



УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
РУДАРСКО – ГЕОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ

Андријана М. Васић

ИСТРАЖИВАЊЕ МОГУЋНОСТИ
ВАЛОРИЗАЦИЈЕ ОТПАДА ИЗ ПРОЦЕСА
САГОРЕВАЊА ЛИГНИТА У ЛОЖИШТИМА
ТЕРМОЕЛЕКТРАНА И ТОПЛАНА У
РЕПУБЛИЦИ СРБИЈИ

ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА

Београд, 2025.



UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF MINING AND GEOLOGY

Andrijana M. Vasić

RESEARCH ON THE POSSIBILITY OF
VALORIZATION OF WASTE FROM THE
PROCESS OF BURNING LIGNITE IN THE
FURNACES OF THE THERMAL POWER PLANTS
AND HEATING PLANT IN THE REPUBLIC OF
SERBIA

DOCTORAL DISSERTATION

BELGRADE, 2025

МЕНТОРИ И ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

Ментори:

др Ивица Ристовић, редовни професор
Универзитет у Београду, Рударско – геолошки факултет

др Милан Краговић, виши научни сарадник
„Институт за нуклеарне науке „Винча” – Институт од националног значаја за Републику
Србију, Универзитет у Београду

Чланови Комисије:

др Александар Цвјетић, редовни професор на катедри за Заштиту животне средине
Универзитет у Београду, Рударско – геолошки факултет

др Предраг Лазић, редовни професор на катедри за Припрему минералних сировина
Универзитет у Београду, Рударско – геолошки факултет

др Марија Стојменовић, научни саветник
„Институт за нуклеарне науке „Винча” – Институт од националног значаја за Републику
Србију, Универзитет у Београду

Датум одбране:

ЗАХВАЛНИЦА

Посебно се захваљујем ментору др Милану Краговићу на несебичном дељењу знања, корисних савета и сугестија приликом израде докторске дисертације, као и на великој стучној помоћи у тумачењу и објашњавању резултата како би ова докторска дисертација била што боље написана.

Велику захвалност дугујем ментору проф. др Ивици Ристовић на указаном времену, несебичном стрпљењу и конструктивним предлозима и примедбама који су допринели квалитету докторске дисертације.

Овом приликом се захваљујем колегама др Марији Стојменовић и др Јелени Гулицовски из Института „Винча“, на корисним саветима током израде.

Посебну захвалност дугујем др Ненаду Ристићу са Грађевинско – архитектонског факултета, Универзитета у Нишу, на урађеним физичко – механичким резултатима узорака за пронолажење потенцијалне примене у грађевинској индустрији као замена за цемент у производњи малтера и бетона.

Захваљујем се др Соњи Милићевић из Института за технологију нуклеарних и других минералних сировина на помоћи око припреме самог материјала за даља испитивања и на урађеним резултатима који се односе на испитивање термијских особина, хемијског састава и садржаја тешких метала узорака.

Такође, посебну захвалност дугујем др Јелени Поточник на урађеним резултатима везаних за испитивање морфолошких особина узорака.

Користим прилику да се захвалим колегама, а посебно Неди Нишић, Катарини Николић, Ирени Кандић, Радмили Лишанин, Миодрагу Ристовићу, др Владимиру Додевском, др Радојки Вујасин, др Светлани Бутуљији и др Тамари Миновић Арсић.

Највећу захвалност дугујем својој породици, која је моја највећа подршка током целих мојих студија. Такође, посебну захвалност дугујем својим пријатељима на несебичној подршци, разумевању и охрабривању током рада на докторској дисертацији.

Посебно желим да се захвалим свом супругу Филипу на безусловној подршци, разумевању без кога не бих истрајала на овом путу и који ми је давао ветар у леђа кад ми је то било најпотребније.

САЖЕТАК

Отпадна шљака настала сагоревањем лигнита из топлане у Ваљеву и термоелектране Костолац представља еколошки проблем, па је од суштинског значаја да се пронађе нова употребна вредност и врати у токове поновне употребе по концепту циркуларне економије. Предмет дисертације је испитивање две врсте отпадне шљаке као адсорбената етил–ксантата из индустријских отпадних вода, као и испитивање њихове потенцијалне употребе у грађевинској индустрији као замена за цемент у производњи малтера и бетона. Након урађене модификације обе отпадне шљаке јонима бакра и гвожђа, добијени материјали су окарактерисани хемијским и физичко–хемијским методама. Поред тога, малтер и бетон који садрже отпадну шљаку као замену за цемент су окарактерисани и физичко–механичким особинама. Резултати адсорпције су показали да је након 800 min уклоњено 98,12 % етил–ксантата на рН 10 при маси адсорбента од 200 mg/dm³ и почетној концентрације етил–ксантата од 20 mg/dm³. Код обе отпадне шљаке показано је да се етил–ксантат, за површину адсорбента везује углавном физисорпцијом или slabим хемијским везама. Кинетички резултати за обе отпадне шљаке показали су добро слагање са Псеудо моделом другог реда, Вебер - Морисовим и Бојдовим моделом, па се може закључити да се адсорпција одвија у више корака, како на површини, тако и у унутрашњости материјала. На реалном узорку отпадне воде из рудника у Бору показано је да су оба синтетисана материјала ефикасна у уклањању етил-ксантата (250 g отпадне шљаке може да пречисти 1 t рудничке воде). Испитивање малтера и бетона је показало да је максимална замена цемента отпадном шљаком 20 % и да при томе долази до побољшања физичко - механичких особина, па наведени материјали потенцијално могу користити у грађевинској индустрији.

Кључне речи: сагоревање лигнита, отпадна шљака, замена цемента, производња малтера и бетона, модификација адсорбента, етил – ксантат, адсорпција, циркуларна економија, „зелена технологија”

Научна област: Техничко – технолошке науке

Ужа научна област: Рударско инжењерство и Заштита животне средине

UDK: 622.35 : 693 (043.3)

ABSTRACT

The waste slag generated from lignite combustion at the Valjevo heating plant and the Kostolac thermal power plant represents a serious ecological hazard, therefore, it is crucial to find its new utility value and return it into the reuse streams in agreement with circular economy concept. This dissertation examines two types of waste slag as adsorbents for ethyl-xanthate from industrial wastewater and explores their potential use in the construction industry as a cement substitute in mortars and concretes. After modification with copper and iron ions, the obtained materials were characterized using chemical and physicochemical methods. Additionally, mortar and concrete containing waste slag as a cement substitute were analyzed for their physical-mechanical properties. Adsorption results showed that after 800 minutes, 98.12% of ethyl-xanthate was removed at pH 10 with a slag adsorbent mass of 200 mg/dm³ and an initial ethyl-xanthate concentration of 20 mg/dm³. Both types of waste slag showed that ethyl-xanthate is primarily bound to the adsorbent surface through physisorption or weak chemical bonds. The kinetic results for both slag types showed good correlation with the pseudo-second-order model, the Weber-Morris model, and the Boyd model, indicating that adsorption occurs in multiple steps, both on the surface and within the material. In the case of a real wastewater sample from a Bor mine, it was shown that both synthesized materials are potent in removing ethyl-xanthate (250g of waste slag can purify 1t of mining water). Testing of mortar and concrete revealed that the maximum cement substitution by waste slag is 20%, resulting in improvements of physical-mechanical properties, therefore, these materials have great potential for use in the construction industry.

Keywords: lignite combustion, waste slag, cement replacement, mortar and concrete production, adsorbent modification, ethyl - xanthate, adsorption, circular economy, zerowaste.

Scientific field: Technical and technological sciences

Scientific sub-field: Mining Engineering and Environmental Protection

СПИСАК СКРАЋЕНИЦА

1. **ПОШВ** – Полазна отпадна шљака из топлане у Ваљеву
2. **ИОШВ** – Испрана отпадна шљака из топлане у Ваљеву
3. **МОШВ** – Модификована отпадна шљака из топлане у Ваљеву
4. **МОШХВ** – Модификована отпадна шљака контаминирана етил – ксантатом из топлане у Ваљеву
5. **ПОШК** – Полазна отпадна шљака из термоелектране Костолац
6. **ИОШК** – Испрана отпадна шљака из термоелектране Костолац
7. **МОШК** – Модификована отпадна шљака из термоелектране Костолац
8. **МОШХК** – Модификована отпадна шљака контаминирана етил – ксантатом из термоелектране Костолац
9. **ТГА** – Термогравиметријска анализа
10. **ДТА** – Диференцијална термијска анализа
11. **БЕТ** – Одређивање текстуралних особина
12. **V_{tot}** – Укупна запремина пора
13. **V_{mic_dr}** – Запремина пора
14. **S_{BET}** – Одређивање специфичне површине
15. **V_{meso}** – Запремина микропора
16. **XRD** – Рендгенска дифракциона анализа
17. **ФТИР** – Инфрацрвена спектроскопија са Фуријевом трансформацијом
18. **ФЕСЕМ** – Скенирајућа електронска микроскопија високе резолуције
19. **ЕДС** – Енергетски дисперзивна рендгенска спектроскопија
20. **pH_{pzc}** – Одређивање тачке нултог наелектрисања
21. **pH_i** – Почетна рН вредност
22. **pH_f** – Финална рН вредност
23. **CEM I 42.5 R** – Портланд цемент
24. **SCC** – Самоуграђујући бетон
25. **Е** – Еталон мешавина
26. **ГД** – Граница детекције
27. **ГЖ** – Губитак жарења
28. **ГВ** – Гранична вредност
29. **EtOCS₂** – етил – ксантат

Садржај

1. УВОД.....	1
2. ОТПАДНА ШЉАКА	4
3. КСАНТАТИ У ЖИВОТНОЈ СРЕДИНИ.....	9
4. ПРЕДМЕТ И ЦИЉ РАДА.....	13
5. ПРЕГЛЕД ЛИТЕРАТУРЕ.....	14
6. МАТЕРИЈАЛИ И МЕТОДЕ.....	18
6.1. Узорковање отпадне шљаке.....	18
6.2. Карактеризација отпадне шљаке.....	20
6.2.1. Одређивање хемијског састава и садржаја тешких метала.....	20
6.2.2. Термогравиметријска и диференцијална термијска анализа (ТГА/ДТА).....	20
6.2.3. Одређивање текстуалних особина (БЕТ).....	20
6.2.4. Рендгенска дифракциона анализа (XRD).....	20
6.2.5. Инфрацрвена спектроскопија са Фуријевом трансформацијом (ФТИР).....	21
6.2.6. Скенирајућа електронска микроскопија високе резолуције (ФЕСЕМ).....	21
6.2.7. Одређивање тачке нултог наелектрисања (pH_{pzc}).....	21
6.3. Примена отпадне шљаке као одговарајућег адсорбента за ефикасно уклањање полутаната из водених раствора.....	21
6.3.1. Иницијално испитивање уклањање етил – ксантата.....	21
6.3.2. Хемијска стабилност ксантата.....	22
6.3.3. Утицај рН на уклањање етил - ксантата из водених раствора.....	22
6.3.4. Утицај масе адсорбента (отпадна шљака) на уклањање етил - ксантата из водених раствора.....	22
6.3.5. Утицај концентрације етил - ксантата на ефикасност уклањања.....	22
6.3.6. Кинетика везивања етил - ксантата за површину отпадне шљаке.....	24
6.3.7. Испитивање адсорпционо – десорпционих процеса.....	26
6.4. Примена отпадне шљаке из топлане у Ваљеву и термоелектране Костолац у грађевинској индустрији као замена за цемент у производњи малтера и бетона.....	26
6.4.1. Методе испитивања пуцоланске активности, параметара цементне пасте, малтера, бетона и самоупраћујућег бетона (SCC) произведених са додатком отпадне шљаке.....	26
6.4.2. Методе испитивања параметара малтера на бази Портланд цемента, природног песка и додатка отпадне шљаке.....	28
6.4.3. Методе испитивања параметара бетона на бази Портланд цемента, природног песка, крупног дробљеног агрегата и додатка отпадне шљаке.....	31
7. РЕЗУЛТАТИ	33
7.1. Карактеризација отпадне шљаке.....	33

7.1.1. Хемијски састав и садржај тешких метала.....	33
7.1.2. Термогравиметријска и диференцијална термичка анализа (ТГА/ДТА).....	38
7.1.3. Одређивање текстуралних особина (БЕТ).....	41
7.1.4. Рендгенска дифракциона анализа (XRD).....	45
7.1.5. Инфрацрвена спектроскопија са Фуријевом трансформацијом (ФТИР).....	47
7.1.6. Скенирајућа електронска микроскопија (СЕМ).....	49
7.1.7. Одређивање тачке нултог наелектрисања отпадне шљаке (pH_{pzc}).....	55
7.2. Резултати адсорпционих експеримената.....	59
7.2.1. Хемијска стабилност ксантата.....	59
7.2.2. Иницијални тест за уклањање етил – ксантата.....	60
7.2.3. Утицај рН на уклањање ксантата из водених раствора.....	61
7.2.4. Утицај масе адсорбента (отпадна шљака) на уклањање ксантата из водених раствора.....	62
7.2.5. Утицај концентрације етил - ксантата на ефикасност уклањања.....	64
7.2.6. Кинетика везивања ксантата за површину отпадне шљаке.....	71
7.2.7. Испитивање адсорпционо – десорпционих процеса.....	89
7.2.8. Испитивање отпадне шљаке као адсорбента за уклањање етил – ксантата из отпадне воде флотацијског постројења за прераду руде бакра и племенитих метала у Бору.....	90
7.3. Примена отпадне шљаке у грађевинској индустрији као замена за цемент у производњи малтера и бетона.....	92
7.3.1. Одређивање пуоланске активности и утицај замене цемента отпадном шљаком из топлане у Ваљеву на својства цементне пасте.....	92
7.3.2. Резултати испитивања малтера на бази Портланд цемента, природног песка и додате отпадне шљаке из топлане у Ваљеву.....	93
7.3.3. Резултати испитивања бетона на бази Портланд цемента, природног агрегата и додате отпадне шљаке из топлане у Ваљеву.....	98
7.3.4. Одређивање пуоланске активности и утицај замене цемента отпадном шљаком из термоелектране Костолац на својства цементне пасте.....	101
7.3.5. Резултати испитивања малтера на бази Портланд цемента, природног песка и додате отпадне шљаке из термоелектране Костолац.....	102
7.3.6. Резултати испитивања бетона на бази Портланд цемента, природног агрегата и додате отпадне шљаке из термоелектране Костолац.....	105
8. ЗАКЉУЧАК.....	108
9. ЛИТЕРАТУРА.....	110
10. БИОГРАФИЈА.....	116
11. ПРИЛОЗИ.....	117

Списак слика

Слика 1. Шематски приказ састава угља [4].	1
Слика 2. Мапа Колубарског и Костолачког басена [6].	2
Слика 3. Шематски приказ издвајања отпада из термоелектране приликом сагоревања угља [4].	3
Слика 4. Различите врсте отпадних шљака: а) отпадна шљака из високих пећи, б) шљака настала из процеса прераде бакра, ц) шљака настала из процеса прераде олова и д) шљака настала из процеса прераде челика.	5
Слика 5. Процес стварања нус-производа првенствено отпадне шљаке [14].	6
Слика 6. Структурни модел и штап – лопта молекула калијум – етил ксантата. ● – угљеник; ● – водоник; ● – кисеоник; ● – калијума [26].	9
Слика 7. Структурна формула а) натријум етил ксантата, б) натријум изопропил ксантата и ц) калијум пентил ксантата [28].	10
Слика 8. Полазна отпадна шљака из а) топлане у Ваљеву и б) термоелектране Костолац.	18
Слика 9. Испрана отпадна шљака из а) топлане у Ваљеву и б) термоелектране Костолац.	18
Слика 10. Модификована отпадна шљака из а) топлане у Ваљеву и б) термоелектране Костолац.	19
Слика 11. Модификована отпадна шљака са ксантатом из а) топлане у Ваљеву и б) термоелектране Костолац.	19
Слика 12. Термогравиметријска анализа а) ПОШВ, б) ИОШВ, в) МОШВ и г) МОШХВ из топлане у Ваљеву.	38
Слика 13. Термогравиметријска анализа а) ПОШК, б) ИОШК, в) МОШК и г) МОШХК из термоелектране Костолац.	40
Слика 14. Адсорпционо (-■-) – десорпционе изотерме (-●-): а) полазне отпадне шљаке (ПОШВ), б) испране отпадне шљаке (ИОШВ), в) модификоване отпадне шљаке (МОШВ) и г) модификоване отпадне шљаке са ксантатом (МОШХВ) из топлане у Ваљеву.	42
Слика 15. Адсорпционо (-■-) – десорпционе изотерме (-●-): а) полазне отпадне шљаке (ПОШВ), б) испране отпадне шљаке (ИОШВ), в) модификоване отпадне шљаке (МОШВ) и г) модификоване отпадне шљаке са ксантатом (МОШХВ) из термоелектране у Костолац.	44
Слика 16. Резултати XRD анализе за а) отпадну шљаку из топлане у Ваљеву и б) отпадну шљаку из термоелектране Костолац.	45
Слика 17. DRIFT спектри узорака а) из топлане у Ваљеву и б) из термоелектране Костолац.	47
Слика 18. DRIFT спектар етил - ксантата.	48
Слика 19. СЕМ микрографије полазне отпадне шљаке (ПОШВ) из топлане у Ваљеву снимљене при два различита увећања: а) 3500х и б) 10000х, в) одговарајући ЕДС спектар.	49
Слика 20. СЕМ микрографије испране отпадне шљаке (ИОШВ) из топлане у Ваљеву снимљене при два различита увећања: а) 3500х и б) 10000х, в) одговарајући ЕДС спектар.	50

Слика 21. СЕМ микрографије модификоване отпадне шљаке (МОШВ) из топлане у Ваљеву снимљене при два различита увећања: а) 3500х и б) 10000х, в) одговарајући ЕДС спектар.....	50
Слика 22. СЕМ микрографије модификоване отпадне шљаке са ксантатом (МОШХВ) из топлане у Ваљеву снимљене при два различита увећања: а) 3500х и б) 10000х, в) одговарајући ЕДС спектар.....	51
Слика 23. Мапирање – модификована отпадна шљака са ксантатом из топлане у Ваљеву.....	53
Слика 24. СЕМ микрографије полазне отпадне шљаке (ПОШК) из термоелектране Костолац снимљене при два различита увећања: а) 3500х и б) 10000х, в) одговарајући EDS спектар.....	54
Слика 25. СЕМ микрографије испране отпадне шљаке (ИОШК) из термоелектране Костолац снимљене при два различита увећања: а) 3500х и б) 10000х, в) одговарајући EDS спектар.....	54
Слика 26. СЕМ микрографије модификоване отпадне шљаке (МОШК) из термоелектране Костолац снимљене при два различита увећања: а) 3500х и б) 10000х, в) одговарајући EDS спектар.....	54
Слика 27. СЕМ микрографије модификоване отпадне шљаке са ксантатом (МОШХК) из термоелектране Костолац снимљене при два различита увећања: а) 3500х и б) 10000х, в) одговарајући EDS спектар.....	54
Слика 28. Мапирање – модификована отпадна шљака са ксантатом из термоелектране Костолац.....	55
Слика 29. Зависност финалног рН (pH_f) од почетног рН (pH_i) за три различите јонске јачине јона	56
Слика 30. Зависност финалног рН (pH_f) од почетног рН (pH_i) за три различите јонске јачине јона	57
Слика 31. Одређивање хемијске стабилности етил ксантата у раствору: а) зависност интензитета пикова етил ксантата као функција почетног рН раствора и б) концентрација етил ксантата као функција времена.....	59
Слика 32. Резултати уклањања 20 mg/dm^3 ксантата помоћу 10 mg ПОШВ, ИОШВ и модификоване МОШВ из топлане у Ваљеву и ПОШК, ИОШК, МОШК из термоелектране Костолац при рН 10 а собној температури од 25°C	60
Слика 33. Ефикасност уклањања анјона етил - ксантата на а) модификованој отпадној шљаци из топлане у Ваљеву и б) модификованој отпадној шљаци из термоелектране Костолац као функција почетног рН.....	61
Слика 34. Ефекат количине адсорбента а) МОШВ и б) МОШК.....	62
Слика 35. Зависност адсорбоване количине од равнотежне концентрације етил – ксантата при уклањању из водених раствора употребом модификоване отпадне шљаке из а) топлане у Ваљеву и б) термоелектране Костолац на 25°C (-■-), 35°C (-●-), 45°C (-▲-).	64
Слика 36. Нелинеарни облици а) Лангмирове и б) Фројндлихове изотерме за отпадну шљаку из топлане у Ваљеву на 25°C (-■-), 35°C (-●-), 45°C (-▲-).	65
Слика 37. Линеарни облик Темкинове изотерме за а) 25°C , б) 35°C и в) 45°C	66

Слика 38. Нелинеарни облици облици под а) Лангмирове и б) Фројндлихове изотерме за отпадну шљаку из термоелектране Костолац на 25°C (-■-), 35°C (-●-), 45°C (-▲-).44.....	68
Слика 39. Линеарни облик Темкинове изотерме за а) 25°C, б) 35°C и в) 45 °C за отпадну шљаку из термоелектране Костолац.	68
Слика 40. Кинетика везивања ксантата за отпадну шљаку из топлане у Ваљеву за 20, 50 и 90 mg/dm ³ на 25°C (-■-), 35°C (-●-) и 45°C (-▲-).	72
Слика 41. Кинетика везивања ксантата за отпадну шљаку из термоелектране Костолац за 20, 50 и 90 mg/dm ³ на 25°C (-■-), 35°C (-●-) и 45°C (-▲-).	73
Слика 42. Фитовање добијених резултата за отпадну шљаку из топлане у Ваљеву према а) Псеудо модел – првог реда, б) Псеудо модел – другог реда и в) Вебер-Морисовом моделу за почетну концентрацију етил ксантата од 20 mg/dm ³ на 25 °C (-■-), 35°C (-●-) и 45°C (-▲-).	75
Слика 43. Фитовање добијених резултата за отпадну шљаку из топлане у Ваљеву према а) Псеудо модел – првог реда, б) Псеудо модел – другог реда и в) Вебер-Морисовом моделу за почетну концентрацију етил ксантата од 50 mg/dm ³ на 25 °C (-■-), 35°C (-●-) и 45°C (-▲-).	76
Слика 44. Фитовање добијених резултата за отпадну шљаку из топлане у Ваљеву према а) Псеудо модел – првог реда, б) Псеудо модел – другог реда и в) Вебер-Морисовом моделу за почетну концентрацију етил ксантата од 90 mg/dm ³ на 25 °C (-■-), 35°C (-●-) и 45°C (-▲-).	77
Слика 45. Фитовање добијених резултата за отпадну шљаку из топлане у Ваљеву према Бојдовом моделу за 20 mg/dm ³ на а) 25°C, б) 35 °C и в) 45 °C.	78
Слика 46. Фитовање добијених резултата за отпадну шљаку из топлане у Ваљеву према Бојдовом моделу за 50 mg/dm ³ на а) 25°C, б) 35 °C и в) 45 °C.	79
Слика 47. Фитовање добијених резултата за отпадну шљаку из топлане у Ваљеву према Бојдовом моделу за 90 mg/dm ³ на а) 25°C, б) 35 °C и в) 45 °C.	80
Слика 48. Фитовање добијених резултата за отпадну шљаку из термоелектране Костолац према а) Псеудо модел – првог реда, б) Псеудо модел – другог реда и в) Вебер-Морисовом моделу за почетну концентрацију етил ксантата од 20 mg/dm ³ на 25 °C(-■-), 35°C (-●-) и 45°C (-▲-).	81
Слика 49. Фитовање добијених резултата за отпадну шљаку из термоелектране Костолац према а) Псеудо модел – првог реда, б) Псеудо модел – другог реда и в) Вебер-Морисовом моделу за почетну концентрацију етил ксантата од 50 mg/dm ³ на 25°C (-■-), 35°C (-●-) и 45°C (-▲-).	82
Слика 50. Фитовање добијених резултата за отпадну шљаку из термоелектране Костолац према а) Псеудо модел – првог реда, б) Псеудо модел – другог реда и в) Вебер-Морисовом моделу за почетну концентрацију етил ксантата од 90 mg/dm ³ на 25°C (-■-), 35°C (-●-) и 45°C (-▲-).	83
Слика 51. Фитовање добијених резултата за отпадну шљаку из термоелектране Костолац према Бојдовом моделу за 20 mg/dm ³ на а) 25°C, б) 35 °C и в) 45 °C.	84
Слика 52. Фитовање добијених резултата за отпадну шљаку из термоелектране Костолац према Бојдовом моделу за 50 mg/dm ³ на а) 25°C, б) 35 °C и в) 45 °C.	85
Слика 53. Фитовање добијених резултата за отпадну шљаку из термоелектране Костолац према Бојдовом моделу за 90 mg/dm ³ на а) 25°C, б) 35 °C и в) 45 °C.	86

Слика 54. Адсорпциона (-■-) -десорпциона изотерма ксантата за три почетне концентрације: 20 % (-▼-), 45 %(-▲-) и 75 % (-●-) од максималног капацитета уклањања (SC_{max}) за: а) отпадне шљаке из топлане у Ваљеву и б) отпадне шљаке из термоелектране Костолац.	89
Слика 55. а) Чврстоћа на савијање и б) Чврстоћа на притисак узорака малтера и приказ апаратуре за испитивање в) чврстоће на притисак и г) на савијање.	96
Слика 56. Скупљање узорака малтера услед сушења.	97
Слика 57. Резултати адхезије малтерних мешавина.	98
Слика 58. а) Чврстоћа на савијање и б) чврстоћа на притисак узорака бетона.	100
Слика 59. Чврстоћа на савијање узорака малтера.	104
Слика 60. Чврстоћа на притисак узорака малтера.	104
Слика 61. Резултати адхезије малтерних мешавина.	105
Слика 62. а) Чврстоћа на савијање и б) Чврстоћа на притисак узорка бетона.	107

Списак Табела

Табела 1. Хемијски састав различитих врста отпадних шљака.....	4
Табела 2. Сировине, оксиди и главни минерали Портланд цемента.	7
Табела 3. Процентуално учешће појединих оксида и мање заступљених фаза у Портланд цементном клинкеру.	8
Табела 4. Хемијски састав полазне (ПОШВ), испране (ИОШВ), модификоване (МОШВ) и модификоване отпадне шљаке са ксантатом (МВСХ) из топлане у Ваљеву (масени процент).....	33
Табела 5. Растворљивост оксида у испраној отпадној шљаци [78].....	34
Табела 6. Садржај тешких метала у полазној (ПОШВ), испраној (ИОШВ), модификованој (МОШВ) и модификованој отпадној шљаци са ксантатом (МОШХВ) из топлане у Ваљеву (масени процент).	35
Табела 7. Хемијски састав полазне (ПОШК), испране (ИОШК), модификоване (МОШК) и модификоване отпадне шљаке са ксантатом (МОШХК) из термоелектране Костолац (масени процент).	36
Табела 8. Садржај тешких метала у полазној (ПОШК), испраној (ИОШК), модификованој (МОШК) и модификованој отпадној шљаци са ксантатом (МОШХК) из термоелектране Костолац (масени процент)	37
Табела 9. Текстуралне особине полазне (ПОШВ), испране (ИОШВ), модификоване (МОШВ) и модификоване отпадне шљаке са ксантатом (МОШХВ) из топлане у Ваљеву.....	43
Табела 10. Семиквантитативни састав површина полазне, испран, модификоване и модификоване отпадне шљаке са ксантатом из топлане у Ваљеву добијен ЕДС анализом.....	52
Табела 11. Семиквантитативни састав површина полазне, испран, модификоване и модификоване отпадне шљаке са ксантатом из термоелектране Костолац добијен ЕДС анализом.	55
Табела 12. Поређење адсорпционих капацитета различитих адсорбената у зависности од масе адсорбента.	64
Табела 13. Параметри адсорпционих изотерми добијених из нелинерних и линеарних модела адсорпције за отпадну шљаку из топлане у Ваљеву и отпадну шљаку из термоелектране Костолац.	70
Табела 14. Кинетички параметри за уклањање етил ксантата применом отпадне шљаке из топлане у Ваљеву.....	87
Табела 15. Кинетички параметри за уклањање етил ксантата применом отпадне шљаке из термоелектране Костолац.	88
Табела 16. Поређење између реалних узорака и узорака из лабораторије обе отпадне шљаке.....	91
Табела 17. Резултати испитивања отпадне шљаке из топлане у Ваљеву.	92
Табела 18. Резултати отпадне шљаке са додатком силикатне прашине.	93
Табела 19. Резултати испитивања малтера на бази Портланд цемента, природног песка и додатка отпадне шљаке.....	94
Табела 20. Коефицијент упијања воде услед капиларног дејства (C).....	95
Табела 21. Скупљање услед сушења у периоду од 90 дана.	95

Табела 22. Састави бетонских мешавина и резултати испитивања на свежем и очврслом бетону на бази Портланд цемента цемента, природног песка, крупног дробљеног агрегата и додате отпадне шљаке из топлане у Ваљеву.....	99
Табела 23. Резултати испитивања отпадне шљаке из термоелектране Костолац.....	101
Табела 24. Резултати испитивања малтера на бази Портланд цемента, природног песка и додатка отпадне шљаке из термоелектране Костолац.	103
Табела 25. Коефицијент упијања воде услед капиларног дејства (C).....	104
Табела 26. Састави бетонских мешавина и резултати испитивања на свежем и очврслом бетону на бази Портланд цемента цемента, природног песка, крупног дробљеног агрегата и додате отпадне шљаке из термоелектране Костолац.	106

1. УВОД

У Републици Србији постоје значајне резерве угља које далеко премашују резерве свих осталих фосилних горива на овим просторима и представљају уједно и стратешку енергетску сировину на којој се, како у досадашњем, тако и у будућем периоду, суштински заснива енергетски развој и економски раст Републике Србије. Угаљ се већ дуги низ година користи као примарни енергент у нашој земљи. У данашње време око 40% укупне светске енергије производи се из угља, и очекује се да ће се овај тренд задржати и у будућности [1, 2].

Угаљ је запаљиво црно – смеђа седиментна стена органског порекла и састоји се пре свега од угљеника и угљоводоника, али и од различитих других елемената (сумпора, кисеоника и азота) [3]. Такође, угаљ је минерална сировина коју је могуће поделити на сагориви и несагориви део. Сагориви део чини чврста органска супстанца и волатили, а несагориви део чине влага и пепео (Слика 1).



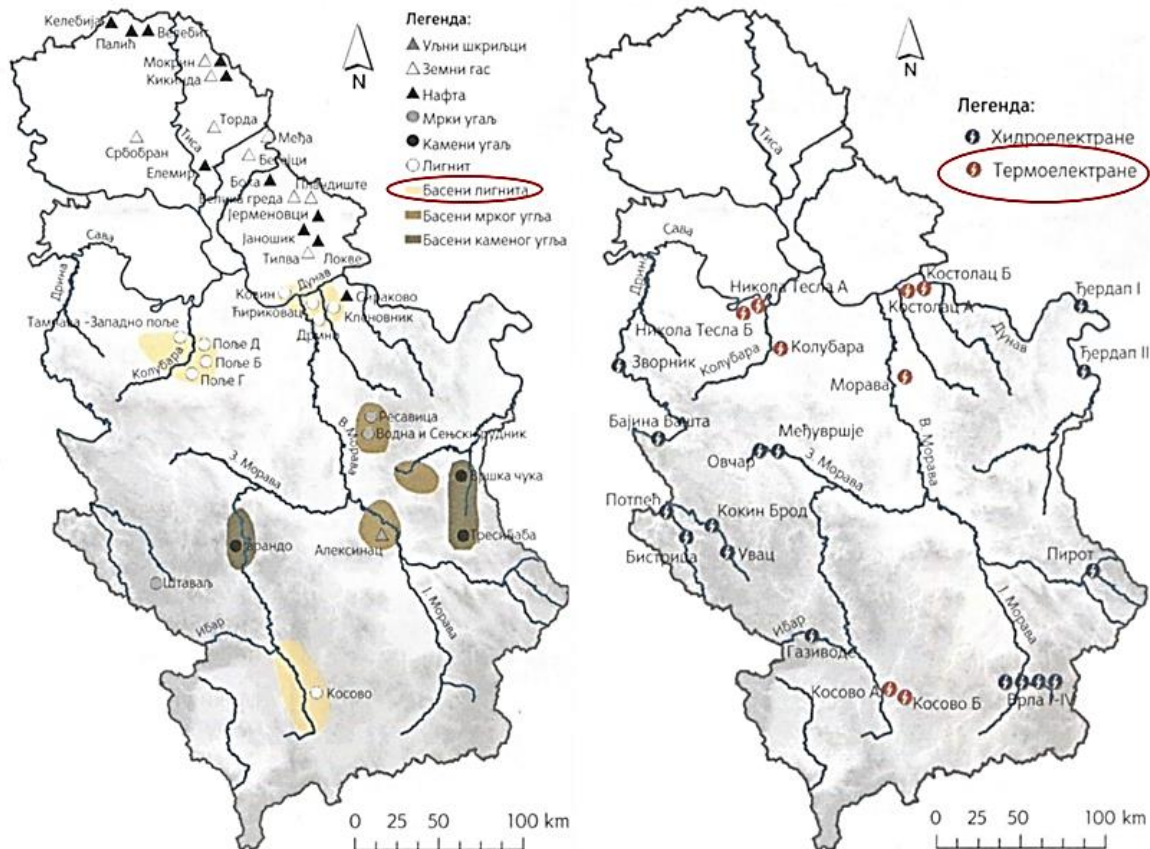
Слика 1. Шематски приказ састава угља [4].

Класификација угља може се извршити применом различитих метода: према садржају угљеника, пореклу, намени, старости, топлотној снази и другим својствима [5].

Према садржају угљеника постоје следеће врсте угља:

- 1) Антрацит или „тврди угаљ”, који има садржај угљеника од 86-97 %. Карактерише га крпа текстура и сјај, а због високе енергетске вредности користи се углавном у индустријским поставкама и индустрији прераде метала.
- 2) Битуменски угаљ, често назван „меки угаљ”, поседује нешто мањи садржај угљеника у поређењу са антрацитом (од 45 до 86 %) и користи се углавном за производњу електричне енергије.
- 3) Суббитуменски угаљ има садржај угљеника од 35 до 45 % и првенствено се користи за производњу електричне енергије.
- 4) Лигнит („смеђи угаљ”) има садржај угљеника од 25 до 35 %. Карактерише га висок садржај влаге који иде и до 66 % и ломљива текстура. Топлотна моћ лигнита је такође висока и креће се у опсегу од 10 до 20 MJ/kg.

Лигнит представља један од стратешких извора енергије у Републици Србији (са уделом од 92 %) и због своје примене и количине има изузетан потенцијал у енергетском смислу. Главна налазишта лигнита налазе су рударским басенима Колубара и Костолац. Рударски басен Колубара налази се приближно 60 km југозападно од Београда и покрива површину од скоро 600 km², протежући се у правцу исток-запад до 55 km и у правцу север-југ до 15 km. Рударски басен Костолац је смештен око 90 km источно од Београда и покрива површину од 145 km² (Слика 2).



Слика 2. Мапа Колубарског и Костолачког басена [6].

Због ниске густине, ниског садржаја угљеника и високог садржаја влаге лигнит се користи готово искључиво као гориво у процесима производње електричне и топлотне енергије. Поред примене као енергента, лигнит се у мањим количинама користи и у другим индустријама, као материјал у производњи цемента, челика, итд. Запаљиви део лигнита састоји се од чврсте органске материје и испарљивих једињења, док влага и пепео чине несагорели део [5]. Упркос ниском квалитету, лигнит је због компатибилности са садашњом технологијом најзаступљеније гориво за грејање у Републици Србији и широко је доступан по приступачној цени. У Републици Србији топлане снабдевају око 25 % становништва топлотом која се добија сагоревањем лигнита.

