5	1,023	1,211	0,421	0,031	0,133	21,885
6	0,961	0,273	0,165	0,007	7,981	93,383
7	0,003	0,008	0	0,004	0,09	93,625
8	0,021	0,14	0,041	0,014	0,682	195,814

Cf_i* - фактор загађења

Табела 35 приказује потенцијалне индексе ризика по животну средину Cd, Zn, Cu, Ni, Pb и As за места мерења узоркована у подручју истраживања. Вредности Eif за Zn, Ni и Cu у свим узорцима биле су ниже од 40, што је било у оквиру ниског или никаквог потенцијалног ризика по животну средину. Поред тога, Cd је био у оквиру ниског потенцијалног ризика по животну средину у свим узорцима осим узорка 3, где показује вредности у оквиру високог потенцијалног ризика по животну средину ($80 < Eif < 160$). Главни елементи који представљају опасност по животну средину су Pb и As. Вредности Eif за Pb показале су већи потенцијални ризик по животну средину ($80 < Eif < 160$) у узорцима 1 и 2, док су у осталим узорцима вредности биле у оквиру ниског потенцијалног ризика по животну средину. Узорак 5, према вредностима Eif за As, показује веома висок потенцијални ризик по животну средину ($160 \leq Eif \leq 320$), док узорке 6, 7 и 8 карактерише озбиљан потенцијални ризик по животну средину ($320 < Eif$), табела 35.

Табела 35. Резултати процене потенцијалног еколошког ризика метала у узорцима земљишта

Узорак	Eif						Ri=Σef
	Cd	Zn	Cu	Ni	Pb	As	
1	3,62	0,46	11,28	0,15	120,91	0,04	136,15
2	39,1	16,06	6,85	0,54	167,73	1,91	232,01
3	130,82	4,39	0,73	0,93	2,74	5,75	144,47
4	78,02	6,26	1,75	0,55	6,85	1	94,36
5	30,61	1,21	2,14	0,15	0,55	218,87	253,36
6	28,83	0,27	0,83	0,035	39,9	933,81	1003,64
7	0,09	0,008	0	0,02	0,45	936,27	936,77
8	0,65	0,14	0,24	0,07	3,43	1958,06	1962,41

C i f - коефицијент загађења за одређени тешки метал,

C i - једноставно – измерене концентрације тешких метала у анализираним узорцима земљишта,

C i референтни – параметар за израчунавање.

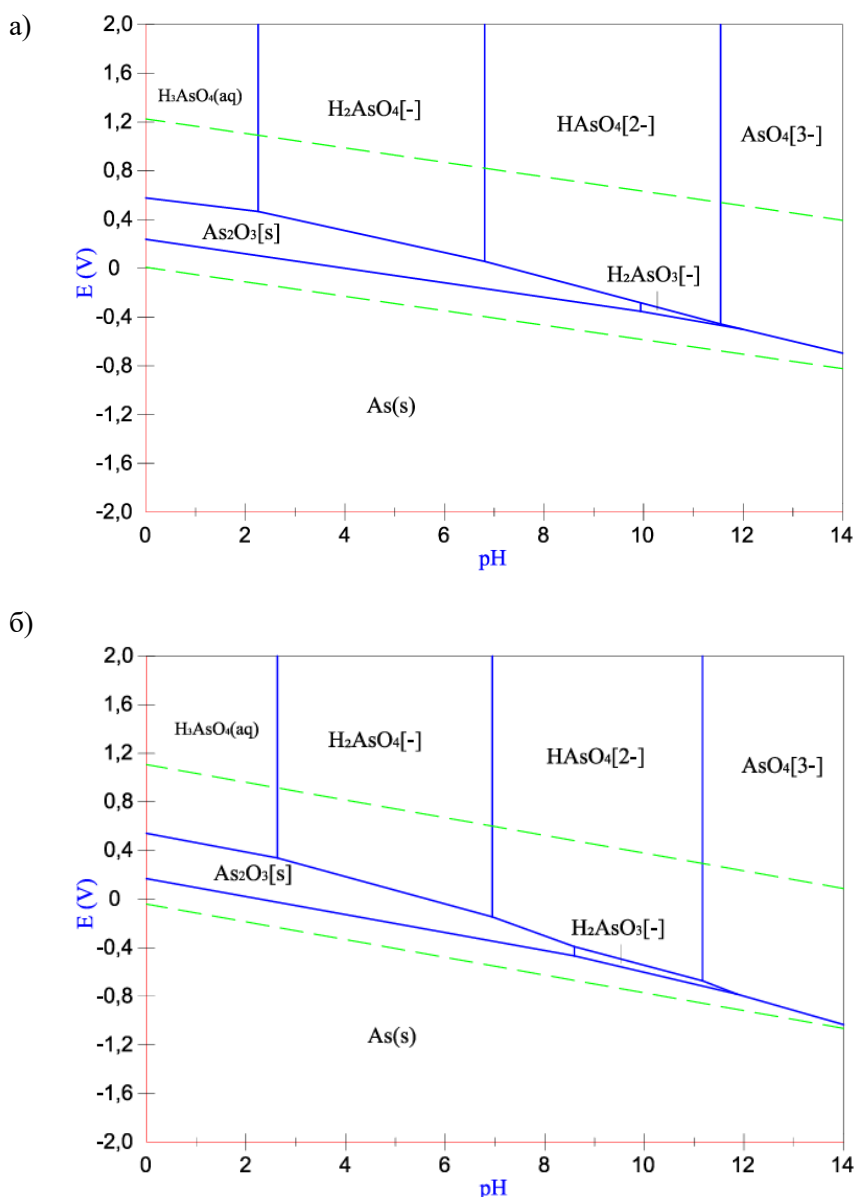
T i f – фактор токсичности појединачног тешког метала.

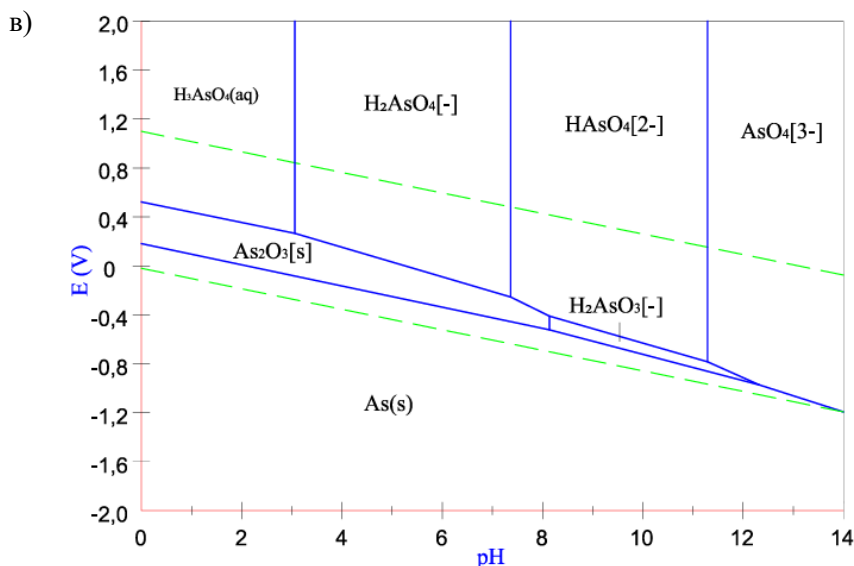
Формула за индекс потенцијалне реакције токсичности за различите тешке метале је: $R_i = \sum E_i$

Укупни потенцијални индекс еколошког ризика R_i користи се за прецизније дефинисање степена контаминације земљишта анализираним елементима. Он представља збир појединачних индекса еколошког ризика, а израчунате вредности у поређењу са потенцијалним класама еколошког ризика (Хакансон, 1980) дате су у табели 35. Укупни потенцијални еколошки ризик R_i кретао се од 94,36 до 1962,41. Максимална вредност за R_i пронађена је у узорку број 8. Према стандарду процене, узорци 1, 3 и 4 показују низак ниво еколошког ризика ($R < 150$), узорци 2 и 5 показују умерен ниво еколошког ризика ($150 < R < 300$), док је озбиљан ниво еколошког ризика ($600 < R$) потврђен у узорцима 6, 7 и 8. Дакле, земљиште овог подручја истраживања показује озбиљан потенцијални еколошки ризик због присуства метала Pb и металоида As.

8.7. Потенцијални поступци за валоризацију тешких метала при повећаној концентрацији арсена

Е-рН дијаграми описани у Factsage 8.0 коришћени су као водич за рН и потенцијалне вредности у случају екстракције у воденом раствору. Примећено је да су концентрације повезаних јона арсена фиксирани на 1 М, а парцијални притисци кисеоника и водоника су на стандардном атмосферском притиску од 101.325 Па [39]. Слика 57 приказује Е-рН дијаграме As-H₂O система на 25 °C, 100 °C и 150 °C.





Слика 57. Е-рН дијаграми As-H₂O система на а) 25 °C, б) 100 °C и в) 150 °C

У оксидујућој средини, арсенат је генерално доминантан облик арсена. Пентавалентни арсен је у облику H₃AsO₄ при рН вредности испод 2. H₃AsO₄ дисоцира на H₂AsO₄[1] и HAsO₄[2] и AsO₄[3] при рН вредности изнад 2. Арсенит се појављује као As₂O₃ до рН 10. As₂O₃ дисоцира на H₂AsO₃ при рН вредности изнад 10. Е-рН дијаграм As-H₂O система приказан на слици 57 показује да је арсен стабилан у стабилној зони воде и да се може оксидовати до тровалентног или петовалентног арсена са јонима кисеоничних радикала у свим рН опсезима. У киселом раствору, As постоји као H₂AsO₄[-] и тежи да се даље раствара као H₃AsO₄ са смањењем рН вредности. Као што се види на слици 57 (а), (б), (в), површина H₃AsO₄(aq) се повећала са повећањем температуре од 25 °C до 100 °C и даље до 150 °C, што указује да повећање температуре смањује потенцијал потребан за оксидацију ниског садржаја арсена у висок садржај арсена и повећава доминантну површину H₃AsO₄. Штавише, други елементи попут Cd, Zn и Cu се претварају у растворљиви сулфат, док се Pb претвара у нерастворљиви PbSO₄.

8.7.1. Хидрометалуршки поступак лужења отпада водом у циљу одвајања арсена

Пошто постоје многи недостаци у третману отпада који садржи арсен пирометалуршким процесима, хидрометалуршки процеси, углавном укључујући испирање водом, алкално испирање помоћу раствора NaOH и кисело испирање помоћу раствора H₂SO₄, често су били преферирана метода за одвајање арсена од отпада производње олова који садржи арсен.