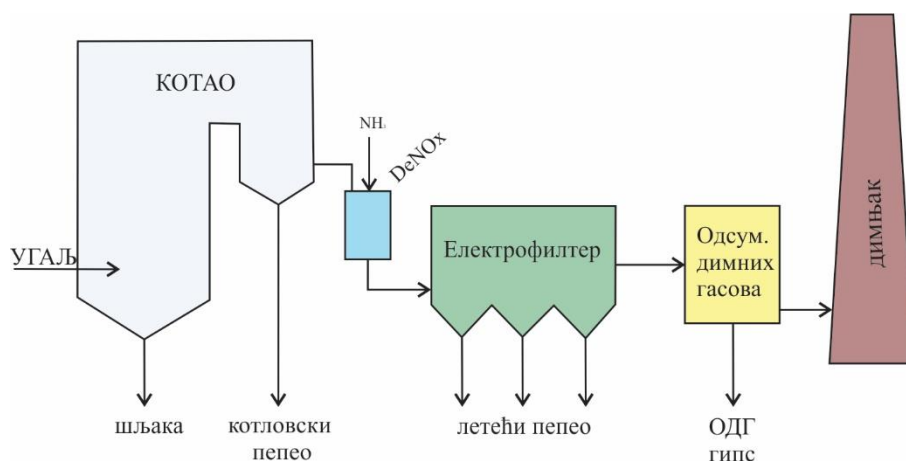
Међутим, један од главних проблема који прати производњу електричне или топлотне енергије коришћењем угља у топланама и термоелектранама јесте проблем тзв. „енергетског отпада”. Сагоревањем лигнита добија се отпад као што су шљака и пепео који садрже сумпор - диоксид и алуминијум - оксид, али и тешке метале као што су волфрам, кадмијум, хром, олово, жива, итд. Генерисањем оваквог отпада долази до ослобађања низа штетних материја које потенцијално могу изазвати значајно загађење ваздуха, земљишта и воде. Са друге стране, загађење ваздуха које настаје сагоревањем лигнита у ложиштима, може да потиче и од samozапалења остатака угља који се налази као заостатак у непотпуно сагорелом делу шљаке. Непотпуно сагоревање доводи до стварања угљен - монооксида, који у комбинацији са суспендованим честицама, азотним и сумпорним оксидима прави физичку смешу гасова у којој се могу наћи и полициклични ароматични угљоводоници који имају изузетно негативне ефекте на животну средину.

С обзиром на светску годишњу потрошњу лигнита од готово 160 милиона тона, очекивано је да количине летећег пепела које настају, достижу стотине милиона тона, док у случају отпадне шљаке тај број премашује 160 милиона тона [7, 8]. У Републици Србији се летећи пепео и шљака годишње генеришу у количини од око шест милиона тона, од чега се шљака генерише у количини од око 500 - 600 хиљада тона, што представља око 10 % од укупне количине отпада из сагоревања лигнита [9]. Из тог разлога се пажња мора усмерити ка смањењу количина овог отпада, тј. већем искоришћењу при сагоревању лигнита, као и ка безбедном одлагању шљаке и пепела као секундарних минералних сировина.

Са хемијског становишта, пепео се дефинише као чврст незапаљив остатак који остаје након сагоревања угља. Разликује се неколико типова пепела [10]:

- шљака (доњи пепео) - најкрупнији остатак сагоревања који се издваја на дну котла;
- котловски пепео – крупније честице које се заједно са гасовима насталим током сагоревања, издвајају из котла;
- летећи пепео – најфиније честице које се заједно са гасовима насталим током сагоревања, издвајају из котла.

На Слици 3, дат је шематски приказ издвајања отпада из термоелектране приликом сагоревања угља:



Слика 3. Шематски приказ издвајања отпада из термоелектране приликом сагоревања угља [4].

2. ОТПАДНА ШЉАКА

Шљака је отпадни материјал који настаје непотпуним сагоревањем угља, као што је лигнит у топланама и термоелектранама у Републици Србији. Може се описати као тврд и издржљив отпадни материјал са честицама уједначене величине и високе отпорности на површинско хабање, који садржи различите непожељне елементе као што су кадмијум, арсен, цинк и друге тешке метале у количини која потенцијално може да угрози животну средину и изазове здравствене проблеме становништва [2].

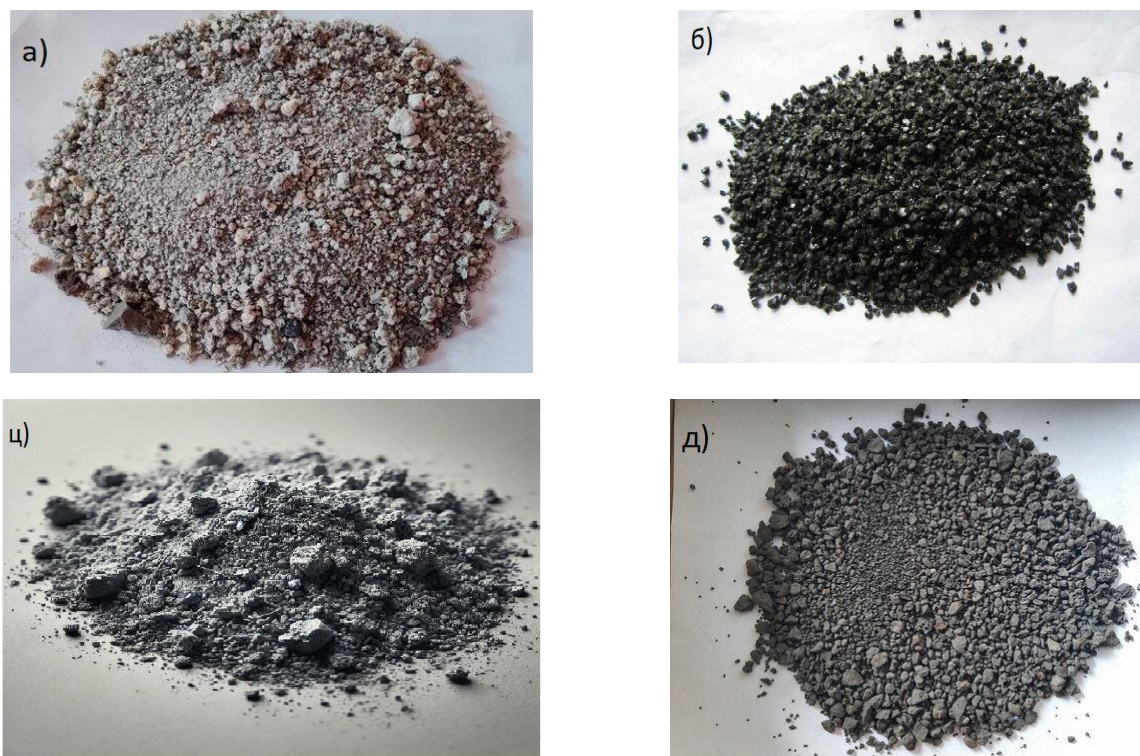
У Табели 1, дат је хемијски састав различитих врста отпадних шљака.

Табела 1. Хемијски састав различитих врста отпадних шљака.

Врсте шљака	Садржај, %										
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	Референце
Шљака из ТЕ Никола Тесла (ТЕНТ Б)	63,42	12,34	15,16	3,33	1,32	0,36	0,30	0,96	-	-	[9]
Шљака из Костолца (ТЕКО Б)	50,28	12,10	22,34	8,94	1,94	0,29	0,33	0,66	-	-	[9]
Шљака за производњу челика	13,2	9,8	6,80	37,9	11,9	-	0,31	0,15	1,34	13,5	[11]
Шљака из високих пећи	34,23	0,51	18,92	34,34	9,67	-	0,16	0,32	-	0,34	[12]

Отпадна шљака настала сагоревањем лигнита показује ниже вредности силицијум диоксида (SiO₂) са изузетком шљаке за производњу челика. Релативно су уједначене вредности заступљености гвожђа-III-оксида (Fe₂O₃), алуминијум-оксида (Al₂O₃) између различитих врста шљаке што не утиче значајно на варирање механичких особина шљака.

На Слици 4, приказане су различите врсте отпадне шљаке: а) шљака из високих пећи б) шљака из процеса прераде бакра, ц) шљака из процеса прераде олова, д) шљака из процеса прераде челика.

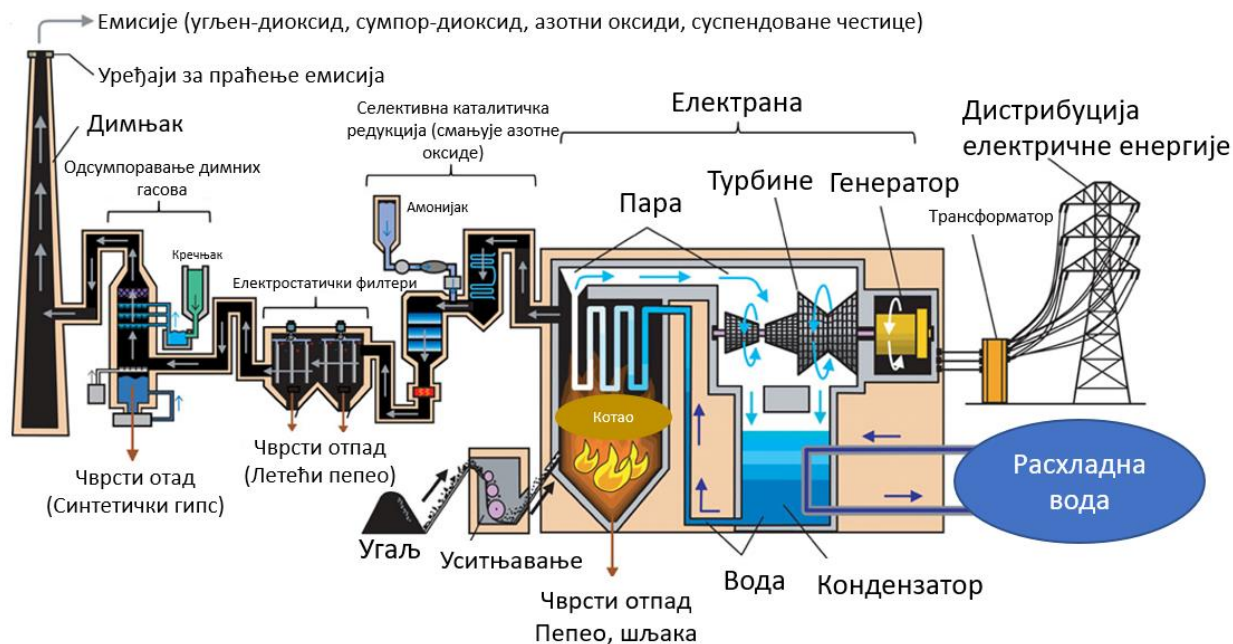


Слика 4. Различите врсте отпадних шљака: а) отпадна шљака из високих пећи, б) шљака настала из процеса прераде бакра, ц) шљака настала из процеса прераде олова и д) шљака настала из процеса прераде челика.

У индустрији се за сагоревање угља користе пећи, тј. сагоревање се врши у котловима где се додаје угаљ који је уситњен у прах због највишег степена искоришћења при сагоревању. Најчешће се користе котлови са сувим дном, где се око 80 % несагорелог материјала или пепела издваја у виду димног гаса и издваја као летећи пепео. Преосталих 20 % је стакласт, сиви материјал сличан песку који се карактерише као „суви пепео”.

Летећи пепео је фини прашкасти материјал који се издваја из котла заједно са димним гасовима у процесу сагоревања угља. Његово одвајање од гасова се може извршити електростатичком сепарацијом у електрофилтерима [4].

Отпадна шљака која се издваја на дну котла електране приликом сагоревања угља није корисна као електрофилтерски пепео, мада по карактеристикама може имати употребну вредност. Грубља је као компонента у односу на остале врсте пепела који се издвајају у котлу, а може се наћи и као растопљени облик на дну котла или у филтерима издувних цеви са којих се скида на високим температурама. Врсте пепела и котловске шљаке који настају при сагоревању угља углавном зависе од врсте пећи. Котлови који имају мокро дно производе котловску шљаку и могу бити: шљакасти и циклонски. Разликују се у облику у коме се угаљ сагорева (у праху или је дробљен). Котловска шљака која се издваја на дну оваквих котлова се описује као растопљени пепео који се извлачи са дна пећи. На дну котла где се издваја шљака постоји отвор како би се шљака несметано допремила до резервоара са водом која служи за „гашење” при чему се маса кристалише и формира пелете. Из резервоара се шљака под високим притиском млазнице воде даље алоцира до базена за одводњавање, затим на просејавање или складиштење [13]. На Слици 5, дат је шематски приказ стварања отпадне шљаке у процесу сагоревања лигнита у термоелектрани ради добијања електричне енергије.



Слика 5. Процес стварања нус-производа првенствено отпадне шљаке [14].

Нус-продукти сагоревања угља су проблематични, било да је у питању одлагање или поновно коришћење. Одлагање захтева континуирану контролу, док поновно коришћење доводи до појаве токсичних елемената који се могу јавити у продуктима сагоревања. Нус-производи сагоревања угља се по новијим класификацијама могу сврстати у секундарне минералне сировине због њихове употребне вредности. Такође, наведени ресурси су искоришћени у малој мери, с обзиром на велику количину која се јавља током производње. Америчко удружење за пепео настао сагоревањем угља (American Coal Ash Association) је 2022. године објавило списак свих нус-производа и објавило количине, као и колико се поново користе. Конкретно за отпадну котловску шљаку произведе се 1420439 тона, док део који је поново искоришћен износи 664993 тона, што је искоришћење од 46,82 %. Највећи део отпадне шљаке је искоришћен као цемент, или улазна сировина за добијање клинкера [15]. Најчешћи примери поновног коришћења отпадне шљаке јесте као употреба агрегат за цемент, базни слој при изradi путева, дренажни слој. Li и сарадници [16] који су проучавали коришћење шљаке за производњу акустичних баријера за путеве, показали су да материјали направљени од 80% шљаке са различитим величинама зрна и 20 % Портланд цемента дају позитивне резултате. Баријере направљене од грубих и средњих фракција шљаке биле су најсличније комерцијалним баријерама, а коефицијент апсорпције звука позитивно пропорционалан величини зрна котловске шљаке. Поред апсорпције звука, главна предност отпадне шљаке јесте што нема негативног утицаја на животну средину због мале вероватноће излучивања штетних елемената [17].

Havanagi и сарадници [18] испитивали су подобност различитих врста шљаке (отпадна шљака настала из прераде металургије, отпадна шљака настала од сагоревања угља) за изградњу насипа и базних слојева при изградњи путева. Аутори су испитивали физичке, хемијске и геотехничке карактеристике отпадне шљаке и упоређивали са особинама земљишта које се уобичајено користе за ове намене. Резултати су показали да се отпадна шљака настала од прераде бакра и цинка може користити као замена за агрегат у базном слоју у изградњи путева у количини од 20 до 30 %.

Roque и сарадници [19] су испитивали могућност коришћења шљаке настале из процеса прераде челика у грађевинској индустрији и њен утицај на дренажна својства материјала при извођењу геотехничких радова. Затим су хидраулични показатељи рециклираних агрегата поређени са природним агрегатима. Резултати су показали да је хидраулична пропустљивост агрегата отпадне шљаке слична оној код природних агрегата. Тиме је потврђена употребна вредност отпадне шљаке у изградњи дренажних слојева.

Одлагање отпадне шљаке може значајно угрозити животну средину јер се са депонија стварају аеросоли и емисије, што је посебно проблематично у близини термоелектрана уколико те депоније нису адекватно заштићене [20]. Аеросолизација је само један од фактора који утиче на деградацију животне средине. Поред тога, токсични елементи из шљаке могу испирањем постати водорастворљиви и тиме допринети загађењу подземних вода, као и контаминацији земљишта и површинских водених токова. Због тога је неопходно да се отпадна шљака адекватно одлаже, како не би доспела у близину песковитих земљишта, плитких нивоа подземних вода као и базена за пијаћу воду. Све ово мора бити подржано државним испитивањима, поштовањем стандарда за квалитет воде и правилном конструкцијом производа/путева код којих се користи котловска шљака. Што се хемијског састава котловске шљаке тиче, он је сличан електрофилтерском пепелу, само је крупнијих зрна па је и специфична површина преко које може да се врши излуживање штетних материја мања. Због свог хемијског састава и ниског рН, шљака може изазвати и корозивне ефекте уколико се нађе у неком делу металне конструкције објекта који се гради.

Циркуларна економија би могла да допринесе ефикаснијој рециклажи и поновној употреби шљаке као отпада, претварајући је у користан и нови ресурс. Најчешћа примена јесте као агрегат у изради путева, прављењу бетона, као покривни материјал на депонијама и као додатак неким земљиштима за промену рН вредности.

Цемент је фини прашкасти материјал и један од најважнијих грађевинских материјала, познат по својој способности да се стврдњава у контакту са водом, што га чини широко применљивим у грађевинарству. Цемент представља мешавину кречњака и глине који се термички третира, а затим уситњава у фини прах. Основне сировине за производњу цемента су: кречњак (CaCO_3) и глина, а по потреби се користе помоћне сировине као што су: кварцни песак, боксит и руде гвожђа (Табела 2.) [21].

Табела 2. Сировине, оксиди и главни минерали Портланд цемента.

Сировине за производњу Портланд цемента		Оксиди од којих синтерованем настаје Портланд клинкер	Главни минерали Портланд цементног клинкера	
Главне	Кречњак	CaO	алит	$3\text{CaO} \times \text{SiO}_2$
	Глина	$\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$		
Помоћне	Кварцни песак	SiO_2	белит	$2\text{CaO} \times \text{SiO}_2$
	Боксит	Al_2O_3	селит II	$3\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$
	Руде гвожђа	Fe_2O_3	селит I	$4\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{Fe}_2\text{O}_3$

Портланд цемент карактерише сразмерно константан хемијски састав. Око 95 % Портланд цементног клинкера чине вештачки минерали: албит, белит, селит I и селит II. У састав Портланд цементног клинкера улазе и неке мање фазе као што су: магнезијум – оксид (MgO), затим алкалије – натријум – оксид (Na_2O), и калијум – оксид (K_2O), неvezани калцијум – оксид (CaO), као и сулфатни анхидрат (чије се учешће изражава преко SO_3).

У табели 3 дат је преглед врста и процентуалног учешћа оксида и мање заступљених фаза у Портланд цементу [21].

Табела 3. Процентуално учешће појединих оксида и мање заступљених фаза у Портланд цементном клинкеру.

Врста оксида	Учешће у процентима масе
CaO (везан)	62 - 67
SiO ₂	19 - 25
Al ₂ O ₃	2 - 8
Fe ₂ O ₃	1 - 5
SO ₃	max. 3,5 – 4,5
CaO (невезан)	max. 2
MgO	max. 5
Alkalije (Na ₂ O + K ₂ O)	0,5 – 1,3

Основне хемијске компоненте цемента су: калцијум оксид (CaO), силицијум диоксид (SiO₂), алуминијум оксид (Al₂O₃) и гвожђе (III) оксид (Fe₂O₃).

Према хемијском саставу, цемент се дели у две групе, силикатни и алуминатни цемент који се могу поделити у подврсте:

1. Силикатни или портланд цемент
2. Портланд цемент са додацима шљаке и/ или пуцоланом
3. Бели цемент
4. Цемент са додатком шљаке из процеса топљења метала
5. Пуцолански цемент
6. Алуминатни цемент

Због своје издржљивости и способности стврдњавања у присуству воде, Портланд цемент је најчешће коришћени тип цемента у грађевинарству. Портланд цемент спада у минерална хидрауличка везива. Приликом мешања са водом и адитивима користи се за производњу бетона и малтера.

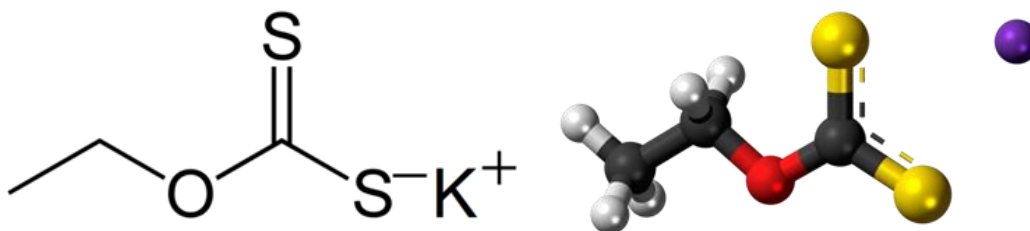
Малтер је везивно средство које настаје мешањем цементног или везивног материјала (креча или цемента) и финог агрегата (песка, пиљевине, итд) са водом и користи се да обезбеди чврсту везу између грађевинских елемената као што су камен, цигла и бетонски блокови. У зависности од односа материјала који се користе за припрему мешавине малтера, малтер се може класификовати на следећи начин [22]:

1. Цементни малтер – највише се употребљава код зидања и малтерисања зидова, у пракси је постојан трајни материјал, представља мешавину цемента, песка и воде;
2. Малтер са додатком креча – креч као додатак малтеру потпомаже обрадљивости малтера и прави се као мешавина креча, гипса, песка и воде;
3. Полимерно – модификовани малтер – користи се за поправке, ојачавање бетона, зидова од цигле итд;
4. Малтер са додатком шљаке – сличан Портланд цементу, повећава отпорност малтера.

Приликом коришћења отпадне шљаке у грађевинској индустрији као агрегат од великог значаја је да се поштују еколошки стандарди, обзиром да честице агрегата могу доспети у животну средину кроз контакт са водом, ваздухом и земљиштем.

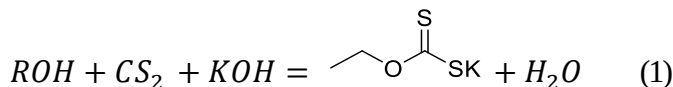
3. КСАНТАТИ У ЖИВОТНОЈ СРЕДИНИ

Ксантати ($C_3H_5KOS_2$) су опште познати као једни од најчешћих реагенаса који се користе у процесу флотације као сакупљачи сулфидних минерала, и стога су углавном присутни у флотацијским отпадним водама као остаци [23, 24]. Ксантати (Слика 6.), су соли или естри ксантатске киселине. Општа формула ксантатске киселине је $[R-O-CS_2]^- M^+$ где је R органска група, M је обично Na или K [25].

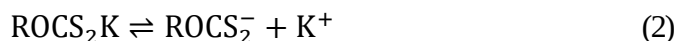


Слика 6. Структурни модел и штап – лопта молекула калијум – етил ксантата. ● – угљеник; ● – водоник; ● – кисеоник; ● – калијума [26].

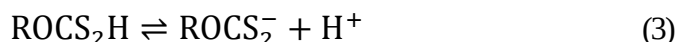
Ксантати су соли релативно јаке ксантатске киселине и калијум или натријум хидроксида, који настају хемијском реакцијом [27]:



Ксантати у води дисосују:



У киселој средини, ксантати слабо дисосују:



Због повећане концентрације H^+ у киселој средини и према Ле Шателеовом принципу нарушава се првобитна равнотежа хемијске реакције при чему долази до померања равнотеже у лево, што доводи до стварања велике количине ксантатске киселине. На основу свега наведеног, долази се до закључка да ксантати слабо дисосују у киселој средини што указује да при ниским рН вредностима нису подобни за флотацију.

Константа дисоцијације ксантата се може приказати [27]:

$$K = \frac{[ROCS_2^-][H^+]}{[ROCS_2H]} \quad (4)$$

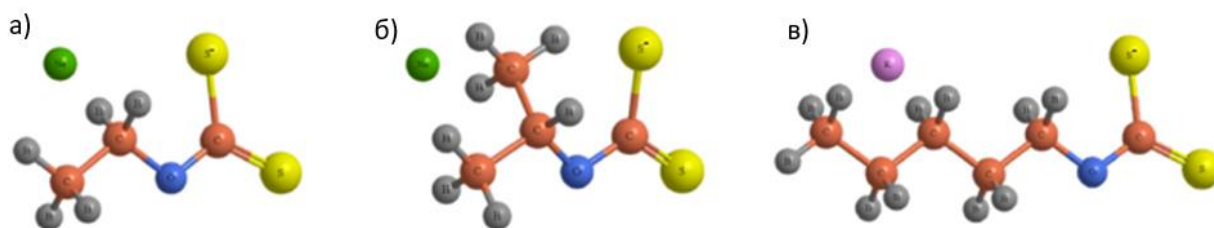
Следећа једначина приказује дисоцијацију ксантата у базној средини [27]:



У базној средини, дисоцијација ксантата је боља јер долази до уклањања протона са ксантатске киселине, односно до ослобађања веће количине колекторских јона него у киселој средини. Такође, у неутралној средини долази до ослобађања веће количине колекторских јона као и у базној средини него у киселој средини. Поред тога, у базној средини долази до ослобађања нус производа (молекулски нуспроизводи), на основу чега се може закључити да је неутрална средина најпогоднија у процесу флотације.

Оксидацијом и хидролизом ксантата стварају се различите врсте као што су: перксантат, монотиокарбонат и диксантоген, који обезбеђују непознате правилне везе са минералном површином и утичу на деловање колектора. Формирање ових врста деривата у воденим растворима зависи од рН, редокс потенцијала и присуства металних соли [28].

На слици 7 приказана је структура различитих врста ксантата:



Слика 7. Структурна формула а) натријум етил ксантата, б) натријум изопропил ксантата и в) калијум пентил ксантата [28].

Оксидација као процес превођења примарних сулфида у секундарне минерале – сулфате, оксиде, или у вишку CO_2 у карбонате, може битно одредити поступак, а каткад и применљивост флотирања. Због тога је степен оксидације сировине у лежишту веома важан за флотацијско концентровање сулфидних минерала обојених метала. На површини сулфидне руде ствара се најпре оксидна опна. У следећој фази одвија се реакција у дубини зрна до потпуног претварања у оксид, што значи да се у току експлоатације лежишта може наилазити на делове руде са различитим степеном оксидације. То још више усложњава проблеме који се морају решавати код флотацијске концентрације ових руда.

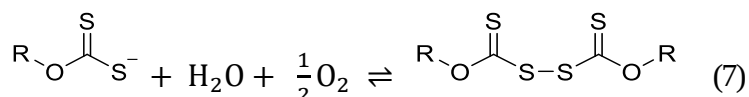
Киселост, концентрација раствореног кисеоника и време задржавања минерала у пулпи значајно утичу на оксидацију минерала. Производи оксидације могу се задржати на површинама сулфидних минерала мењајући им флотацијске особине у већој или мањој мери. Преласком производа у флотацијску пулпу отварају се нижи слојеви зрна за даљи процес оксидације. Присуство раствореног CO_2 гаса у флотацијској пулпи такође утиче на процесе који се одигравају у флотацијској пулпи и на површинама минерала. На површинама сулфата, у присуству CO_2 гаса, могу се образовати мање растворљива карбонатна једињења [27].

Ксантати су редуциона средства и лако оксидишу у присуству кисеоника, а такође и било ког другог оксидационог средства у ваздуху, води или флотацијској пулпи [27].

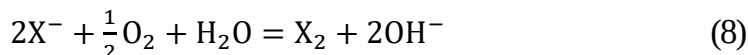
Оксидација ксантата доводи до образовања диксантоген дисулфида (диксантоген или диксантогенид) у води слабо растворљивог једињења чија је структурна формула [27]:



Диксантоген се лако образује у киселој средини у присуству кисеоника [27]:



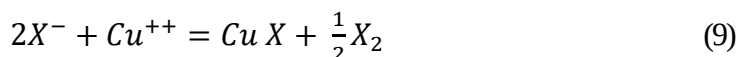
Затим, дат је скараћени облик диксантогена у киселој средини у присуству кисеоника:



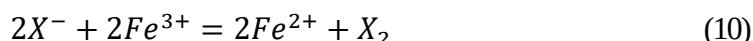
где је:

- X - симбол јона ксантата
- X₂ - симбол молекула диксантогена

Диксантоген се лако образује и у присуству метала који имају променљиву валентност, на пример у присуству бабра [33]:



или гвожђа:



Експериментално је утврђено да се оксидација ксантата у диксантоген, на сличан начин одиграва и у присуству сребра, никла и живе. У присуству сумпора диксантоген се редукује до ксантата уз образовање елементарног сумпора по реакцији [27]:



У јако базној средини, ксантати могу бити присутни у виду ксантатних јона, диксантогена и монотиокарбонатних јона (ROCO⁻). Дитиокарбонат има јаче изражена колекторска својства од ксантата који реагује са сулфидима преко сумпоровог атома везаним за монотиокарбонат [27]:



Монотиокарбонат примењује се као слабији али селективнији колектор код селективног флотирања сулфидних минерала обојених метала (на пример за селективно флотирање сулфидних минерала бабра пре флотирања сулфидних минерала олова). Атом кисеоника може бити замењен сумпором што насталом тритиокарбонату даје боља колекторска својства. У реакцијама са сулфидним минералима обојених метала, диксантоген образује ксантате одговарајућих метала [27].

Веома битна особина ксантата је да могу да граде слабо растворне соли са металима као што су: злато, сребро, бакар, олово, антимон, гвожђе, жива, док са земноалкалним металима и цинком не могу. Кроз хемијске или електрохемијске реакције, ксантати ступају у интеракцију са разним металним јонима да би формирали бројна једињења, која утичу на хидрофобност минерала и накнадну селективност и ефикасност раздвајања флотацијом [27].

Иако су развијена различита технолошка решења за флотацију сулфидних минерала, група ксантатних једињења се и даље користе као важни реагенси јер су кључна за постизање ефикасности и селективности процеса [29]. Упркос настојањима да се ограничи употреба ксантата у овим технолошким операцијама и пронађу еколошки прихватљивије алтернативе, они и даље представљају кључне реагенси у већини случајева. Штавише, њихова потрошња наставља да расте, што доводи до бројних изазова. Просечна емпиријска потрошња ксантата износи око 10 g по 0,1 масеном проценту метала. Потрошња ксантата у рударској индустрији достигла је значајан ниво још 80 - их година прошлог века, када је износила 52,000 тона, и од тада је у континуираном порасту. Процењује се да ће до 2025. године њихова годишња потрошња достићи око 372,000 тона [30]. С обзиром на то да се ксантати користе за екстракцију корисних елемената из руде, значајна количина ових једињења остаје у отпадним материјалима, који се касније одлажу на депонијама. Ови отпадни материјали могу лако довести до загађења животне средине, ширећи се кроз ваздух, преко земљишта или у водене ресурсе, чиме директно угрожавају биљни и животињски свет, као и здравље људи. Смањење овог негативног утицаја подразумева проналажење начина за искоришћавање вредности отпада, што може донети значајне еколошке и економске предности, у складу са принципима зелене хемије и циркуларне економије.

Ксантати су анјонска једињења позната по својој токсичности и штетности за животну средину и људско здравље [26]. Због ових својстава, ксантати и остали нуспроизводи њихове разградње, који остају у отпадним водама, могу бити опасни чак и у веома малим концентрацијама ($< 1 \text{ mg/dm}^3$), што може довести до озбиљних еколошких последица, угрожавања здравља људи и наношења штете биљном и животињском свету у рударским подручјима. Такође, ксантати имају способност да се акумулирају у живим организмима, чиме повећавају концентрацију тешких метала и изазивају разне болести и поремећаје у физиолошким функцијама [29] са последицама које могу бити неуролошке или репродуктивне природе [30, 24]. Због свега наведеног, флотационе јаловине се сматрају веома опасним по животну средину, што указује на неопходност развоја додатних ефикасних метода за третман и уклањање ксантата из отпадних вода у рударској и сродним индустријама.

Током последњих година развијене су разне методе за уклањање заосатлих ксантата из отпадних вода, као што су: хемијска преципитација и коагулација [26], хемијска оксидација [31-34], адсорпција и биоразградња [35, 36]. Иако је хемијска оксидација високо ефикасна у уклањању органских реагенаса, њена примена је ограничена због стварања нуспроизвода који могу бити штетни по животну средину и људско здравље. С обзиром на то, коришћено је неколико напредних процеса оксидације који укључују озон, Фентонов реагенс, водоник пероксид, фотокатализу, електролизу и фотоелектрооксидацију, како би се ксантати разложили. С друге стране, биоразградња се показала као јефтин и еколошки прихватљив метод за третман флотационе јаловине.

Међутим, због ниске концентрације ксантата у јаловини, конвенционалне технике разградње су ограничене у примени, док се економичнији приступи, попут адсорпције природним адсорбентима, генерално показују ефикаснијим. Адсорпција се сматра најједноставнијим и најефикаснијим решењем од свих метода, нарочито када се користе еколошки прихватљиви адсорбенти.

Као адсорбенти у истраживањима за уклањање ксантата, најчешће су коришћени бентонити, зеолити, активни угаљ и пирогени силицијум који су модификовани различитим реагенсима. Као неке од модификација су наведени: наночестице сребра, алуминијум-импрегнирани (Al-Be) бентонит и кисело-активирани бентонит (H-Be). Прегледом литературе утврђено је да се до сада отпадна шљака од сагоревања лигнита у топланама и термоелектранама није користила у ову сврху, па је из тог разлога управо то би и предмет и циљ ове докторске дисертације.

4. ПРЕДМЕТ И ЦИЉ РАДА

У складу са претходно изнетим разматрањима, као главни предмет истраживања докторске дисертације је био да се развије еколошки прихватљив, лако доступан и јефтин материјал за примену у различите индустријске сврхе, који ће у свом саставу садржати отпадну шљаку која настаје сагоревањем лигинита у топланама и термоелектранама у Републици Србији за уклањање и адсорпцију етил - ксантата из загађених вода које потичу из рудничких јаловишта.

Поред тога, предмет истраживања је испитивање отпадне шљаке као потенцијалног грађевинског материјала, што би било у складу са принципима одрживог развоја рударства, с обзиром да се тежи примени „зелене” технологије и самим тим би се отпадна шљака поново користила по принципима циркуларне економије.

Циљ овог рада је да се допринесе очувању животне средине и реше еколошки проблеми кроз савремене приступе принципа циркуларне економије. То укључује враћање отпадних материјала у употребу развијањем практичних решења која омогућавају њихову поновну употребу у разним индустријским гранама.

У оквиру овог општег циља могу се издвојити два правца истраживања, у зависности од предвиђене намене отпадне шљаке из топлане и термоелектране и то су:

1. Коришћење отпадне шљаке за уклањање токсичних ксантата из рудничких отпадних вода поштујући већ наведен принцип циркуларне економије;
2. Испитивање употребне вредности отпадне шљаке из топлана и термоелектрана у грађевинској индустрији с обзиром на њену широку распрострањеност као једно од везива у малтеру и бетону.

5. ПРЕГЛЕД ЛИТЕРАТУРЕ

Тематика којом се бави ова докторска дисертација је актуелна у свету, с тим да употреба отпадне шљаке још увек није довољно истражена.

Према прегледу литературе, отпадна шљака која настаје у топланама и термоелектранама при сагоревању лигнита још увек није добро проучена. С обзиром да се енергетска производња у Републици Србији базира на употреби лигнита, отпадна шљака која настаје његовом употребом ствара бројне еколошке проблеме. У те сврхе, треба проучити њену потенцијалну примену у грађевинској индустрији.

Досадашња примена отпадних материјала у грађевинској индустрији је углавном истраживана са фокусом на проналажење употребне вредности различитих врста летећег пепела, шљаке из високих пећи различитог порекла, као и шљаке и пепела који настају у индустрији прераде метала.

Истраживачи су проучавали могућност употребе шљаке из високих пећи, која се добија у индустријским процесима, као делимичну замену цемента. Adu-Amankwah и сарадници [37] испитивали су како кречњак утиче на процес хидратације различитих цементних мешавина са шљаком. У њиховом истраживању прављене су и тестиране мешавине које су садржале различит однос цемента и шљаке, при чему је садржај шљаке варирао од 28 до 47 %. Након тога, испитивали су конзистенцију и адсорптивну површину материјала. Из резултата су закључили да карбонатни јони из кречњачке фракције нису значајно утицали на термалне и кинетичке особине отпадне шљаке у материјалу.

Sun и сарадници [38] у својим истраживањима су испитивали како различите количине гипса и шљаке утичу на својства мешавине цемента са шљаком. Користили су шљаку из високих пећи и тестирали мешавине које су укључивале различите проценте гипса (од 0 до 40 %), шљаке (од 60 до 100 %) и клинкера (од 0 до 40 %) са Портланд цементом. Показали су да висока чврстоћа може бити постигнута у комбинацијама са 10 % гипса, од 20 до 40 % клинкера и од 60 до 75% шљаке, или од 10 до 25 % гипса, мање од 5 % клинкера и од 70 до 85 % шљаке.

Yoon и сарадници [39] су у свом истраживању испитивали могућност коришћења мешавине Портланд цемента са шљаком из високих пећи за имобилизацију Co^{2+} јона. У експериментима су заменили од 0 до 70 % цемента шљаком, а резултати су показали да способност задржавања Co^{2+} јона расте са повећањем садржаја шљаке, при чему су најбољи резултати добијени када је 70 % цемента замењено шљаком. Међутим, количина шљаке која се производи и која је већ депонована далеко премашује постојеће потребе, што указује на потребу за додатним истраживањима како би се пронашле нове могућности за њену употребу у различитим индустријама.

Ryabova и сарадници [40], испитивали су отпадну шљаку и пепео који настају сагоревањем угља из термоелектрана. Отпадна шљака и пепео се углавном састоје од прашкастог материјала који садржи значајне количине неизгорелог угљеника (од 5 до 25 %), магнетних материјала (од 5 до 20 %) и алумино-силикатних компоненти. Ове компоненте су од посебног значаја за индустрију, нарочито оксиди силицијума и алуминијума, који се могу користити у производњи грађевинских материјала. У циљу поновне употребе отпадних материјала, фокус овог рада био је одвајање угљеничних микросфера из отпадне шљаке како би се оне даље користиле као агрегати.

Осим тога, методе обраде шљаке и пепела из термоелектрана, које обухватају суве и мокре технике, отварају могућности за широку примену у различитим индустријама, као што су медицина и катализа. У медицини, компоненте које настају из отпадне шљаке и пепела могу се користити за производњу биокompatиблних материјала и за фармацеутске производе, што може смањити трошкове и побољшати приступ овим материјалима. С друге стране, у катализи, примена ових отпадних материјала може допринети развоју ефикасних катализатора за хемијске реакције и производњу чистије енергије, чиме се повећава одрживост и смањује негативан утицај на животну средину [40].

Karamberi [41] је испитивао који се аморфни материјали могу добити термичком обрадом индустријског отпада у металургији. Наведени аморфни материјали су препознати као решење еколошких проблема јер им је нађена нова употребна вредност као керамичких композита. То омогућава рециклажу индустријског отпада, као што су летећи пепео и отпадна шљака претварајући их у стаклене материјале и стаклену керамику са смањеном растворљивошћу. Даља топионичка обрада, која води до девитрификације, побољшава тврдоћу материјала, чиме се повећава њихова употребљивост и дуготрајност. Иако отпадна шљака из производње феро-никла показује ограничења у витрификацији и захтева додатна истраживања, процес рециклаже и смањење отпада пружају значајне еколошке бенефите. Ниска растворљивост свих материјала доприноси смањењу загађења и потреби за додатним истраживањима како би се оптимизовали односи сировина у циљу постизања жељених својстава производа. Ово испитивање представља корак ка одрживијем управљању отпадом и смањивању негативног утицаја на животну средину.

У раду који је објавио Theperalli са сарадницима [42] испитвано је како отпадна шљака и пепео који настају приликом рециклаже у цементној индустрији могу да утичу на смањење емисије угљен-диоксида (CO_2). У цементној индустрији, приликом рециклаже отпадне шљаке и пепела, свака тона произведеног цемента ослобађа исту количину угљен диоксида. Стога, коришћењем отпадне шљаке као замена за цемент у производњи малтера и бетона долази до значајног смањења емисије угљен – диоксида, и на тај начин се ствара позитиван ефекат на животну средину. Употреба материјала у грађевинској индустрији као што су: отпадна шљака, пепео, гипс за одсумпоравање димних гасова (FGD) и фосфогипс (PG) има значајну улогу у заштити животне средине, очувању природних ресурса и подстицању одрживог развоја. Ови материјали помажу у смањењу потребе за експлоатацијом природних ресурса, подстичу рециклажу отпада и могу довести до смањења трошкова производње што су основни принципи циркуларне економије.

Slomka-Slupik и сарадници [43], испитивали су примену секундарних отпадних сировина у Пољској, како би се поспешило увођење производног система у токове циркуларне економије. Њихово истраживање бавило се развојем и тестирањем еколошких грађевинских везива направљених од шљаке из индустрије прераде метала, шљаке настале сагоревањем лигнита и пепела добијеног сагоревањем биомасе. Испитиван је и утицај додавања зеолита на имобилизацију метала у овим везивима. Ово истраживање показује да пепео добијен сагоревањем биомасе и шљака од сагоревања лигнита могу бити коришћени у грађевинској индустрији за развој еколошки прихватљивих материјала. Отпадне шљаке различитог порекла су у веома малом броју истраживачких радова испитиване као адсорбенти за уклањање различитих загађивача из рудничких отпадних вода.

Ма и сарадници [44] проучавали су композит на бази отпадне шљаке, добијен термичком активацијом електролитичког остатка мангана са калцитом, који је затим везан за силикатне компоненте шљаке. Овај материјал је испитан за уклањање кадмијума и олова из загађене воде, при чему су резултати показали да је адсорбент економичан, еколошки прихватљив и изузетно ефикасан у задржавању јона тешких метала. Поред механизма адсорпције, установљено је да јонска измена и преципитација доприносе уклањању ових јона. Утврђено је да је ефикасност уклањања Cd^{2+} била око 80 % у рН опсегу од 2 до 7 за почетну концентрацију од 300 mg/dm^3 , док је за Pb^{2+} била 92 % у рН опсегу од 1 до 4 при почетној концентрацији од 610 mg/dm^3 .

Hashim и сарадници [45] покушали су да развију иновативни адсорбент базиран на отпадној шљаци из индустрије челика како би се адсорбовао угљен – диоксид (CO_2) присутан у загађеним водама. Адсорбенти су припремљени уз додатак различитих киселина, при чему је онај синтетизован коришћењем мравље киселине показао највећи капацитет адсорпције CO_2 (17 %) и најбољу регенеративну способност.

Kim и сарадници [46] су проучавали ефикасност стабилизације олова (Pb) у рударском отпаду, користећи отпадну шљаку из високих пећи (BOF) у редукционим условима. Утврђено је да се адсорпција побољшава са повећањем количине отпадне шљаке из високе пећи, док се таложење побољшава са повећањем количине воде. У редукционим условима (Еh од 20 до 85 mV), стабилизовано олово може да се мобилише због растварања оксида гвожђа и мангана, који су центри адсорпције олова. Резултати су показали да се висока ефикасност стабилизације постиже на собној температури без присуства редукционог средства. Међутим у редукционим условима, примећена је мобилизација и поновна адсорпција олова, па је препоручено повремено праћење како би се контролисао ниво јона олова у раствору.

Panayotova и сарадници [47] проучавали су уклањање калијум етил ксантата из отпадних вода помоћу наночестица сребра (AgNPs), и композита са зеолитом. Резултати су показали да је више од 75 % ксантата уклоњено у року од 120 минута коришћењем природног зеолита модификованог AgNPs, при почетној концентрацији од 20 mg/dm^3 . Потпуно уклањање ксантата постигнуто је у року од 60 минута када је почетна концентрација била мања од 1 mg/dm^3 на рН 7.

Rezaei и сарадници [48] испитивали су да ли модификовани бентонит може уклонити заостали ксантат присутан у флотацијском јаловишту. Потврдили су да овај модификовани бентонит има одличне адсорпционе способности за уклањање преосталог ксантата, а њихова метода укључивала је активацију бентонита минералним киселинама. Испитивања су спроведена са концентрацијом адсорбента од 7500 mg/dm^3 и почетном концентрацијом ксантата од 2000 mg/dm^3 . Резултати су показали да алуминијумом-импрегнирани (Al-Be) бентонит има већу ефикасност у односу на кисело-активирани (H-Be), при чему је најбоље уклањање ксантата (99 %) постигнуто на рН вредности од 12,2 након 45 минута.

Amrollahier и сарадници [49] истраживали су уклањање ксантата користећи адсорбент у количини од 4 mg/dm^3 , при почетној концентрацији ксантата од 1000 mg/dm^3 на рН 9,2. Показало се да бентонит модификован бакром ($\text{Be-CuFe}_2\text{SO}_4$) има високу адсорпциону ефикасност, при чему је више од 94% ксантата уклоњено из раствора у року од 40 минута.

Yaping и сарадници [50] истраживали су уклањање бутил ксантата коришћењем процеса каталитичке озонизације са Mn-Ce- Al_2O_3 катализатором. Утврђено је да је уклањање достигло 98,72% при рН 7,22 након 8 минута.

Zhang и сарадници [51] су синтетисали адсорбенте ($\text{Cu}_4(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_6$ и CuO) на бази бакра са хетерогеном структуром, који се састоје из језгра и љуске различитог састава. Адсорбенти на бази бакра су се показали као ефикасни за уклањање етил ксантата због свог високог адсорпционог капацитета лаке сепарације и релативно ниске цене. Максимални адсорпциони капацитет за $\text{Cu}_4(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_6$ износио је 645 mg/g , док је за CuO износио 1128 mg/g . Овакви резултати су у складу са чињеницом да су CuO наночестице показале већу активну површину.

Wei и сарадници [52] су испитивали адсорпциони капацитет магнетног нанокмползита на бази $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{Fe}_7$ за уклањање калијум етил ксантата из рудничких отпадних вода. Резултати су показали да наноструктурисани материјал $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{Fe}_7$ има високу ефикасност у уклањању калијум-етил-ксантата. У одсуству светлости, ефикасност уклањања етил ксантата из раствора достигла је 89,81% након 5 сати, захваљујући присуству порозног угљеника. Материјал показује још бољу адсорпциону моћ (99,49 %) када се осветли LED светлосћу на таласној дужини 365 nm услед фотокаталитичког дејства кобалта присутног у материјалу.

Huang и сарадници [53] су проучавали ефикасност модификованог монтморионита за уклањање етил, изобутил и изоамил ксантата из водених раствора. Адсорбент је модификован бутан – 1.4 – бис (додецил диметил амонијум бромидом). Резултати су показали да структура ксантата није кључан фактор који утиче на адсорпциони капацитет. Такође, доминантне интеракције између адсорбента и ксантата биле су хидрофобне и електростатичке, што је у складу са амфипатичном природом адсорбента. Потпуно уклањања ксантата постигнуто је у првих 60 минута помоћу датог адсорбента.

Salarirad и сарадници [54] су испитивали активни угаљ третиран киселинама или базом (HNO_3 или NaOH) као адсорбент за уклањање етил ксантата из водених раствора. На основу резултата, проценат уклањања етил ксантата износио је више од 99 % при почетној концентрацији етил ксантата до 268 mg/dm^3 , што указује на погодне особине активног угља као адсорбента. Етил ксантат се у највећој мери за адсорбент везује хидрофобним интеракцијама улазећи у поре материјала, обзиром да је активни угаљ доминантно микропоран материјал.

Huang и сарадници [55] су испитивали могућност фотокаталитичке деградације натријум етил ксантата помоћу адсорбента на бази каолина. На основу резултата је показано да се потпуна деградација натријум етил ксантата постиже у првих 10 минута након осветљавања. Такође, коришћени адсорбент се одликује изузетном стабилношћу, при чему задржава ефикасност уклањања натријум етил ксантата од 90 % у првих 60 циклуса катализе.

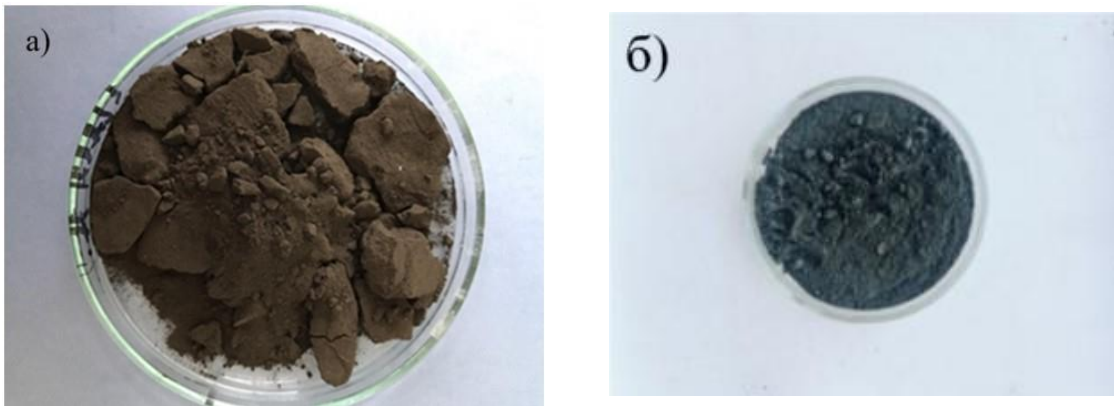
Zhao и сарадници [56] су проучавали адсорпциони капацитет пирогеног силицијума модификованог са 1-хексадецил-3-метилимидазолијум хлоридом. Резултати су показали да је модификација пирогеног силицијума значајно променила адсорпционе особине материјала, па је максималан адсорпциони капацитет износио $202,84 \text{ mg/g}$. Главни механизам везивања ксантата за адсорбент укључује водоничне и електростатичке интеракције, а велика порозност материјала као и велики број везивних места узрокују високу адсорпциону моћ материјала.

На основу свега наведеног, може се закључити да су истраживања која се тичу проналажења употребне вредности отпадној шљаци различитог порекла веома актуелна у свету. Примена у грађевинској индустрији је прилично често испитивана и добијени резултати су показали да отпадна шљака у том смислу може имати употребну вредност. Са друге стране, постоји велики број истраживања која се односе на уклањање ксантата генерално из контаминираних вода, и водених раствора применом материјала различитог порекла, као и физичких, хемијских и физичкохемијских особина. Међутим, истраживања која се односе на примену отпадне шљаке из топлана или термоелектрана како у грађевинској индустрији, тако и у сврху уклањања етил – ксантата још увек се не могу пронаћи у литератури. Такође, треба имати на уму да квалитет угља чијим сагоревањем се добија отпадна шљака може значајно варирати не само између два лежишта, већ и унутар једног истог лежишта, што за последицу има да и отпадна шљака може имати различите карактеристике. Из тог разлога, у циљу проналажења потенцијалне примене, континуирана и детаљна карактеризација отпадне шљаке као и истраживања се морају спроводити, како би се шљака могла применити у пракси, и како би у реалним условима постојала потпуна предвидивост њених особина, што уједно и објашњава потребу за истраживањима која су тема ове докторске дисертације.

6. МАТЕРИЈАЛИ И МЕТОДЕ

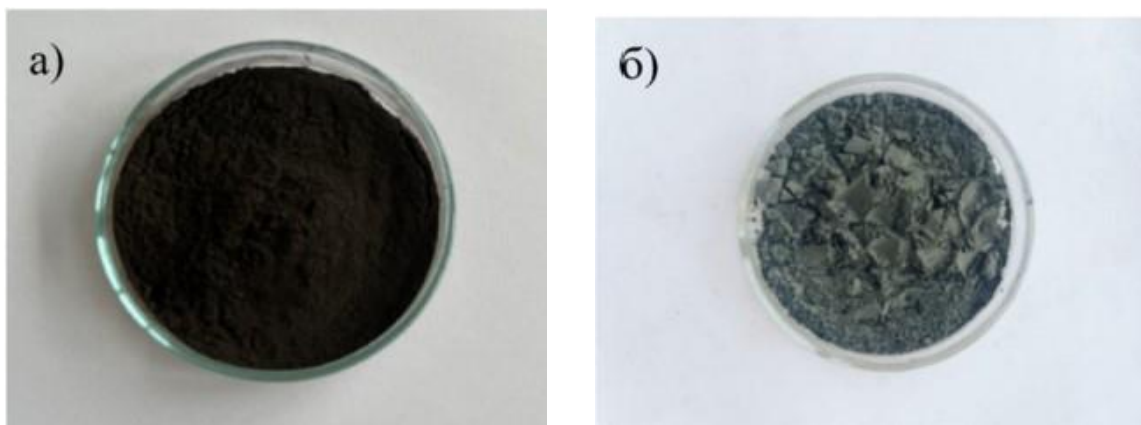
6.1. Узорковање отпадне шљаке

Отпадна шљака настала приликом сагоревања лигнита, узоркована је са индустријске депоније у Ваљеву (Слика 8а) и из термоелектране Костолац (Слика 8б), Република Србија. Узорци отпадне шљаке узети су са шест различитих места на три различите дубине, што укупно представља тридесет узорака. Након узорковања, узорци отпадне шљаке сушени су на 105 °C током два сата и хомогенизовани су. Затим, хомогенизовани узорци отпадне шљаке уситњени су и просејани тако да величина зрна буде испод 0,063 mm [57].



Слика 8. Полазна отпадна шљака из а) топлане у Ваљеву и б) термоелектране Костолац.

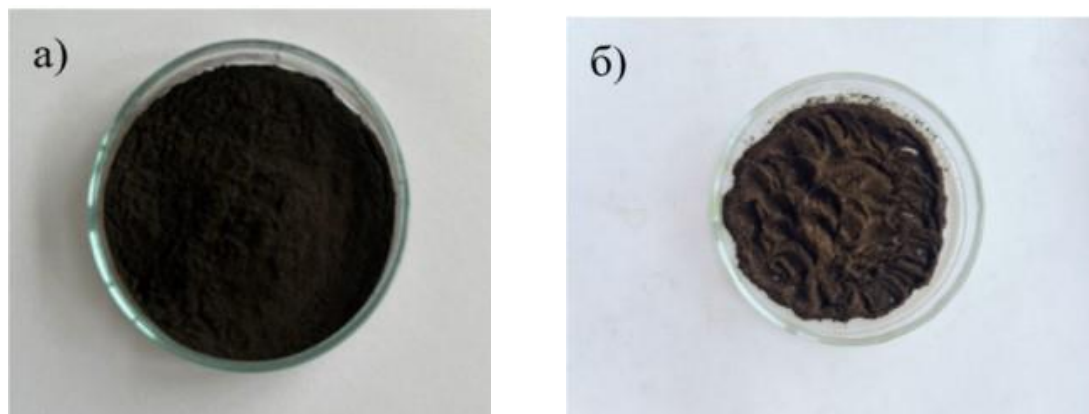
Полазна отпадна шљака из топлане у Ваљеву и из термоелектране Костолац која се користи за испитивање у докторској дисертацији, испирана је дестилованом водом до обезбојавања и постизања неутралне средине, рН 7. Овај део је значајан јер се на тај начин из шљаке уклањају растворне компоненте у води како у даљим испитивањима не би дошло до супституције и на тај начин довело до погрешних закључака/резултата (Слика 9а и 9б).



Слика 9. Испрана отпадна шљака из а) топлане у Ваљеву и б) термоелектране Костолац.

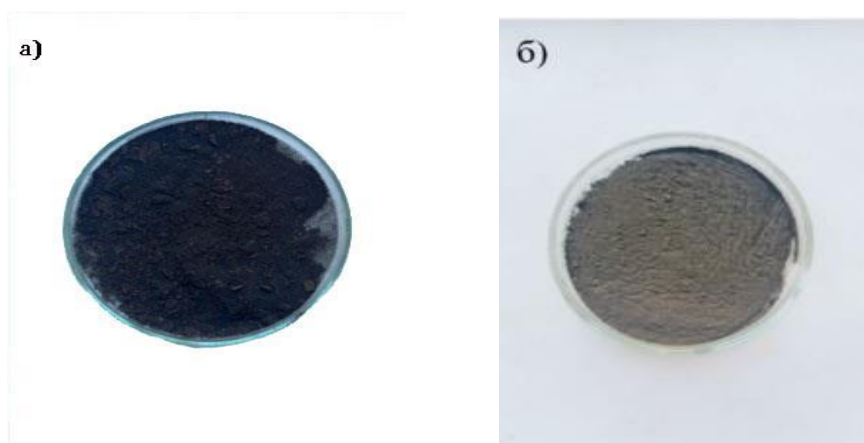
Отпадна шљака из топлане у Ваљеву и из термоелектране Костолац модификована је методом коју су претходно развили Ammorlañi и сарадници [49]. У чаши од 500 cm³ додато је 5g бакар(II)-нитрат трихидрат ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и 16 g гвожђе(III)-нитрат нонхидрат ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) и растворено је у 400 cm³ дестиловане воде уз магнетно мешање током 20 минута.

Затим је у суспензију додато 5 g испране отпадне шљаке и мешано је још 30 минута на магнетној мешалици. Подешавање pH вредности на 10 постигнуто је помоћу 5 mol/dm³ NaOH. Потом је суспензија загревана на температури од 100 °C током два сата. Након тога, материјал је неколико пута испран дестилованом водом док се не постигне pH 7 и осушен је на 105 °C. Таква шљака се користила у даљим експериментима (Слика 10а и 10б).



Слика 10. Модификована отпадна шљака из а) топлане у Ваљеву и б) термоелектране Костолац.

Модификована отпадна шљака са ксантатом (Слика 11а и 11б) направљена је мешањем 20g модификоване отпадне шљаке из топлане и термоелектране са концентрацијом ксантата од 2000 mg/dm³ у запремини од 1,5 l. Затим материјал је непрекидно мешан 24 h брзином од 250 obr/min на собној температури. Након тога, смеша је профолтрирана помоћу вакуум пумпе при чему је одвојена течна од чврсте фазе, након чега је материјал осушен на 80 °C.



Слика 11. Модификована отпадна шљака са ксантатом из а) топлане у Ваљеву и б) термоелектране Костолац.

6.2. Карактеризација отпадне шљаке

6.2.1. Одређивање хемијског састава и садржаја тешких метала

Хемијски састав и садржај тешких метала полазне (ПОШВ), испране (ИОШВ), модификоване (МОШВ) и модификоване отпадне шљаке са ксантатом (МОШХВ) из топлане у Ваљеву и полазне (ПОШК), испране (ИОШК), модификоване (МОШК) и модификоване отпадне шљаке са ксантатом (МОШХК) из термоелектране Костолац одређиван је класичном хемијском анализом, коришћењем атомског адсорпционог спектрофотометра AAnalyst 300 (Analytic Jena, Jena, Немачка) и спектрофотометра Specol 1300 (Analytic Jena, Jena, Немачка) применом стандардних и интерно развијених метода [57, 58].

6.2.2. Термогравиметријска и диференцијална термијска анализа (ТГА/ДТА)

За испитивање термијских својстава испитиваних узорак коришћена је симултана неизотермна термогравиметријска анализа (ТГА) и диференцијална термијска анализа (ДТА) на инструменту „Setaram Setsys Evolution 1750”. Мерење је рађено у температурном опсегу од 25 до 1000 °C са брзином загревања од 10 min⁻¹.

6.2.3. Одређивање текстуалних особина (БЕТ)

За мерење текстуалних својстава коришћен је инструмент Surfer (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). Адсорпционо – десорпционе изотерме азота добијене су на температури од -196 °C. Током теста адсорпције, узорци отпадне шљаке су најпре дегазирани 1 h на собној температури, а затим 16 h на температури од 110 °C под истим притиском. За анализу изотерми коришћен је софтвер ADP верзије 5.13. Thermo Electron. Brunauer – Emmet - Teller (БЕТ) метода је коришћена за одређивање специфичне површине (S_{BET}) отпадне шљаке [59]. Укупна запремина пора (V_{tot}) одређена је при $p/p^{\circ} = 0,95$. Запремина микропора ($V_{\text{mic-DR}}$) одређена је применом једначине Dubinin-Radushkevich (DR) на изотерме адсорпције азота, док је за мерење запремине мезопора (V_{meso}) коришћена Dollimore i Heal (DH) метода [60] (Cranston and Inkley) [61].

6.2.4. Рендгенска дифракциона анализа (XRD)

Фазни састав одређен је рендгенском дифракцијом праха (XRPD) помоћу Ultima IV Rigaku дифрактометара (Rigaku International Corporation, Токио, Јапан) са $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ зрачењем опремљеним генератором напона (40,0 Kv) и генератором струје (40,0 mA). Сви узорци су анализирани у интервалу од 5-90 °2 θ са кораком скенирања од 0,02° и брзином скенирања од 0,5° min⁻¹. За идентификацију фазе коришћен је софтвер PDXL2 (Ver. 2.8.4.0) [62]. Све добијене фазе су идентификоване коришћењем кристалографске базе података ICDD [63]. За идентификацију фаза коришћени су следећи бројеви PDF картица: 01-087-2096 (SiO_2 -кварц), 00-007-0158 ((Fe, Mg) $_2\text{SiO}_4$ -оливин), 00-041-1480 ((Ca, Na, K) (Si, Al) $_4\text{O}_8$ -фелдспат), 05-001-0465(SiO_2 -тридимит), 00-001-1295 (FeS_2 -пирит), 01-080-6409 (Fe_3O_4 -магнетит).

6.2.5. Инфрацрвена спектроскопија са Фуријевом трансформацијом (ФТИР)

Инфрацрвена спектроскопска анализа (ФТИР) изведена је на инструменту Perkin Elmer Spectrum Quant instrument (Beaconsfield, UK). Узорци су фино млевени и дисперговани анхидрованим калијум бромидом (1:100) како би се формирале KBr палете. Спектри су снимљени у опсегу од $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ на собној температури. Резолуција и број скенирања били су 2 cm^{-1} и 64 респективно. Након снимања извршене су две корекције: корекција базне линије и корекција атмосфере, како би се елиминисали сигнали CO_2 и H_2O .

6.2.6. Скенирајућа електронска микроскопија високе резолуције (ФЕСЕМ)

За морфолошку анализу узорака, коришћен је скенирајући електронски микроскоп (SEM, FEI Scios 2), док је за одређивање хемијског састава употребљена енергетски дисперзивна рендгенска спектроскопија (ЕДС). Убрзавајући напон између катодe и аноде је износио 10 kV. Пре анализе, узорци су прекривени танким слојем злата (Au), што је неопходан поступак за припрему непроводних узорака за СЕМ снимања.

6.2.7. Одређивање тачке нултог наелектрисања (pH_{pzc})

За одређивање тачке нултог наелектрисања (pH_{pzc}), примењена је методологија која је претходно описана у литератури [64, 65]. По 100 mg сваког узорка је измерено у 10 ерленмајера и преливено са 50 cm^3 раствора KNO_3 различитих концентрација (0,1; 0,01; 0,001 mol/dm³). Почетне рН вредности (pH_i) су подешаване у опсегу од 2–12 помоћу 0,1 mol/dm³ раствора HNO_3 или 0,1 mol/dm³ - раствора КОН. Добијене суспензије су непрекидно мешане током 24 сата на 25 степени на орбиталном шејкеру на 250 rpm. Након тога суспензије су центрифугиране 10 минута на 10000 obr/min и мерене су финалне рН вредности (pH_f) сваког филтрата. Тачка нултог наелектрисања узорака одређена је са платоа дијаграма зависности финалног (pH_f) од почетног (pH_i), односно $\text{pH}_f = \text{pH}_i$.

6.3. Примена отпадне шљаке као одговарајућег адсорбента за ефикасно уклањање полутаната из водених раствора

6.3.1. Иницијално испитивање уклањање етил – ксантата

Иницијални тест за уклањање етил - ксантата на полазној, испраној и модификованој отпадној шљаци из топлане у Ваљеву и термоелектране Костолац рађен је при почетној концентрацији ксантата 20 mg/dm³, количини адсорбента 10mg/dm³, времену реакције од 24 h. Почетна рН вредност раствора подешена је на 10 помоћу 0,1 mol/dm³ КОН. Припремљене суспензије су мешане 24 h на собној температури при 250 obr/min. Затим су суспензије центрифугиране 10 min на 10000 obr/min након чега су измерене финалне концентрације етил - ксантата. Почетне и финалне концентрације етил - ксантата су одређене коришћењем УВ-ВИС спектрометра SHIMADZU UV-1900, Cyoto, Japan на $\lambda=301\text{ nm}$.

6.3.2. Хемијска стабилност ксантата

Стабилност ксантата испитивана је у рН опсегу од 2 до 12, током 30 сати. У 6 ерленмајера одмерено је по 50 cm³ раствора етил - ксантата концентрације 20 mg/dm³. Вредност рН је подешена од 2 до 12 помоћу 0,1 mol/dm³ КОН и HNO₃. Након истека реакционог времена, концентрација ксантата је очитавана УВ-ВИС спектрометром SHIMADZU UV-1900, Cyoto, Japan, у опсегу од 200 до 400 nm.

6.3.3. Утицај рН на уклањање етил - ксантата из водених раствора

У 11 ерленмајера од 100 cm³, у сваки је одмерено по 10 mg адсорбента и преливено је са 50 cm³, 20 mg/dm³ раствора етил - ксантата. Помоћу 0,1 mol/dm³ КОН и HNO₃ подешене су рН вредности у интервалу од 8 до 12. Суспензије су мешане током 24 h, након чега су раствори центрифугирани. Иницијалне и концентрације етил - ксантата у филтратима, након процеса адсорпције, одређене су УВ-ВИС спектрометријом на $\lambda=301$ nm.

6.3.4. Утицај масе адсорбента (отпадна шљака) на уклањање етил - ксантата из водених раствора

Испитивање утицаја масе адсорбента на уклањање етил - ксантата рађено је на следећи начин: у десет Ерленмајера од 100 cm³ одмерена је различита количина модификоване отпадне шљаке (20 – 10000 mg/dm³) и преливена је са 50 cm³ раствора етил - ксантата концентрације 100 mg/dm³. Вредности рН су подешене на 10 помоћу 0,1 mol/dm³ КОН. Суспензије су мешане непрекидно 24 h брзином од 250 obr/min на собној температури, након чега су центрифугиране 10 мин на 10000 obr/min и у филтрату је измерена концентрација етил - ксантата.

6.3.5. Утицај концентрације етил - ксантата на ефикасност уклањања

Испитивање утицаја почетне концентрације етил - ксантата на ефикасност уклањања рађено је на модификованој отпадној шљаци. Експерименти су рађени при почетној концентрацији етил - ксантата (10 – 100 mg/dm³) и при рН 10 за масу адсорбента од 10 mg и запремину раствора од 50 cm³. Суспензије су мешане брзином од 250 obr/min на 25, 35 и 45 °C у току 24 сата. Након тога, суспензија је филтрирана, а адсорбована концентрација етил - ксантата одређена је из полазне и финалне концентрације етил - ксантата.

Како би се разумео механизам уклањања етил - ксантата на модификованој отпадној шљаци, добијени резултати су фитовани према три најчешће коришћена модела адсорпције (Лангмир-ов (Langmuir), Фројндлих-ов (Freundlich), и Темкин-ов (Temkin) модел)) [66].

Лангмиров модел је теоријски модел који се користи за објашњавање монослојне адсорпције на хомогеној површини адсорбента. Лангмирова изотерма је један од најчешће коришћених модела у адсорпционим експериментима. Она подразумева да се само један молекул адсорбата може везати за везивно место на адсорбенту као и да је степен адсорпције пропорционалан броју већ заузетих везивних места. Ова изотерма налази примену на широком спектру адсорбента. Математички, узима у обзир и адсорпцију и десорпцију као процес у динамичкој равнотежи, те се уз њега може израчунати равнотежна константа К. Овај модел у великом броју случајева може одговарати физисорпцији.

Лангмирова изотерма може се представити следећом једначином: [67].

$$q_e = \frac{b q_{\max} C_e}{1 + b C_e} \quad (13)$$

или у линеарном облику:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (14)$$

где $q_{\max}$ представља максимални адсорпциони капацитет (mg/g); C_e је равнотежна концентрација етил - ксантата (mg/dm³), b је Лангмирова константа која се односи на топлоту адсорпције (dm³/mg) и q_e је адсорбована концентрација ксантата [68].

Фројндлихов модел се користи за описивање вишеслојне адсорпције на хетерогеним површинама. Фројндлихова изотерма описује процесе хемисорпције. Добра је за описивање вишеслојне адсорпције и адсорпције на хетерогеним површинама.

Фројндлихова изотерма узима у обзир расподелу енергија везивања за цео спектар везивних места на адсорбату.

Фројндлихова изотерма се може представити следећом једначином [67].

$$q_e = K_F C_e^n \quad (15)$$

или у линеарном облику:

$$\log q_e = \log K_F + n \log C_e \quad (16)$$

где су K_F (dm³/mg) и n Фројндлихове константе, када је концентрација адсорбованог етил - ксантата једнака 1 и фактор хетерогености површине, респективно.

Темкинов модел заснива се на претпоставци да се адсорпциона топлота свих молекула у слоју линеарно смањује са повећањем површине адсорбента.

Темкинова адсорпциона изотерма се може представити следећом једначином [69]:

$$q_e = \frac{RT}{bT} \ln(K_T C_e) \quad (17)$$

где је R гасна константа која је 8,314 (J/mol), T је температура (K), K_T и b су Темкинове константе која се односи на топлоту адсорпције (J/mol). C_e је равнотежна концентрација раствора (mg/dm³) [70].

6.3.6. Кинетика везивања етил - ксантата за површину отпадне шљаке

Кинетика везивања етил - ксантата на отпадној шљаци је испитивана за три различите почетне концентрације етил ксантата (20, 50, 90 mg/dm³) при констатној маси адсорбента 10 mg/50 cm³, на почетној рН 10 у току 24 h. Експеримент је спроведен на три различите температуре: 25, 35 и 45 °C. Затим, суспензије су профилирание помоћу вакумске пумпе, након чега су измерене заостале концентрације етил – ксантата у раствор. Резултати добијени испитивањем кинетике уклањања етил - ксантата на модификованој отпадној шљаци су фитовани према четири кинетичка модела: псеудо кинетичком моделу I и II реда, Бојдовом и Вебер - Морисовом моделу.

Кинетички модел псеудо првог реда дефинише брзину адсорпције у односу на број слободних активних места на површини адсорбента која су доступна за везивање адсорбата [71].

Модел псеудо – првог реда изражава се следећом једначином:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (18)$$

где је: q_t (mg/g) концентрација етил - ксантата по јединици масе адсорбента у времену t (min), t време (min), k_1 представља константу брзине адсорпције псеудо првог реда (1/min) и q_e је концентрација етил - ксантата који су уклоњени из раствора након успостављања равнотеже (mg/g).

Интеграцијом једначине (18) добија се њен линеарни облик (Lagergrenova једначина) који је дат једначином 19:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (19)$$

Модел псеудо – првог реда најефикасније описује почетне фазе адсорпције у првих 20-30 минута интеракције. Вредност k_1 се може одредити на основу нагиба регресионе функције и зависи од почетне концентрације.

Модел Псеудо – другог реда сугерише да је степен заузетости адсорпционих центара пропорционалан квадрату укупног броја слободних места доступних за везивање која су повезана са количином адсорбованих јона метала. Овај модел се користи за анализу периода адсорпције, док брзина адсорпције постаје веома мала када се достигне равнотежа.

Псеудо модел II реда се математички може изразити једначином 20 [72];

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (20)$$

где је k_2 константа брзине адсорпције псеудо модела II реда (g/ (mg min)).

Интегрисањем једначине у оквиру задатих услова од $q_t = 0$ до $q_t = q_t$ и $t = 0$ до $t = t$, добија се поједностављени линеарни облик (Једначина 21):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (21)$$

Вредности k_2 и равнотежни адсорпциони капацитет адсорпције q_e добијају се из одсечка и нагиба криве која се добија из зависности $t/q_t = f(t)$.

Из псеудо модела II реда може се одредити почетна брзина адсорпције, h ((mg/(g min))), која се добија уз услов да $t \rightarrow 0$:

$$h = kq_e^2 t \quad (22)$$

Па једначина (22) постаје:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (23)$$

Бојдов модел се користи као допуна модела псеудо другог реда како би се прецизније објаснио механизам адсорпције. Бојдов модел потенцијално може указивати на физисорпцију на површини адсорбента, пре него у порама [73].

Бојдов модел се може изразити једначином (24):

$$F = \frac{q_t}{q_e} = \left(1 - \frac{6}{\pi^2}\right) \exp - B_t \quad (24)$$

$$B_t = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (25)$$

где су: F фракција етил – ксантата адсорбованог у било ком тренутку, t ; q_e колико је ксантат адсорбовано у равнотежи (mg/g); q_t количина етил - ксантата адсорбована у времену t ; и B_t математичка функција која зависи од F .

Вебер-Морисов модел, познат и као модел унутарчестичне дифузије, примењује се када је дифузија адсорбата кроз адсорбент главни фактор који одређује брзину адсорпције. Овај модел се темељи на претпоставци да је адсорпциони капацитет пропорционалан квадратном корену протеклог времена.

Пренос масе у адсорпцији обухвата дифузију молекула адсорбата ка површини адсорбента, где долази до њихове интеракције и везивања, што је кључно за укупну ефикасност адсорпције. Стога, различити механизми преноса масе приказани су као зависност q_t од $t^{1/2}$. Уколико је та зависност линеарна и пролази кроз координатни почетак то сугерише да унутарчестична дифузија ограничава брзину адсорпције. Међутим, уколико функција не пролази кроз координатни почетак, већ је изломљена линија у неколико линеарних зона (мултилинеарност) може се закључити да се адсорпција заправо одвија у више фаза. Прва фаза укључује везивање молекула адсорбата за површину адсорбента. Друга фаза обухвата дифузију и везивање молекула адсорбата унутар пора адсорбента, а трећа зона подразумева постизање равнотежне тачке, тј. успоравање везивања адсорбата за адсорбент [74].

Вебер – морисов модел се може изразити једначином (26):

$$q_t = I + k_d t^{1/2} \quad (26)$$

где је k_d међучестична дифузиона константа брзине (mg/ (g min^{0,5})), t је време (min) и I је одсечак на у-оси.

6.3.7. Испитивање адсорпционо – десорпционих процеса

Адсорпционо – десорпциони експерименти су урађени по процедури коју су описали Namidroug и сарадници [75]. Количина од 10 mg модификоване отпадне шљаке из топлане у Ваљеву и термоелектране Костолац је диспергована у 50 cm³ етил ксантата. За концентрације етил ксантата коришћен је опсег од 25 до 75% од максималног капацитета везивања за обе отпадне шљаке, који је добијен из адсорпционих изотерми према процедури описаној у поглављу 6.3.5.

Почетне концентрације етил - ксантата су биле у интервалу од 19,56 до 73,43 mg/ dm³ за адсорпцију на модификованој отпадној шљаци из топлане у Ваљеву и од 19,81 до 74,5 mg/ dm³ за адсорпцију на модификованој отпадној шљаци из термоелектране Костолац. Почетни рН је подешен на 10 помоћу 0,1 mol/dm³ КОН. За сваку појединачну концентрацију етил - ксантата рађен је посебан експеримент. Затим, суспензија је мешана 24 h при температури од 25 °C. Након тога, суспензија је центрифугирана и потом је 25 cm³ декантовано у нови суд и из тог раствора је одређена концентрација етил - ксантата која није уклоњена, а из разлике почетне и концентрације етил - ксантата у филтрату одређено је колико је етил - ксантата било везано за оба адсорбента. Друга половина филтрата, заједно са сваким адсорбентом је искоришћена за десорпционе експерименте и декантована у нови суд. Затим суспензија је помешана са 25 cm³ дестиловане воде (истог рН као у адсорпционим експерименту) и при истим условима као у адсорпционом експерименту и мешана 24 h.