Проценат екстракције се прорачунава по формули:

$$\varepsilon = \frac{cv}{mx} \cdot 100\%$$

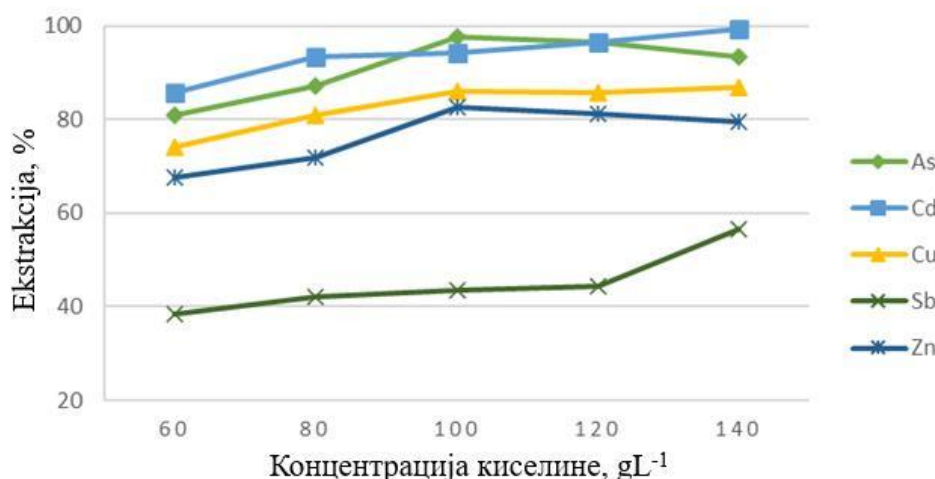
Где су c и v концентрација елемента у раствору за лужење и запремина раствора, респективно; такође, m и x су маса отпада масени проценат елемената у отпаду, респективно.

8.7.1.1. Утицај концентрације сумпорне киселине на степен екстракције

Концентрација H_2SO_4 игра важну улогу у процесу лужења, и стога је испитан утицај концентрације H_2SO_4 на екстракцију вредних метала. Остали услови су фиксирани као: температура лужења $150\text{ }^\circ\text{C}$, однос течности и чврсте материје 8 mL/g , време лужења 2 h , брзина мешања 200 o/min и притисак кисеоника $2,0\text{ MPa}$. Резултати су представљени у табели 36 и слици 58.

Табела 36. Ефикасност екстракције у односу на концентрацију киселине

Екстракција, %	Концентрација киселине, gL^{-1}				
	60	80	100	120	140
As	80,95	87,26	97,63	96,53	93,45
Cd	85,66	93,45	94,27	96,53	99,35
Cu	74,15	81,02	86,12	85,6	86,71
Sb	38,54	42,06	43,44	44,29	56,41
Zn	67,63	71,69	82,73	81,22	79,41



Слика 58. Утицај концентрације киселине на екстракцију As, Cd, Cu, Sb и Zn

Из слике 58 се види да је више од 60 % As, Cd, Cu, Zn и 30 % Sb екстраховано из отпада када је концентрација киселине била 60 g/L . Брзина лужења As, Cu, Zn значајно се повећавала како се концентрација киселине повећавала са 60 g/L на 100 g/L , док се брзина лужења Sb константно повећала у малом обиму, а Cd је остала непромењена након почетног повећања. Након тога, брзина излучивања Cd се полако повећавала, а Zn и As су благо опадале када је концентрација киселине била већа од 100 g/L . С друге стране, брзина излучивања Sb је расла од 40 % до више од 50 % са повећањем концентрације од 100 g/L до 140 g/L , док је Cu остао непромењен. Да би се даље испитао ефекат концентрације киселине, добијени остаци су подвргнути SEM-EDS анализи, чији су резултати приказани на слици 57. SEM-EDS слике су показале да је садржај масивне структуре био PbSO_4 , а флокулентна структура As_2O_3 . Као што се може видети на слици 57, када је концентрација киселине била нижа од 100 g/L , PbSO_4 и As_2O_3 су се међусобно одвојили. Напротив, PbSO_4 и As_2O_3 су се међусобно комбиновали када је концентрација киселине била већа од 100 g/L , што је смањило излучивање арсена, па је брзина излучивања арсена благо опала када је концентрација киселине била изнад 100 g/L . Као

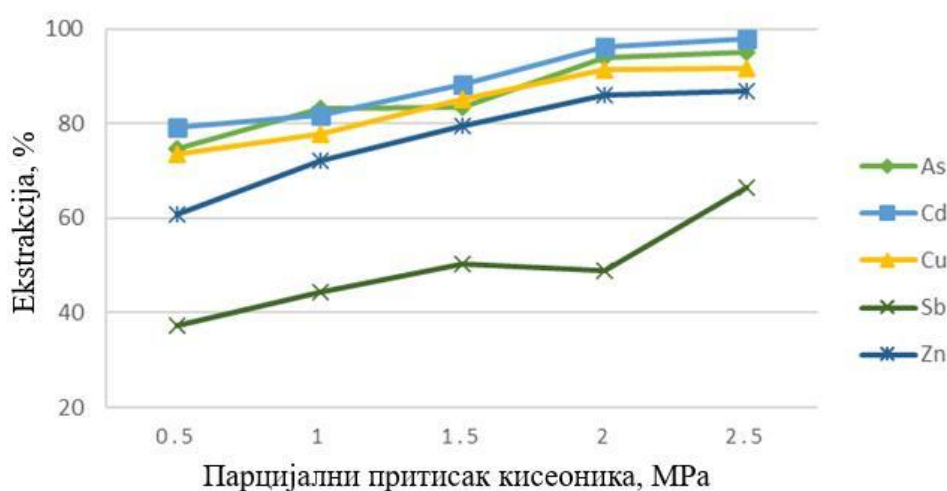
резултат тога, концентрација киселине има значајан утицај на излучивање As, Cd, In, Zn и Sb из отпада топионице олова. Стога је концентрација киселине изабрана на 100 g/L, при чему је постигнута максимална екстракција арсена.

8.7.1.2. Утицај парцијалног притиска кисеоника

Притисак кисеоника је такође важан фактор у процесу лужења, и стога је испитан утицај притиска кисеоника на екстракцију вредних метала. Остали услови су фиксирани као: температура лужења 150 °C, однос течности и чврсте материје 8 mL/g, време лужења 2 h, брзина мешања 200 o/min и концентрација киселине 160 g/L. Резултати су приказани у табели 37 и на слици 59. Из слике 59 се може видети да брзине лужења As, Cd, In, Sb и Zn очигледно расту са повећањем парцијалног притиска кисеоника у почетном периоду. Када се парцијални притисак кисеоника повећа са 1,0 МПа на 2,0 МПа, брзине лужења Cd, In, Sb, Zn су се значајно повећале, док су се брзине лужења As прво смањиле, а затим повећале. Када парцијални притисак кисеоника порасте изнад 2,0 МПа, брзине излучивања As, Cd, In, Zn остају практично непромењене, док брзина излучивања Sb наставља да расте. Да би се постигле задовољавајуће брзине излучивања As, Cd, In, Zn и контролисало излучивање Sb, парцијални притисак кисеоника је стога изабран на 2,0 МПа.

Табела 37. Утицај парцијалног притисака кисеоника на степен екстракције

Екстракција, %	Парцијални притисак кисеоника, МПа				
	0,5	1	1,5	2	2,5
As	74,57	83,26	83,53	93,92	94,99
Cd	79,06	81,71	88,28	96,16	97,88
Cu	73,64	77,78	85,09	91,35	91,6
Sb	37,18	44,35	50,23	48,77	66,49
Zn	60,72	72,02	79,35	85,88	86,88



Слика 59. Степен екстракције код промене парцијалног притиска кисеоника

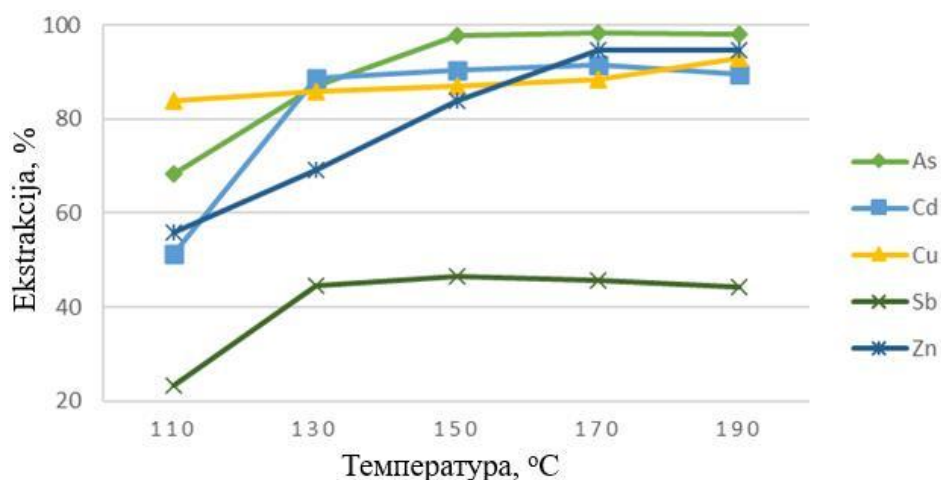
8.7.1.3. Утицај температуре екстракције

Добро је познато да је температура лужења важан фактор у процесу лужења. Повећање температуре може убрзати брзину реакције, али потрошити више енергије. Да би се испитао утицај температуре лужења на екстракцију As, Cd, In, Sb и Zn, спроведена је серија експеримената од 110 °C до 190 °C, а остали услови су фиксирани као: парцијални притисак кисеоника 2,0 МПа, однос течности и чврсте материје 8 mL/g, време лужења 2 h, брзина мешања 200 o/min и концентрација киселине 120 g/L. Резултати су дати у табели 38 а графички су представљени на слици 60.

Из слике 60 се може видети да се екстракција Cd и Sb повећава са повећањем температуре од 110 °C до 130 °C. Изнад 130 °C, ниједна од њих није имала значајне варијације са повећањем температуре. С друге стране, брзина излучивања As и Zn се брзо повећавала са повећањем температуре од 110 °C до 170 °C, али су обе остале непромењене када се температура повећала од 170 °C до 190 °C. Резултати су показали да повећање температуре у одређеном опсегу може допринети екстракцији As, Cd, In, Sb и Zn. Узимајући у обзир и потрошњу енергије и испаравање воде на високим температурама, оптимална температура је одређена на 170 °C, при којој је брзини излучивања As, Cd, In, Sb и Zn била 98,79 %, 90,58 %, 89,55 %, 40,53 % и 94,78 %, респективно.

Табела 38. Степен екстракције у зависности од температуре

Екстракција, %	Температура, °C				
	110	130	150	170	190
As	68,18	86,88	97,71	98,3	98
Cd	51,2	88,8	90,47	91,42	89,44
Cu	83,87	85,75	87,06	88,41	93,01
Sb	23,2	44,61	46,49	45,6	44,33
Zn	55,8	69,25	83,95	94,62	94,69



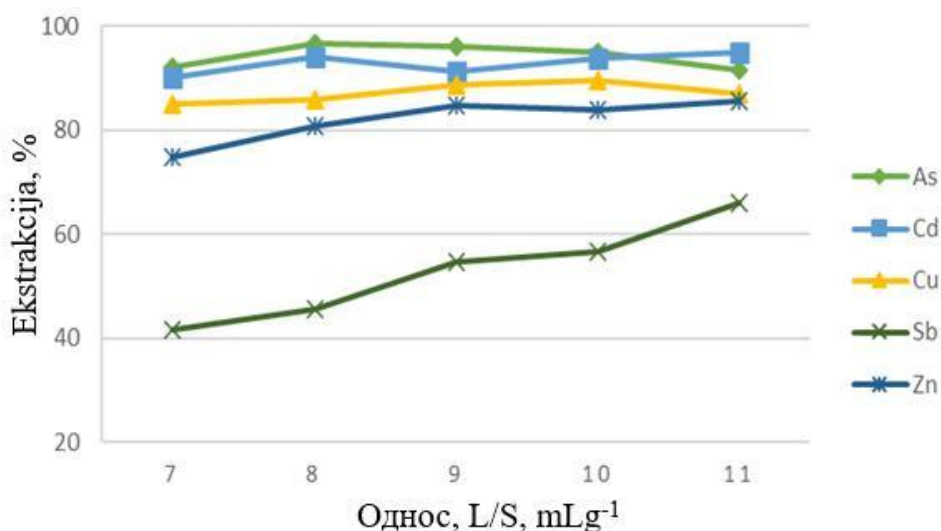
Слика 60. Утицај температуре на екстракцију As, Cd, Cu, Sb и Zn

8.7.1.4. Утицај односа течне и чврсте фазе

Однос течности и чврстог материјала (L/S) је још један важан фактор у процесу лужења. Стигао је испитан ефекат L/S на екстракцију As, Cd, Cu, Sb и Zn, а L/S је варирао од 7 mL/g до 11 mL/g, док су остали услови фиксирани као: парцијални притисак кисеоника 2,0 Мра, температура лужења 150 °С, време лужења 2 h, брзина мешања 200 o/min и концентрација киселине 120 g/L. Резултати су приказани у табели 39 и графички представљени на слици 61.