Након 24 h завршен је један десорпциони циклус и суспензија је центрифугирана 10000 obr/min. Затим је 25 cm³ одливано у нови суд и коришћено за одређивање концентрације етил - ксантата која се десорбовала након овог циклуса, док је друга половина филтрата заједно са адсорбентом пребачена у нови суд. Суспензија је затим опет мешана са нових 25 cm³ дестиловане воде (исте рН вредности као у адсорпционом експерименту) и при истим условима мешана 24 h. На овај начин систему је поново поремећена равнотежа и за сваку концентрацију етил - ксантата и за обе отпадне шљаке урађена су по три десорпциона циклуса. Десорпционе изотерме су добијене тако што је концентрација етил - ксантата која је остала везана за један или други адсорбент приказана у функцији концентрације тог јона у раствору.

6.4. Примена отпадне шљаке из топлане у Ваљеву и термоелектране Костолац у грађевинској индустрији као замена за цемент у производњи малтера и бетона

Портланд цемент (CEM I 42.5 R) купљен је од компаније CRH Поповац, Србија, док је силикатна прашина набављена од компаније „Sika”.

6.4.1. Методе испитивања пуцоланске активности, параметара цементне пасте, малтера, бетона и самоупраћујућег бетона (SCC) произведених са додатком отпадне шљаке

Да би се утврдила могућност примене отпадне шљаке као додатка типа II за производњу бетона у складу са стандардом EN 206, примењиване су следеће методе:

1) Испитивање пуцоланске активности (Class of pozzolanic materials, SRPS B.C1.018)

Испитивање пуцоланске активности, односно класе пуцоланског материјала одређује се на основу механичких чврстоћа малтера. Пуцолански материјал уситњен је на крупноћу испод 0,063 mm и осушен на 98 °C. За припрему малтера, коришћено је 1350 g стандардног трофракцијског песка, 300 g пуцоланског материјала, 150 g стандардног хидратисаног креча и 270 cm³ воде. Механичке чврстоће се испитују на епруветама димензија 40 mm x 40 mm x 160 mm на хидрауличкој преси. Након припремања материјала, епрувете се остављају на 24 сата на температури од 20 °C у херметички затвореној лименој кутији. После првих 24 сата проведених у лабораторијским условима, епрувете се стављају у термостат загрејан на температури од 55°C где стоје још шест дана, односно до тренутка испитивања.

2) Испитивање индекса активности (Activity index, EN 450-1)

Индекс активности представља однос чврстоће при притиску пробног малтера који се прави са 75 % цемента и 25 % отпадне шљакe и референтног малтера направљеног са 100 % цемента при истој старости узорка. Пуцолански материјал је такође уситњен на крупноћу испод 0,063 mm и осушен на температури од 98 °C. За припрему пробног малтера коришћено је 1350 g стандардног трофракцијског песка, 337,5 g цемента, 112,5 g пуцоланског материјала и 225 cm³ воде, док је, референтни малтер припремљен са истом количином стандардног песка и воде, али са 450 g цемента и без пуцоланског материјала. Чврстоћа при притиску је испитана на хидрауличној преси на епруветама у облику призми димензија 40 mm x 40 mm x 160 mm при старости од 28 и 90 дана.

3) Потреба за водом (Water requirement, EN 450-1 Annex B)

Потреба за водом представља процентуални однос количине воде потребне за прављење пробног малтера, са 70 % цемента и 30 % пуцоланског материјала и референтног малтера без додавања пуцоланског материјала (100 % цемента). За припрему референтног малтера коришћено је 1350 g трофракцијског стандардног песка, 450 g цемента и 225 cm³ воде, док се за припрему пробног малтера користи 1350 g трофракцијског стандардног песка, 315 g цемента, 135 g пуцоланског материјала и онолика количина воде са којом је распрострањање пробног малтера испитано на потресном столу према EN 1015-3 не разликује више од ± 10 mm од распрострањања референтног малтера.

4) Стандардна конзистенција (Standard consistence, EN 196-3)

Стандардна конзистенција, представља процентуални однос количине воде и цемента у цементној пасте која задовољава услов да се Тетмајерова сонда Викатовог апарата, која пролази кроз цементну пасту насуту у испитаном прстену, заустави на (6 ± 2) mm од базне стаклене плоче. Пробна мешавина је направљена са 75 % цемента и 25 % пуцоланског материјала, односно 375 g цемента и 125 g пуцоланског материјала и онолике количине воде са којом се може задовољити претходно нааведени услов.

5) Време везивања (почетак и крај) (Initial setting time and Final setting time, EN 196-3)

Време почетка и краја везивања одређено је на цементној пасти стандардне козистенције која је утврђена на начин описан у претходној тачки. Почетак везивања представља време протекло од тренутка мешања воде и везива, па до тренутка кад се игла Викатовог апарата заустави на (6 ± 3) mm од базне стаклене плоче. Крај везивања је време протекло од тренутка мешања воде и везива, па до тренутка кад игла Викатовог апарата не продире дубље од 0,5 mm у цементну пасту.

6) Сталност запремине (Soundness, EN 196-3)

Сталност запремине се одређује на цементној пасти стандардне козистенције која је дефинисана на претходно описан начин. У вези са овим, коришћени су Ле Шателијеови прстенови који су обложени цементном пастом и чувани током 24 h у воденом купатилу, а затим прокувани у кључалој води у трајању од 2,5 h. Затим, измерен је размак игала Ле Шателијеових прстенова пре и после кувања на основу којих се процењује сталност запремине при чему разлика не сме да буде већа од 10 mm.

6.4.2. Методе испитивања параметара малтера на бази Портланд цемента, природног песка и додатка отпадне шљаке

С циљем утврђивања потенцијалне примене малтера на бази Портланд цемента, природног песка и отпадне шљаке, испитивани су параметри уз помоћ следећих метода:

1) Одређивање конзистенције малтера (Consistency- by flow table, EN 1015-3)

Испитивање конзистенције малтера рађено је на потресном столу. За испитивање је коришћен метални калуп конусног облика са пречником доње базе од 100 mm. Метални конус је постављен на средини потресног стола и напуњен свежим малтером у два слоја, при чему је сваки слој збијан дрвеним утискивачем. Затим је метални конус уклањен и потресни сто је пуштен да слободно пада са висине од 1 cm, са учесталошћу 15 пута у 15 s. Након тога је измерено распростирање малтера у два ортогонална правца. Средња вредност мерења представља меру распростирања малтера.

2) Запреминска маса свежег малтера (Bulk density of fresh mortar, EN 1015-3)

Запреминска маса свежег малтера се одређује у цилиндричној металној посуди запремине 1 dm^3 и унутрашњег пречника 125 mm. Прво је одмерена маса празног суда, а затим је суд напуњен малтером и збијан помоћу вибро стола. Након тога, вишак малтера се уклања, поравњава се горњи слој малтера и одмерена је маса пуног суда. Однос разлике маса пуног и празног суда и његове запремине представља запреминску масу свежег збијеног малтера.

3) Запреминска маса очврслог малтера (Bulk density of hardened mortar, EN 1015-10)

Запреминска маса очврслог малтера испитана је на епруветама које служе за испитивање механичких чврстоћа, односно на призмама димензија $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$. Измерена је маса призми која се дели са запремином израчунатом на основу њених димензија. Однос датих вредности представља запреминску масу очврслог малтера.

4) Чврстоћа при савијању (Flexural strength, EN 196-1 (EN 1015-11))

Чврстоћа при савијању је установљена испитивањем на призмам димензија $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$. Мерење је спроведено на хидрауличкој преси UTEST UTCM - 6710 мерног опсега 0-10 kN за силу савијања и класе тачности 0,5 %. Чврстоћа при савијању малтера израчуната је према обрасцу:

$$f_{s,i} = \frac{M_{max}}{W} = \frac{3}{2} \cdot \frac{F_s \cdot l_0}{b \cdot h^2} = \left[\frac{N}{\text{mm}^2}, \text{MPa} \right] \quad (27)$$

где је: F_s - сила савијања услед које долази до лома призми у N;

l_0 - осовинско растојање између ослонаца у mm (100 mm);

b , h - ширина и висина попречног пресека призме у mm; и f_{si} - чврстоћа при савијању МПа.

5) Чврстоћа при притиску (Compressive strength, EN 196-1 (EN 1015-11))

Чврстоћа при притиску је испитана на половинама призми добијених након тестирања чврстоће при савијању. Тестирање је такође спроведено на хидрауличкој преси UTEST UTCM – 6710 са мерним опсегом од 0 до 250 kN притисне силе и класом тачности од 0,5 %. Чврстоћа при притиску малтера израчуната је према следећем обрасцу:

$$f_{p,i} = \frac{F_p}{A} = \left[\frac{N}{\text{mm}^2}, \text{MPa} \right] \quad (28)$$

где су: F_p - сила притиска услед које долази до лома половине призми у N;

A - површина на коју делује сила ($40 \times 40 = 1600 \text{ mm}^2$) и f_{pi} - чврстоћа при притиску у МПа.

6) Упијање воде под атмосферским притиском (Water absorption (Determination of water absorption at atmospheric pressure), EN 13755)

Упијање воде под атмосферским притиском је спроведено на призмама димензија $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$. Призме су најпре осушене на температури од $(70 \pm 5) ^\circ\text{C}$ до (уместо постизања -остваривања, достизања,) константне масе. Затим су призме постављене на линијске ослонце у дубоком суду у коме је сипана вода до половине висине узорка. Након 60 минута, вода је наливена до $\frac{3}{4}$ висине узорка, док су након 120 минута узорци потпуно преливени водом, тако да висина воде буде 25 mm изнад узорка. Узорци су после 48 h извађени из воде и измерена је њихова маса, а затим су поново враћени у воду и након 24 h поново им се мери маса. Уколико је разлика у маси мања од 0,01 g сматра се да је узорак zasiћен водом, у супротном узорци се поново враћају у воду и поново се измере након 2 h. Процентуални однос разлике маса zasiћеног и сувог узорка и масе сувог узорка представља упијање воде под атмосферским притиском.

- 7) Коефицијент упијања воде услед капиларног дејства (Water absorption (Determination of water absorption coefficient due to capillary action of hardened mortar), EN 1015-18)

Коефицијент упијања воде услед капиларног дејства рађен је на половинама призми димензија 40 mm × 40 mm × 160 mm. Призме су најпре осушене на температури од 60 ± 5 °C до постизања константне масе (M_0). Затим је површина лома призме постављена на линијске ослоње у дубоком суду у коме је вода наливена тако да је призма потопљена у висини од 5 до 10 mm. Пре потапања, измерена је маса сувог узорка, а након потапања, такође је измерена маса узорка и то након 10 min (M_1), 90 min (M_2) и 2 h (M_3). Коефицијент упијања воде услед капиларног дејства израчуната је према следећим формулама:

$$\text{За малтере за облагање: } C = 0.1 \times (M_2 - M_1) [\text{kg}/(\text{m}^2 \text{ min}^{0.5})]$$

$$\text{За репаратурне малтере: } C = 0.625 \times (M_3 - M_0) [\text{kg}/\text{m}^2]$$

- 8) Скупљање услед сушења (Drying shrinkage, SRPS B.C8.029:1979 (ASTM C 596))

Скупљање услед сушења испитан је на малтерским призмама димензије 40 mm × 40 mm × 160 mm на чијим крајевима су уграђени репери који омогућавају праћење промене дужине. Након израде малтера, малтерске призме су неговане 2 h у калупу у воденом купатилу, након чега су извађене из калупа и наредних 48 h држане у води. Нулто читавање је извршено 72 h након справљења призми, а затим су извршена читавања након 4, 7, 14, 21 и 28 дана. Разлика у читавању представља промену дужине тестираног узорка, док се скупљање цементног малтера изражава као однос промене дужине и почетне дужине узорка на почетку испитивања. Скупљање малтера ϵ_{sm} , и израчунато је према следећој једначини:

$$\epsilon_{sm,i} = \frac{\Delta l_{sm}(t)}{l_{sm}} \quad [\text{mm}/\text{m}] \quad (29)$$

где: $\Delta l_{sm}(t)$ представља разлику дужине узорка у тренутку t и почетном читавању $t = 72$ сата у mm; l_{sm} представља дужину малтерне призме изражене у m, а $\epsilon_{sm,i}$ је скупљање малтерне призме изражено у mm/m.

- 1) Адхезија малтера за бетонску површину (Adhesion a concrete substrate (Determination of adhesive strength of hardened rendering and plastering mortars on substrates), EN 1015-12))

Адхезија малтера за бетонску површину је одређена тзв. pull-off тестом. Слој малтера дебљине 10±1 mm нанет је на бетонску подлогу. Потребно је 7 дана неговати уграђени малтер у херметички изолованој средини на температури од 20 °C ± 2°C. Затим је идућих 21 дан малтер негован на ваздуху на температури од 20 °C ± 2 °C и влажности 65 %±5%. Након тога је извршено засецање малтера и површине бетона у висини од 2 mm цилиндричном бургијом пречника 50 mm. Потом је за малтер налепљен челични печатник пречника 50 mm помоћу епоксидног лепка и pull-off тестером је обављено чупање печатника. Том приликом је установљена сила лома при чупању, као и место на коме је дошло до лома. Чврстоћа пријањања малтера за бетонску подлогу израчуната је према следећој формули:

$$f_u = \frac{F}{A} \quad (30)$$

где је F сила лома при чупању, а A је површина печатника.

1) Испитивање лужења (EN 12457-2)

Испитивање лужења је рађено на малтеру у коме је цемент делимично замењен са обе отпадне шљаке. Узорци су припремљени тако да је масени однос воде, везива (цемент и отпадна шљака) и песка био 1:2:6. Количина од 100 g малтера је припремљена тако што је 20 % цемента замењено отпадном шљаком. Узорци су затим испирани 1 dm³ воде и елуат је анализиран на уређају Analytic Jena Specol 1300, при чему је одређиван садржај тешких метала: Cu, Zn, Ni, Cd, Pb, Cr и Mn.

6.4.3. Методе испитивања параметара бетона на бази Портланд цемента, природног песка, крупног дробљеног агрегата и додатка отпадне шљаке

У циљу испитивања параметара бетонских мешавина на бази Портланд цемента, природног песка, крупног дробљеног агрегата и додатка отпадне шљаке, коришћене су следеће методе:

1) Одређивање конзистенције бетона (Consistency – slump test, EN 12350-2)

Конзистенција бетона одређена је методом слегања помоћу Абрамсовог конуса. Абрамсов конус висине 30 cm и пречника 20 cm у основи постављен је на равну површину и напуњен свежим бетоном у три слоја, при чему је сваки слој збијен металном шипком. Потом је у року од 5 s конус подигнут вертикално навише и спуштен да стоји на истој површини на којој је и бетон. Метални лењир постављен је на горњу базу конуса и измерена је разлика између висине конуса и бетона који се налазио у конусу. Разлика представља величину слегања бетона изражена у mm.

2) Запреминска маса свежег бетона (Density of fresh concrete, EN 12350-6)

Запреминска маса свежег бетона одређена је у металном цилиндричном суду запремине 8 dm³. Лонац је напуњен свежим бетоном у два слоја, при чему је сваки слој набијен металном шипком. Затим је измерена маса лонца пре пуњења и након пуњења. Разлика маса подељена са запремином лонца представља запремину масу свежег збијеног бетона.

3) Одређивање садржаја ваздуха у свежем бетону (Air content in fresh concrete, EN 12350-7)

Одређивање садржаја ваздуха у свежем бетону је рађено применом методе притиска. За испитивање је коришћен апарат који се састоји од металног цилиндричног суда запремине 8 dm³ (исти лонац који се користи и за испитивање запреминске масе свежег бетона) и специјалног поклопца са пумпом и монометром. Лонац је напуњен свежим бетоном као у случају испитивања запреминске масе свежег бетона, а затим затворен специјалним поклопцем. Кроз одређени вентил је наливена вода да испуни простор између површине бетона и доње ивице поклопца, а потом је вентил затворен. Пумпом је направљен прописани притисак у цилиндру поклопца којим се делује на свежи бетон. Услед притиска долази до утискивања воде у бетон на месту ваздушних пора, а на манометру се може директно прочитати колики је проценат запремина тих пора у односу на запремину свежег бетона, односно лонца.

4) Запреминска маса очврслог бетона у водозасићеном стању (Density of hardened concrete (water saturated), EN 12390-7)

Запреминска маса очврслог бетона одређена је на узорцима облика коцке са страницама дужине 150 mm. Мери се маса водозасићеног узорка, као и стварне димензије узорка. Однос масе и запремине добијене на основу измерених димензија представља запреминску масу очврслог бетона у водозасићеном стању.

5) Испитивање чврстоће при затезању савијањем (Flexural strength, EN 12390-5)

Испитивање чврстоће при затезању савијањем спроведено је на призмама дужине 400 mm са квадратним попречним пресецима страница од 100 mm. За испитивање је коришћена дигитална хидраулична преса „UTEST UTC – 5600”. За испитивање је коришћен посебан алат који омогућава оптерећење узорка савијањем у трећинама распона. Чврстоћа при затезању савијањем израчуната је према следећој формули:

$$f_{zs,i} = \frac{6 \cdot M}{b \cdot h^2} = \left[\frac{N}{mm^2}, MPa \right] \quad (31)$$

где: М – представља максимални момент савијања у kNm; b, h – представљају ширину и висину попречног пресека узорка у m и $f_{zs,i}$ - чврстоћа при затезању савијањем у MPa.

6) Испитивање чврстоће при притиску (Compressive strength, EN 12390-3)

Испитивање чврстоће при притиску одређена је према стандарду EN 12390-3 на узорцима обликованим као коцке са страницом дужине 150 mm. За испитивање је коришћена дигитална хидраулична преса „UTEST UTC – 5740” са опсегом мерења од 0 до 3000 kN и класом тачности 0,5 %. Пресу покреће серво контролисани хидраулични управљач „UTC-4860” и одговарајући рачунарски софтвер. Испитивање је спроведено на узорцима бетона старим 2, 7, 28 и 90 дана.

Чврстоћа при притиску израчуната је према следећој формули:

$$f_{p,i} = \frac{F_p}{A} = \left[\frac{N}{mm^2}, MPa \right] \quad (32):$$

где: F_p - представља силу притиска која је довела до лома узорка у N; А - површина странице коцке ивице 150 mm и $f_{p,i}$ - чврстоћа при притиску бетона у MPa.

7. РЕЗУЛТАТИ

7.1. Карактеризација отпадне шљаке

7.1.1. Хемијски састав и садржај тешких метала

Анализа хемијског састава полазне (ПОШВ), испране (ИОШВ), модификоване (МОШВ) и модификоване отпадне шљаке са ксантатом (МОШХВ) из топлане у Ваљеву и термоелектране Костолац (ПОШК, ИОШК, МОШК, МОШХК, редом), одређена је квантитативном методом применом атомске апсорпционе спектрофотометрије. Резултати хемијског састава за отпадну шљаку из топлане у Ваљеву дати су у Табели 4.

Табела 4. Хемијски састав полазне (ПОШВ), испране (ИОШВ), модификоване (МОШВ) и модификоване отпадне шљаке са ксантатом (МВСХ) из топлане у Ваљеву (масени процент).

Узорци	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	ГЖ*
ПОШВ	21,20	10,81	15,70	6,32	2,50	<Г.Д.**	1,78	2,67	0,63	0,62	37,45
ИОШВ	24,24	7,73	14,47	6,42	1,73	<Г.Д.**	0,44	0,23	0,69	0,91	32,76
МОШВ	10,16	31,65	4,69	2,22	0,479	<Г.Д.**	0,83	5,08	0,44	0,11	33,08
МОШВ	10,16	31,65	4,69	2,22	0,479	<Г.Д.**	0,83	5,08	0,44	0,11	33,08

** ГД- граница детекције

*ГЖ – губитак жарењем

Добијени резултати су показали да су у полазној отпадној шљаци (ПОШВ) највећим уделом присутни оксиди SiO₂, Fe₂O₃ и Al₂O₃ (> 10 %), затим CaO, MgO, Na₂O и SO₃ (1-10 %), док су преостали оксиди, попут K₂O, TiO₂ заступљени у веома малим количинама (< 1 %). Најзаступљенији оксид је SiO₂ (21,20 %), што се и очекује код свих врста отпадних продуката који потичу из процеса производње угља [76].

Однос силицијума и алуминијума може бити индикатор хидрофилности материјала. Када је Si/Al однос мањи од 2 може бити индикација да је површина материјала хидрофилна. У случају да је већа од 7, површина се може сматрати хидрофобном. С обзиром да је однос Si/Al износио 1,35 [77] може се закључити да отпадна шљака из топлане у Ваљеву има хидрофилне особине, а губитак жарења (ГЖ) је износио 37,45.

Испрана отпадна шљака (ИОШВ), такође је богата поменутим оксидима, али се њихова заступљеност разликује у односу на полазну отпадну шљаку. Проценат заступљености кварца, SiO_2 је нешто већа и износи 34,24 %, што је вероватно последица смањења удела других оксида након испирања. Услед испирања, проценат Fe_2O_3 се смањује са 10,81 на 7,73 %, а удео Al_2O_3 са 15,70 на 14,47 %. То значи да је поступком испирања дестилованом водом уклањен извесан део ових оксида. Такође, заступљеност оксида сумпора, натријума и магнезијума, SO_3 , Na_2O , MgO , се смањује, с обзиром да су делимично растворни у води, док се проценат CaO и TiO_2 незнатно привидно повећава, услед смањења удела других оксида, а и растворљивости ових оксида у води. У Табели 5 дат је приказ резултата растворљивости оксида присутних у испраној отпадној шљаци.

Табела 5. Растворљивост оксида у испраној отпадној шљаци [78].

Елементи	Растворљивост, g/l
SiO_2	0,12
Al_2O_3	Нерастворан
Fe_2O_3	Нерастворан
CaO	1,19
MgO	0,1
SO_3	Реагује са водом, дајући H_2SO_4
Na_2O	100% растворљив
K_2O	100% растворљив
TiO_2	Нерастворан

Испрана отпадна шљака губи значајан део масе (32,76 %) жарењем. Међутим, пошто је материјал жарен до 1000°C , ови губици не потичу само од воде, већ и од губљења испарљивих органских компоненти. То је у складу са чињеницом да отпадна шљака настаје као нус-производ лигнита чија је основа угљеник.

Међутим, модификована отпадна шљака (МОШВ) показује промене у хемијском саставу. Обзиром да је у модификацији коришћен бакар (II)-нитрат и гвожђе (III)-нитрат долази до повећања количине Fe_2O_3 на 31,65%. На основу процентуалног састава је утврђено да се од укупне количине додатог гвожђа 71 % везало за кристалну структуру шљаке, што показује да је модификација била успешна. Прорачун је извршен на основу заступљености гвожђа у виду Fe_2O_3 где гвожђе чини 70 % масе оксида. Као последица повећања процентуалног садржаја гвожђа, садржај осталих оксида, се значајно умањује. Дакле, резултати показују да се проценат SiO_2 смањује на 10,16 %, а Al_2O_3 до 4,69 % (на скоро 3 пута нижу вредност). У исто време, губитак жарењем код модификоване отпадне шљаке (33,08%) показују сличну вредност као и код полазне и испране отпадне шљаке.

Модификована отпадна шљака са ксантатом (МОШХВ) показује пораст у заступљености сумпора у односу на претходне врсте материјала што је у складу са чињеницом да етил - ксантат у својој структури садржи сумпор. Тако је код овог узорка садржај SO_3 приближно 10 пута већи него у полазној отпадној шљаци).

Поред одређивања хемијског састава, испитиван је и садржај тешких метала у полазној (ПОШВ), испраној (ИОШВ), модификованој (МОШВ) и модификованој отпадној шљаци са ксантатом (МОШХВ) из топлане у Ваљеву, а резултати су приказани у Табели 6.

Табела 6. Садржај тешких метала у полазној (ПОШВ), испраној (ИОШВ), модификованој (МОШВ) и модификованој отпадној шљаци са ксантатом (МОШХВ) из топлане у Ваљеву (масени процент).

Узорак	Cr	Cu	Li	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd	Sn	Sb	Ag
ПОШВ	0,014	0,0051	0,0031	0,06	0,011	0,048	0,0036	0,00022	<0,0005	0,016	0,00054
ИОШВ	0,017	0,024	0,0010	0,1009	0,0155	0,0208	0,00454	0,00064	0,036	0,019	-
МОШВ	0,011	8,85	0,006	0,049	0,0073	0,0132	0,0065	0,0002	<0,0005	0,0059	-
МОШХВ	0,018	10,12	0,0017	0,056	0,0104	<0,001	0,012	-	0,0165	0,105	-
*ГВ	0,007				0,004	0,005				0,0005	-

*ГВ - Гранична вредност за разврставање отпада као опасног отпада, према Правилнику о категоријама, испитивању и класификацији отпада, „Службени гласник” Републике Србије бр. 56/2010.

Имајући у виду значај еколошког стандарда „Службени гласник бр. 56/2010”, који се примењује у Републици Србији, посебно треба обратити пажњу на садржај тешких метала у испитиваним материјалима (ПОШВ, ИОШВ, МОШВ и МОШХВ). Њихова количина дата је у тежинским процентима (wt, %).

Из табеле 6, се може закључити да отпадна шљака из топлане у Ваљеву представља опасан отпад, према Правилнику о категоријама, испитивању и класификацији отпада, „Службени гласник” Републике Србије бр. 56/2010. Наиме, концентрације хрома (Cr), никла (Ni), олова (Pb) и антимона (Sb) прелазе граничне вредности прописане датим правилником. Овакав састав је очекиван обзиром да је и у лежиштима широм Европе пронађен сличан састав тешких метала у отпадној шљаци [79]. Повећање количине бакра код модификоване отпадне шљаке на чак 8,85 је у складу са чињеницом да је за модификацију коришћен бакар(II)-нитрат.

У табели 7, дати су резултати хемијског састава отпадне шљаке из термоелектране Костолац.

Табела 7. Хемијски састав полазне (ПОШК), испране (ИОШК), модификоване (МОШК) и модификоване отпадне шљаке са ксантатом (МОШХК) из термоелектране Костолац (масени процент).

Узорци	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	ГЖ*
ПОШК	53,09	13,33	21,74	6,94	1,66	<Г.Д.**	<0,02	0,58	1,01	0,67	0,81
ИОШК	51,9	13,83	22,57	6,55	1,64	<Г.Д.**	<0,02	0,61	1,08	0,66	1,29
МОШК	22,9	38,97	9,88	2,97	0,68	<Г.Д.**	<0,02	2,12	0,47	0,15	11,32
МОШХК	21,81	34,30	9,42	2,89	0,66	5,20	5,69	0,26	0,75	0,29	14,01

** ГД- граница детекције

*ГЖ – губитак жарењем

На основу резултата из Табеле 7, може се закључити да отпадна шљака из термоелектране Костолац садржи знатно веће проценте свих металних оксида у односу на отпадну шљаку из топлане у Ваљеву нарочито SiO₂, Fe₂O₃ и Al₂O₃. Једини изузеци су MgO и Na₂O чији је садржај нижи него код отпадне шљаке из топлане у Ваљеву. Ово упућује на потенцијално већу стабилност, кристалност и термичку отпорност код отпадне шљаке из термоелектране Костолац. Однос Si/Al износи 2,17 што указује на делимичну хидрофобност материјала за разлику од отпадне шљаке из топлане у Ваљеву која је била хидрофилна.

Испирањем није дошло до значајног губитка материјала, што указује на његову мању порозност и већу хидрофобност, док модификацијом долази до промене у хемијском саставу на сличан начин као ик код отпадне шљаке из топлане у Ваљеву (пораст Fe₂O₃ и самњење осталих оксида).

У табели 8. дат је приказ резултата садржаја тешких метала у отпадној шљаци из термоелектране Костолац.

Табела 8. Садржај тешких метала у полазној (ПОШК), испраној (ИОШК), модификованој (МОШК) и модификованој отпадној шљаци са ксантатом (МОШХК) из термоелектране Костолац (масени процент)

Узорак	Cr	Cu	Li	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd	Sn	Sb	Ag
ПОШК	0,0068	0,0125	0,003	0,100	0,0109	0,002	0,0068	0,00045	<0,0005	0,0079	-
ИОШК	0,0067	0,0171	0,003	0,095	0,012	0,0029	0,0045	0,0005	<0,0005	0,099	-
МОШК	0,0047	10,41	0,018	0,066	0,0075	0,0027	0,0065	0,0004	<0,0005	0,008	-
МОШХК	0,0045	9,83	0,0013	0,063	0,0073	0,0052	0,012	0,0004	<0,0005	0,0095	-
*ГВ	0,007				0,004	0,005				0,0005	

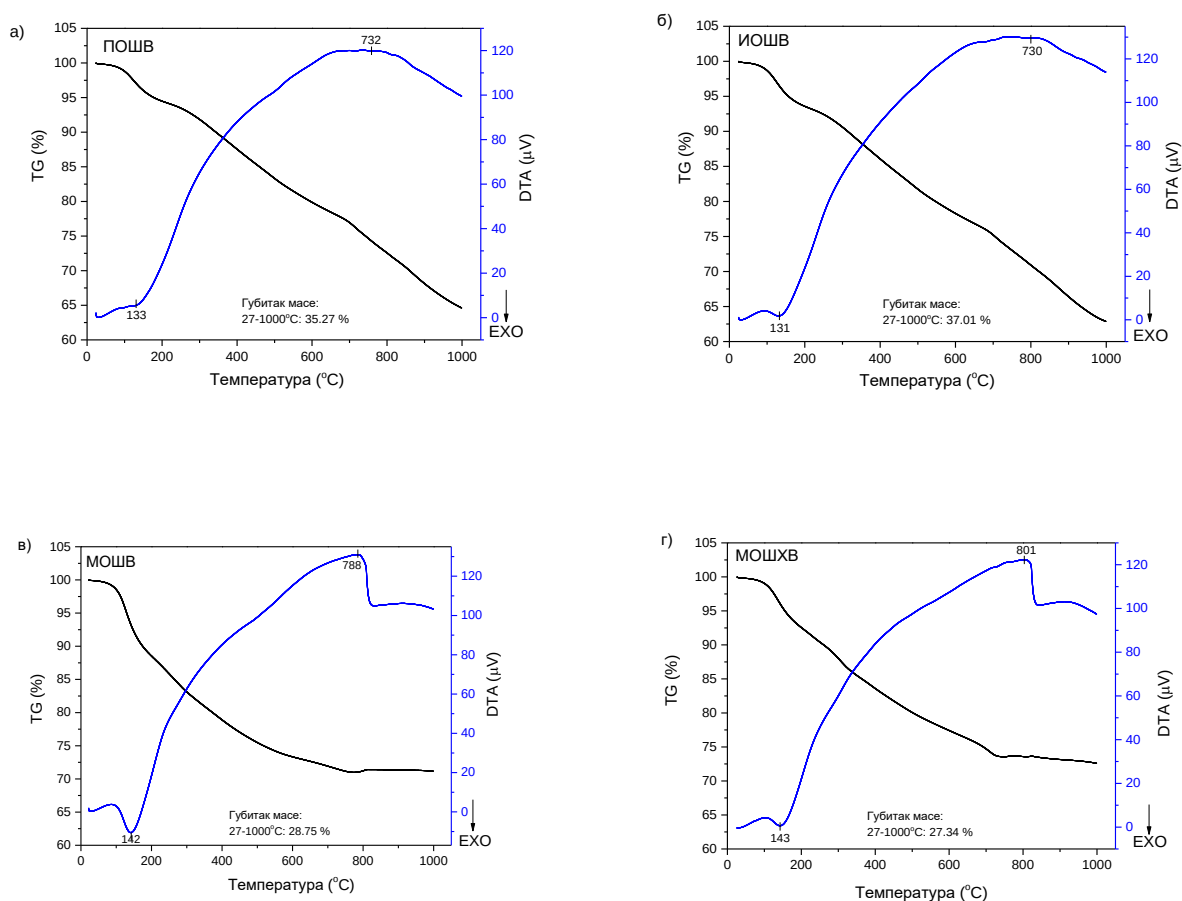
*ГВ - Гранична вредност за разврставање отпада као опасног отпада, према Правилнику о категоријама, испитивању и класификацији отпада, „Службени гласник” Републике Србије бр. 56/2010.

Из табеле 8, се може закључити да отпадна шљака из термоелектране Костолац представља опасан отпад, према Правилнику о категоријама, испитивању и класификацији отпада, „Службени гласник” Републике Србије бр. 56/2010. Код отпадне шљаке из термоелектране Костолац, концентрације никла (Ni) и антимоно (Sb) прелазе граничне вредности прописане наведеним правилником.

Слично отпадној шљаци из топлане у Ваљеву, и код отпадне шљаке из термоелектране Костолац се примећује значајна заступљеност тешких метала уз неколико важних разлика: Cr, Pb и Sb су присутни у мањој концентрацији док је Cu присутан у знатно већој количини. Накнадно повећање количине бакра по процесу модификације је веће код отпадне шљаке Костолац што је и очекивано јер је отпадна шљака из Костолаца богатија багром.

7.1.2. Термогравиметријска и диференцијална термијска анализа (ТГА/ДТА)

Термогравиметријска анализа даје информације о термијској стабилности узорка у односу на промену температуре. То значи да може указати на евентуалне процесе дехидратације, дехидроксилације, хемијске промене, као фазне прелазе, односно о стабилности материјала. Резултата ТГА/ДТА анализе отпадне шљаке из топлане у Ваљеву приказани су на (Слици 12).



Слика 12. Термогравиметријска анализа а) ПОШВ, б) ИОШВ, в) МОШВ и г) МОШХВ из топлане у Ваљеву.

Са Сlike 12а, код узорка ПОШВ уочљив је континуални губитак масе већ на температурама до 150°C, што одговара испаравању физички слабо везаних молекула воде са површине материјала, али и из унутрашњих канала или шупљина, што је праћено појавом егзотермног пика на ДТА кривој са максимумом на 133 °C. Такође, уочава се да егзотермни пик са максимумом на ДТА кривој на 732 °C који може одговарати хемијској оксидацији неке од компоненти шљаке (највероватније од угљеника и органских молекула који се разграђују на температурама нижим од око 800 °C) [80]. У температурском интервалу од 150 до 1000 °C ТГА крива такође показује континуални губитак масе што указује на постепену термијску разградњу материјала.

Укупан губитак масе за полазну отпадну шљаку из топлане у Ваљеву у опсегу температуре од 27-1000 °C износио је 35,27 %, што је релативно висок губитак масе који би се најпре могао окарактерисати као дехидратација. Обзиром, да се губитак физички везане воде дешава на око 100 °C, а губитак кристалне воде од 200 до 600 °C може се претпоставити да велики део овог губитка заправо не потиче само од воде, већ и од органских материја, које се оксидују и разграђују на температурама до 800 °C. Ово се уклапа са постојањем пика који је уочен на 732 °C.