Табела 39. Утицај односа чврсто/течно на степен излужења As, Cd, Cu, Sb и Zn

Екстракција, %	Т/ч, mLg ⁻¹				
	7	8	9	10	11
As	92,14	96,65	96,09	94,87	91,51
Cd	90,12	94,07	91,25	93,71	94,9
Cu	85,05	85,75	88,56	89,54	86,84
Sb	41,58	45,75	54,75	56,77	66,04
Zn	74,9	80,71	84,62	83,95	85,57



Слика 61. Утицај односа течно/чврсто на степен излужења As, Cd, Cu, Sb и Zn

8.7.1.5. Утицај времена екстракције

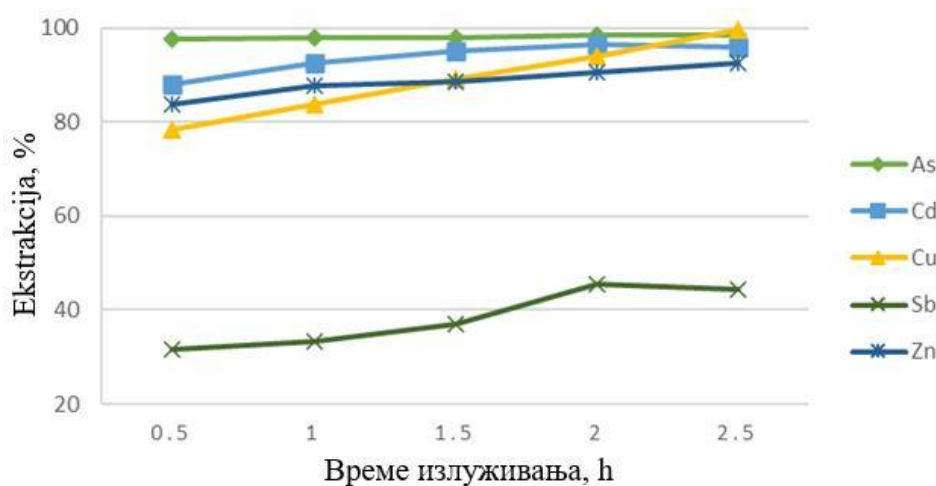
Као што је приказано, брзине лужења As су се полако повећавале како се L/S повећава се са 7 на 8 mL/g и остајале непромењене када се L/S повећавао са 8 на 10 mL/g, а затим су брзо падале када је L/S био изнад 10 mL/g. Напротив, када је L/S мањи од 9 mL/g, брзине испирања In, Sb, Zn су настављале да расту, док су брзине испирања Cd прво порасле, а затим опале. Када се L/S повећао са 9 на 10 mL/g, брзине испирања Cd, In, Sb, Zn су остале непромењене. Када се L/S континуирано повећавао на 11 mL/g, брзине испирања Cd, Sb, Zn су се повећавале, док су се Cu нагло смањивале. Резултат је показао да L/S има значајан утицај на екстракцију As, Cd, In, Sb, Zn и да се оптимална L/S сматрала 10 mL/g.

Утицај времена трајања процеса излуживања на екстракцију As, Cd, Cu, Sb и Zn дат је у табели 40 и графички је приказан на слици 62.

Табела 40. Утицај времена трајања процеса излуживања на екстракцију As, Cd, Cu, Sb и Zn

Екстракција, %	Време испирања, h				
	0,5	1	1,5	2	2,5
As	97,63	97,94	97,79	98,58	98,55
Cd	87,85	92,42	94,98	96,34	95,9
Cu	78,37	83,69	88,99	93,86	99,54
Sb	31,73	33,22	36,93	45,41	44,44
Zn	83,87	87,79	88,45	90,47	92,46

Из слике 62 се може видети да се са продужењем времена испирања, брзина испирања Cd брзо повећавала како се време испирања повећавало од 0,5 до 1,5 сати, а затим је остајала непромењена када је време испирања било дуже од 1,5 сати. С друге стране, брзина испирања Cu и Zn континуирано се повећавала када се време испирања повећавало од 0 до 2,5 сати, док се брзина испирања Sb брзо повећавала како се време испирања повећавало од 0 до 2,0 сата, а затим је полако опадала када је време испирања било дуже од 2,0 сата. Штавише, брзина испирања As је остала непромењена са продужењем времена испирања када је време испирања било дуже од 0,5 сати. Као резултат тога, оптимално време испирања је сматрано 2,5 сата.



Слика 62. Утицај времена излуживања на степен екстракције As, Cd, Cu, Sb и Zn

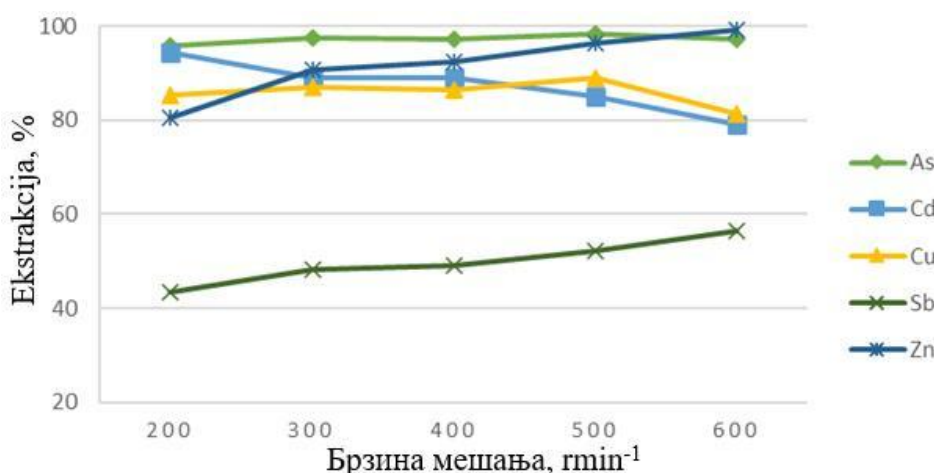
8.7.1.6. Утицај брзине мешања

Мешање је такође кључни фактор смањењем отпора дифузији граничног слоја и повећањем брзине дифузије реактанта на екстракцију у хидрометалуршком процесу. Испитан је утицај брзине мешања на екстракцију As, Cd, In, Sb и Zn, а резултати су дати у табели 41 и графички су приказани на слици 63.

Табела 41. Утицај брзине мешања на степен екстракције As, Cd, Cu, Sb и Zn

Екстракција, %	Брзина мешања, rmin^{-1}				
	200	300	400	500	600
As	95,78	97,57	97,13	98,25	97,28
Cd	94,34	88,86	88,86	84,89	79,02
Cu	85,23	86,94	86,46	88,94	81,25
Sb	43,4	48,14	49,12	52,28	56,54
Zn	80,6	90,59	92,38	96,49	99,15

Утврђено је да се и екстракција Zn и Sb континуирано повећава са повећањем брзине мешања од 200 o/min до 600 o/min, док се брзина излучивања Cd континуирано смањује са повећањем брзине мешања. С друге стране, екстракција As и Cu се споро повећава са повећањем брзине мешања од 200 o/min до 300 o/min, а затим остаје непромењена када је брзина мешања била између 300 o/min и 500 o/min. Осим тога, када је брзина мешања изнад 500 o/min, брзина излучивања As се споро повећава, док се бабра драматично смањује. Као резултат тога, оптимална брзина мешања је одређена на 500 o/min.



Слика 63. Утицај брзине мешања на екстракцију As, Cd, Cu, Sb и Zn

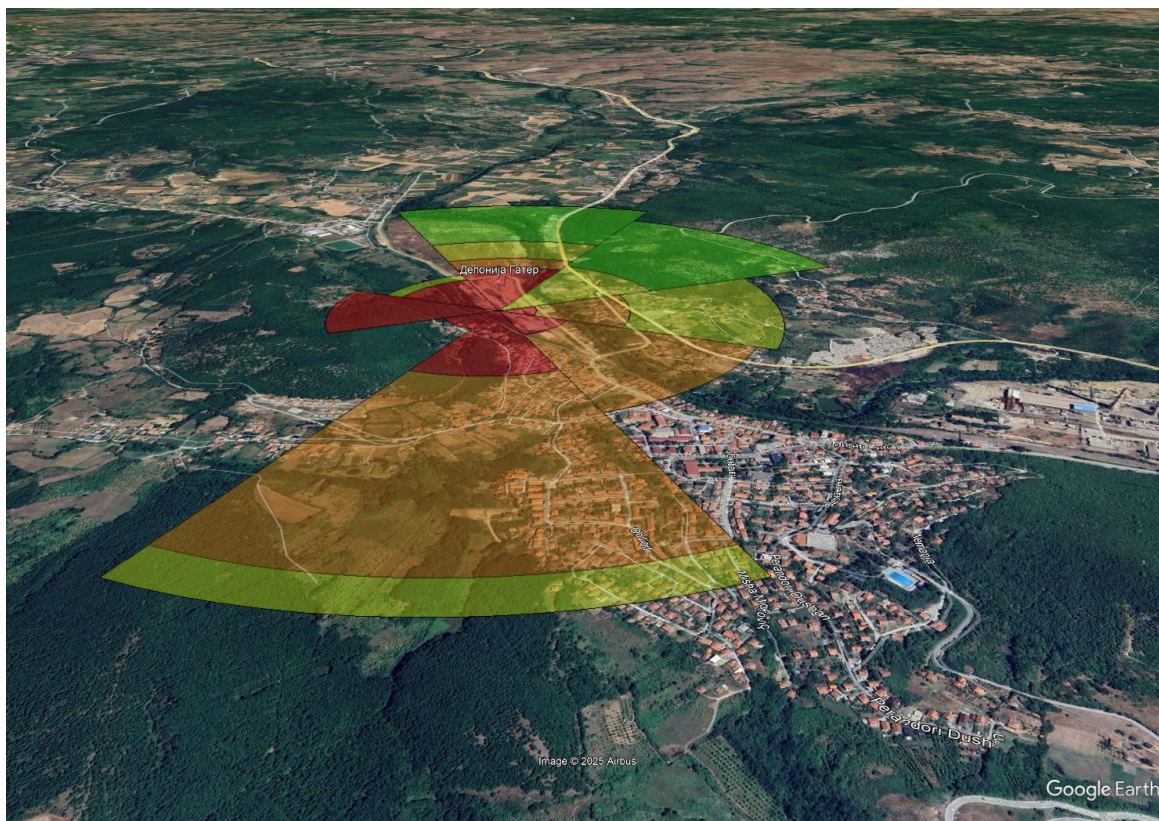
Према горе наведеним студијама, оптимални услови за експеримент лужења киселином су утврђени као: температура лужења 170 °C, концентрација киселине 100 g/L, однос течности и чврсте материје 10 mL/g, време лужења 2,5 h, парцијални притисак кисеоника 2,0 МПа и брзина мешања 500 o/min. Да би се потврдили експериментални резултати, спроведена су два потврдна експеримента, а резултати су наведени у Табели 2. Резултати потврдних експеримената су у складу са резултатима експеримента под одређеним условима, и више од 98 % As, 98,98 % Cd, 91,72 % In, 95,32 % Zn може се извући из топионице, док је брзина лужења Sb само 24,23 %. Добијени раствор арсена може се третирати таложењем металним сулфидом.