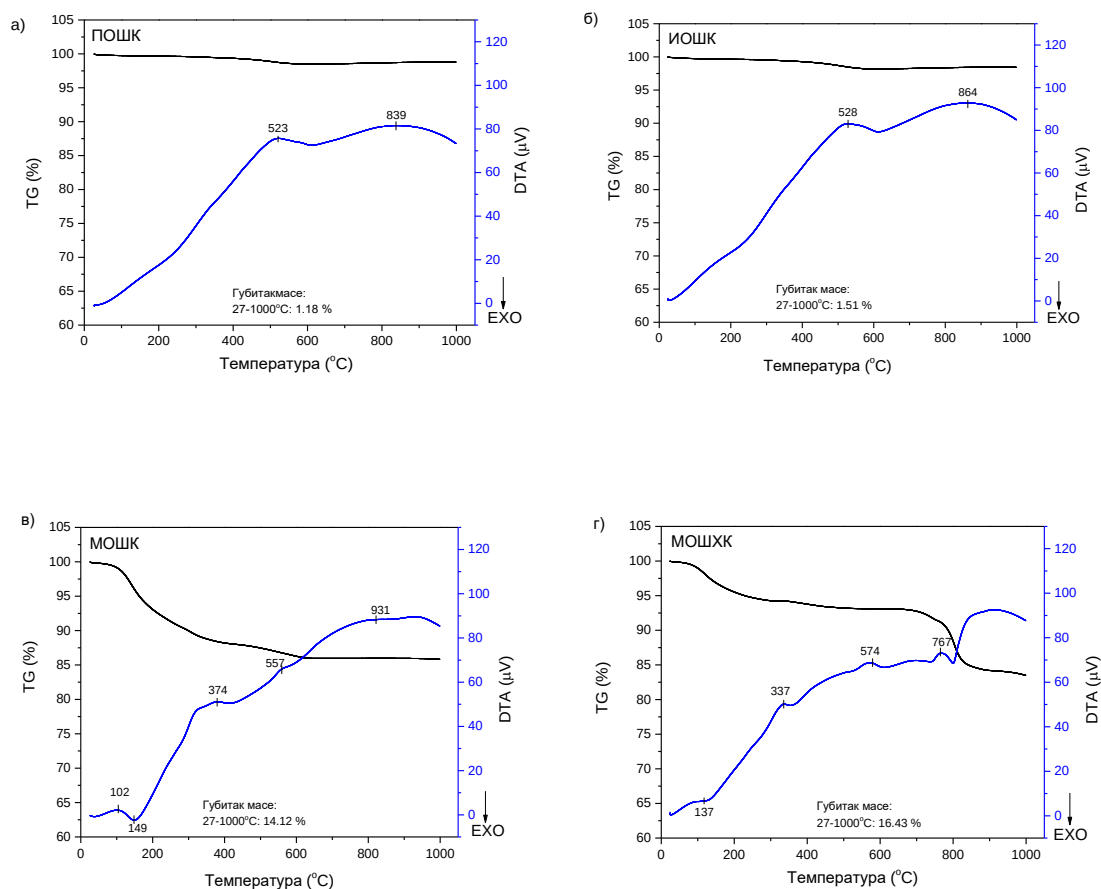
Поређењем ТГА/ДТА дијаграма испране (Слика 12б) отпадне са полазном шљаком, не показује се значајно одступање ТГА и ДТА кривих у односу на полазну отпадну шљаку, што указује да испирање није утицало значајније на термијску стабилност полазног материјала. У температурском интервалу од 150 до 1000 °C ТГА крива такође показује континуални пад што указује на постепену термијску разградњу материјала.

Код модификоване отпадне шљаке (МОШВ), (Слика 12в), примећује се континуални губитак масе у интервалима на температурама од 25 до 150 °C, 150 – 750 °C и 750 до 1000 °C. Егзотермни пик се уочава на ДТА кривој на 142 °C, који потиче од губитка површински слабо везане воде. У температурском интервалу од 25 до 150 °C укупан губитак масе је износио 3,12 %. Међутим, до ослобађања кристалне воде долази на вишим температурама које се налазе, у температурском интервалу од 150 до 750 °C. Обзиром да се и разградња органских компоненти дешава на температурама до 750 °C, може се закључити да је губитак масе у температурском интервалу од 150 до 750 °C потиче и од губитка кристалне воде и органских компоненти.

Након 750 °C није било значајних промена видљивих на ДТА и ТГА кривама. Код модификоване отпадне шљаке губитак масе у температурном опсегу од 27-1000 °C износио је 28,75 % што је мање него код полазне отпадне шљаке што указује на чињеницу да је материјал термијски стабилнији што је вероватно последица везивања јона гвожђа и бакра [81]. Лу и сарадници су показали да након везивања бакра за зеолит, се при високим температурама од 800 до 1000 °C материјал стабилизује (у форми CuAl_2O_4). Обзиром да је отпадна шљака такође алумосиликатни материјал, слично понашање се може очекивати и приликом везивања бакра за модификовану отпадну шљаку.

Код модификоване отпадне шљаке контаминираних са етил - ксантатом (МОШХВ) (Слика 12г), ДТА и ТГА криве показују сличан тренд као код модификоване отпадне шљаке (Слика 12в) што указује да ксантат не утиче битно на термијске особине материјала ни на његову стабилност. Губитак масе је исти као код модификоване отпадне шљаке (27,34 %).

Графички приказ отпадне шљаке из термоелектране Костолац приказан је на (Слици 13 а, б, в, г).



Слика 13. Термогравиметријска анализа а) ПОШК, б) ИОШК, в) МОШК и г) МОШХК из термоелектране Костолац.

Код узорка ПОШК (Слика 13а) није уочљив значајнији губитак масе у читавом испитиваном температурском интервалу.

Међутим на ДТА кривој, примећена су два егзотермна пика на 523°C и 839°C у температурском интервалу од 500 до 900 °C, који највероватније потичу од губитка органске материје присутне у полазној отпадној шљаки [80]. Испрана отпадна шљака из термоелектране Костолац (Слика 13б) показује сличне термијске особине као код полазне отпадне шљаке из термоелектране Костолац, што указује на чињеницу да испирање не утиче на термијску стабилност материјала.

Код модификоване отпадне шљаке (Слика 13в) из термоелектране Костолац, приметан је губитак масе од 4,27 % у температурском интервалу од 25 до 150 °C који потиче од површински слабо везане воде. Егзотермни пик на 374 °C потиче од дехидроксијације и губитка кристално везане воде, док ДТА пикови на температурама изнад 500 °C потичу од губитка органске материје присутне у испитиваном узорку. Губитак масе у температурском интервалу од 150 до 374 °C износио је 6,96 %.

Код модификоване отпадне шљаке контаминирани са етил - ксантатом (Слика 13г), ДТА и ТГА криве показују исти губитак масе у опсегу 150 до 337 °C око 7% као код модификоване отпадне шљаке (Слика 13в), што указује да адсорбовани етил - ксантат не утиче значајније на термијске карактеристике материјала.

7.1.3. Одређивање текстуралних особина (БЕТ)

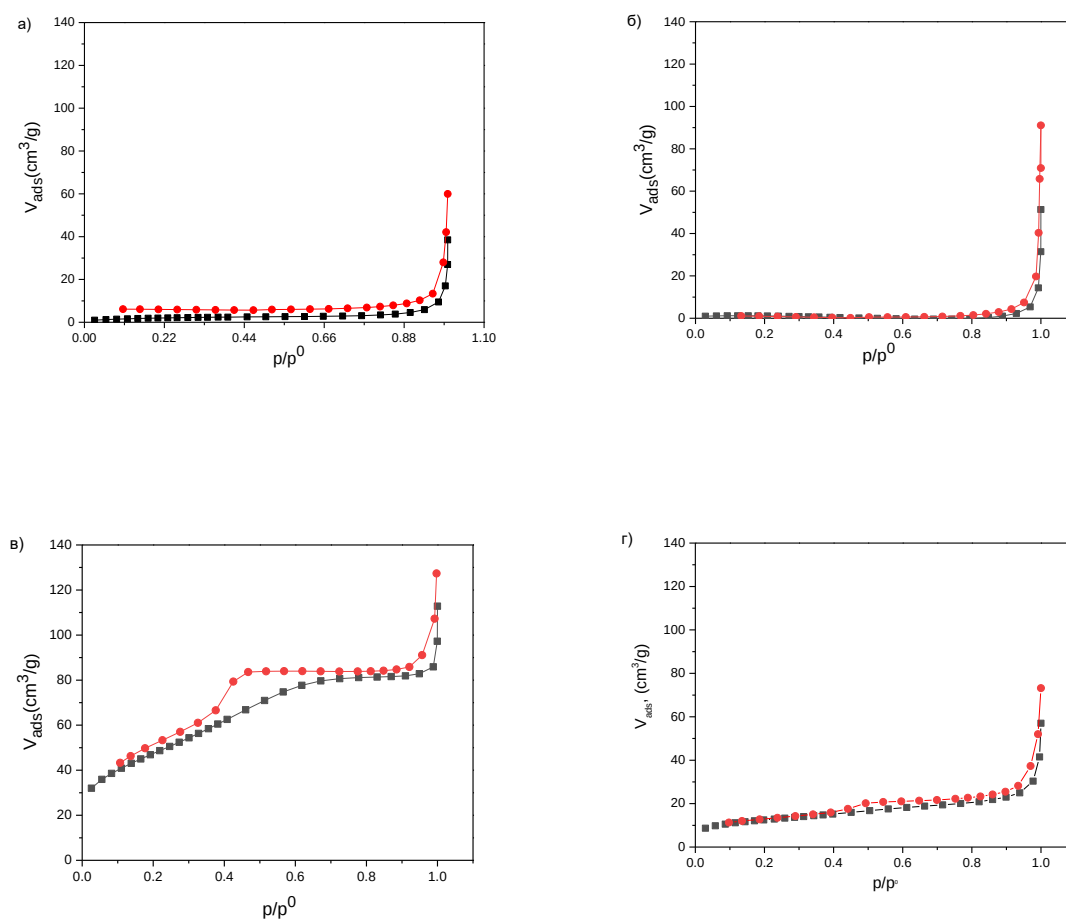
Текстуралне особине обе отпадне шљаке из топлане у Ваљеву и термоелектране Костолац испитиване су БЕТ методом праћењем физисорпције и десорпције азота. Добијене су одговарајуће изотерме за различите притиске азота. Израчуната је површина узорака ПОШВ, ИОШВ, МОШВ и МОШХВ, као и дистрибуција и расподела величине пора, а резултати су приказани на Слици 14 а, г.

Изотерма полазне отпадне шљаке из топлане у Ваљеву показује извесну хистерезну петљу, тј. разлику између криве адсорпције и десорпције и припада типу IV изотерме. Међутим, мала запремина мезопора ($0,0089 \text{ cm}^3/\text{g}$) указује на то да материјал не садржи искључиво поре средње величине, већ су вероватно присутне и поре већих запремина, што указује на тип II изотерме. Све наведено јасно показује да се полазна отпадна шљака из топлане у Ваљеву не може јасно сврстати у одређену групу и да је материјал вероватно доминантно непорозан. Површина узорка износила је $6,78 \text{ m}^2/\text{g}$.

Површина испране отпадне шљаке (ИОШВ) била је испод границе детекције уређаја износила је ($5 \text{ m}^2/\text{g}$). Изотерма испране шљаке припада типу II, који се односи на микропорозне или непорозне материјале.

Код модификоване отпадне шљаке (МОШВ) уочава се тип IV изотерме са јасно видљивом хистерезном петљом. Ово указује на мезопорозну природу материјала што је различито од полазне отпадне шљаке (ПОВШ). Површина модификоване отпадне шљаке износила је $170,46 \text{ m}^2/\text{g}$ што је скоро 25 пута више од површине полазне отпадне шљаке. Из овога се може закључити да модификација бакром (II)-нитрат трихидрат ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и гвожђем гвожђе(III)-нитрат нонхидрат ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) битно повећава површину материјала што последично утиче на бољу адсорпцију етил ксантата. Од укупне запремине пора ($0,07984$), запремина мезопора ($0,0795$) чини чак 99 % што још једном потврђује да се ради искључиво о мезопорном материјалу. Просечан пречник пора износи $1,7699$ што је знатно мање од полазног узорка отпадне шљаке, што је у сагласности са резултатима из литературе [82].

Изотерма модификоване отпадне шљаке са ксантатом (МОШХВ) такође припада типу IV са видљивом хистерезном петљом као и код модификоване отпадне шљаке (МОШВ). Међутим, површина модификоване отпадне шљаке контаминирани са етил - ксантатом у односу на модификовану отпадну шљаку износи $40,52 \text{ m}^2/\text{g}$ што може указати да се етил - ксантат везује помоћу Ван дер Валсових сила, односно физисорпцијом за поре унутар материјала што за последицу има да долази до смањења површине материјала.



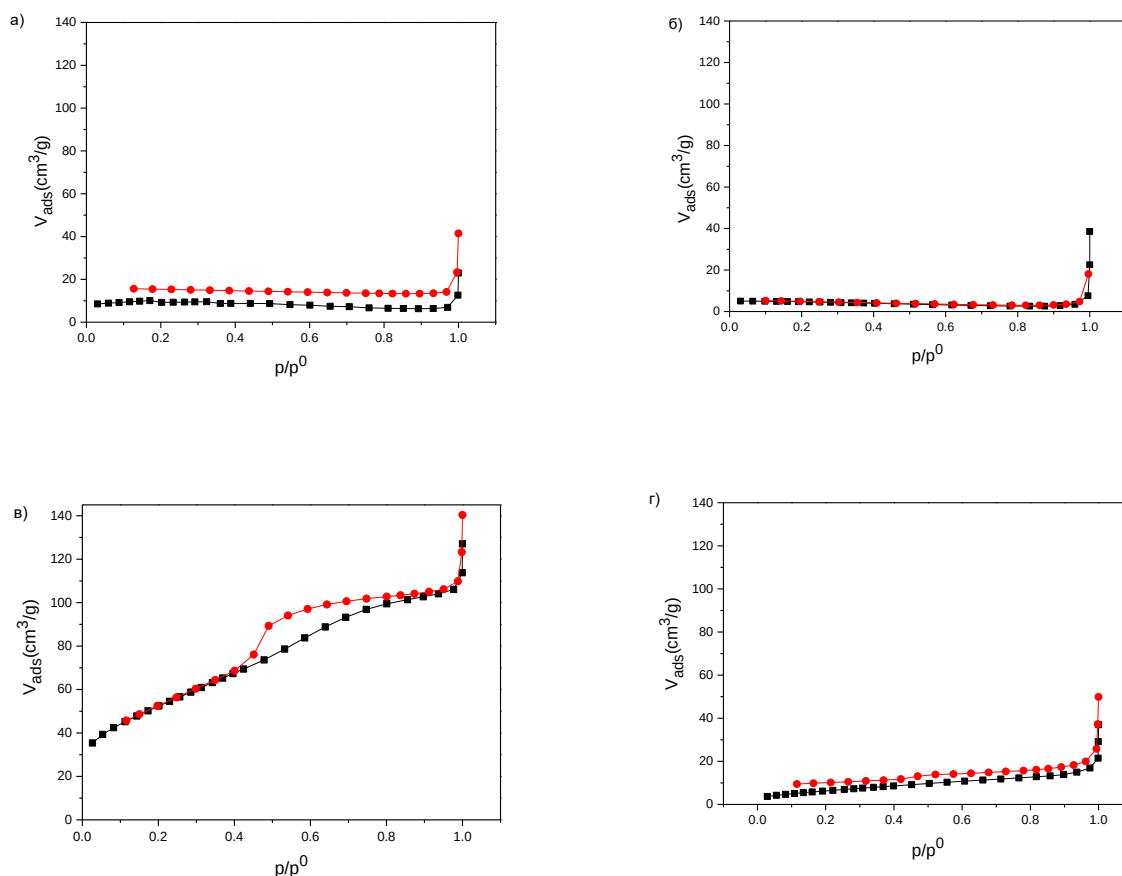
Слика 14. Адсорпционо (-■-) – десорпционе изотерме (-●-): а) полазне отпадне шљаке (ПОШВ), б) испране отпадне шљаке (ИОШВ), в) модификоване отпадне шљаке (МОШВ) и г) модификоване отпадне шљаке са ксантамом (МОШХВ) из топлане у Ваљеву.

Табела 9. Текстуралне особине полазне (ПОШВ), испране (ИОШВ), модификоване (МОШВ) и модификоване отпадне шљаке са ксантатом (МОШХВ) из топлане у Ваљеву.

Узорак	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{total}}(\text{cm}^3/\text{g})$	$V_{\text{meso}}(\text{cm}^3/\text{g})$	$V_{\text{mic}}(\text{cm}^3/\text{g})$	$D_{\text{av}}(\text{nm})$	$D_{\text{max}}(\text{nm})$
ПОШВ	6,78	—*	0,0089	—*	—*	—*
ИОШВ	1,4926	0,0116	0,0078	0,0038	6,2913	7,3611
МОШВ	170,46	0,07984	0,0795	0,00034	1,7699	1,7725 *
МОШХВ	40,52	0,0264	0,0223	0,0041	1,23	1,61
МОШК	181,62	0,1157	0,1153	0,00045	1,8734	1,9074
МОШХК	25	0,022	0,0175	0,0045	1,8047	1,9074

*Параметри испод границе детекције

На Слици 15а, ,г дат је графички приказ изотерми за полазну, испрану, модификовану и модификовану отпадну шљаку контаминирану са етил - ксантатом из термоелектране Костолац.



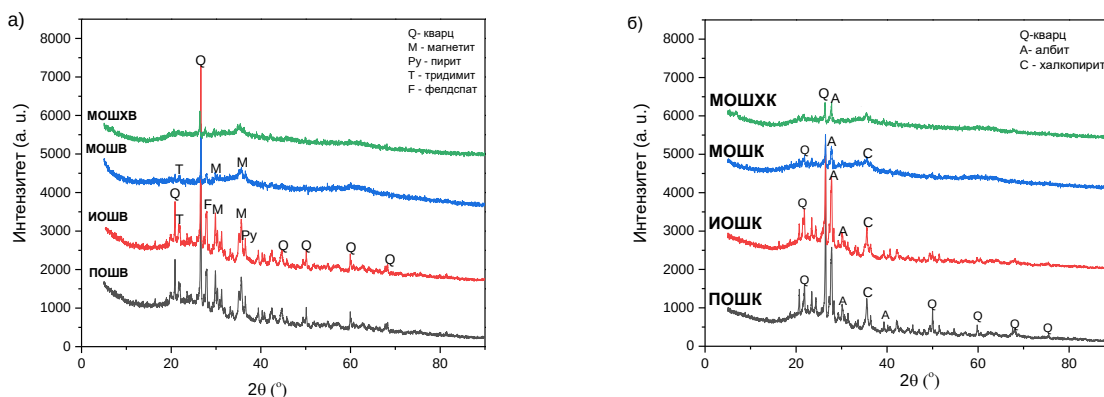
Слика 15. Адсорпционо (-■-) – десорпционе изотерме (-●-): а) полазне отпадне шљаке (ПОШВ), б) испране отпадне шљаке (ИОШВ), в) модификоване отпадне шљаке (МОШВ) и г) модификоване отпадне шљаке са ксантатом (МОШХВ) из термоелектране у Костолац.

Површина полазне отпадне шљаке (Слика 15а) из термоелектране Костолац, као и испране отпадне шљаке (Слика 15б) била је испод границе детекције уређаја, што указује да је реч о непорозним материјалима. Међутим након модификације, и код отпадне шљаке из термоелектране Костолац дошло је до знатног повећања површине. На основу изгледа адсорпционо – десорпционе криве може се закључити да је и у овом случају реч о мезопорозном материјалу (изотерма тип IV).

Модификована отпадна шљака контаминирана са етил - ксантатом (Слика 15г) из термоелектране Костолац, показује сличан тренд као и отпадна шљака из топлане у Ваљево, при чему долази до смањења специфичне површине везивања.

7.1.4. Рендгенска дифракциона анализа (XRD)

За одређивање кристалне структуре и састава испитиваних узорак отпадне шљаке из топлане у Ваљеву и термоелектране Костолац, коришћена је полазне (ПОШВ), испране коришћена је XRD анализа, а добијени резултати приказани су на сликама 16а и б.



Слика 16. Резултати XRD анализе за а) отпадну шљаку из топлане у Ваљеву и б) отпадну шљаку из термоелектране Костолац.

XRD анализа у узорку полазне отпадне шљаке (ПОШВ) из топлане у Ваљеву показала је да испитиван узорак има добре кристалне особине. XRD анализом, детектовано је присуство следећих минерала у кристалној фази: кварц (SiO_2), магнетит ($(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$), пирит (FeS_2), тридимит (SiO_2), фелдспат ($(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$). Најзаступљенији минерал је кварц (SiO_2), док су мање присутни фелдспат и магнетит, а тридимит и пирит су детектовани у мањој мери.

Резултати XRD анализе, односно највећа заступљеност минерала кварца је у складу са резултатима добијеним одређивањем хемијског састава узорка (ПОШВ) (Табела 4), који су показали доминантно присуство силицијума у полазном узорку отпадне шљаке, који се такође, поред у облику кварца налази у кристалној фази и у облику тридимита. XRD траке које потичу од фелдспата ($(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$) су и до два и по пута мањег интензитета у односу на кварц (ау,7000:3000), иако је садржај алуминијума (Табела 4) релативно висок ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 15,70\%$). Ово неслагање може се објаснити тиме да је алуминијум поред тога што је присутан у кристалној фази, такође присутан и у аморфној фази, која се не може детектовати XRD анализом [83]. Значајније присуство гвожђа у испитиваном узорку потврђено је XRD анализом кроз детектовање магнетита ($(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$) и пирита (FeS_2) [84].

Рендгенска дифракциона анализа (XRD) узорка испране отпадне шљаке (ИОШВ) показује да се након испирања кристална структура није битније променила. Упоредивањем резултата између полазне и испране отпадне шљаке, не уочавају се значајније разлике. Међутим, резултати хемијске анализе показују смањење заступљености Fe_2O_3 (96,93 %) и Al_2O_3 (98,77%) након испирања. Обзиром да су Fe_2O_3 и Al_2O_3 у води нерастворни оксиди [85], може се претпоставити да је дошло до физичког испирања, а не до хемијског растварања. Као последица смањења садржаја Fe_2O_3 и Al_2O_3 у узорку након испирања дошло је до процентуалног повећања садржаја Si (Табела 4).

Анализа XRD дифрактограма модификоване отпадне шљаке (МОШВ) указује на значајне разлике у односу на дифрактограм испране отпадне шљаке (ИОШВ). Примећује се да код модификоване отпадне шљаке је дошло до смањења интензитета свих кристалних линија, односно узорак добијен модификацијом је готово у потпуности аморфне структуре. Објашњење може бити то да гвожђе и бакар додати у процесу модификације шљаке везују се за површину чврсте фазе и тиме утичу на распоред осталих јона нарушавајући кристалну структуру [86].

Модификована отпадна шљака контаминирана етил - ксантатом (МОШХВ) не показује различит дифрактограм у односу на модификовану шљаку, што значи да ксантат својим везивањем не утиче значајно на кристалну структуру чврсте фазе [87]. Такође, због високе аморфности узорка модификоване шљаке није било могуће добити информације које би биле од значаја за утврђивање начина на који је се етил ксантат везује за отпадну шљаку.

Анализа XRD дифрактограма полазне отпадне шљаке (ПОШК) из термоелектране Костолац показује добру кристаличност материјала при чему се јасно уочавају спектралне линије карактеристичне за минерале кварца (SiO_2), албита ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) и халкопирита (CuFeS_2). У отпадној шљаци из термоелектране Костолац, очекивано је највеће присуство кварца (SiO_2), што је у складу са резултатима добијених одређивањем хемијског састава узорка (ПОШК) (Табела 7). Обзиром на релативно малу количину албита на дифрактограму, може се закључити да је алуминијум чије је присуство показано анализом хемијског састава и код овог узорка највећим делом присутан у аморфној фази. Присуство халкопирита може се повезати са повећаним присуством бакра у хемијском саставу.

На XRD дифрактограму уочено је да је испрана отпадна шљака (ИОШК) показивала сличне резултате у односу на полазну отпадну шљаку (ПОШК).

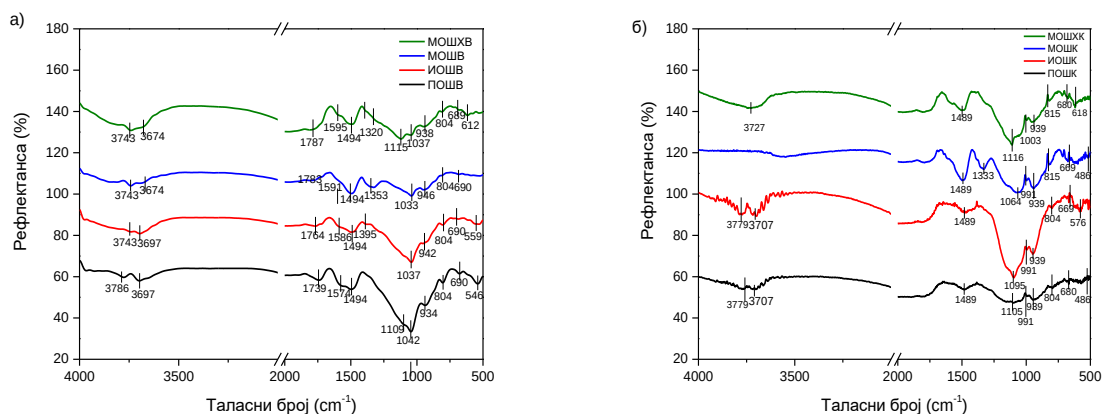
Са дифрактограма за модификовану отпадну шљаку из термоелектране Костолац (МОШК) може се уочити да долази до смањења интензитета кристалних трака, што указује да је дошло до повећане заступљености аморфне фазе, односно да је вероватно дошло до промене у кристалној структури.

Модификована отпадна шљака контаминирана етил - ксантатом (МОШХК) није показала значајније разлике у односу на модификовану шљаку (МОШК) у погледу кристалне структуре, што значи да ксантат својим везивањем не утиче значајно на кристалну структуру чврсте фазе [87].

На основу добијених квалитативних минеролошких анализа утврђено је да је код обе отпадне шљаке најзаступљенији минерал кварц (SiO_2). Са дифрактограма се може уочити да отпадна шљака из термоелектране Костолац показује доста сличности у односу на отпадну шљаку из топлане у Ваљеву. Међутим у односу на отпадну шљаку из топлане у Ваљеву, на дифрактограму полазне отпадне шљаке (ПОШК) из термоелектране Костолац, се уочава одсуство магнетита и присуство халкопирита ($2\theta \approx 35,5$) што указује на потенцијално различит састав угља код отпадне шљаке из топлане у Ваљеву и отпадне шљаке из термоелектране Костолац. Присуство албита ($2\theta \approx 27,9$) код отпадне шљаке из термоелектране Костолац одговара спектралној линији фелдспата код отпадне шљаке из топлане у Ваљеву, а обзиром да албит спада у групу фелдспата [88].

7.1.5. Инфрацрвена спектроскопија са Фуријевом трансформацијом (ФТИР)

Како би се испитао утицај модификације отпадне шљаке гвожђем и бакром на структурне особине и утврдиле разлике у адсорпционим особинама полазне и модификоване отпадне шљаке, урађена је спектроскопска анализа и добијени спектри су приказани на слици 17а и 17б.



Слика 17. DRIFT спектри узорка а) из топлане у Ваљеву и б) из термоелектране Костолац.

Као што се може видети на Слици 17а, у DRIFT спектру узорка полазне отпадне шљаке (ПОШВ) из топлане у Ваљеву, спектралне траке се појављују се на 3786 и 3697 cm^{-1} , које потичу од истежућих вибрација хидроксилних група Al-OH и Si-OH [89, 90]. Услед присуства физички везане воде на површини узорка отпадне шљаке, ове спектралне линије могу бити додатно појачаног интензитета. Спектралне траке на 1042 , 934 , 804 и 690 cm^{-1} потичу од симетрично и несиметрично истежућих вибрација дуж Si-O и Si-O-Si веза, које према свом облику и положају одговарају кварцу, тридимиту, чије је присуство у кристалној фази потврђено XRD анализом [91,92]. Спектрална трака на 1739 cm^{-1} потиче од валентних вибрација -C=O карбоксилних киселина, алдехида и естара [93]. Анализирана шљака потиче из постројења за сагоревање лигнита и стога је богата ароматима, што је потврђено спектралном траком ароматичних истежућих вибрација које од њих потичу, а које су у FTIR спектру видљиви кроз траку на 1574 cm^{-1} [93]. Поред тога, трака на 1494 cm^{-1} потиче од истежућих вибрација фенолних -OH група [94], док спектрална трака на 1288 cm^{-1} потиче од истежућих вибрација енола C=O [57]. Присуство органске фазе потврђено је и прилично високим губитком масе жарењем при одређивању хемијског састава, као и делимично и потврђено DTA и TGA анализом кроз губитак масе на температурама у другом температурном интервалу (Слика 12). Траке које се налазе на 1109 и 546 cm^{-1} потичу од присуства магнетита [95]. Траке карактеристичне за оливин нису видљиве у ПОШВ спектру због преклапања са другим тракама.

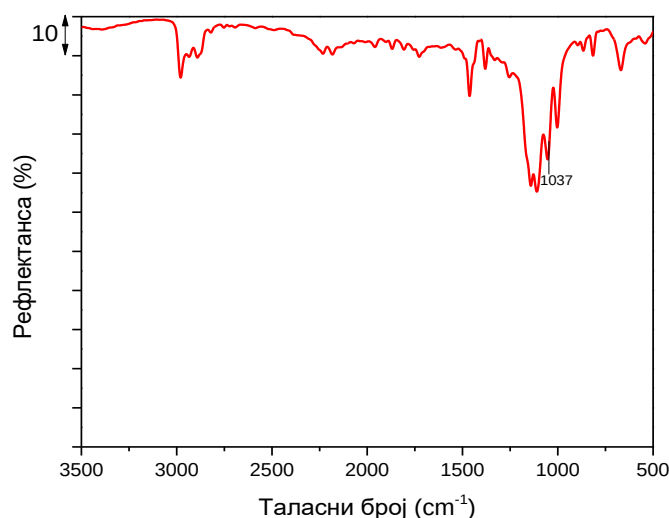
Све спектралне траке видљиве у спектру ПОШВ-а су такође видљиве и у спектру узорка ИОШВ-а и преклапају се, или се може приметити блага промена у интензитету и положају. Такође, у спектру ИОШВ, јасно се може уочити додатна спектрална трака на 1395 cm^{-1} , карактеристична за пирит [95]. Исто важи и за узорак МОШВ, што указује да испирање и модификација нису значајније утицале на промену структуралних особина полазног материјала (ПОШВ). Међутим, у спектру МОШВ примећује се додатна трака на 1353 cm^{-1} која се може објаснити тиме да је отпадна шљака модификована јонима бакра, на рН 10, па је могуће присуство Cu(OH)_2 и Cu-OH вибрације [96].

Код модификоване отпадне шљаке са ксантатом (МОШХВ), уочава се спектрална трака на 1037 cm^{-1} која потиче од вибрација $\text{C}=\text{S}$ што је карактеристично за присуство сумпора у молекулу ксантата. Такође са Сlike 17а се може закључити да адсорпција етил - ксантата није битно утицала на структуру модификованог узорка.

На Слици 17б, у DRIFT спектру узорка полазне отпадне шљаке (ПОШК) из термоелектране Костолац се може уочити да спектралне линије на 3779 и 3707 cm^{-1} такође потичу од вибрација истезања структурних хидроксилних група Al-OH и Si-OH као и код отпадне шљаке из топлане у Ваљеву [89, 97]. Такође, спектралне траке на 804 cm^{-1} и 815 cm^{-1} код отпадне шљаке из термоелектране Костолац потичу од симетричних и асиметричних вибрација Si-O и Si-O-Si веза, које према свом облику и положају одговарају кварцу и албиту, чије присуство у кристалној фази узорка потврђено XRD анализом. Супротно томе, код отпадне шљаке из топлане у Ваљеву, уочено је присуство тридимита уместо албита, што јасно указује на разлику у минералним фазама између ових отпадних шљака. Спектралне траке између 1400 и 1500 cm^{-1} код отпадне шљаке из термоелектране Костолац указују да је мање богата ароматима, тј. да не садржи онолико алдехида и естара у свом саставу као отпадна шљака из топлане у Ваљеву, што указује да отпадна шљака из термоелектране Костолац има мањи садржај угљеника у свом саставу, што је у сагласности са резултатима одређивања хемијског састава али и ДТА и ТГА анализе, где је добијен знатно мањи губитак масе жарењем, односно термијским третманом у односу на узорак добијен из топлане у Ваљеву.

У спектру модификоване отпадне шљаке (МОШК) из термоелектране Костолац јасно се може уочити спектрална трака на 1333 cm^{-1} која потиче од јона бакра и карактеристичних вибрација Cu-OH везе као и код отпадне шљаке из топлане у Ваљеву, са нешто промењеним вредностима. Код отпадне шљаке из термоелектране Костолац не примећује се трака на 1395 cm^{-1} , карактеристична за пирит што је у складу са XRD анализом, која такође није детектовала овај минерал у узорку МОШК.

Такође са (Сlike 17б) се може уочити да се и код модификоване отпадне шљаке са ксантатом (МОШХК) из термоелектране Костолац као код отпадне шљаке из топлане у Ваљеву (МОШХВ) појављује спектрална трака у интервалу од 1000 до 1050 cm^{-1} која је карактеристична за вибрације $\text{C}=\text{S}$ у молекулу етил ксантата (Сlike 18), што је и уједно доказ присуства овог загађивача на површини оба материјала.

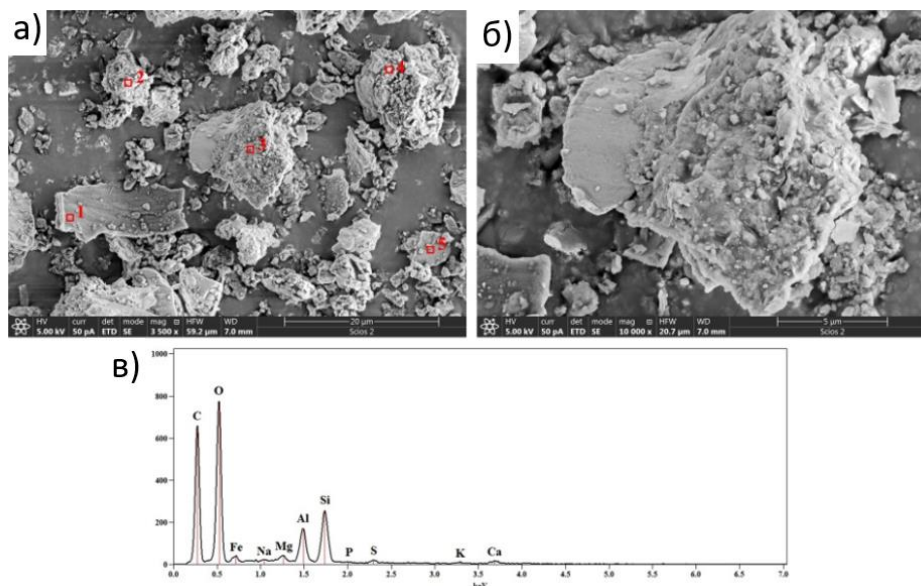


Слика 18. DRIFT спектар етил - ксантата.

7.1.6. Скенирајућа електронска микроскопија (СЕМ)

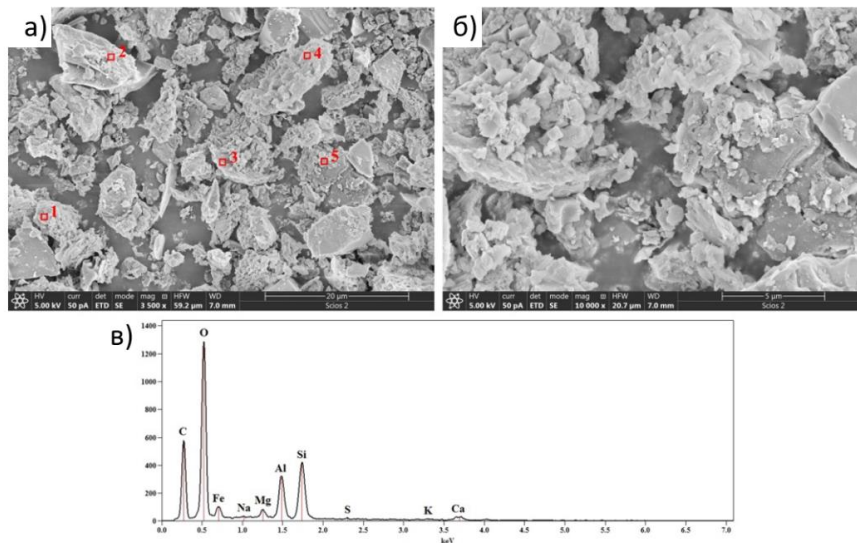
Сканирајућа електронска микроскопија (СЕМ) примењена је за анализу морфологије површине и површинског хемијског састава узорка отпадне шљаке из топлане у Ваљеву и термоелектране Костолац. Испитана су по четири различита узорка (полазна, испрана, модификована и модификована отпадна шљака са ксантатом) за обе отпадне шљаке при два различита увећања од 3500 и 10000 х. Анализом микроструктуре отпадних материјала који настају процесом сагоревања лигнита из топлана и термоелектрана, примећују се минималне разлике у морфолошким особинама код свих узорка, као и одређени степен агрегације.

Као што се може видети са Сlike 19а, СЕМ анализа узорка полазне отпадне шљаке из топлане у Ваљеву указује на хетерогену морфологију са агрегатима различитих величина. Површина агрегата је неравна и пуна пукотина и шупљина, што говори о могућем губитку везаних агрегата са површине током процеса сагоревања лигнита [98]. На Слици 19б могу се уочити наночестице просечне величине од 54 nm, присутне на површини агрегата.



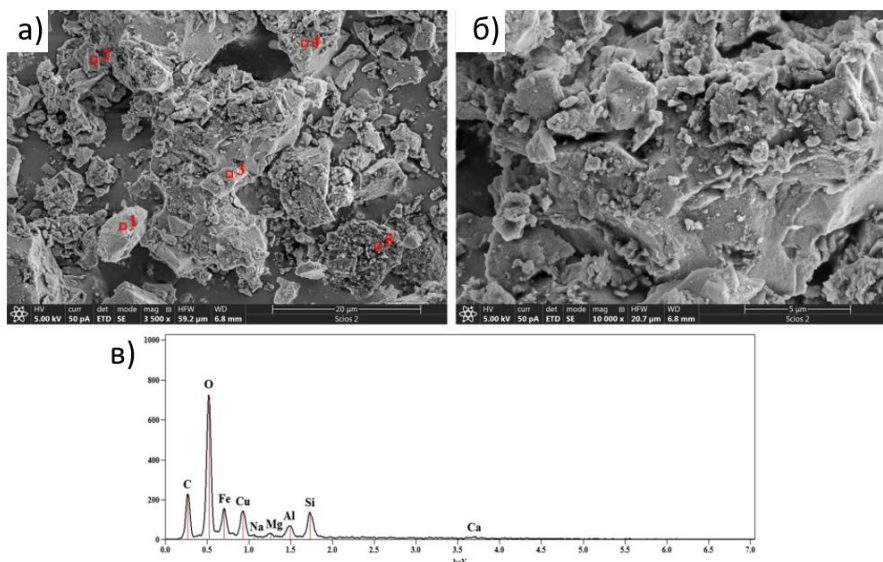
Слика 19. СЕМ микрографије полазне отпадне шљаке (ПОШВ) из топлане у Ваљеву снимљене при два различита увећања: а) 3500х и б) 10000х, в) одговарајући ЕДС спектар.

Код узорка испране отпадне шљаке (Слика 20а), видљива је слична морфолошка структура као код полазне отпадне шљаке, с тим да се испрана отпадна шљака одликује вишим степеном гранулације [99].



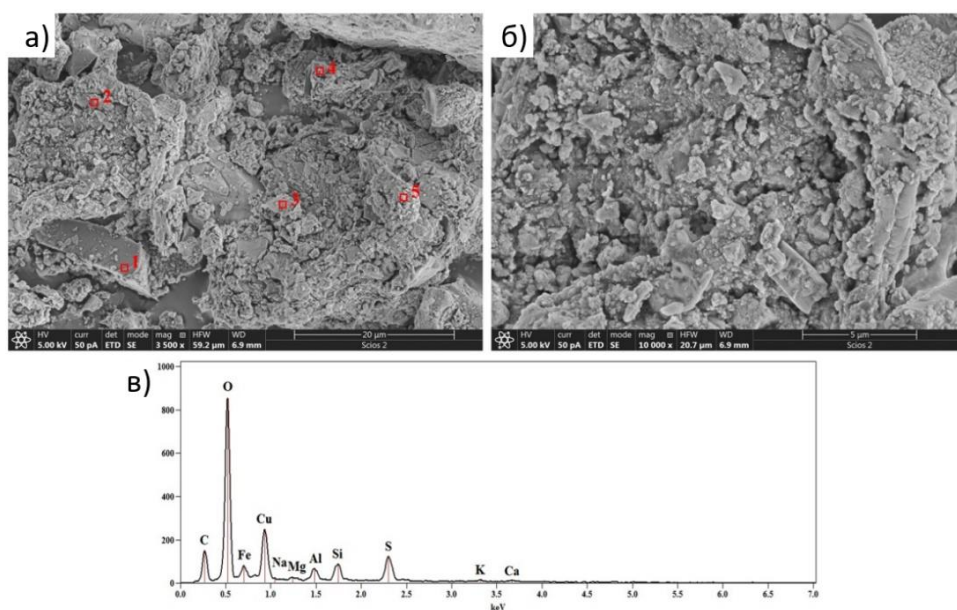
Слика 20. СЕМ микрографије испране отпадне шљаке (ИОШВ) из топлане у Ваљеву снимљене при два различита увећања: а) 3500х и б) 10000х, в) одговарајући ЕДС спектар.

На основу резултата приказаних на Сликама 21а и 21б, у модификованој отпадној шљаци (МОШВ) уочавају се агломерати различитих морфологија и величина, слични агломератима у полазној отпадној шљаци, с тим да је површина агломерата равнија него код полазне отпадне шљаке. Поред тога, идентификоване су и пукотине које вероватно потичу од сушења отпадне шљаке. Анализа показује да се величине наночестица од 12 до 90 nm (средња вредност наночестица је приближно 44 nm).



Слика 21. СЕМ микрографије модификоване отпадне шљаке (МОШВ) из топлане у Ваљеву снимљене при два различита увећања: а) 3500х и б) 10000х, в) одговарајући ЕДС спектар.

Модификована отпадна шљака контаминирана етил - ксантатом (Слике 22а и 22б) показује морфолошку структуру која је слична претходно анализираним узорцима. На површини узорка се уочавају наночестице различитих величина, које су углавном плочастих и грануларних структура. Пречници ових наночестица се крећу од 14 nm до 85 nm, са просечном вредношћу од приближно 40 nm. У поређењу са полазном отпадном шљаком, модификована отпадна шљака са ксантатом садржи мање наночестице, што указује да процес модификације повећава адсорпциону површину материјала [100]. Ипак, није примећена значајна структурна разлика између модификоване шљаке са ксантатом и модификоване отпадне шљаке.



Слика 22. СЕМ микрографије модификоване отпадне шљаке са ксантатом (МОШХВ) из топлане у Ваљеву снимљене при два различита увећања: а) 3500х и б) 10000х, в) одговарајући ЕДС спектар.

Како би се утврдио и потврдио хемијски састав свих узорака отпадне шљаке из топлане у Ваљеву, спроведена је ЕДС анализа. За сваки узорак урађени су спектри на пет различитих тачака у енергетском опсегу од 0,1 до 7,0 keV. На основу ЕДС спектра, у свим испитиваним узорцима детектовани су следећи елементи: угљеник (C), кисеоник (O), натријум (Na), магнезијум (Mg), алуминијум (Al), силицијум (Si), фосфор (P), сумпор (S), калијум (K), калцијум (Ca), гвожђе (Fe) и бакар (Cu) и добијени резултати семиквантитативног састава узорака дати су у Табели 10.

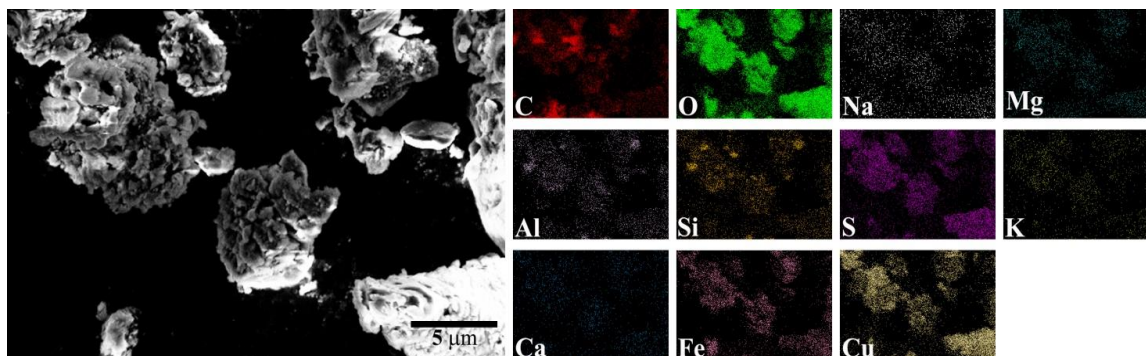
Табела 10. Семиквантитативни састав површина полазне, испран, модификоване и модификоване отпадне шљаке са ксантатом из топлане у Ваљеву добијен ЕДС анализом.

Врсте шљаке	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Fe	Cu
ПОШВ	19,3	38,69	0,15	1,34	8,42	16,64	0,39	1,37	0,79	6,12	7,27	-
ИОШВ	8,74	41,41	0,16	1,02	9,55	26,00	0,106	0,25	0,90	4,39	7,48	-
МОШВ	7,37	30,44	0,46	0,63	3,84	7,76	-	0,301	-	2,28	30,43	16,83
МОШХВ	6,22	34,39	0,23	0,36	2,36	4,70	-	9,58	1,30	1,94	15,22	23,74

На основу добијених резултата из Табеле 10, EDS анализа показала је сличност у хемијском саставу површина између полазне (ПОШВ) и испране (ИОШВ) отпадне шљаке, с тим да је уочено неколико разлика. Код испране отпадне шљаке примећен је мањи проценат угљеника (C) што може бити последица растварања аморфног угљеника. Такође, долази до смањења заступљености сумпора (S) (са 1,37 на 0,25), што значи да је испрана фракција садржала сумпор у растворном облику, вероватно у виду сумпор (VI) оксида. Поред тога, уочава се пораст кисеоника (O), силицијума (Si) и алуминијума (Al) што је у складу са присуством кварца и фелдспата који су показани XRD анализом. Међутим, XRD анализа је показала идентичан кристални састав обе отпадне шљаке (ПОШВ) и (ИОШВ), стога уочљива разлика код EDS анализе може бити последица различитих метода мерења (EDS анализа мери заступљеност елемената само на површини материјала, док XRD анализа даје податке о укупној структури материјала).

С друге стране, ЕДС анализа модификоване отпадне шљаке, указује на значајне разлике у хемијском саставу у односу на претходно анализиране узорке. Код модификоване (МОШВ) и модификоване шљаке контаминирани етил - ксантатом (МОШХВ) долази до смањења количине угљеника и силицијума што може бити последица обраде, испирања или повећања садржаја осталих компоненти [101]. Међутим, примећено је значајно повећање концентрације гвожђа (Fe) и присуство бакра (Cu) у модификованом узорку, с обзиром да је модификација отпадне шљаке извршена применом $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \times 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$, што је довело до повећања садржаја ових елемената у хемијском саставу [49]. Код модификоване отпадне шљаке са ксантатом, уочено је да долази до повећања садржаја бакра и смањења концентрације гвожђа у узорку што је вероватно последица десорпције гвожђа са површине агрегата под утицајем молекула ксантата. Наиме, присуство ксантата у отпадној шљаци не утиче значајно на садржај силицијума, алуминијума или натријума. Значајна промена која се десила након адсорпције ксантата у узорку модификоване отпадне шљаке је повећање садржаја сумпора, што се може објаснити његовим присуством у структури молекула ксантата [28].

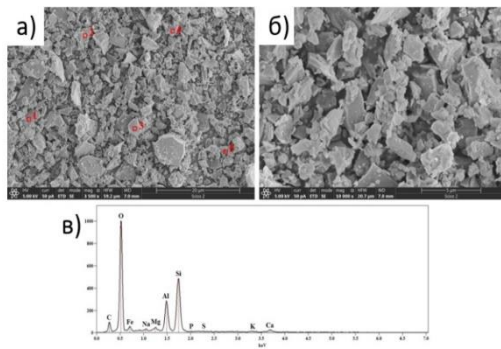
У циљу утврђивања расподеле површинских елемената у модификованој отпадној шљаци са ксантатом коришћено је елементарно мапирање (Слика 23). Различите боје на мапама приказују дистрибуцију елемената на површини узорка, идентификујући области са већим садржајем ксантата и равномерно распоређеним елементима попут калцијума, кисеоника и сумпора. Поред тога, детектовани су угљеник, натријум, магнезијум, алуминијум, силицијум, калцијум, гвожђе и бакар. Како је приказано (Слика 23), мапе елемената јасно показују да су присутни елементи локализовани на специфичним деловима површине, у складу са структуром видљивом на FESEM микрографу.



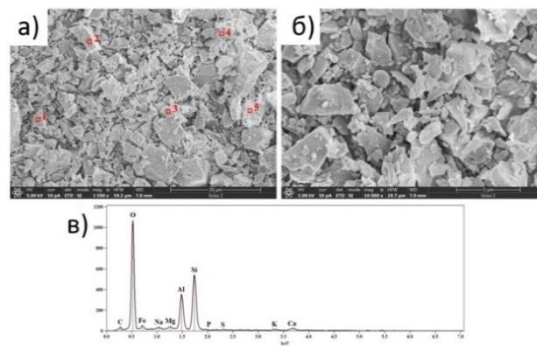
Слика 23. Мапирање – модификована отпадна шљака са ксантатом из топлане у Ваљеву.

На микрографу су уочљиве зоне богатије ксантатом где долази до неравномерног нагомилавања сумпора и кисеоника, и у мањој мери калијума што је у складу са присуством ових елемената у структури молекула ксантата [28]. Униформнији распоред је добијен за алуминијум, магнезијум и калцијум. Супротно томе, угљеник показује много мању заступљеност у деловима са ксантатом што указује да он не игра већу улогу у његовој адсорпцији. У зонама богатим ксантатом уочава се веће присуство гвожђа и бакра што указује да они кроз модификацију играју кључну улогу у адсорпцији.

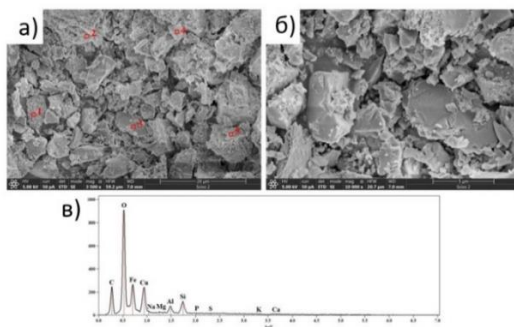
Морфологија полазне (ПОШК) и испране (ИОШК) отпадне шљаке из термоелектране Костолац (Слика 24 и 25), такође показује да узорак има хетерогену структуру са високим степеном гранулације. Међутим, отпадна шљака из термоелектране Костолац има униформнију величину честица у односу на отпадну шљаку из топлане у Ваљеву. То указује да отпадна шљака из термоелектране Костолац има већи кристалинитет што је и потврђено XRD анализом. Резултати ЕДС анализе указују на мањи садржај угљеника код узорка отпадне шљаке из термоелектране Костолац што је вероватно резултат потпунијег сагоревања лигнита [102]. Модификована отпадна шљака (МОШК) из термоелектране Костолац (Слика 26) показује минималне разлике у односу на отпадну шљаку из топлане у Ваљеву, што је очекивано јер је модификација извршена применом истог реагенса ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \times 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$) [49]. На послетку, модификована отпадна шљака са ксантатом (МОШХК) (Слика 26) показује сличан пораст садржаја сумпора као код отпадне шљаке ит топлане у Ваљеву што је у складу са присуством сумпора у молекулу ксантата.



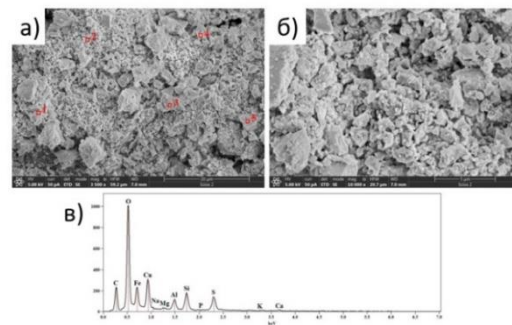
Слика 24. СЕМ микрографије полазне отпадне шљаке (ПОШК) из термоелектране Костолац снимљене при два различита увећања: а) 3500х и б) 10000х, в) одговарајући EDS спектар.



Слика 25. СЕМ микрографије испране отпадне шљаке (ИОШК) из термоелектране Костолац снимљене при два различита увећања: а) 3500х и б) 10000х, в) одговарајући EDS спектар.



Слика 26. СЕМ микрографије модификоване отпадне шљаке (МОШК) из термоелектране Костолац снимљене при два различита увећања: а) 3500х и б) 10000х, в) одговарајући EDS спектар.



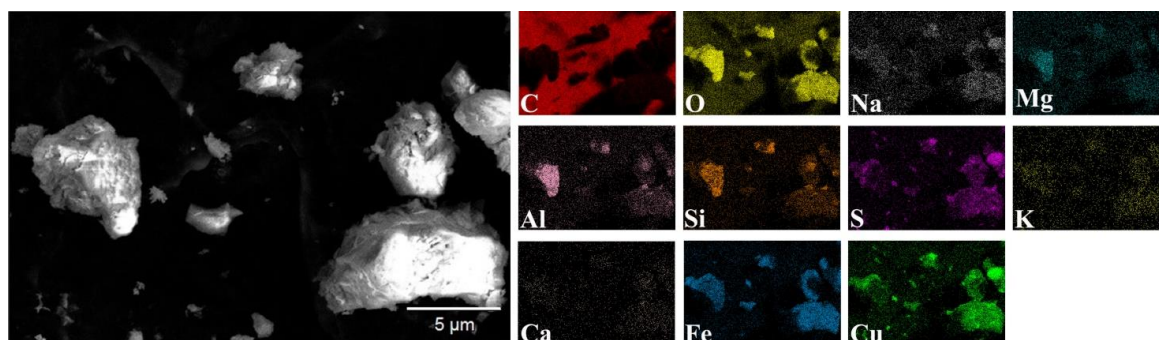
Слика 27. СЕМ микрографије модификоване отпадне шљаке са ксантатом (МОШХК) из термоелектране Костолац снимљене при два различита увећања: а) 3500х и б) 10000х, в) одговарајући EDS спектар.

У табели 11, дат је приказ семиквантитативног састава отпадне шљаке из термоелектране Костолац.

Табела 11. Семиквантитативни састав површина полазне, испран, модификоване и модификоване отпадне шљаке са ксантамом из термоелектране Костолац добијен ЕДС анализом.

Врсте шљаке	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Fe	Cu
ПОШВ	2,61	60,57	0,57	1,35	11,78	25,27	0,14	0,071	1,16	4,77	9,65	-
ИОШВ	1,61	44,42	0,64	0,95	11,22	26,25	0,16	0,133	1,19	4,09	9,44	-
МОШВ	4,63	29,94	0,28	0,33	4,15	10,12	0,04	0,144	0,53	1,56	31,46	16,95
МОШХВ	5,31	25,22	0,23	0,32	2,73	6,39	0,07	8,982	0,67	1,21	29,42	19,56

Микрографија површине отпадне шљаке са ксантамом из термоелектране Костолац показује сличан распоред елемената као код отпадне шљаке из топлане у Ваљеву (кисеоник, силицијум, сумпор и калијум се нагомилавају на истим местима, док је угљеник на тим местима одсутан). Бакар и гвође су уочени на истим положајима, с тим да су присутни у нешто већим концентрацијама него код топлане, што је у складу са резултатима EDS анализе (Слика 28).

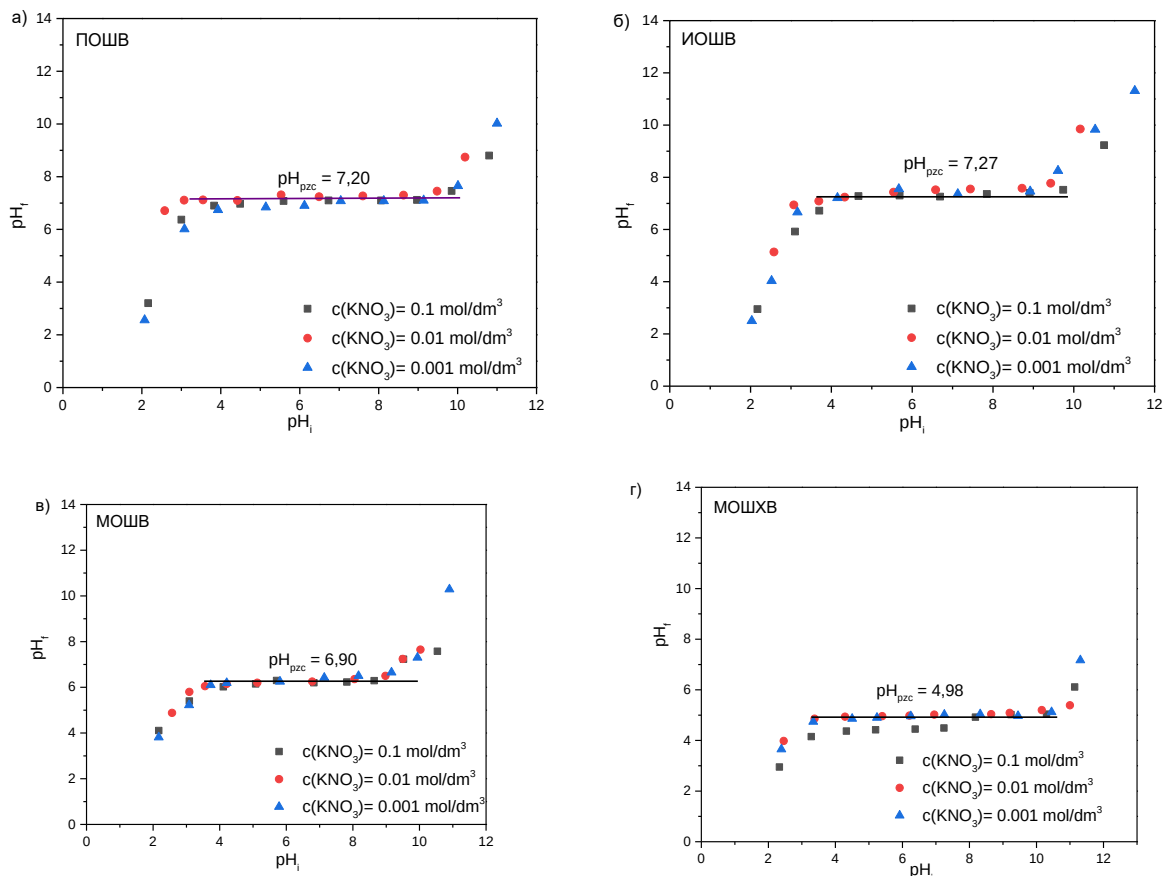


Слика 28. Мапирање – модификована отпадна шљака са ксантамом из термоелектране Костолац.

7.1.7. Одређивање тачке нултог наелектрисуња отпадне шљаке (pH_{pzc})

Опште познато је да pH вредност представља једну од кључних аспеката у процесу адсорпције. Наиме, киселост или базност адсорбента утичу на наелектрисуње његове површине, а самим тим и на везивање адсорбата за површину материјала. Одређивањем тачке нултог наелектрисуња (PZC - *point of zero charge*) адсорбента може се закључити на којој pH вредности је површина материјал ненаелектрисан, а на којој је наелектрисана и самим тим какве везе може да оствари са молекулима загађивача који су такође присутни у одређеном електростатичком облику. Такође, pH_{pzc} може пружити информације о пуферским својствима материјала (pH опсег у коме се наелектрисуња адсорбента не мења), као и осетљивости материјала на јонску јачину у раствору. Ове информације су од посебног значаја за објашњење механизма уклањања загађивача.

Тачка нултог наелектрисања за обе отпадне шљаке (pH_{pzc}) узорака полазне (ПОШВ, ПОШК), испране (ИОШВ, ИОШК), модификоване (МОШВ, МОШК) и модификоване отпадне шљаке контаминирани етил - ксантатом (МОШХВ, МОШХК) одређене су за почетне рН у вредности у опсегу од 2 до 12, а добијени резултати су приказани на Слици 29 и 30.



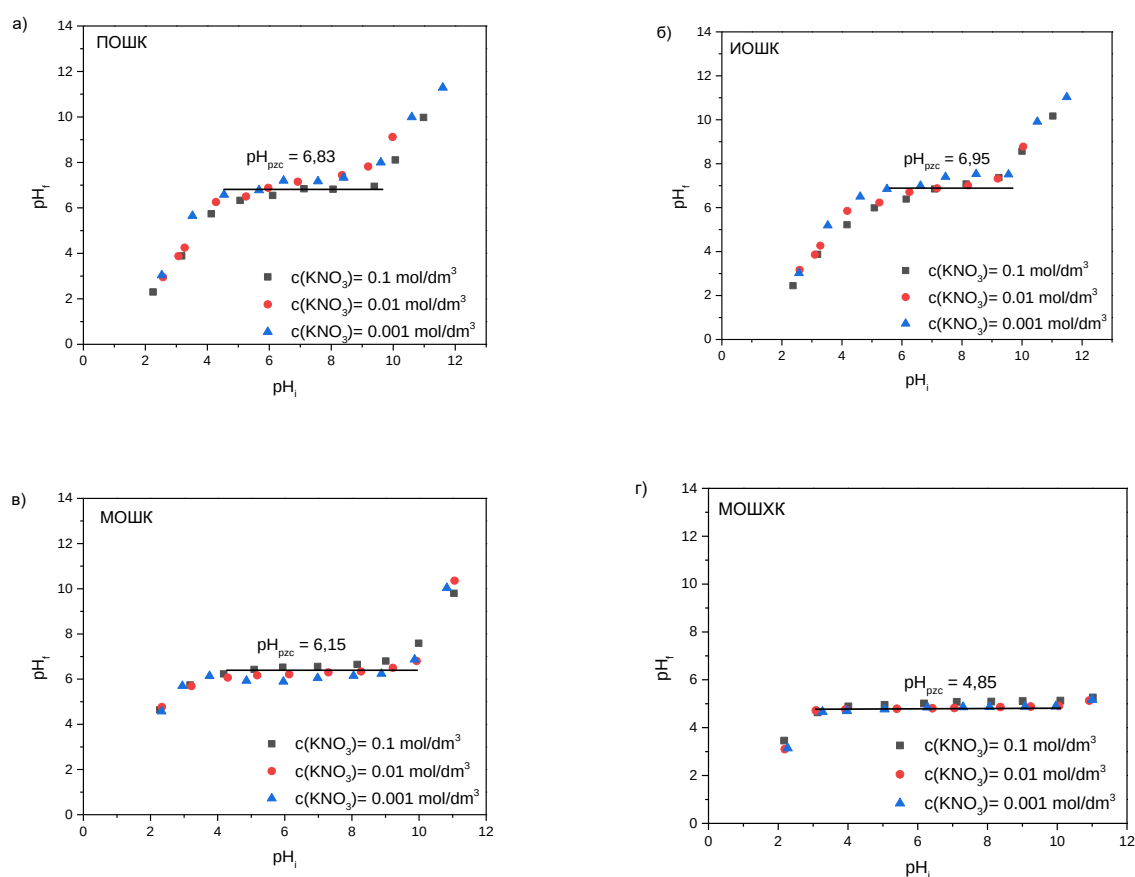
Слика 29. Зависност финалног рН (pH_f) од почетног рН (pH_i) за три различите јонске јачине јона а) ПОШВ, б) ИОШВ, в) МОШВ и г) МОШХВ из топлане у Ваљеву.

Са Сlike 29, се може уочити да за полазну отпадну шљаку (ПОШВ) из топлане у Ваљеву пораст иницијалне рН вредности са 2 на 3 доводи до повећања финалне рН вредности са рН 2 на чак рН 7, што говори о значајном нагибу криве. Даље повећање иницијалне рН са 3 на рН 10 не доводи до промена финалне рН вредности и на графику приказаном на слици 28 се појављује плато у овом рН интервалу. Даље повећање иницијалне рН на вредности је изнад од 10 доводи до поновног пораста финалне рН. Тачке нултог наелектрисања одређује се из платоа криве приказаним на слици 29 и износиле су 7,20 за (ПОШВ), 7,27 (ИОШВ), 6,90 за (МОШВ) и 4,98 за (МОШХВ). На основу резултата, може се закључити да је површина отпадне шљаке при рН_i вредностима до 3 позитивно наелектрисана, ненаелектрисана у рН_i опсегу од 3 до 10, док је при рН_i вредностима већим од 10 негативно наелектрисана [103,104].

Као што се може уочити (Слика 29а и 29б), криве добијене при различитим јонским јачинама се скоро у потпуности поклапају за полазну и испрану и модификовану отпадну шљаку, што говори о стабилности материјала независно од количине додатих јона. Ово указује на стабилност материјала у односу на јонску јачину и малу зависност од јонског окружења. Са графика се за све четири врсте отпадне шљаке уочава велика дужина платоа што говори о израженим пуферским својствима шљаке у опсегу од 3-10.

Након контаминације етил - ксантатом отпадне шљаке из топлане у Ваљеву, тачка нултог наелектрисања се смањује са $pH_{pzc} = 6,90$ на 4,98, што је уједно и доказ присуства етил – ксантата на површини отпадне шљаке. Поред тога, услед присуства етил – ксантата долази и до смањења дужине платоа на дијаграму, односно до смањења пуферских особина самог материјала.

На Слици 30 дат је приказ зависности финалног рН (pH_f) од почетног рН (pH_i) за три различите јонске јачине јона за полазну отпадну шљаку (ПОШК), испрану отпадну шљаку (ИОШК), модификовану отпадну шљаку (МОШК) и модификовану отпадну шљаку са ксантатом (МОШХК) из термоелектране Костолац.



Слика 30. Зависност финалног рН (pH_f) од почетног рН (pH_i) за три различите јонске јачине јона а) ПОШК, б) ИОШК, в) МОШК и г) МОШХК из термоелектране Костолац.

Са Сlike 30, може се приметити да за полазну отпадну шљаку (ПОШК) из термоелектране Костолац пораст почетне pH_i вредности од 2 до 4,80 доводи до повећања pH вредности раствора до pH 6,83. Даље повећање почетне pH_i вредности од 4,80 до 9,50 не доводи до промене финалне pH_f вредности, што указује да отпадна шљака у овом интервалу има пуферска својства. Почетна pH_i вредност преко 9,50 доводи до поновног повећања финалне pH_f вредности. Тачке нултог наелектрисања за полазну отпадну шљаку износила је 6,83, док је за испрану отпадну шљаку износила 6,95, а за модификовану и модификовану отпадну шљаку контаминирану етил – ксантатом је износила редом 6,15 и 4,85. Такође, на основу резултата, уочава се да је отпадна шљака позитивно наелектрисана на pH вредностима нижим од 4,80, ненаелектрисана у pH интервалу од 4,80 до 9,50, а негативно наелектрисана изнад 9,50. Промена концентрације KNO_3 у раствору није значајно утицала на промену pH вредности површине отпадне шљаке. Ово је примећено код свих врста отпадних шљака.

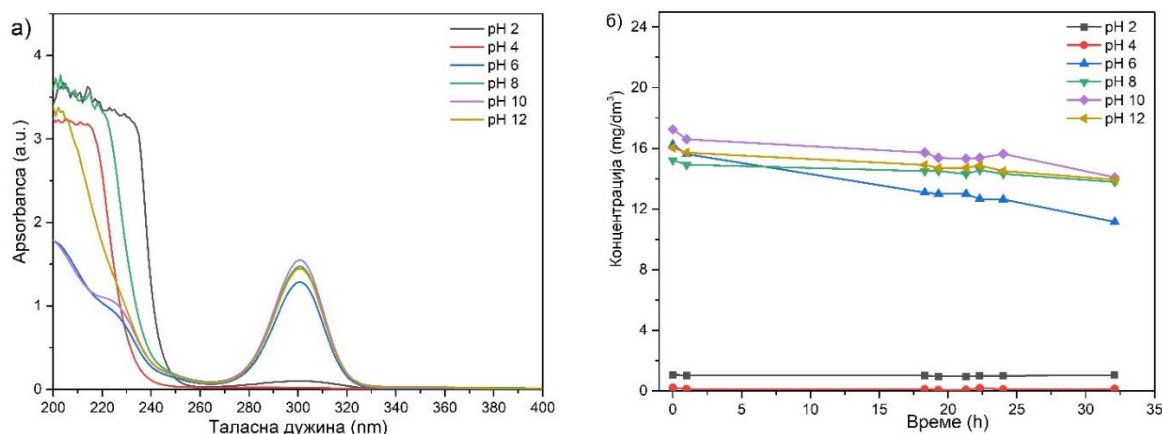
Вредности pH_{prz} се не разликују значајно између полазне отпадне шљаке из топлане у Ваљевоу и полазне отпадне шљаке из термоелектране Костолац (мање од 5 %). Исто се може тврдити и за испрану отпадну шљаку (ИОШВ и ИОШК), модификовану отпадну шљаку (МОШВ, МОШК) и за модификовану отпадну шљаку контаминирану етил - ксантатом код обе отпадне шљаке (МОШХВ, МОШХК). То указује на њихово слично електростатичко понашање приликом спровођења истог третмана материјала. Пуферска област у којој је полазна отпадна шљака из Ваљева (ПОШВ) електронеутрална је у pH опсегу од 3 до 10, док је пуферска област код полазне отпадне шљаке из термоелектране Костолац у pH опсегу од 4,80 до 9,5.

На послетку се може закључити да платои графика за отпадну шљаку из термоелектране Костолац указују на ужи опсег pH вредности у којима се отпадна шљака понаша као пуфер што указује да је осетљивија на промену pH раствора.

7.2. Резултати адсорпционих експеримената

7.2.1. Хемијска стабилност ксантата

Како би се дефинисали оптимални услови за уклањање етил - ксантата и утврдила његова стабилност, односно обезбедила тачност резултата, прво је испитана стабилност етил - ксантата у рН опсегу од 2 до 12. Добијени резултати приказани су на Слици 31. Сlike 31а и 31б показују стабилност ксантата ($C_3H_5KOS_2$) на различитим рН вредностима током времена.



Слика 31. Одређивање хемијске стабилности етил ксантата у раствору: а) зависност интензитета пикова етил ксантата као функција почетног рН раствора и б) концентрација етил ксантата као функција времена.

Са Слике 31а, може се уочити да спектар етил - ксантата садржи два видљива карактеристична пика. Пик са највишим интензитетом на 300 nm потиче од присуства анјона етил - ксантата ($EtOCS_2^-$), док је пик на 206 nm последица присуства дисулфид-карбида (CS_2). Може се приметити да са повећањем рН вредности раствора, долази до смањења интензитета пика који потиче од CS_2 и повећања интензитета пика који потиче од етил - ксантата [105].

На Слици 31б приказане су промене концентрације анјона етил - ксантата као функција времена за различите почетне вредности рН. Концентрациона крива анјона етил - ксантата благо опада током времена за рН вредности веће од 8, што указује на врло ниску деградацију и промену концентрације анјона етил - ксантата у раствору. За рН вредности где се концентрације анјона етил - ксантата смањује, примећује се пораст интензитета пика на 206 nm, што би могло бити објашњено формирањем дисулфид - карбида (CS_2), производа хидролизе етил - ксантата.

Хемијска реакција процеса деградације етил - ксантата представљена је следећом једначином [28]:



Према резултатима приказаним на Слици 31а, може се приметити да се у веома киселој средини ($\text{pH} = 2$), деградација етил - ксантата се дешава готово тренутно током растварања, с обзиром да је у почетном тренутку мерења деградација износила 98,96 %. Насупрот томе, у мање киселој средини ($\text{pH} = 4$), деградација је такође била значајна али нешто спорија и износила је 94,80 %, што се може објаснити следећом једначином [103]:

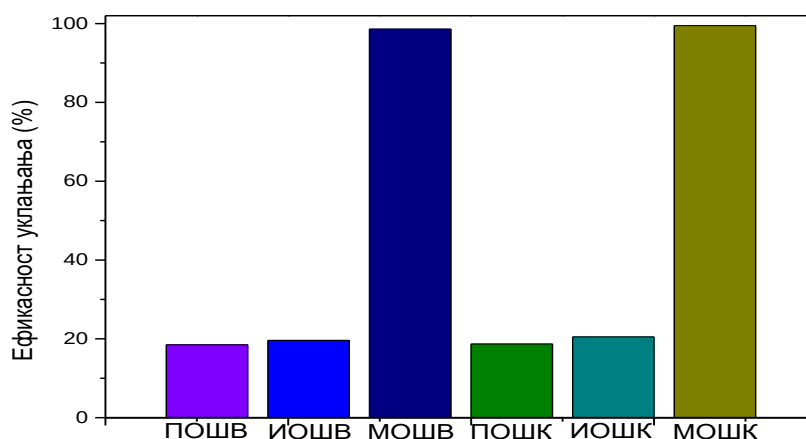


У благо киселој и базној средини ($6 \leq \text{pH} \leq 8$) деградација етил - ксантата била је још спорија и траје неколико сати и достиже максималну вредност од 39,19 % за $\text{pH}=6$ и 31,07 % за $\text{pH}=8$ после 24. h. Најнижи степен деградације етил ксантата је примећен при $\text{pH}=10$ или вишем (<10 %) и стога су даљи експерименти изведени при овој pH_i вредности.

Са Слике 31б, можемо закључити да је етил - ксантат најстабилнији на $\text{pH} 10$. Мерене су вредности апсорбанце на различитим таласним дужинама на појединим pH вредностима раствора етил - ксантата. Најзначајнија таласна дужина је 301 nm, типична вредност у литератури наведена као апсорпциона таласна дужина ксанто групе.

7.2.2. Иницијални тест за уклањање етил – ксантата

Након утврђивања pH вредности при којима је стабилност етил – ксантата највећа, урађен је иницијални тест за уклањање анјона етил - ксантата из контаминираних водених раствора на полазној (ПОШВ), испраној (ИОШВ) модификованој (МОШВ) отпадној шљаци из топлане у Ваљеву и полазној (ПОШК), испраној (ИОШК), модификованој (МОШК) отпадној шљаци из термоелектране Костолац, а резултати су приказани на Слици 32.