8.8. Модел процене утицаја на животну средину

Да би се проценио еколошки утицај депоније и могуће прераде отпада у циљу валоризације вредних елемената, најпре је извршена процена о путевима контаминације.

На основу прегледа терена, и климатских услова на датој локацији дошло се до следећег резултата:

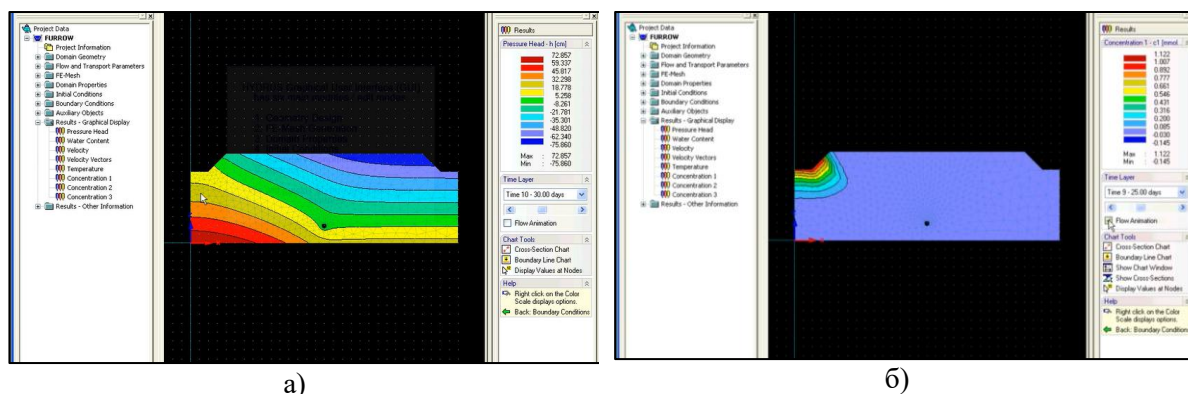
Ситне честице са депоније са високим садржајем тешких метала и арсена се могу дистрибуирати путем ваздуха и таложити на одређеним удаљеностима од депоније. С обзиром на гранулометријски састав и специфичну тежину честица, долази се до закључка да ће се честице распростирати на удаљености од 1300 до 1500 метара у зависности од интензитета и правца ветра. Статистичка вероватноћа запрашености околине дата је на слици 64.



Слика 64. Графички приказ вероватноће распрострања честица отпада технолошког процеса прераде сировог олова

Осим ваздуха као реципијента, могуће је загађење водотока реке Ибар због непосредне близине депоније као и могућег поплавног таласа који су постали учестали као последица климатских промена.

Као што је показано прорачуном продирања воде кроз метаријал на депонији помоћу софтверског пакета HYDRUS (слика 65).



Слика 65. Приказ анимације процеса: а) продирања воде и б) загађивача по дубини земљишта на депонији Гатер, помоћу софтверског пакета HYDRUS 2D/3D

вода веома брзо продире кроз материјал и са собом носи загађиваче. На слици 65 а) су представљени резултати анимације продирања воде по дубини на депонији Гатер, као и анимација кретања концентрације загађивача по дубини земљишта на слици 65 б). Установљено је да су главни реципијенти ваздух и вода, као и да су они уједно и главни транспортери загађења у остале реципијенте животне среднне.

Новина у моделу процене утицаја на животну средину представља упоређивање два сценарија: 0 сценарио-да отпадни материјал остане на неусловној депонији у насељеном месту, на обали реке Ибар; и Рециклажа као поступак за ревалоризацију корисних елеманата и уједно начин за одстрањивање овог извора загађења. У даљем тексту ће бити дати упоредхе процене по оба сценарија.

8.8.1 Геологија, земљишта и топографија

Пошто се планира одношење депонованог токсичног материјала у циљу његовог поновног коришћења, планира се позитиван утицај процеса на квалитет земљишта. Опсег радова – ископавања до 60 см, површина 8 ha, није такав да може утицати на геолошке структуре и топографију терена. Резултати процене утицаја на геологију, земљиште и топографију са рециклажом и без рециклаже приказани су у табели 42.

Табела 42. Резултати процене утицаја на геологију, земљиште и топографију са рециклажом и без рециклаже

	Геологија	Земљиште	Топографија
Последице:	Нула	Висок	Нула
Магнитуде:	Минорни	Висок	Минорни
Трајање:	Трајно	Дугорочно	Трајно
Опсег:	Само на локацији	Комунално	Само на локацији
Повратност:	Неповратно	Повратно	Неповратно
Могуће Ублажавање:	Н/А	Не	Н/А
Значај (без рециклаже):	Занемарљив	Велики	Занемарљив
Значај (са рециклажом):	Занемарљив	Занемарљив	Занемарљив

8.8.2. Површинске и подземне воде

Просторни амбијент депоније, односно крајолик околине је наглашено речна долина, тј. алувијална раван реке Ибар. Током протеклих година, с обзиром на то да јаловишта нису санирана, материјал са депонија је у околни еко-систем разношен еолским, гравитационим и воденим путем. Јаловина са анализираних депонија врши перманентну токсикацију речне воде, подземних вода и пољопривредног земљишта. Преко дренажних система који постоје на јаловиштима, све инфилтриране атмосферске воде и воде из таложних језера на јаловишту, уводе се у Ибар. Процена утицаја површинских и подземних вода на ЖС са рециклажом и без рециклаже приказана је табелом 43.

Табела 43. Процена утицаја површинских и подземних вода на ЖС са рециклажом и без рециклаже

Последице:	Негативан
Магнитуде:	Умерена
Трајање:	Краткорочни за време радова
Опсег:	Локални
Повратност:	Повратни
Могуће Ублажавање:	Да
Значај (Без рециклаже):	Минорни
Значај (Са рециклажом):	Занемарљиви

Због тога значајно су угрожене воде из непосредне околине, али и оне географски удаљене. Сам процес чишћења би преко промене путања којима се атмосферска вода дренира, могао да краткорочно увећа проблем продирања тешких метала у реку Ибар, али би се по завршетку радова тај утицај потпуно анулирао, тако да се сматра да дугорочно неће бити негативног утицаја пројекта на водотокове.

8.8.3 Квалитет ваздуха

Сходно гранулометријском саставу депонованог материјала око 10 % честица ће бити величине PN10 и PM2,5, са високом концентрацијом токсичних тешких метала и арсена. Ово загађење ће се слегнути одмах по завршетку радова на одвожењу отпадног материјала. Ублажавање је могуће квашењем терена у току радова. У току процеса рециклаже се не очекује висок степен загађења ваздуха. Процена утицаја квалитета ваздуха на ЖС са рециклажом и без рециклаже дата је у табели 44.

Табела 44. Процена утицаја квалитета ваздуха на ЖС са рециклажом и без рециклаже

Последице:	Негативан
Магнитуде:	Висока
Трајање:	Дугорочно
Опсег:	Комунални
Повратност:	Повратни
Могуће Ублажавање:	Да
Значај (Без рециклаже):	Велики
Значај (Са рециклажом):	Занемарљиви

8.8.4. Бука и вибрације

Очекује се умерена бука и вибрације током реализације процеса ископавања и транспорта материјала. Процес је локализован само на дату локацију и пут, краткорочног карактера, престаје са завршетком радова. Процена утицаја бука и вибрација на ЖС са рециклажом и без рециклаже приказана је у табели 45.

Табела 45. Процена утицаја бука и вибрација на ЖС са рециклажом и без рециклаже

Последице:	Негативан
Магнитуде:	Умерен
Трајање:	Краткорочни
Опсег:	Локални
Повратност:	Повратни
Могуће Ублажавање:	Да
Значај (Без рециклаже):	Минорни
Значај (Са рециклажом):	Занемарљиви

8.8.5. Биодиверзитет и заштићена подручја

На самој локацији нема вегетације. Иако ће процес тренутно довести до угрожавања засада, вегетација не представља заштићену врсту. Могуће је засадити нов засад вегетације која је толерантна на високу концентрацију олова. Процена утицаја на биодиверзитет ЖС дата је у табели 46.

Табела 46. Процена утицаја на биодиверзитет ЖС са рециклажом и без рециклаже

Последице:	Негативан
Магнитуде:	Висок
Трајање:	Трајни
Опсег:	Локални
Повратност:	Повратни
Могуће Ублажавање:	Да
Значај (Без рециклаже):	Умерен
Значај (Са рециклажом):	Занемарљиви

8.8.6. Природни ресурси

Депоновани материјал је могуће прерадити у циљу валоризације метала. Природни ресурси неће бити угрожени пројектом. Процена природних ресурса на ЖС са рециклажом и без рециклаже приказана је у табели 47.

Табела 47. Процена природних ресурса на ЖС са рециклажом и без рециклаже

Последице:	Позитиван
Магнитуде:	Мали
Трајање:	Трајни
Опсег:	Локални
Повратност:	Н/А
Могуће Ублажавање:	Н/А
Значај (Без рециклаже):	Минорни
Значај (Са рециклажом):	Занемарљиви

8.8.7. Социо-економски утицаји

На пројекту ће бити ангажовани радници који ће бити плаћени за свој рад. По завршетку пројекта, површина ће бити оспособљена за друге пројекте који ће се реализовати, у складу са плановима Општине. Изградња зграде Ватрогасног дома, само је једна од садржаја који ће омогућити развој Општине на овој локацији. Очекује се да се пословне активности повећају код 10% становништва након завршетка пројекта и привођења парцеле намени градског грађевинског земљишта. У табели 48 дата је процена социо-економских утицаја на ЖС са рециклажом и без рециклаже.

Табела 48. Процена социо-економских утицаја на ЖС са рециклажом и без рециклаже

Последице:	Позитиван
Магнитуде:	Мали
Трајање:	Краткорочни
Опсег:	Локални
Повратност:	неповратни
Могуће Ублажавање:	Н/А
Значај (Без рециклаже):	Умерени
Значај (Са рециклажом):	Умерени

8.8.8. Пејзаж и Визуелни утисак

Очекује се да се чишћењем ове локације увелико поправи визуелни утисак на овој локацији која се налази дуж пута Звечан-Зубин Поток и дуж којег ће бити изграђена пешака стаза до Хале Спортова у Житковцу. Процена утицаја на пејзаж ЖС са рециклажом и без рециклаже дата је у табели 49.

Табела 49. Процена утицаја на пејзаж ЖС са рециклажом и без рециклаже

Последице:	Позитиван
Магнитуда:	Висока
Трајање:	Дугорочно
Опсег:	Само на локацији
Повратност:	Повратни
Могуће Ублажавање:	Да
Значај (Без рециклаже):	Умерени
Значај (Са рециклажом):	Миноран

8.8.9. Коришћење земљишта

Упоређивањем података добијених анализом тла са површине и са дубине од 300 mm постало је јасно да терен са простора депоније “Гатер” НИЈЕ могуће економи но привести пољопривредном земљишту, једина могућност која се намеће као логи на и економски исплатива је да се тај простор приведе намени, после ишћења, као земљиште за индустријску изградњу, грађевинско земљиште, или после рекултивације у земљиште за изградњу спортских терена. Процена утицаја коришћења земљишта на ЖС са рециклажом и без рециклаже приказана је у табели 50.

Табела 50. Процена утицаја коришћења земљишта на ЖС са рециклажом и без рециклаже

Последице:	Позитиван
Магнитуде:	Средњи
Трајање:	Трајно
Опсег:	Локални
Повратност:	Неповратно
Могуће Ублажавање:	Да
Значај (Без рециклаже):	Минорни
Значај (Са рециклажом):	Занемарљиви

8.8.10. Здравље људи и безбедност

Током реализације пројекта постоји мала краткорочна опасност по здравље и безбедност људи који раде на пројекту као и учесника у саобраћају због повећаног обима камионског саобраћаја. Процена утицаја на здравље људи са и без рециклаже приказана је у табели 51.

Табела 51. Процена утицаја на здравље људи

Последице:	Позитиван
Магнитуде:	Мали
Трајање:	Краткорочни
Опсег:	Локални
Повратност:	Повратни
Могуће Ублажавање:	Да
Значај (Без рециклаже):	Минорни
Значај (Са рециклажом):	Занемарљиви

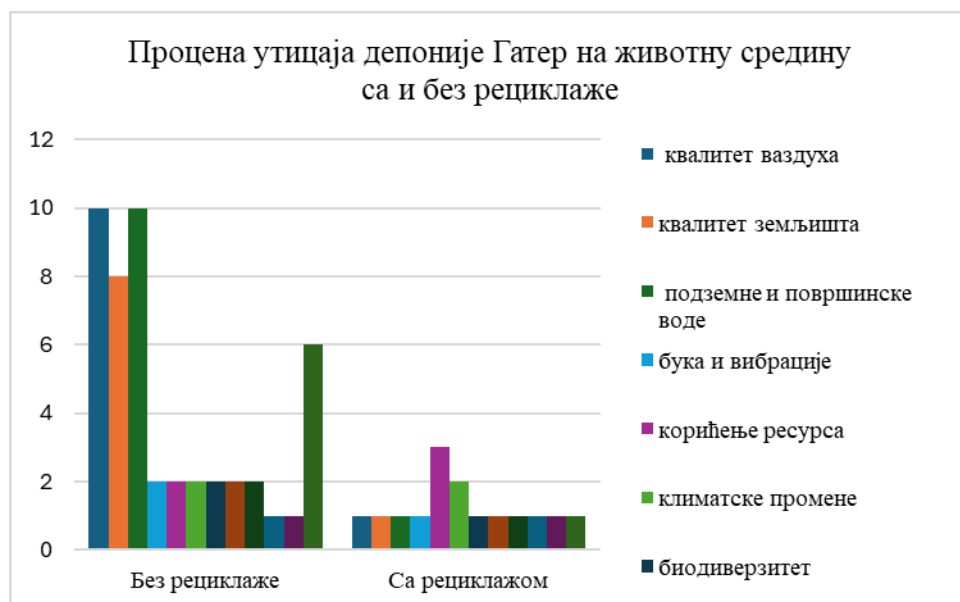
8.8.11. Историјско и културно наслеђе

На локацији нема културно-историјских споменика, као ни у опсегу утицаја пројекта. Процена утицаја на историјско и културно наслеђе дата је у табели 52.

Табела 52. Процена утицаја на историјско и културно наслеђе

Последице:	Негативан
Магнитуде:	Мали
Трајање:	Краткорочни
Опсег:	Локални
Повратност:	Повратни
Могуће Ублажавање:	Да
Значај (Без рециклаже):	Минорни
Значај (Са рециклажом):	Занемарљиви

Упоредни преглед утицаја индустријске депоније Гатер, са и без примене процеса рециклаже отпада технолошког процеса прераде отпада дат је на слици 66.



Слика 66. Процена утицаја депоније на животну средину са рециклажом и без рециклаже

На основу представљеног модела може се закључити да депонија Гатер представља оптерећење за животну средину, нарочито по квалитет ваздуха због расејања ситних честица отпадног материјала који садржи токсичне елементе, затим на квалитет земљишта и водотока реке Ибар, и као последица тога на здравље и безбедност људи. Са применом рециклаже, тај утицај би се свео на повратни умерени утицај на коришћење ресурса, првенствено воде и енергије, као и на климатске промене као последица сагоревања фосилних горива, за транспорт и термички удео у рециклажи.

9. ЗАКЉУЧАК

Хетерогени отпад из рафинерије олова испитиван је из два разлога: негативан утицај на животну средину у региону и могућа валоризација вредних критичних сировина. Анализом хемијског састава, микроструктуре и минералошког састава, утврђено је да следеће вредне компоненте имају потенцијал за рециклажу: Pb, Zn, Cu, Ag, Sb, As, Ca и Mg. Sc је присутан у смеси која потиче од уклањања As, Sn и Sb, тако да се очекује да буде у истом облику. As, Ag и Sc, са најновије CRM листе, превазилазе концентрације у сировинама, што показује будући истраживачки потенцијал отпада из рафинерије олова. Студија је имала за циљ истраживање дугорочног загађења изазваног складиштењем отпадног материјала са високим концентрацијама тешких метала. Акумулација токсичних елемената вршена је продором тешких метала и арсена у површински слој земљишта. Прво, присуство главних загађивача As, Cd, Cu, Pb, Zn и Ni у земљишту одређено је на основу анализе њихових псеудо-укупних концентрација. Резултати просторне расподеле тешких метала у површинском слоју земљишта показују да је садржај тестираних метала далеко изнад прописаних MDK вредности.

BCR метода секвенцијалне екстракције примењена је на анализу тешких метала како би се добио образац расподеле у земљишту и истражиле варијације метала у нерезидуалним фракцијама. Резултати екстракције показују да су Pb, Zn и Cd били повезани са карбонатима, што их чини мобилним и приступачним живом свету. У фази редукције, значајне концентрације показали су скоро сви тестирани тешки метали и арсен, тј. њихова мобилност је функција рН вредности и редокс потенцијала. Изузетак је Ni, који показује присуство у оксидативној фази, јер је повезан са сулфидима. Да би се показало задржавање тешких метала у узорцима земљишта, израчунати су појединачни индекси потенцијалног ризика по животну средину E_{if} и укупни индекс потенцијалног ризика по животну средину R_i. Према стандарду процене, узорци 1, 3 и 4 показују низак ниво ризика по животну средину ($R < 150$), узорци 2 и 5 показују умерен ниво ризика по животну средину ($150 < R < 300$), док је озбиљан ниво ризика по животну средину ($600 < R$) потврђен у узорцима 6, 7 и 8. Стога, земљиште овог подручја истраживања показује озбиљан потенцијални ризик по животну средину због присуства Pb и As.

Термодинамички прорачун и експерименталне студије показују да се одвајање As, Cd, Sb и Zn, из рафинеријског отпада може постићи киселим лужењем. Концентрација киселине, парцијални притисак кисеоника, однос течности и чврсте материје, температура и време лужења имају значајан утицај на уклањање As, Cd, Sb, Cu и Zn из отпада.

Оптимизовани услови лужења су успостављени на следећи начин: температура лужења 170 °C, концентрација киселине 100 g/L, однос течности и чврсте материје 10 mL/g, време лужења 2,5 h, парцијални притисак кисеоника 2,0 МПа и брзина мешања 500 o/min. Под овим условима, више од 98 % As, 98,98 % Cd, 91,72 % Cu, 95,32 % Zn. Међутим, степен излужења антимона је значајно мањи, од 24, 53 % до 40,53 %, па се процес не може користити за излужење антимона.

Упоредни прорачун утицаја отпада технолошког процеса рафинације сировог олова на животну средину са и без рециклаже показао је да поступак одлагања отпада на депонију представља велики притисак на животну средину и то у погледу утицаја на здравље људи преко респираторних органа због дисперзије ситних честица са високим садржајем тешких метала и арсена, затим на земљиште и водотокове. Са друге стране ако би се применио поступак рециклаже, утицај би се свео на коришћење ресурса као што је земљиште вода и енергија, са минималним загађењем ваздуха при транспорту материјала за рециклажу.

Иако је количина отпада на овој локацији недовољна за изградњу постројења за рециклажу и инвестиције у софистицирану опрему, лужење, биолужење и кисело лужење на гомилама могу бити најбоља технологија третмана. Лужење и биолужење се препоручују на основу састава метала и једињења која садрже арсен. Узимајући у обзир киселу природу отпада, ситнозрнасту структуру, сложене оксиде и соли настале у процесу рафинирања олова, даља истраживања и поређења ће дефинисати и оптимизовати коначни третман хетерогеног мешовитог отпада из рафинерије олова.