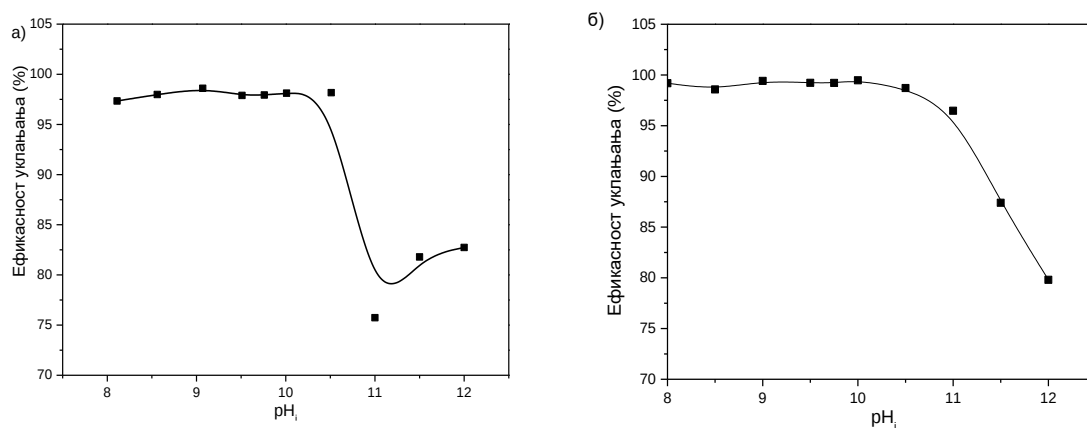


Слика 32. Резултати уклањања 20 mg/dm^3 ксантата помоћу 10 mg ПОШВ, ИОШВ и модификоване МОШВ из топлане у Ваљеву и ПОШК, ИОШК, МОШК из термоелектране Костолац при $\text{pH} 10$ а собној температури од 25°C .

Као што је приказано на Слици 32, ефикасност уклањања је најизраженија код обе модификоване отпадне шљаке ($q \approx 99\%$), док су полазне и испране отпадне шљаке показале врло низак степен уклањања анјона етил - ксанта (< 20). На основу ових резултата, у даљим експериментима коришћена је само модификована отпадна шљака. Узимајући увид овако значајну разлику, сви остали експерименти адсорпције анјона етил - ксанта вршени су само на модификованој отпадној шљаци.

7.2.3. Утицај рН на уклањање ксанта из водених раствора

Испитивањима приказаним у поглављу 7.2.2 утврђено је да је етил - ксанта стабилан при рН већим од 8, при чему се доминантно налази у облику анјона (EtOCS_2^-). У складу са тиме, испитивање утицаја рН вредности на ефикасност уклањања јона етил – ксанта применом отпадне шљаке из топлане у Ваљеву и термоелектране Костолац урађено је у опсегу рН од 8 до 12, а добијени резултати су приказани на слици 33.

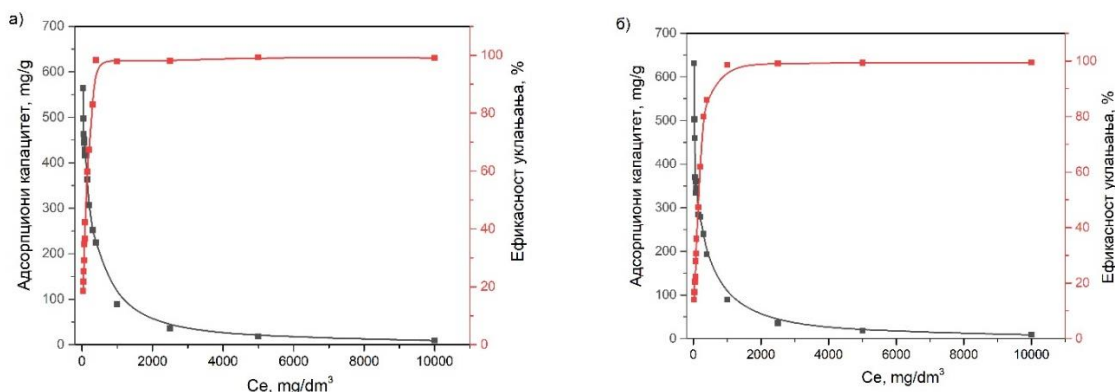


Слика 33. Ефикасност уклањања анјона етил - ксанта на а) модификованој отпадној шљаци из топлане у Ваљеву и б) модификованој отпадној шљаци из термоелектране Костолац као функција почетног рН_i.

На основу добијених резултата, може се видети да је ефикасност уклањања етил ксанта веома висока (око 98,12 %) за рН вредности у опсегу од 8 до 10,5 (плато). Даље повећање, рН доводи до тога да се код обе модификоване отпадне шљаке уочава се нагли пад у ефикасности уклањања који се смањује до 80 %. Овакав тренд се може објаснити резултатима рН_{pzc}. Наиме, резултати одређивања рН_{pzc} су показали да је површина материјала код обе отпадне шљаке електронеутрална при почетним рН вредностима до 10. При рН вредностима већим од 10 површина материјала је негативно наелектрисана, што доводи до појаве одбојних сила између површине и негативно наелектрисаних јона ксанта из раствора, што за последицу има и смањење у везивању етил - ксанта јона. Међутим, важно је приметити да чак и при рН вредностима где до оваквог одбијања долази, етил - ксанта се идаље везује у високом проценту. То указује да се етил - ксанта поред електростатичких сила може за површину материјала везати и другим механизмима попут Ван дер Валсових интеракција и хемијских веза. С обзиром на то да је за рН вредности изнад 10 површина негативно наелектрисана што доводи до смањења уклањања јона етил – ксанта из раствора, а да је при рН мањим од 10 стабилност етил – ксанта смањена (Слика 31), сва остала истраживања су рађена при почетној рН вредности 10.

7.2.4. Утицај масе адсорбента (отпадна шљака) на уклањање ксантата из водених раствора

Испитивање утицаја количине чврсте фазе на уклањање анјона етил - ксантата има за циљ утврђивање оптималног односа чврсто - течна фаза који омогућава најефикаснију адсорпцију. Експерименти су изведени за количину модификоване отпадне шљаке до 10000 mg/dm^3 у запремини од 50 cm^3 , а резултати су приказани на Слици 34.



Слика 34. Ефекат количине адсорбента а) МОШВ и б) МОШК.

Као што се може видети са Сlike 34, код обе отпадне шљаке, проценат уклањања анјона етил - ксантата (црвена крива) расте са повећањем масе адсорбента. Такав тренд је и очекиван, јер се повећањем масе адсорбента повећава и површина адсорбента, што резултује већим бројем активних центара доступним за везивање јона етил ксантата из раствора. Из приказаних резултата, уочава се да проценат уклањања етил ксантата расте експоненцијално и достиже плато за обе отпадне шљаке при количини чврсте фазе од 400 mg/dm^3 .

Међутим, адсорбована количина (црна крива) изражена у mg/g , се смањује са повећањем масе адсорбента, односно, одговарајућа крива показује опадајући тренд. Прегледом литературе [106, 107] овај тренд се може објаснити на следећи начин. Прво објашњење је да се са повећањем масе адсорбента повећава и могућност међусобног судара између честица адсорбента и да тако долази до њиховог таложења или коагулације чиме се смањује број активних места за везивање јона етил - ксантата. Друго објашњење за овај тренд јесте да повећањем чврсте фазе (од 20 mg/dm^3 до 10000 mg/dm^3) знатно веће од повећања адсорбоване количине (20 mg/dm^3 модификоване отпадне шљаке адсорбује се $16,35 \text{ mg/dm}^3$ етил - ксантата, док повећање количине адсорбента 500 пута (10000 mg/dm^3) истог адсорбента проузрокује повећање адсорпције етил - ксантат 5,5 пута ($90,2 \text{ mg/dm}^3$ етил - ксантата) што доводи до привидног смањења ефикасности уклањања изражено у mg/g .

На основу приказаних резултата и поређења са објашњењима из литературе може се закључити да се контактна површина између чврсте и течне фазе, адсорбента и адсорбата, не може повећавати у недоглед, јер може доћи до супротног ефекта, па се због тога мора бити веома пажљив при одабиру односа између количине течне и чврсте фазе. Током извођења експеримената, све суспензије су константно мешане и том приликом није уочено таложење честица и коагулација истих, па се за објашњење добијених резултата примењује друга наведена теорија. Према овој теорији, највећа ефикасност уклањања се постиже при максималној количини од 10000 mg/dm^3 модификоване отпадне шљаке. Иако добијени резултати и објашњења указују да се најефикасније уклањање етил - ксантата постиже при максималној количини модификоване отпадне шљаке, за даље експерименте коришћена је концентрација од 200 mg/dm^3 (10 mg/50 cm^3). Ова маса је одабрана јер представља оптималан однос адсорпционог капацитета и процента уклањања етил - ксантата при чему се води рачуна да обе вредности буду што веће. Тачка пресека ове две криве на Слици 34 је врло близу масе чврсте фазе од 200 mg/dm^3 модификоване отпадне шљаке, па је ова количина коришћена у даљем раду.

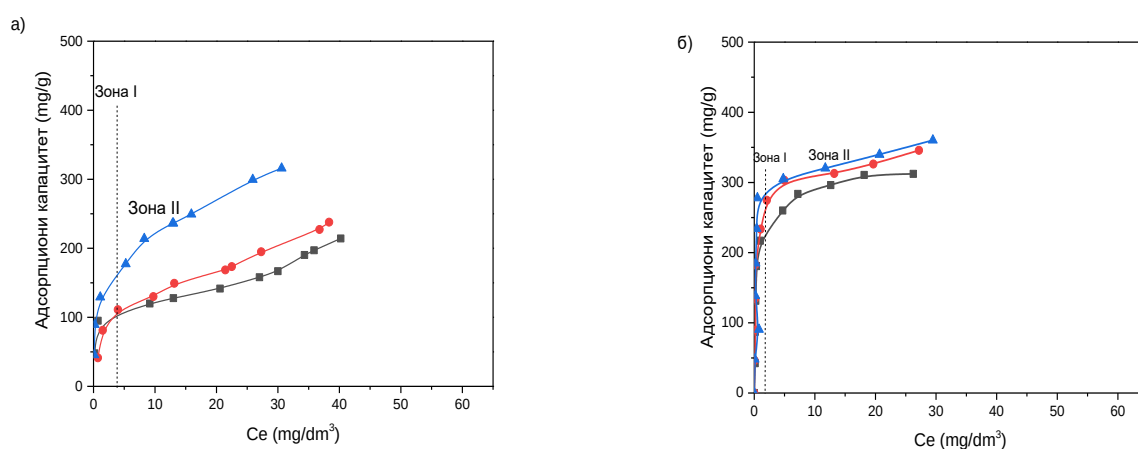
У Табели 12, приказано је поређење добијених резултата са онима који су пронађени у литератури. Према подацима из табеле, уочава се да модификована отпадна шљака има адсорпционе карактеристике поређењу са другим адсорбентима приказаним у објављеним студијама [47 - 50]. Код модификоване отпадне шљаке из термоелектране Костолац на Слици 34б, проценат уклањања анјона етил - ксантата (црвена крива) такође расте са повећањем масе адсорбента. Такав тренд је и очекиван, јер се повећањем масе адсорбента повећава и површина адсорбента, што резултује већим бројем активних центара доступним за везивање јона етил - ксантата из раствора. Такође, као и код модификоване отпадне шљаке из топлане у Ваљевоу из приказаних резултата, уочава се да проценат уклањања етил - ксантата расте експоненцијално и достиже плато за модификовану отпадну шљаку од 400 mg/dm^3 . Модификована отпадна шљака (20 mg/dm^3) адсорбује $12,62 \text{ mg/dm}^3$ етил - ксантата, док повећање количине адсорбента 500 пута ($10,000 \text{ mg/dm}^3$) проузрокује повећање адсорпције етил - ксантата 5 пута ($55,82 \text{ mg/dm}^3$ етил - ксантата) што указује да се адсорпциони капацитет смањује са повећањем масе. Наведени резултати указују на сличност у адсорпционим капацитетима за обе отпадне шљаке.

Табела 12. Поређење адсорпционих капацитета различитих адсорбената у зависности од масе адсорбента.

Адсорбенти	pH	Маса адсорбента (mg/dm ³)	Почетна концентрација (mg/dm ³)	q _{max} (mg/g)	Референце
AgNPs-clinoptilolite	9,70	200	20	99,0	[47]
Al-Be	12,2	7500	2000	264,0	[48]
Be-Cu-Fe ₂ O ₄	9,2	4000	1000	235,0	[49]
Mn-Ce-Al ₂ O ₃	7,22	500	100	197,4	[50]
МОШВ	9–10	200	100	307,1	Ова студија
МОШК	9-10	200	100	279,1	Ова студија

7.2.5. Утицај концентрације етил - ксантата на ефикасност уклањања

Графички приказ утицаја концентрације етил - ксантата на ефикасност уклањања овог загађивача употребом отпадне шљаке из топлане у Ваљеву и термоелектране Костолац при различитим температурама дат је на Слици 35.

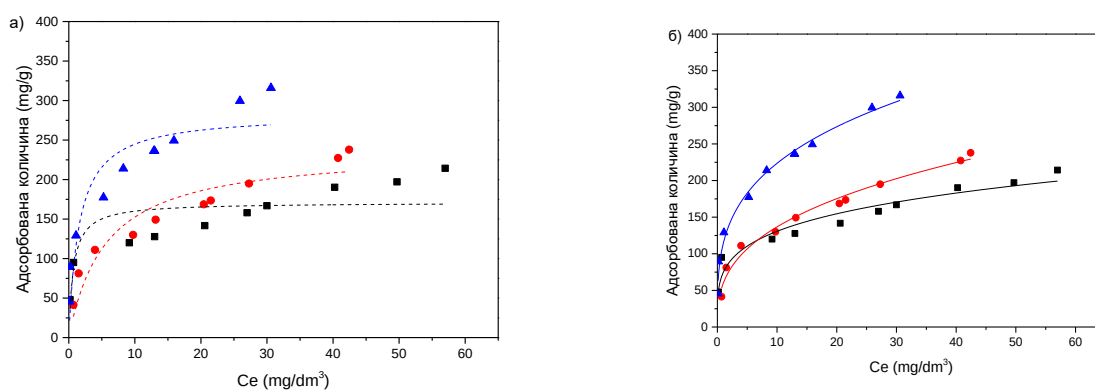


Слика 35. Зависност адсорбоване количине од равнотежне концентрације етил – ксантата при уклањању из водених раствора употребом модификоване отпадне шљаке из а) топлане у Ваљеву и б) термоелектране Костолац на 25 °C (■-), 35°C (●-), 45°C (-▲-).

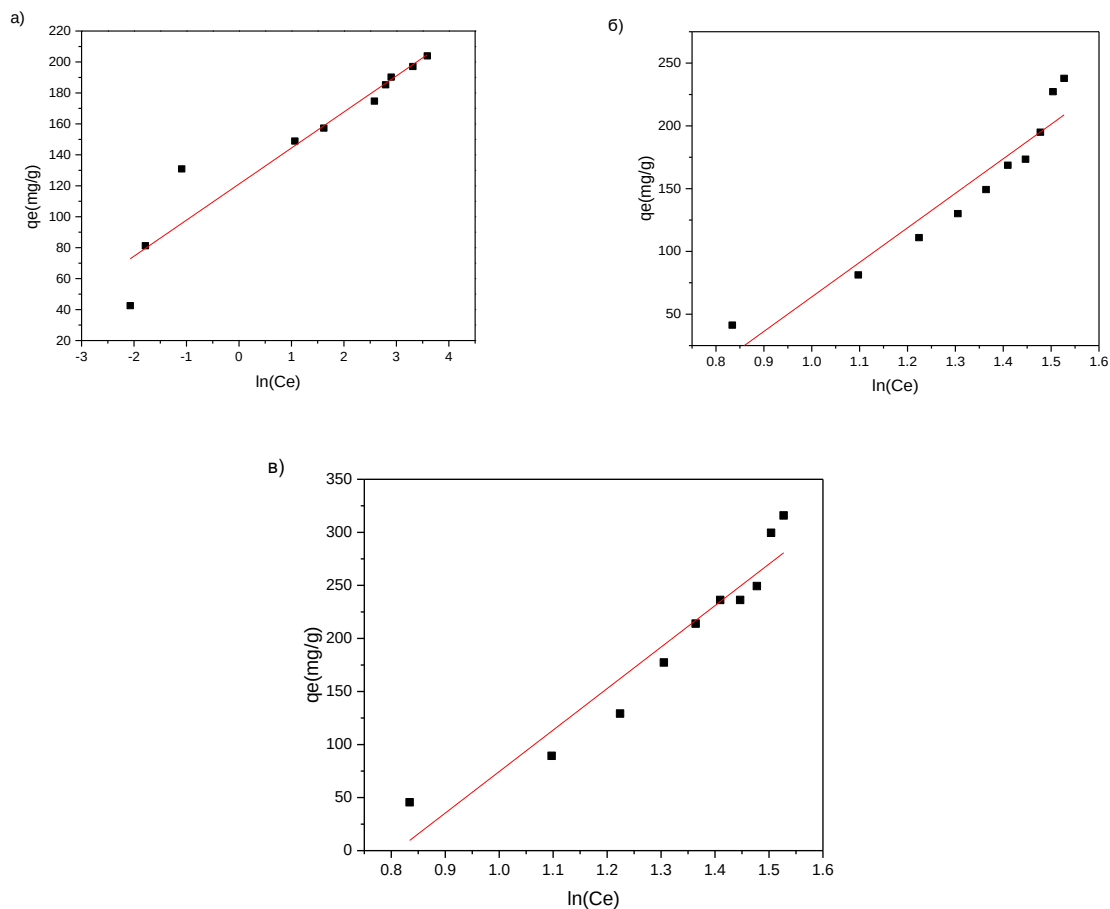
Са слике 35 се уочава да се адсорбована количина повећава са порастом почетне концентрације етил – ксантата. При датим експерименталним условима (25, 35 и 45 °C), максимална адсорбована количина за МОШВ износила је: 210 mg/g, 240 mg/g и 317 mg/g, редом. Такође, може се приметити да је повећање адсорбоване количине за све три температуре подељено у две зоне: 1) зона наглог пораста адсорбоване количине и 2) зона споријег везивања етил – ксантата.

За отпадну шљаку из термоелектране Костолац такође долази до повећања адсорбоване количине са порастом почетне концентрације етил – ксантата. Максимална адсорбована количина МОШК за 25, 35 и 45 °C износила је редом: 260 mg/g, 302 mg/g и 320 mg/g. Код отпадне шљаке из Костолаца уочава се тренд засићења за веће концентрације етил – ксантата у опсегу од 60 до 100 mg/dm³ за све три температуре (25, 35 и 45 °C) при чему се равнотеже постижу када адсорбоване количине етил - ксантата износе редом: 314 mg/g, 347 mg/g и 360 mg/g.

У циљу бољег описивања механизма адсорпције, на добијеним резултатима су примењена три различита модела адсорпције: Лангмиров, Фројндлихов и Темкинов модел за обе отпадне шљаке. На слици 36 дат је графички приказ нелинеарног облика Лангмирове и Фројндлихове изотерме, а на Слици 37 линеарног облика Темкинове изотерме за адсорпцију етил – ксантата на модификованој отпадној шљаци из топлане у Ваљеву, док су одговарајући параметри примењених изотерми дату у Табели 13.



Слика 36. Нелинеарни облици а) Лангмирове и б) Фројндлихове изотерме за отпадну шљаку из топлане у Ваљеву на 25°C (-■-), 35°C(-●-), 45°C (-▲-).



Слика 37. Линеарни облик Темкинове изотерме за а) 25°C, б) 35°C и в) 45 °C.

За отпадну шљаку из топлане у Ваљеву од три испитана модела, најбоље слагање добијених експерименталних резултата постигнуто је са Фројндлиховим моделом за све три температуре ($R^2 = 0,96$; $0,98$ и $0,99$), што указује да је сложени механизам и/или адсорпција која се не одвија у монослоју укључен у уклањање етил – ксантата. Овај модел даје индикацију да су и процеси хемисорпције и физисорпције укључени у везивање јона етил – ксантата.

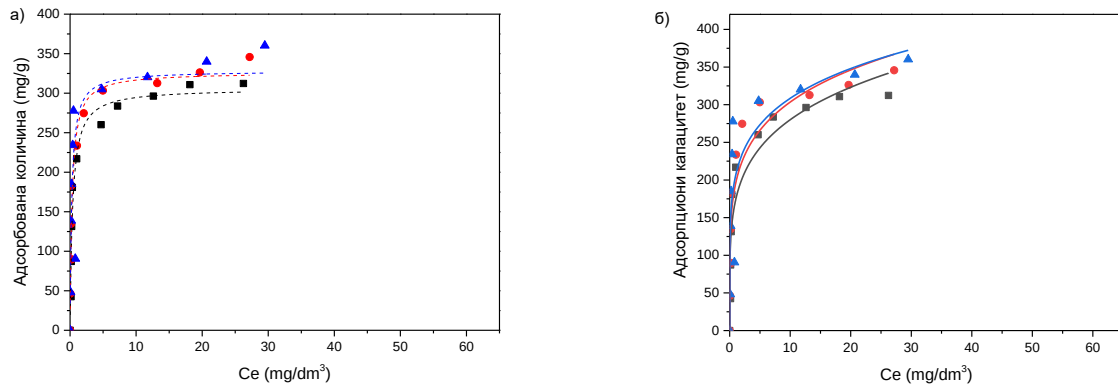
Фактор хетерогеничности, n је емпиријски параметар који показује хетерогеност енергија везивања различитих везивних центара на површини адсорбента. Добијени резултати указују на то да што је ефикасност уклањањ етил – ксантата већа, K_F је већи, а параметар n је мањи. За вредности измeђу $0,1$ и $0,5$, процес адсорпције се може сматрати псеудо – линеарним, што се слаже са вредностима параметара n датим у Табели 13 за обе отпадне шљаке. Наиме, параметар n је за отпадну шљаку из топлане у Ваљеву у опсегу од $0,24$ до $0,36$, а за отпадну шљаку из термоелектране Костолац у опсегу од $0,17$ до $0,20$ [108].

Такође, Темкинов модел за све три температуре показује добро слагање са експерименталним резултатима ($R^2 = 0,91$). Овај модел даје информације о утицају количине адсорбата на енергију адсорпције, односно о међусобној интеракцији између јона етил - ксантата на површини адсорбента. Међутим лошије вредности за R^2 у односу на Фројндлихов модел указују да овај модел треба применити са извесним ограничењима. Параметри Темкиновог модела такође се могу користити како би се утврдило о каквој врсти адсорпције се ради. K_t је равнотежна адсорпциона константа која даје информације о ефикасности адсорпције, тј. веће вредности K_t указују на ефикаснију адсорпцију. Такође, параметар b указује на термодинамичку природу адсорпције и то тако да позитивне вредности b указују на егзотерман, а негативне вредности на ендотерман процес. У случају адсорпције етил - ксантата на отпадној шљаци из топлане у Ваљеву добијене су високе вредности K_t , редом: за 25 °C: 230,30, за 35 °C: 275,05 и за 45°C: 391,14 и позитивне вредности b што указују на ефикасну адсорпцију која је егзотермна [109].

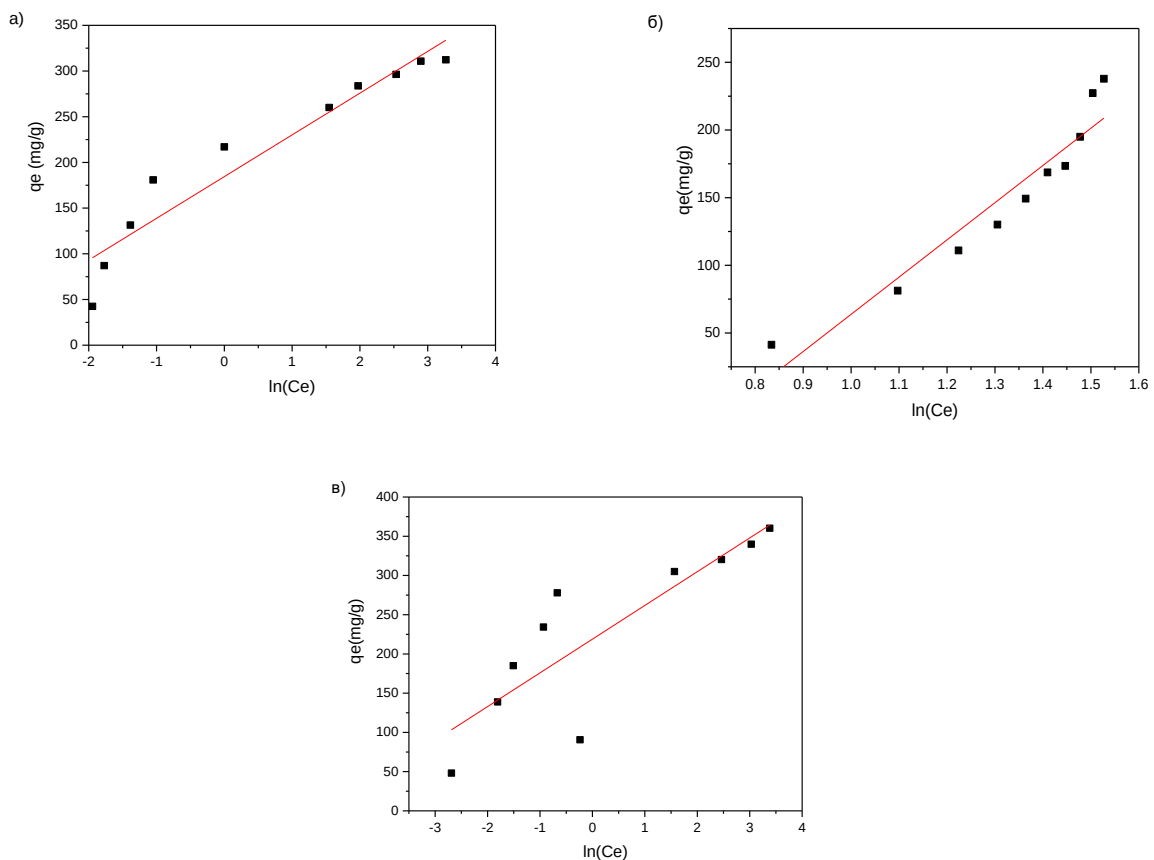
За Лангмиров модел за отпадну шљаку из топлане у Ваљеву добијени су ниски коефицијенти слагања са експерименталним резултатима ($R^2 = 0,84$ за 25°C, 0,89 за 35°C и 0,87 за 45°C), па се може закључити да се адсорпција не одвија у монослоју, као и да материјал није униформан и хомоген.

Из свега наведеног, на основу параметара адсорпционих изотерми, може се закључити да је отпадна шљака из топлане у Ваљеву хетероген материјал, да се адсорпција одвија у више слојева и да је у основи сложен процес који укључује и физисорпцију и хемисорпцију. Високе вредности Фројндлихове константе (74,78; 60,013 и 114,52) упућују на висок адсорпциони капацитет отпадне шљаке. Вредности ових константи су даље коришћене како би се израчунала Гибсова слободна енергија адсорпције користећи једначину $\Delta G = -RT \ln (K_F * 1000)$ где је R идеална гасна константа (8,314 J/Kmol), а T температура у Келвинима (298, 308 и 318 K). Добијене вредности слободне енергије су за температуре 25, 35 и 45 °C износиле редом: -27,80, -28,17 и -30,80 KJ/mol. Негативна вредност ових енергија указује да је процес егзотерман и сходно томе указује на спонтаност процеса адсорпције. Према литератури енергија везивања адсорбата за површину материјала приликом физисорпције је у опсегу од 0 до -20 KJ/mol, док је приликом хемисорпције ова енергија знатно нижа (испод -40 KJ/mol) [110]. Обзиром, да ове вредности улазе у опсег од -20 до -40 KJ/mol, може се закључити да се вероватно ради о јакој физисорпцији или слабој хемисорпцији.

На Слици 38а и 38б дат је графички приказ нелинеарних облика Лангмирове и Фројндлихове изотерме, док је на Слици 39 дат линеаран облик Темкинове изотерме за отпадну шљаку из термоелектране Костолац, док су одговарајући параметри изотерми дати у Табели 13.



Слика 38. Нелинеарни облици облици под а) Лангмирове и б) Фројндлихове изотерме за отпадну шљаку из термоелектране Костолац на 25°C (-■-), 35°C (-●-), 45°C (-▲-).44



Слика 39. Линеарни облик Темкинове изотерме за а) 25°C, б) 35°C и в) 45 °C за отпадну шљаку из термоелектране Костолац.

Отпадна шљака из термоелектране Костолац показује другачије резултате од отпадне шљаке из топлане у Ваљеву у погледу изотерми. За разлику од отпадне шљаке из топлане у Ваљеву, отпадна шљака из термоелектране Костолац показује лоше вредности за Фројндлихов модел, што указује да адсорпција није вишеслојна. Знатно боље резултате показује Лангмиров модел за температуре 25°C и 35°C, што указује да се адсорпција етил – ксантата одвија у монослоју, односно да је површина материјала хомогена. Међутим, при температури од 45 °C боље поклапање показује Темкинов модел $R^2=0,93$. Ово указује на чињеницу да је са повећањем температуре потенцијално дошло до смањења енергије везивања етил - ксантата. СЕМ анализом је показано да је површина отпадне шљаке из термоелектране Костолац хетерогена, што је потврдила и ТГА/ДТА анализа. Ово није у складу са претпоставкама Лангмировог модела, за шта постоји неколико објашњења. Могуће је да само једна од компоненти шљаке учествује у везивању ксантата, док су остале неактивне у процесу адсорпције. Такође, могуће је да су интеракције етил - ксантата са површином шљаке јаке у почетку, а касније долази до смањења енергије везивања што се уклапа са кривом засићења са које се види да постоји ограничен број везивних места на површини.

С обзиром да вредности Гибсове слободне енергије указују на слабо везивање адсорбата за површину отпадне шљаке, може се претпоставити да се ради о везивању посредством Ван дер Валсових сила, хидрофобних интеракција или слабих хемијских веза. Ово је у складу са резултатима pH_{pzc} који су показали да чак и на вишим pH вредностима где се површина отпадне шљаке наелектрише негативно (исто као и етил – ксантат) долази до везивања адсорбата, што указује да везивање не може бити искључиво електростатичке природе.

За сва три модела у табели 13 дати су параметри адсорпционих изотерми:

Табела 13. Параметри адсорпционих изотерми добијених из нелинерних и линеарних модела адсорпције за отпадну шљаку из топлане у Ваљеву и отпадну шљаку из термоелектране Костолац.

Врста отпадне шљаке	Температура,											
	25			35			45					
Отпадна шљака из топлане у Ваљеву	Лангмирова изотерма											
	q _m (mg/g)	K (mg/d dm ³)		R ²	q _m (mg/g)	K (mg/d dm ³)		R ²	q _m (mg/g)	K (mg/ dm ³)		R ²
	170,98	1,45		0,84	237,71	0,18		0,89	283,03	0,64		0,87
	Фројндлихова изотерма											
	K _F (mg/dm ³)	n	R ²	ΔG (KJ/mol)	K _F (mg/dm ³)	n	R ²	ΔG (KJ/mol)	K _F (mg/dm ³)	n	R ²	ΔG (KJ/mol)
	74,78	0,24	0,93	-27,8	60	0,36	0,98	-28,17	114,52	0,29	0,98	-30,80
	Темкинова изотерма											
	κ _T	b		R ²	κ _T	b		R ²	κ _T	b		R ²
	23,30	121,12		0,91	275,05	211,29		0,91	391,14	315,63		0,92
Отпадна шљака из термоелектране Костолац	Лангмирова изотерма											
	q _m (mg/g)	K (mg/d dm ³)		R ²	q _m (mg/g)	K (mg/d dm ³)		R ²	q _m (mg/g)	K (mg/ dm ³)		R ²
	305,88	2,58		0,92	326,29	3,25		0,92	328,25	3,90		0,87
	Фројндлихова изотерма											
	K _F (mg/dm ³)	n	R ²	ΔG (KJ/mol)	K _F (mg/dm ³)	n	R ²	ΔG (KJ/mol)	K _F (mg/dm ³)	n	R ²	ΔG (KJ/mol)
	174	0,20	0,91	-29,9	196	0,19	0,89	-30,19	206,70	0,17	0,86	-30,23
	Темкинова изотерма											
	κ _T	B		R ²	κ _T	b		R ²	κ _T	b		R ²
	56,78	184,47		0,92	45,82	209,20		0,91	42,96	218,85		0,93

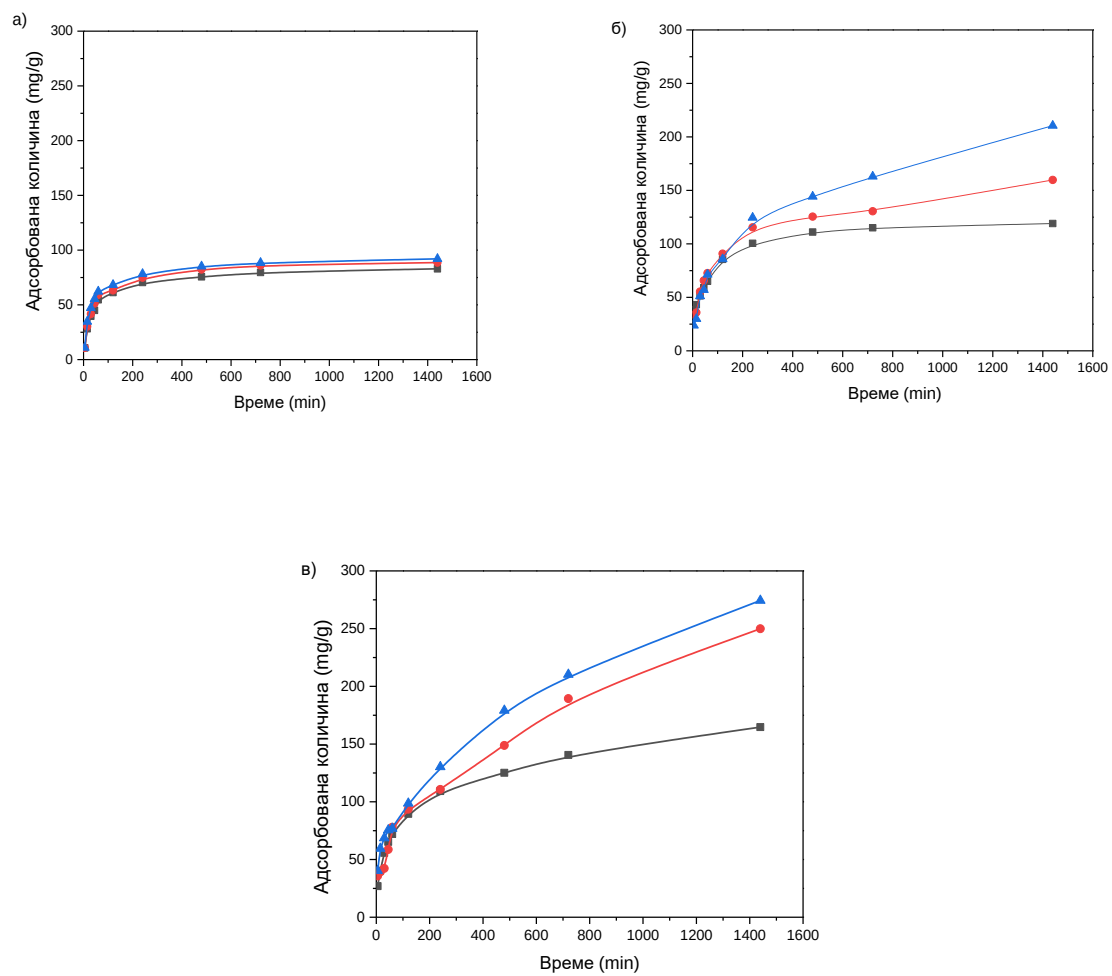
7.2.6. Кинетика везивања ксантата за површину отпадне шљаке

Предвиђањем брзине уклањања етил – ксантата уз помоћ отпадне шљаке из топлане у Ваљеву и термоелектране Костолац као адсорбента, може се извести закључак о механизму везивања адсорбата за површину обе отпадне шљаке. Да би се правилно анализирали резултати, експерименте је било потребно спровести у широком опсегу концентрације етил – ксантата (20, 50 и 90 mg/dm³). Обзиром да је температура важан фактор који утиче на брзину реакције, испитивање је рађено на температурама 25, 35 и 45 °C. Везивање адсорбата праћено је у периоду од 24 h.