10. ЛИТЕРАТУРА

- [1] José A. Aznar-Sánchez, José J. García-Gómez, Juan F. Velasco-Muñoz and Anselmo Carretero-Gómez, Mining Waste and Its Sustainable Management: Advances in Worldwide Research, 2018, Minerals 8(7), DOI: 10.3390/min8070284
- [2] Lassin, A.; Piantone, P.; Burnol, A.; Bodéan, F.; Chateau, L.; Lerouge, C.; Crouzet, C.; Guyonnet, D.; Bailly, L. Reactivity of waste generated during lead recycling: An integrated study. *J. Hazard. Mater.* 2007, 139, 3, 430-437.
- [3] Ellis, T.W.; Mirza, A.H. The refining of secondary lead for use in advanced lead-acid batteries. *J. Power Sources.* 2010, 195, 14, 4525–4529.
- [4] Sahu, K.K.; Agrawal, A.; Pandey, B.D. Recent trends and current practices for secondary processing of zinc and lead. Part II: Zinc recovery from secondary sources. *Waste Manag. Res. J. Int. Solid Wastes Public Cleansing Assoc. Iswa.* 2004, 22, 248–254.
- [5] Milentijević, G.; Nedeljković, B.; Đokić, J. Implementation the environmental protection system in the territory of the Kosovska Mitrovica and Zvečan municipalities, *Mining and Metallurgy Engineering Bor.* 2014, 4, 193-216,.
- [6] Kelmendi, M.; Sadiku, M.; Kadriu, S.; Dobrosht, F.; Igrishita, L.; Baruti, B. Research of heavy metals on the agricultural land in bajgora region, kosovo, *Acta Chemica Iasi.* 2018, 26, 1, 105–122.
- [7] Kelmendi, M.; Baruti, B.; Hyseni, S.; Durmishaj, B.; Nikshiqi Kadriu, S. The influence of industrial deposition in earth pollution with heavy metals in Mitrovica, 11th International Multidisciplinary Scientific Geo Conference SGEM. 2XXX,3, 701-708.
- [8] Prathumratana, L.; Kim, R.; Kim, K. W. Lead contamination of the mining and smelting district in Mitrovica, Kosovo. *Environ Geochem Health.* 2020, 42, 3, 1033–1044.
- [9] Nannoni, F.; Protano, G.; Riccobono, F. Fractionation and geochemical mobility of heavy elements in soils of a mining area in northern Kosovo, *Geoderma.* 2011, 161, 1–2, 63-73.
- [10] Nikolić, B.; Jakšić, Lj.; Historical review and actual situation of metallurgy at Kosovo and Metohija, *Journal of Mining and Metallurgy.* 2005, 41B, 135–140.
- [11] Castillo, S.; Jesús, D.; De La Campa, A.M.S.; González-Castanedo, Y.; Fernández-Caliani, J.C.; Gonzalez, I.; Romero, A. Contribution of mine wastes to atmospheric metal deposition in the surrounding area of an abandoned heavily polluted mining district (Rio Tinto mines, Spain). *Sci. Total Environ.* 2013, 449, 363–372.
- [12] Ashraf, M. A.; Maah, M. J.; Yusoff I. Chemical Speciation and Potential Mobility of Heavy Metals in the Soil of Former Tin Mining Catchment. *The Scientific World Journal.* 2012, Article ID 125608, 11 pages doi:10.1100/2012/125608.
- [13] Gholizadeh, A.; Borůvka L.; Seberioon, M.M.; Kozák, J.; Vašát, R.; Němeček, K. Comparing different data pre-processing methods for monitoring soil heavy metals based on soil spectral features. *Soil and Water Research.* 2015, 10, 218–227.
- [14] Amponsah-Dacosta, F. A field-scale performance evaluation of erosion control measures for slopes of mine tailings dams. In Presented at the 10th international conference on acid rock drainage and IMWA annual conference. Santiago: Gecami. 2015,
- [15] Souissi, R.; Souissi, F.; Chakroun, H. K.; Bouchardon, J. L. Mineralogical and Geochemical Characterization of Mine Tailings and Pb, Zn, and Cd Mobility in a Carbonate Setting (Northern Tunisia). *Mine Water and the Environment.* 2012, 32, 1, 16–27.
- [16] Gray, N.F. Acid mine drainage composition and the implications for its impact on lotic systems. 1998 32, 7, 0–2134.
- [17] Dedic, J.; Djokic, J.; Galjak, J.; Milentijevic, G.; Lazarevic, D.; Šarkočević, Ž.; Lekic, M. An Experimental Investigation of the Environmental Risk of a Metallurgical Waste Deposit. *Minerals.* 2022, 12, 661.

- [18] Galjak, J.; Đokić, J.; Dervišević, I.; Milentijević, G.; Mojsić, M.; Živković, B. Assessment of Pollution and Distribution of Heavy Metals in the Soil Near the Flotation Tailings Gornje Polje. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2022, 31, 5, 4097-4106. <https://doi.org/10.15244/pjoes/147828>.
- [19] Milentijević, G.; Nedeljković, B.; Lekić, M.; Nikić, Z.; Ristović I.; Djokić, J. Application of a Method for Intelligent Multi-Criteria Analysis of the Environmental Impact of Tailing Ponds in Northern Kosovo and Metohija. *Energies*. 2016, 9, 11, 935-952. DOI: 10.3390/en9110935.
- [20] Đokić, J.; Arsić, N.; Milentijević, G. Natural Disasters in Industrial Areas. In: Gocić, M., Aronica, G., Stavroulakis, G., Trajković, S. (eds) *Natural Risk Management and Engineering*. Springer Tracts in Civil Engineering . Springer, Cham. 2020, XX. https://doi.org/10.1007/978-3-030-39391-5_5.
- [21] European Commission. (2018). Report on Critical Raw Materials in the Circular Economy. Retrieved from <http://publications.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/2d43b7e2-66ac-11e7-b2f2-01aa75ed71a1/language-en/format-PDF/source-32064602>.
- [22] European Commission. (2023). Critical Raw Materials for the EU: 2023 Final Report. Retrieved from <https://ec.europa.eu>.
- [23] Gordon E. Brown Jr., Andrea L. Foster, and John D. Ostergren. Gordon E. Brown Jr., Andrea L. Foster, and John D. Ostergren. *PNAS* March 30, 1999 96 (7) 3388-3395; <https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3388>.
- [24] Pérez-López, R.; Nieto, JM.; Alvarez-Valero, AM.; Almodôvar, G. R. Mineralogy of the hardpan formation processes in the interface between sulfide-rich sludge and fly ash: applications for acid mine drainage mitigation. *Am Mineral*. 2007, 92, 1966–77.
- [25] Lottermoser, B.; Ashley, P. Mobility and retention of trace elements in hardpan-cemented cassiterite tailings, north Queensland, Australia. *Environ Geol*. 2006, 50, 835–46.
- [26] Valente, T.; Lealgomes, C. Occurrence, properties and pollution potential of environmental minerals in acid mine drainage. *Science of The Total Environment*. 2009, 407, 3.
- [27] Brill, H.; Floc'h, J. P. Le devenir des metaux provenant des anciennes mines; l'exemple du Massif Central français. *Geologues*. 2001, 130, 131, 233–241.
- [28] Heikkinen, PM.; Raisanen ML. Johnson, R. H. Geochemical characterization of seepage and drainage water quality from two sulphide mine tailings impoundments: acid mine drainage versus neutral mine drainage. *Mine Water Environ*. 2009, 28, 38–49.
- [29] Hammarstrom, J. M.; Seal II, R. R.; Meier, A. L.; Jackson, J. C. Weathering of sulfidic shale and copper mine waste: secondary minerals and metal cycling in Great Smoky Mountains National Park, Tennessee, and North Carolina, USA. *Environ Geol*. 2003, 45, 35–57.
- [30] Harris, D. L.; Lottermoser, B. G.; Duchesne, J. Ephemeral acid mine drainage at the Montalbion silver mine, North Queensland. *Aust J Earth Sci*. 2003, 50, 797–809.
- [31] Šajn, R.; Alijagić, J. Secondary deposits as a potential REEs source in South-Eastern Europe. *Minerals*. 2024, 14, 120. <https://doi.org/10.3390/min14020120>.
- [32] Šajn, R.; Ristović, I. Mining and metallurgical waste as potential secondary sources of metals—A case study for the West Balkan region. *Minerals*. 2022, 12, 547. <https://doi.org/10.3390/min12050547>.
- [33] Sethurajan, M.; van Hullebusch, E.D.; Nanchaiah, Y.V. Biotechnology in the management and resource recovery from metal bearing solid wastes: Recent advances. *J. Environ. Manag*. 2018, 211, 138–153.

- [34] Galjak, J., Đokić, J., Gurešić, D. et al. Evaluation of acid mine drainage kinetics in the lead-zinc mine. *Arab J Geosci* 13, 354 (2020). <https://doi.org/10.1007/s12517-020-05382-y>
- [35] Gunarathne, V.; Rajapaksha, A.U.; Vithanage, M.; Alessi, D.S.; Selvasembian, R.; Naushad, M.; You, S.; Oleszczuk, P.; Ok, Y.S. Hydrometallurgical processes for heavy metals recovery from industrial sludges. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2022, 52, 1022–1062.
- [36] Liu, J.Y.; Huang, S.J.; Sun, S.Y.; Ning, X.A.; He, R.Z.; Li, X.M.; Chen, T.; Luo, G.Q.; Xie, W.M.; Wang, Y.J. Effects of sulfur on lead partitioning during sludge incineration based on experiments and thermodynamic calculations. *Waste Manag.* 2015, 38, pp. 336–348.
- [37] M. Štulović, D. Radovanović, Ž. Kamberović, M. Korać, Z. Anđić, M. Ranitović. Leaching of toxic elements from secondary alkaline lead slag and stabilized/solidified products, *Journal of Material Cycles and Waste Management* | Ausgabe 6/2019
- [38] Okada, T.; Tojo, Y.; Tanaka, N.; Matsuto, T. Recovery of zinc and lead from fly ash from ash-melting and gasification-melting processes of MSW-comparison and applicability of chemical leaching methods. *Waste Manag.* 2007, 27, pp. 69–80.
- [39] Li, Y.; Tang, C.; Chen, Y.; Yang, S.; Guo, L.; He, J.; Tang, M. One-Step Extraction of Lead from Spent Lead-Acid Battery Paste via Reductive Sulfur-Fixing Smelting: Thermodynamic Analysis, 8th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing; Springer: Cham, Switzerland, 2017; pp. 767–777.
- [40] Sun, Z.; Cao, H.; Zhang, X.; Lin, X.; Zheng, W.; Cao, G.; Sun, Y.; Zhang, Y. Spent lead-acid battery recycling in China—A review and sustainable analyses on mass flow of lead. *Waste Manag.* 2017, 64, 190–201.
- [41] Min, L.I.; Lin, Y.S. Lead pollution and its impact on human health in urban area. *Admin. Tech. Environ. Monitor.* 2006, 5, pp. 6–10.
- [42] Mishra, K.P.; Singh, V.K.; Rani, R.; Yadav, V.S.; Chandran, V.; Srivastava, S.P.; Seth, P.K. Effect of lead exposure on the immune response of some occupationally exposed individuals. *Toxicology* 2003, 188, pp. 251–259.
- [43] Shen, H.; Forssberg, E. An overview of recovery of metals from slags. *Waste Manag.* 2003, 23, 933–949.
- [44] Kim A, Hesbach P, Comparison of fly ash leaching methods. *Fuel* 2009, 88:926–937
- [45] Tessier A, Campbell PGC, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *J Anal Chem* 1979, 51:844–850
- [46] Rauret G, Lopez-Sanchez JF, Sahuquillo A, Rubio R, Davidson C, Ure A. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J Environ Monit Assess* 1999 1:57–61
- [47] Håkanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control: a sediment logical approach. *Water Res* 1980, 14:975–1001
- [48] Anju M, Banerjee DK. Comparison of two sequential extraction procedures for heavy metal partitioning in mine tailings. *Chemosphere* 2010, 78:1393–1402
- [49] Ferati F, Kerolli-Mustafa M, Kraja-Ylli A. Assessment of heavy metal contamination in water and sediments of Trepça and Sitnica rivers, Kosovo, using pollution indicators and multivariate cluster analysis. *J Environ Monit Assess* 2015, 187:338–353
- [50] Saffari, M., Yasrebi, J., Karimian, N., Shan, X.Q. Evaluation of three sequential extraction methods for fractionation of zinc in calcareous and acidic soils. *Research. J. Biol. Sci.* 2009, 4, 848–857.
- [51] Conesa, H.M., Robinson, B.H., Schulin, R., Nowack, B. Metal extractability in acidic and neutral mine tailings from Cartagena-La Union Mining District (SE Spain). *Appl. Geochem.* 2008, 23, 1232–1240.

- [52] Min, X., Xie, X., Chai, L., Liang, Y., Li, M., Ke, Y. Environmental availability and ecological risk assessment of heavy metals in zinc leaching residue. *Trans. Nonferrous Metals Soc. China* 2013, 23, 208–218
- [53] Yang JS, Lee JY, Baek K, Kwon TS, Choi J. Extraction behavior of As, Pb, and Zn from mine tailings with acid and base solutions. *J Hazard Mat* 2009, 171:443–451
- [54] Chen, C., Lu, Y., Hong, J., Ye, M., Wang, Y., Lu, H. Metal and metalloid contaminant availability in Yundang Lagoon sediments, Xiamen Bay, China, after 20 years continuous rehabilitation. *J. Hazard. Mater.* 2010, 175, 1048–1055
- [55] Margui, E., Salvado, V., Queralt, I., Hidalgo, M. Comparison of three-stage sequential extraction and toxicity characteristic leaching test to evaluate the mobility in mining wastes. *Anal. Chim. Acta.* 2004, 524, 151–159.
- [56] Pan, Y., Wu, Zh., Zhou, J., Zhao, J., Ruan, X., Liu, J., Qian, G. Chemical characteristics and risk assessment of typical municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash in China. *J. Hazard. Mater.* 2013, 261, 269–276.
- [57] Meers, E.; Samson, R.; Tack, F.M.G.; Ruttens, A.; Vangegeghuchte, M.; Vangronsveld, J.; Verloo, M.G. Phytoavailability assessment of heavy metals in soils by single extractions and accumulation by *Phaseolus vulgaris*. *Environ. Exp. Bot.* 2007, 60, 385–396.
- [58] Harmsen, J. Measuring bioavailability: From a scientific approach to standard methods. *J. Environ. Qual.* 2007, 36, 1420–1428.
- [59] Harmsen, J. Soil Quality—Requirements and Guidance for the Selection and Application of Methods for the Assessment of Bioavailability of Contaminants in Soil and Soil Materials; Werkgroep ISO/DIS17402 Soil Quality: Geneva, Switzerland, 2008.
- [60] Kim, R.Y.; Yoon, J.K.; Kim, T.S.; Yang, J.E.; Owens, G.; Kim, K.R. Bioavailability of heavy metals in soils: Definitions and practical implementation—A critical review. *Environ. Geochem. Health* 2015, 37, 1041–1061.
- [61] Moreno L, Ordóñez JI, Cisternas LA (2014) La industria salitrera y los recursos hídricos. In: Cisternas LA, Moreno L (eds) *El Agua de Mar en la Minería: Fundamentos y Aplicaciones*. RIL Editores, Santiago, Chile
- [62] Jamieson, H., Walker, S., Parsons, M., Mineralogical characterization of mine waste, *Applied Geochemistry*, 57 (2015) 85–105.
- [63] Kostadinova, A., Ivanova Todorova, E., (2014), Characterisation and Classification of Mine Wastes, *Journal of Environmental Protection and Ecology* 15, No 2, 558–564.
- [64] Galjak, J., Đokić, J., Milentijević, G., Dervišević, I., Jović, S., Characterization of the tailing waste deposit “Gornje Polje”, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* 215 (2020) 164684.
- [65] Stojmenović, M., Pašalić, S., Kragović, M., Influence of the underground mining waste on the environmental tailings and wastewater characterization, *U Mining engineering* 31 (2017) 85–100.
- [66] Keroli, M., Ćurković, L., Analysing the characteristics and application potentials of jarosite waste in Kosovo, *Global NEST Journal*, Vol 18, No 1, pp 89–97, 2016.
- [67] Alvarenga P., Guerreiro N., Simões I., Imaginário M.J., Palma P., Assessment of the Environmental Impact of Acid Mine Drainage on Surface Water, Stream Sediments, and Macrophytes Using a Battery of Chemical and Ecotoxicological Indicators. 2021, Vols. Water, 13.
- [68] K.H. Gu, W.H. Li, J.W. Han, W. Liu, W.Q. Qin, L.B. Cai, Arsenic removal from lead-zinc smelter ash by NaOH-H₂O₂ leaching, *Sep. Purif. Technol.* 209 (2019) 128–135.
- [69] W. Liu, Z.H. Li, J.W. Han, W.H. Li, X. Wang, N. Wang, W.Q. Qin, Selective Separation of Arsenic from Lead Smelter Flue Dust by Alkaline Pressure Oxidative Leaching, *Minerals* 9 (2019) 17.
- [70] T. Shi, J. He, R. Zhu, B. Yang, B. Xu, Arsenic removal from arsenic-containing copper dust by vacuum carbothermal reduction–vulcanization roasting, *Vacuum* 189 (2021), 110213.

- [71] L. Guo, Z. Hu, Y. Du, T.C. Zhang, D. Du, Mechanochemical activation on selective leaching of arsenic from copper smelting flue dusts, *J. Hazard. Mater.* 414 (2021) 125436–125436.
- [72] T. Zeng, Z. Deng, F. Zhang, G. Fan, C. Wei, X. Li, M. Li, H. Liu, Removal of arsenic from “Dirty acid” wastewater via Waelz slag and the recovery of valuable metals, *Hydrometallurgy* 200 (2021).
- [73] E. Alvarez-Ayuso, A. Murciego, Stabilization methods for the treatment of weathered arsenopyrite mine wastes: Arsenic immobilization under selective leaching conditions, *J. Clean Prod.* 283 (2021) 18.
- [74] M. Kobya, R.D.C. Soltani, P.I. Omwene, A. Khataee, A review on decontamination of arsenic-contained water by electrocoagulation: Reactor configurations and operating cost along with removal mechanisms, *Environ. Technol. Innov.* 17 (2020) 27.
- [75] G.Y. Zheng, J.P. Xia, H.L. Liu, Z.J. Chen, Arsenic removal from acid extraction solutions of copper smelting flue dust, *J. Clean Prod.* 283 (2021) 12.
- [76] I.R. Boboev, F.S. Tabarov, Removal of scorodite arsenic from gold ore in the form of AS₂S₃ and AS₄S₄, *Hydrometallurgy* 199 (2021) 7.
- [77] M. Caplan, J. Trouba, C. Anderson, S.J. Wang, Hydrometallurgical Leaching of Copper Flash Furnace Electrostatic Precipitator Dust for the Separation of Copper from Bismuth and Arsenic, *Metals* 11 (2021) 18.
- [78] S.H. Kim, H. Chung, S. Jeong, K. Nam, Identification of pH-dependent removal mechanisms of lead and arsenic by basic oxygen furnace slag: Relative contribution of precipitation and adsorption, *J. Clean Prod.* 279 (2021) 8.
- [79] H.H. Zhou, G.J. Liu, L.Q. Zhang, C.C. Zhou, Mineralogical and morphological factors affecting the separation of copper and arsenic in flash copper smelting slag flotation beneficiation process, *J. Hazard. Mater.* 401 (2021) 12.
- [80] G. Rios, I. Ruiz, O. Rius, M. Cruells, A. Roca, Leaching of copper from a flash furnace dust using sulfuric acid, *Miner. Process Extr. Metall. Rev.*, 11.
- [81] S. Alka, S. Shahir, N. Ibrahim, M.J. Ndejiko, D.-V.-N. Vo, F.A. Manan, Arsenic removal technologies and future trends: A mini review, *J. Clean Prod.* 278 (2021), 123805.
- [82] Y. Wang, X. Liu, J. Yan, S. Ye, Selective extraction of arsenic and antimony from gold-bearing sludge using two-stage alkaline leaching, *Resour. Conserv. Recycl.* 167 (2021), 105388.
- [83] W. Zhang, J. Che, L. Xia, P. Wen, J. Chen, B. Ma, C. Wang, Efficient removal and recovery of arsenic from copper smelting flue dust by a roasting method: Process optimization, phase transformation and mechanism investigation, *J. Hazard. Mater.* 412 (2021), 125232.
- [84] W.J. Bruckard, K.J. Davey, F.R.A. Jorgensen, S. Wright, D.R.M. Brew, N. Haque, E. R. Vance, Development and evaluation of an early removal process for the beneficiation of arsenic-bearing copper ores, *Miner. Eng.* 23 (2010) 1167–1173.
- [85] Y. Chen, S. Zhu, P. Taskinen, N. Peng, B. Peng, A. Jokilaakso, H. Liu, Y. Liang, Z. Zhao, Z. Wang, Treatment of high-arsenic copper smelting flue dust with high copper sulfate: Arsenic separation by low temperature roasting, *Miner. Eng.* 164 (2021), 106796.
- [86] X.P. Li, D.C. Liu, Recovery of Valuable Metals from High-Content Arsenic Containing Copper Smelting Dust, Springer International Publishing Ag, Cham, 2017.
- [87] C. Tan, L. Li, D.-P. Zhong, H. Wang, K.-Z. Li, Separation of arsenic and antimony from dust with high content of arsenic by a selective sulfidation roasting process using sulfur, *Trans. Nonferr. Met. Society China* 28 (2018) 1027–1035.
- [88] Y. Chen, N. Liu, L. Ye, S. Xiong, S. Yang, A cleaning process for the removal and stabilisation of arsenic from arsenic-rich lead anode slime, *J. Clean Prod.* 176 (2018) 26–35.
- [89] T. Zhang, W. Liu, J. Han, G. Wu, F. Jiao, W. Qin, Selective separation of calcium from zinc-rich neutralization sludge by sulfidation roasting and HCl leaching, *Sep. Purif. Technol.* 259 (2021), 118064.

- [90] A.M. Nazari, R. Radzinski, A. Ghahreman, Review of arsenic metallurgy: Treatment of arsenical minerals and the immobilization of arsenic, *Hydrometallurgy* 174 (2017) 258–281.
- [91] B. Behnajady, J. Moghaddam, Separation of arsenic from hazardous As-bearing acidic leached zinc plant purification filter cake selectively by caustic baking and water leaching, *Hydrometallurgy* 173 (2017) 232–240.
- [92] K. Yang, W. Liu, T.F. Zhang, L.W. Yao, W.Q. Qin, Water leaching of arsenic trioxide from metallurgical dust with emphasis on its kinetics, *J. Central South Univ.* 26 (2019) 2328–2339.
- [93] Y. Li, Z. Liu, Q. Li, Z. Zhao, Z. Liu, L. Zeng, L. Li, Removal of arsenic from arsenate complex contained in secondary zinc oxide, *Hydrometallurgy* 109 (2011) 237–244.
- [94] X. Guo, J. Shi, Y. Yi, Q. Tian, D. Li, Separation and recovery of arsenic from arsenic-bearing dust, *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (2015) 2236–2242.
- [95] A. Shahnazi, S. Firoozi, D. Haghshenas Fatmehsari, Selective leaching of arsenic from copper converter flue dust by Na₂S and its stabilization with Fe₂(SO₄)₃, *Trans. Nonferr. Met. Society China* 30 (2020) 1674–1686.
- [96] X. Zhang, J. Tian, H. Han, W. Sun, Y. Hu, T.Y. Li Wang, Y. Yang, X. Cao, H. Tang, Arsenic removal from arsenic-containing copper and cobalt slag using alkaline leaching technology and MgNH₄AsO₄ precipitation, *Sep. Purif. Technol.*, 238 (2020) 116422.
- [97] S. HounghAloune, T. Kawaai, N. Hiroyoshi, M. Ito, Study on schwertmannite production from copper heap leach solutions and its efficiency in arsenic removal from acidic sulfate solutions, *Hydrometallurgy* 147–148 (2014) 30–40.
- [98] Y. Wang, X. Fang, P. Deng, Z. Rong, X. Tang, S. Cao, Study on thermodynamic model of arsenic removal from oxidative acid leaching, *J. Mater. Res. Technol.* 9 (2020) 3208–3218.
- [99] Z.-F. Xu, Q. Li, H.-P. Nie, Pressure leaching technique of smelter dust with high- copper and high-arsenic, *Trans. Nonferr. Met. Soc. China* 20 (2010) s176–s181.
- [100] K. Gu, W. Liu, J. Han, Z. Ou, D. Wu, W. Qin, Arsenic and antimony extraction from high arsenic smelter ash with alkaline pressure oxidative leaching followed by Na₂S leaching, *Sep. Purif. Technol.* 222 (2019) 53–59.
- [101] B. Hu, T.-Z. Yang, W.-F. Liu, D.-C. Zhang, L. Chen, Removal of arsenic from acid wastewater via sulfide precipitation and its hydrothermal mineralization stabilization, *Trans. Nonferr. Met. Soc. China* 29 (2019) 2411–2421.
- [102] Tindall, J.A. & Kunkel, J.R.,: *Unsaturated Zone Hydrology for Scientists and Engineers*. Prentice Hall, 624 1998., New York.
- [103] Bačani, A.: *Hidrogeologija I. Udžbenik*. Sveučilište u Zagrebu. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, 189. 2006., Zagreb.
- [104] Richards, L.A.: *Capillary conduction of liquids through porous mediums*. *Physics* 1, 5, 318–333. 1931.
- [105] Ern, A. & Guermond, J.L.: *Theory and practice of finite elements*, Springer, 524. 2004. New York.
- [106] Crank, J. & Nicolson, P. (:): *A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat conduction type*. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 43/1, 50–67. 1947.
- [107] Jeffrey R. Bacon, Christine M. Davidson. Is there a future for sequential chemical extraction? *Analyst*, 2008, 133, 25–46.
- [108] Golia, Evangelia E.; Tsiropoulos, Nikolaos G.; Dimirkou, Anthoula; Mitsios†, Ioannis (2007). Distribution of heavy metals of agricultural soils of central Greece using the modified BCR sequential extraction method. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 87(13-14), 1053–1063.
- [109] Andersen, Martin K.; Refsgaard, Anne; Raulund-Rasmussen, Karsten; Strobel, Bjarne W.; Hansen, Hans C. B. (2002). Content, Distribution, and Solubility of Cadmium in Arable and Forest Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 66(6), 1829–.

- [110] Anderson, Peter; Davidson, Christine M.; Duncan, Ailsa L.; Littlejohn, David; Ure, Allan M.; Garden, Louise M. (2000). Column leaching and sorption experiments to assess the mobility of potentially toxic elements in industrially contaminated land. *Journal of Environmental Monitoring*, 2(3), 234–239.
- [111] F. Douay; C. Pruvot; C. Waterlot; C. Fritsch; H. Fourrier; A. Loriette; G. Bidar; C. Grand; A. de Vauflery; R. Scheifler (2009). Contamination of woody habitat soils around a former lead smelter in the North of France. , 407(21), 5564–5577
- [112] Bronwyn L. Lerner; Andrew J. Seen; Anne S. Palmer; Ian Snape (2007). A study of metal and metalloid contaminant availability in Antarctic marine sediments. , 67(10), 0–1974.
- [113] Besser, John M.; Ingersoll, Christopher G.; Brumbaugh, William G.; Kemble, Nile E.; May, Thomas W.; Wang, Ning; MacDonald, Donald D.; Roberts, Andrew D. (2015). Toxicity of sediments from lead-zinc mining areas to juvenile freshwater mussels (*Lampsilis siliquoidea*) compared to standard test organisms. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 34(3), 626–639.
- [114] Modupe Jimoh; Wolfgang Frenzel; Volkmar Müller (2005). Microanalytical flow through method for assessment of the bioavailability of toxic metals in environmental samples. , 381(2), 438–444
- [115] Ozge Hanay; Halil Hasar; Nilufer Nacar Kocer (2009). Effect of EDTA as washing solution on removing of heavy metals from sewage sludge by electrokinetic. , 169(1 3), 703–710.
- [116] Hughes, J.C.; Noble, A.D. (1991). Extraction of chromium, nickel and iron and the availability of chromium and nickel to plants from some serpentinite-derived soils from the eastern Transvaal as revealed by various single and sequential extraction techniques. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 22(17-18), 1753–1766.
- [117] Kennedy, V. H.; Sanchez, A. L.; Oughton, D. H.; Rowland, A. P. (1997). Use of Single and Sequential Chemical Extractants to Assess Radionuclide and Heavy Metal Availability From Soils for Root Uptake. *The Analyst*, 122(8), 89R–100R.
- [118] Miragaya, J. G. & Sosa A. M. (1994). Trace metals in Valencia lake (Venezuela). *Water, Air and Soil Pollution*, 77, 141–150.
- [119] Nastja Rogan, Tadej Dolenec ,Todor Serafimovski ,Goran Tasev, Matej Dolenec. Distribution and mobility of heavy metals in paddy soils of the Kocani Field in Macedonia. *Environ Earth Sci* (2010) 61:899–907.
- [120] A. V. Filgueiras, I. Lavilla, C. Bendicho. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *J. Environ. Monit.*, 2002, 4, 823–857.
- [121] Ure, A. M.; Quevauviller, Ph.; Muntau, H.; Griepink, B. (1993). Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments. An Account of the Improvement and Harmonization of Extraction Techniques Undertaken Under the Auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51(1-4), 135–151.
- [122] Mouhsine ESSHAIMI, Naaila OUZZANI, Abdelhay EL GHARMALI, Fatima BERREKHIS, Manuel VALIENTE, Laila MANDI. Speciation of Heavy Metals in the Soil and the Tailings, in the Zinc-Lead Sidi Bou Othmane Abandoned Mine. 2013. *Environmental Earth Sciences* 3(8):138–146.
- [123] Augustine Avwerosuo Chokor. Chemical Assessment of Heavy Metals Contaminated Soil: A Review of Evaluation Indices. *American Journal of Environmental Protection*. 2019; 7(2):34–40.
- [124] Pickering, W.F. (1986). Metal ion speciation — soils and sediments (a review). , 1(1), 83–146.
- [125] Christine Gleyzes; Sylvaine Tellier; Michel Astruc (2002). Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. , 21(6-7), 451–467.

- [126] Ahnstrom, Z.S.; Parker, D.R. (1999). Development and Assessment of a Sequential Extraction Procedure for the Fractionation of Soil Cadmium. *Soil Science Society of America Journal*, 63(6), 1650
- [127] Cabral, A.R., Lefebvre, G. Use of Sequential Extraction in the Study of Heavy Metal Retention by Silty Soils. *Water, Air, & Soil Pollution* 102, 329–344 (1998).
- [128] Ross A. Sutherland (2010). BCR®-701: A review of 10-years of sequential extraction analyses. , 680(1-2), 10–20.
- [129] Caporale, A.G., Violante, A. Chemical Processes Affecting the Mobility of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments. *Curr Pollution Rep* 2, 15–27 (2016).
- [130] Shayesteh, A.A.; Koohshekan, O.; Khadivpour, F.; Kian, M.; Ghasemzadeh, R.; Pazoki, M., (2020). Industrial waste management using the rapid impact assessment matrix method for an industrial park. *Global J. Environ. Sci. Manage.*, 6(2): 261-274.
- [131] Jason Phillips (2012). Applying a mathematical model of sustainability to the Rapid Impact Assessment Matrix evaluation of the coal mining tailings dumps in the Jiului Valley, Romania. , 63(none), 17–25
- [132] Pastakia C.M.R., A. Jensen, The rapid Impact Assessment Matrix (RIAM) for EIA, *Environmental Impact Assessment Review*, 1998., 18 (5), 461-482.
- [133] <https://era-explorer.climate.copernicus.eu/?lat=42.91&lng=20.84&plot=8>, 5.09.2025
- [134] Van Genuchten, M. Th.: A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Science Society of American Journal*, 44, 892–898. 1980.
- [135] Kerolli-Mustafa, M., Fajković, H., Rončević, S., & Ćurković, L. (2015). Assessment of metals risks from different depths of jarosite tailing waste of Trepča Zinc Industry, Kosovo based on BCR procedure. *Journal of Geochemical Exploration*, 148, 161–168
- [136] Burton, G. A. (2002). Sediment quality criteria in use around the world. *Limnology*, 3, 65–75
- [137] Özkan, E. Y. (2012). A new assessment of heavy metal contaminations in an eutrophicated bay (Inner Izmir Bay, Turkey). *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 12, 135–147.
- [138] Abraham, G. M. S., & Parker, R. J. (2008). Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environmental Monitoring and Assessment*, 136, 227–238.
- [139] Tomlinson, D. C., Wilson, J. G., Harris, C. R., & Jeffrey, D. W. (1980). Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoland Marine Research*, 33(1), 566–575.
- [140] Mohiuddin, M., Ogawa, Y., Zakir, H. M., Otomo, K., & Shikazono, N. (2011). Heavy metals contamination in water and sediments of an urban river in a developing country. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 8(4), 723–736.
- [141] Müller, G. (1969). Index of geoaccumulation in the sediments of the Rhine River. *GeoJournal*, 2, 108–118.
- [142] Gaur, V.K., Sanjay, K.G., Pandey, S.D., Gopal, K. and Misra, V. 2005. Distribution of heavy metals in sediment and water of River Gomti. *Environmental Monitoring and Assessment*, 102: 419-433. doi: 10.1007/s10661-005-6395-6
- [143] He, S. (1998). Geochemical background of supergene sediments in Guiz. *Guizhou Geol.* 15 (2), 149–156. doi:10.1016/s0269-7491(00)00243-8.

Биографија аутора

Јасмина (Добривоје) Дедић

Рођена сам 01.10.1971. године у Косовској Митровици.

Средњу школу, Гимназију, завршила сам у Косовској Митровици 1991. г.

Након завршене средње школе, уписала сам Природно – математички факултет, одсек биологија, у Крагујевцу 1991. г. Дипломирала сам 1997. г. на Природно математичком факултету, Универзитета у Приштини, просечном оценом 8,00 и стекла звање Професор биологије (еквивалентно звању Мастер професор биологије).

Као професор биологије радила сам у Средњој школи у Зубином Потоку до 2016.године.

Од 2016 до данас, запослена сам у Министарству просвете РС.

Обављала сам функцију одборника у општини С. Митровица.

Докторске академске студије, уписала сам као редован студент 2018. г. на Катедри за Технолошко инжењерство на Факултету Техничких наука у Косовској Митровици.

Тему докторске дисертације пријавила сам 29.08.2022. године

Завршила сам „Школу европских интеграција” коју организују и реализују НВО „АСТIV” и „KFOS”. Похађала сам и завршила напредни курс рада на рачунару. Похађала и завршила курс енглеског језика (Напредни ниво).

Успешно сам обављала низ послова и задатака кроз успостављање комуникације и сарадње са низом међународних организација које окупљају децу и омладину различитих националности и социјалног порекла.

Аутор (или коаутор) сам већег броја научних радова од којих издвајам 2 рада у истакнутом међународном часопису - категорија M22, 2 рада у часописима од међународног значаја верификованог посебном одлуком M24, и више радова на конференцијама од међународног и националног значаја. Учествовала сам на многим међународним и националним конференцијама и публиковала радове.

Област интересовања: заштита животне средине, унапређење, заштита и коришћење земљишта, вода и ваздуха.

Живим у Косовској Митровици.