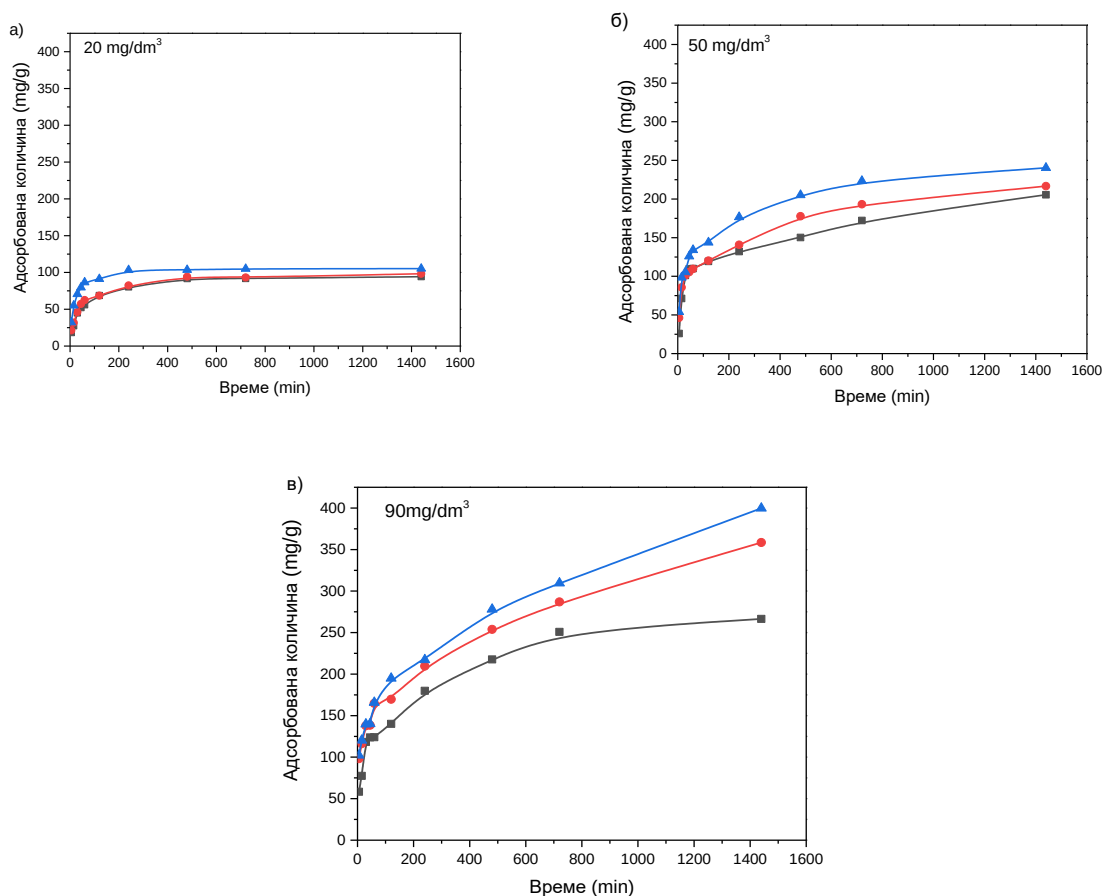
При концентрацији од 20 mg/dm³ етил – ксантата и 10 mg отпадне шљаке као адсорбента у запремини од 50 cm³, са Сlike 40 се уочава да се највећи део етил - ксантата везује за модификовану отпадну шљаку из топлане у Ваљеву у првих 245 минута. Наведени тренд се примећује за све три испитиване температуре (25, 35 и 45°C), при чему су адсорбоване количине за све три температуре редом износиле 69, 74 и 78 mg/g. То упућује на чињеницу да пораст температуре утиче позитивно на везивање адсорбата. Након тога дошло је до успоравања процеса везивања (функција се заравњује) тако да је до успостављања равнотеже дошло након 828 минута (плато). При томе су постигнути равнотежни капацитети везивања на 25, 35 и 45°C су износили редом: 79, 86 и 88 mg/g.

За исту концентрацију адсорбата (20 mg/g), отпадна шљака из термоелектране Костолац показује сличан тренд. Највећи део адсорбата везан је у првих 283 минута, док капацитети везивања показују боље вредности него код отпадне шљаке из топлане у Ваљеву. На температурама 25, 35 и 45 °C, адсорбоване количине су износиле 81, 83 и 101 mg/g, редом. Равнотежа је постигнута након око 600 минута (знатно брже него код отпадне шљаке у Ваљеву), што указује на знатно бржи процес адсорпције. Финални равнотежни капацитети износили су: 91, 94 и 104 mg/g за 25, 35 и 45 °C, редом.

За концентрацију етил - ксантата од 50 mg/dm³ код отпадне шљаке из Ваљева, уочава се нагли пораст функције која описује процес везивања етил - ксантата у првих 272 минута, при чему су постигнути следећи адсорпциони капацитети 101, 113 и 123 mg/g на температурама 25, 35 и 45 °C, редом. Међутим, при температури од 25 °C крива зависности показује сличан тренд као и за полазну концентрацију од 20 mg/dm³ (заравњује се и постиже равнотежу на 537 минути са капацитетом од 110 mg/g). На температурама 35 и 45 °C није долазило до равнотеже, и функције показују стални тренд пораста. Ово упућује на потенцијално дуже време везивања етил - ксантата за отпадну шљаку, али и на други механизам везивања, те је потребно експеримент обављати дуже од 24 сата.



Слика 40. Кинетика везивања ксантата за отпадну шљаку из топлане у Ваљевоу за 20, 50 и 90 mg/dm³ на 25°C (-■-), 35°C (-●-) и 45°C (-▲-).



Слика 41. Кинетика везивања ксантата за отпадну шљаку из термоелектране Костолац за 20, 50 и 90 mg/dm³ на 25°C (-■-), 35°C (-●-) и 45°C (-▲-).

При испитивању адсорпције етил – ксантата полазне концентрације 50 mg/dm³ на модификованој отпадној шљаци из термоелектране Костолац, уочава се значајан пораст адсорпције током првих 120 минута при температурама од 25, 35 и 45 °C. Капацитети су износили редом: 115, 120 и 145 mg/g. Након тога крива зависности адсорбоване количине у функцији времена показала је даљи пораст, при чему је након 24 сата постигнута максимална адсорбована количина од 205,04, 215,86 и 240,16 mg/g за температуру од 25, 35 и 45 °C редом.

При највећој полазној концентрацији етил - ксантата од 90 mg/dm³, добијени су резултати у складу са претходним концентрацијама. Нагли пораст адсорбоване количине постигнут је до 160 минута код отпадне шљаке из топлане у Ваљеву, односно до 275 минута за отпадну шљаку из термоелектране Костолац. Адсорбоване количине су износиле: 95, 99 и 108 mg/g за отпадну шљаку из топлане у Ваљеву, а 185, 210, 227 mg/g за отпадну шљаку из термоелектране Костолац. Након тога крива зависности адсорбоване количине у функцији времена показала је даљи пораст, при чему је након 24 сата постигнута максимална адсорбована количина од 165,11, 250,59 и 273,94 mg/g за отпадну шљаку из топлане у Ваљеву, док је за отпадну шљаку из термоелектране Костолац износила редом: 260,02, 358,14 и 390,50 mg/g за температуре од 25, 35 и 45 °C.

За фитовање добијених резултата, коришћени су псеудо кинетички модел I и II реда, Бојдов и Вебер - Морисов модел.

Према датој литератури, [111] псеудо модел првог реда се наводи као добар показатељ физисорпције. Међутим, на основу резултата приказаних у Табели 16 може се видети да је слагање експерименталних резултата са овим моделом задовољавајуће једино за концентрацију од 20 mg/dm^3 ($R^2 > 0,90$), док је слагање са експерименталним резултатима за 50 и 90 mg/dm^3 знатно лошије ($R^2 < 0,90$).

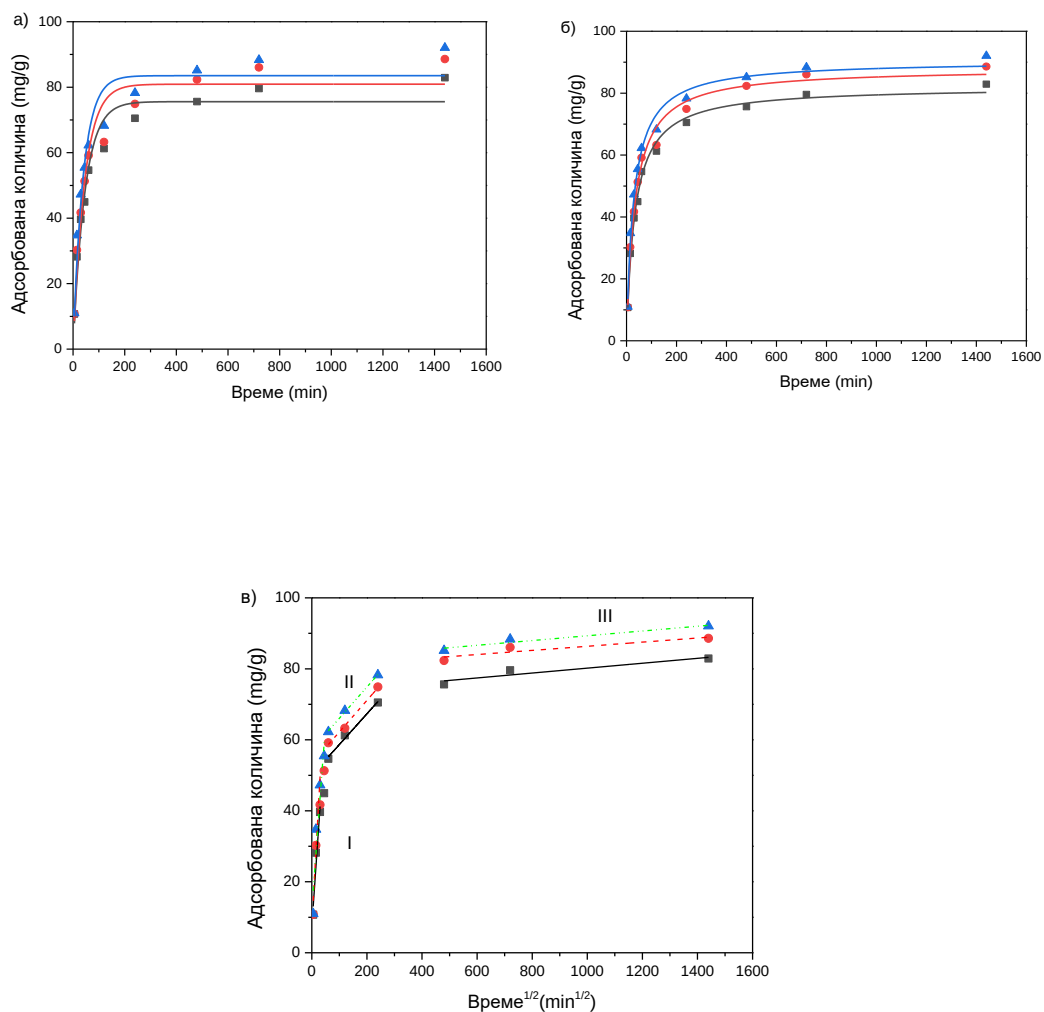
Псеудо модел другог реда показује знатно боље слагање са експерименталним резултатима ($R^2 > 0,90$) за све три концентрације етил - ксантата ($20, 50$ и 90 mg/dm^3) при свим температурама $25, 35$ и 45°C . На основу Табеле 14, може се закључити да се q_e теоријско који је добијен на основу кинетичког модела и q_e експериментално одређеног као максималне адсорбоване количине слажу. Ово указује на добро слагање Псеудо модела другог реда са кинетичким понашањем етил – ксантата приликом адсорпције на површини отпадне шљаке.

Да би се испитало везивање ксантата унутар пора адсорбента, коришћен је Вебер - Морисов модел, који за све концентрације ксантата ($20, 50, 90 \text{ mg/dm}^3$) на $25, 35$ и 45°C , показује добре R^2 параметре. Међутим како график не пролази кроз кординатни почетак, већ је добијена мултилинеарна зависност, може се закључити да се адсорпција не дешава само у порама, већ је карактеристична за три кинетичке фазе: 1) формирање филма адсорбата на површини адсорбента, 2) везивање етил - ксантата за површину адсорбента и 3) дифузија етил – ксантата у поре адсорбента [112,113].

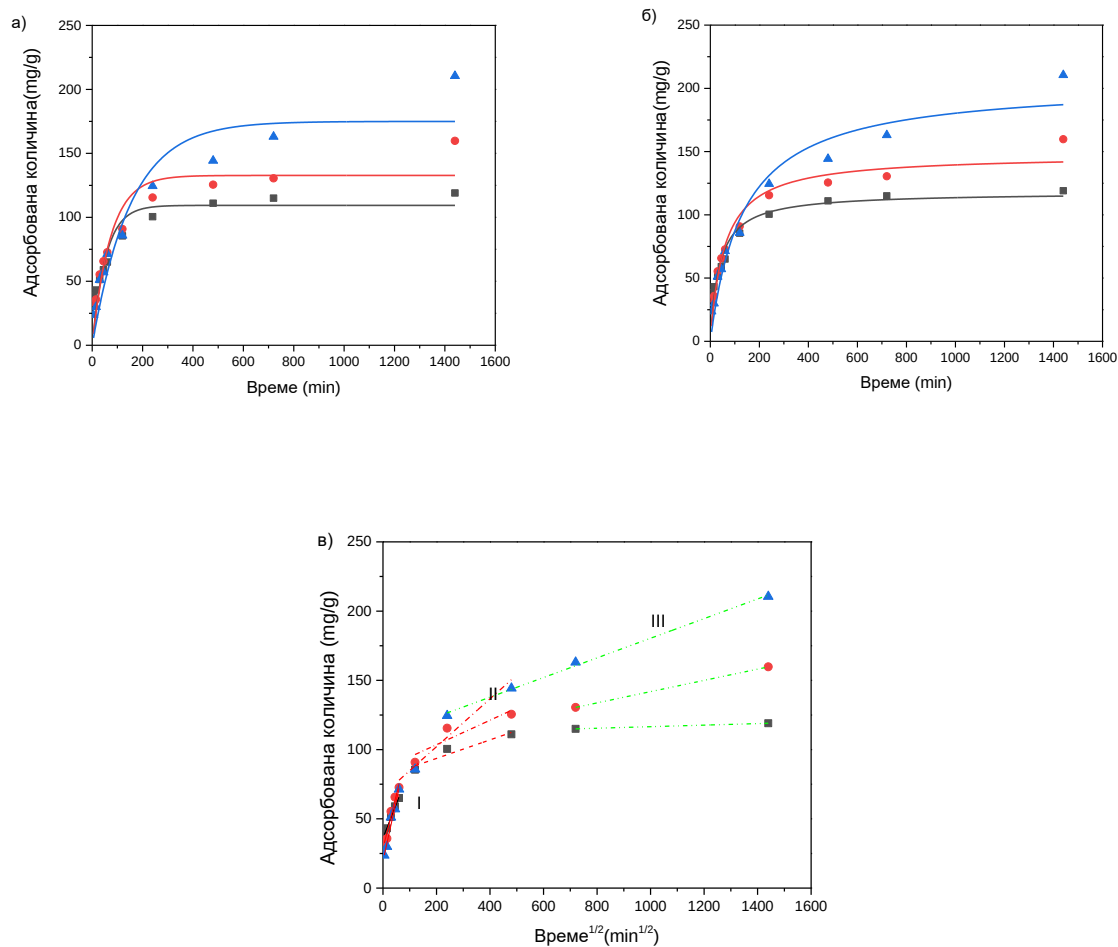
У првом временском интервалу са графика се може уочити највећи пораст адсорбоване количине етил – ксантата, при чему велики нагиб криве указује на високу брзину адсорпције. Обзиром да се у првој фази етил – ксантат везује за површину отпадне шљаке из топлане у Ваљеву, овај корак укључује формирање филма на површини адсорбента. Посматрањем временског интервала 2, може се приметити спорији раст адсорбоване количине етил – ксантата, што указује на мању брзину дифундовања адсорбата у унутрашње канале и шупљине отпадне шљаке, те указује на њихову мању доступност за везивање. Последњи временски интервал указује на веома мали пораст адсорбоване количине етил – ксантата, тј. уочава се фаза платоа. Ово је последица мале преостале концентрације адсорбата у раствору, па је сходно томе брзина дифузије етил – ксантата у унутрашњим порама отпадне шљаке мала.

Наведени опис важи за све три концентрације етил – ксантата ($20, 50$ и 90 mg/dm^3). Са порастом температуре долази до повећања нагиба криве и до пораста вредности адсорбоване количине етил – ксантата, што указује на већу брзину дифузије и адсорпције. Наведени ефекат се уклапа са чињеницом да пораст температуре доводи до повећања брзине реакције [114].

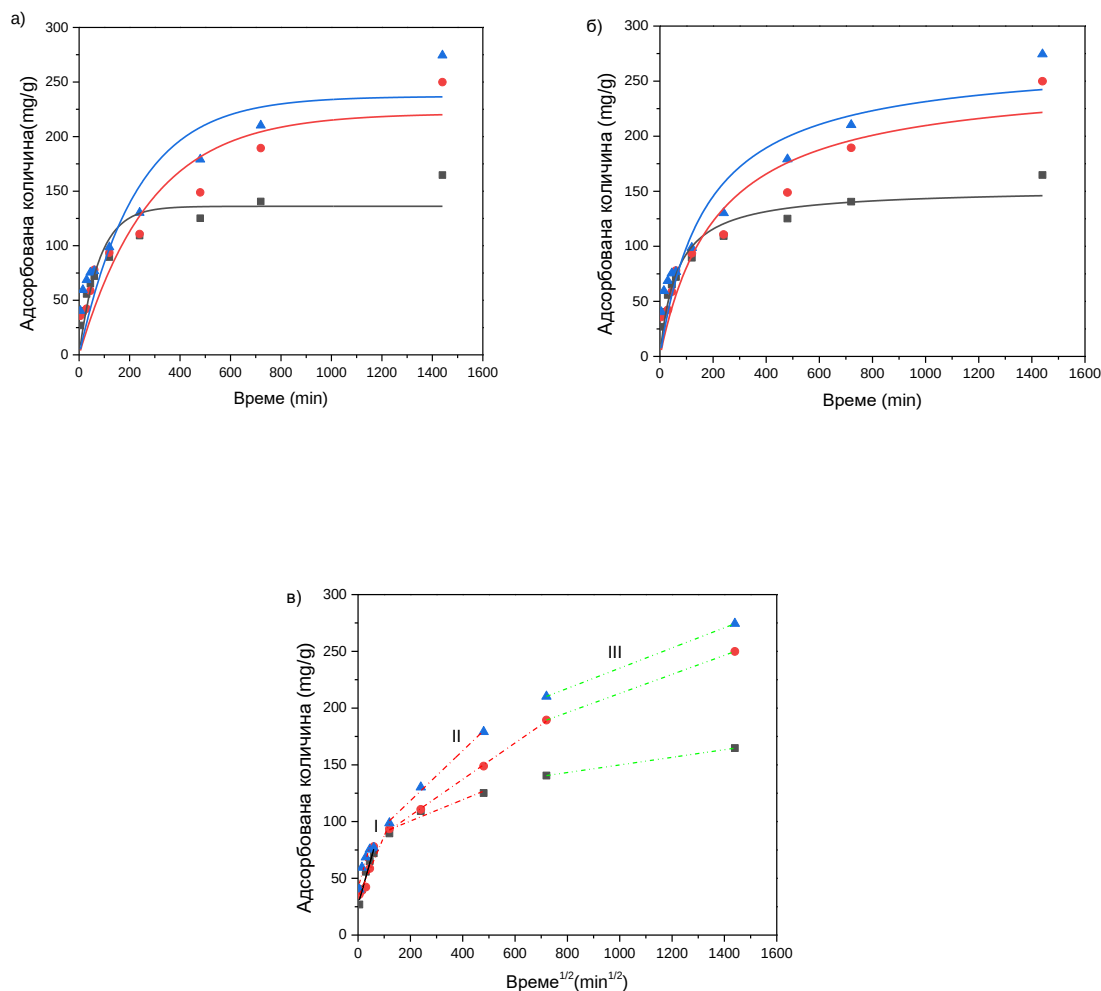
На Сликама 42, 43 и 44 дати су графички прикази добијених резултата за отпадну шљаку из топлане у Ваљеву фитованих према три поменуто модела: а) псеудо – првог реда, б) псеудо – другог реда и в) Вебер-Морисовом моделу за почетну концентрацију етил ксантата од $20, 50$ и 90 mg/dm^3 на $25, 35$ и 45°C .



Слика 42. Фитовање добијених резултата за отпадну шљаку из топлане у Ваљеву према а) Псеудо модел – првог реда, б) Псеудо модел – другог реда и в) Вебер-Морисовом моделу за почетну концентрацију етил ксантата од 20 mg/dm^3 на 25°C (-■-), 35°C (-●-) и 45°C (-▲-).



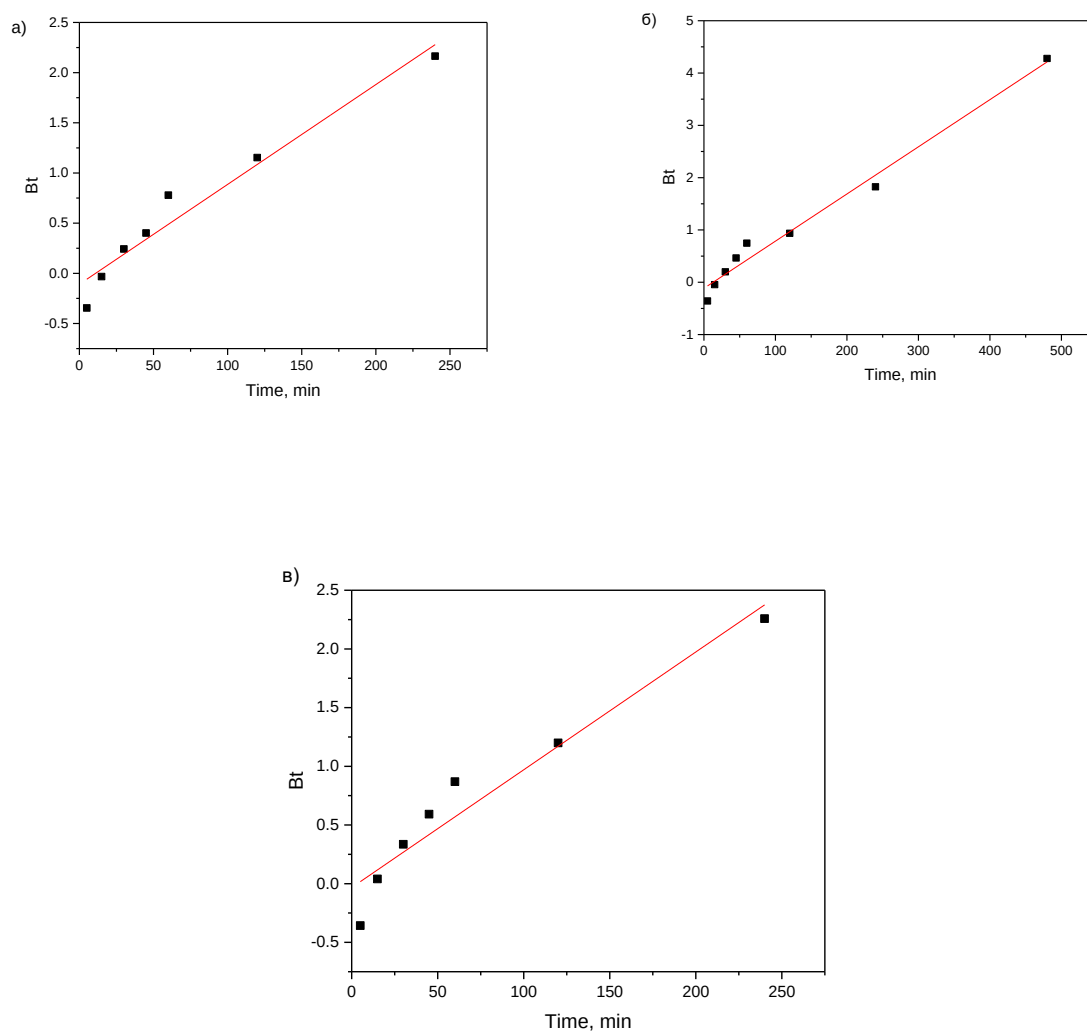
Слика 43. Фитовање добијених резултата за отпадну шљаку из топлане у Ваљеву према а) Псеудо модел – првог реда, б) Псеудо модел – другог реда и в) Вебер-Морисовом моделу за почетну концентрацију етил ксантата од 50 mg/dm³ на 25 °C (-■-), 35°C (-●-) и 45°C (-▲-).



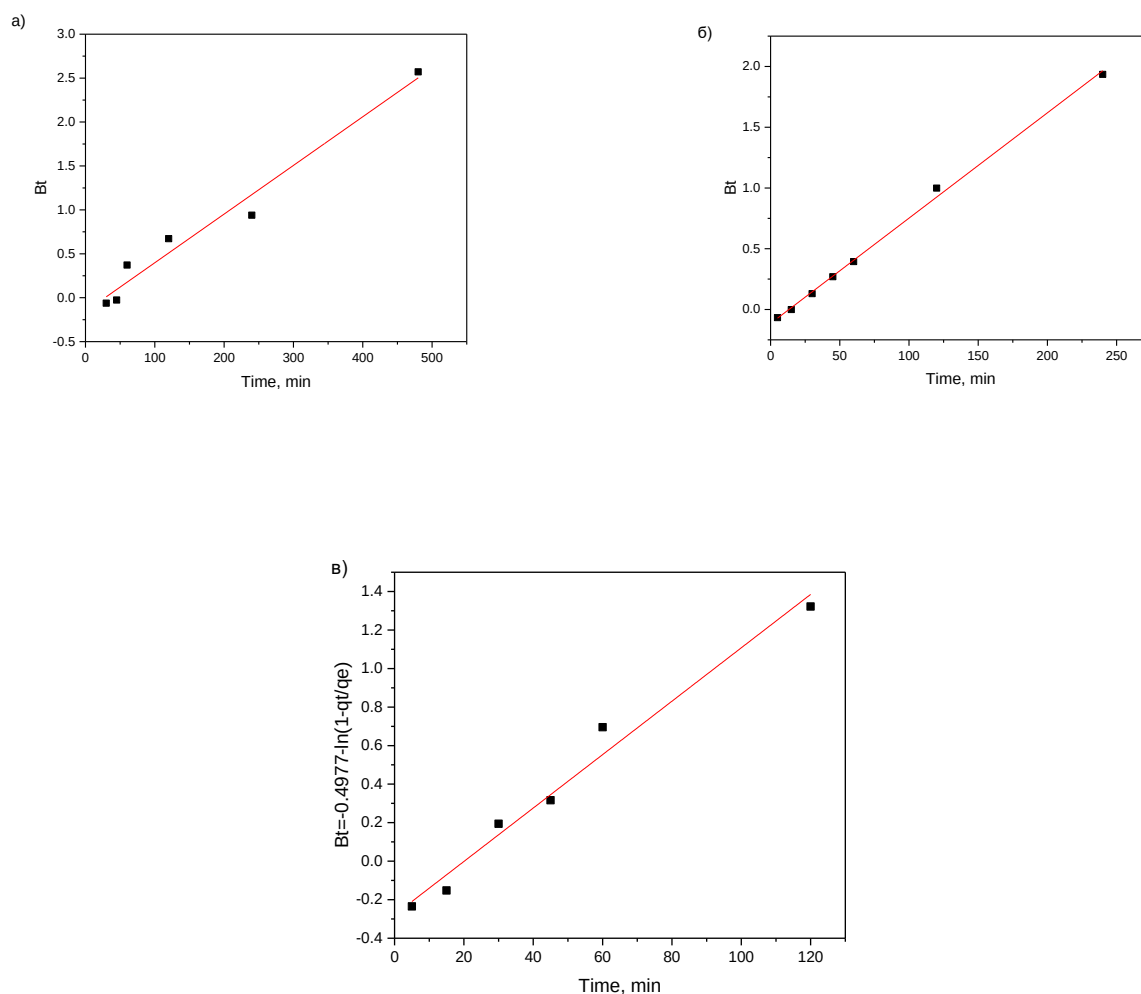
Слика 44. Фитовање добијених резултата за отпадну шљаку из топлане у Ваљеву према а) Псеудо модел – првог реда, б) Псеудо модел – другог реда и в) Вебер-Морисовом моделу за почетну концентрацију етил ксантата од 90 mg/dm^3 на 25°C (■), 35°C (●) и 45°C (▲).

Бојдов модел се користи као допуна псеудо модела другог реда да би се потпуније објаснила динамика везивања етил - ксантата. Бојдов модел потенцијално може указивати да се везивање адсорбата највећим делом одвија процесима физисорпције на површини адсорбента. Добијени резултати за отпадну шљаку из топлане у Ваљеву показују добро слагање са Бојдовим моделом. Тако је за концентрације етил - ксантата од 20 mg/dm^3 на 25 , 35 и 45°C , R^2 износи $0,95$, $0,98$ и $0,94$, док за концентрацију етил - ксантата од 50 mg/dm^3 R^2 износи: $0,99$, $0,97$ и $0,98$, а за концентрацију од 90 mg/dm^3 R^2 износи: $0,97$, $0,99$ и $0,96$.

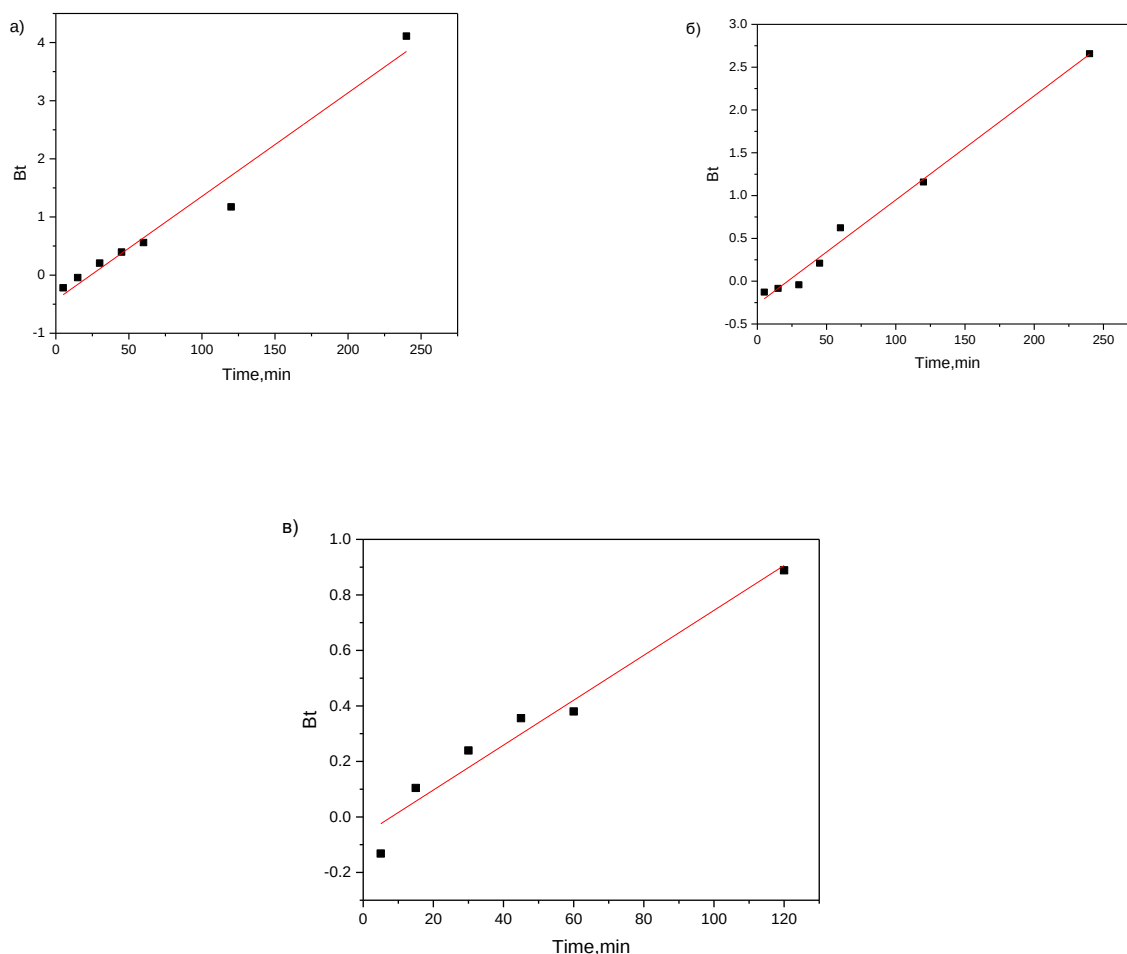
На Сликама 45, 46 и 47 дати су графички прикази добијених резултата за отпадну шљаку из топлане у Ваљеву према Бојдовом моделу за почетну концентрацију етил ксантата од 20 , 50 и 90 mg/dm^3 на 25 , 35 и 45°C .



Слика 45. Фитовање добијених резултата за отпадну шљаку из топлане у Ваљеву према Бојдовом моделу за 20 mg/dm^3 на а) 25°C , б) 35°C и в) 45°C .



Слика 46. Фитовање добијених резултата за отпадну шљаку из топлане у Ваљеву према Бојдовом моделу за 50 mg/dm^3 на а) 25°C , б) 35°C и в) 45°C .



Слика 47. Фитовање добијених резултата за отпадну шљаку из топлане у Ваљеву према Бојдовом моделу за 90 mg/dm^3 на а) 25°C , б) 35°C и в) 45°C .

На основу резултата из Табеле 14, може се закључити да се Псеудо модел првог реда слаже са кинетиком адсорпције само за концентрацију од 20 mg/dm^3 ($R^2 > 0.90$), док за више концентрације показује знатно мање слагање ($R^2 < 0.90$) [115].

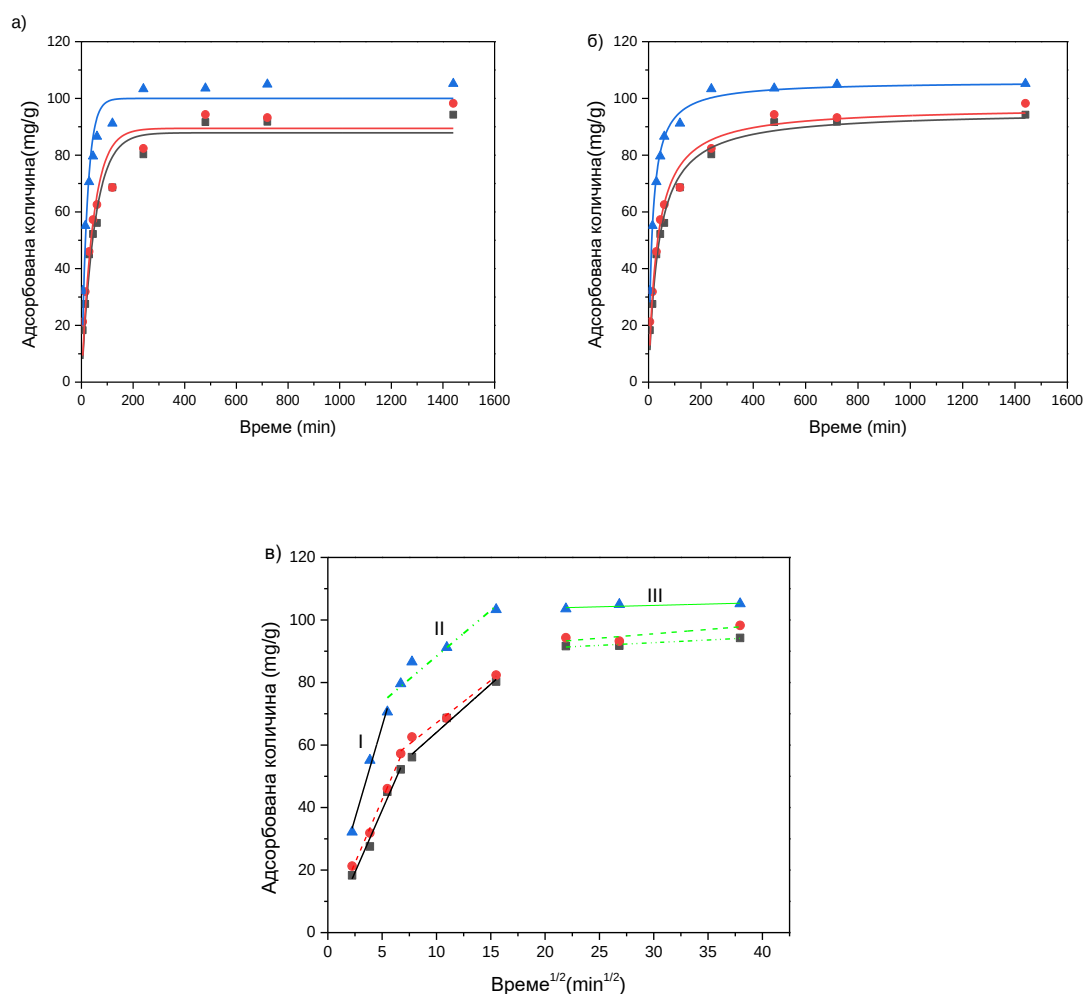
За Псеудо модел другог реда се уочава добро слагање за све три концентрације етил – ксантата (20 , 50 и 90 mg/dm^3) при свим температурама 25 , 35 и 45°C .

Из Табеле 14, може се закључити да се q_e теоријски и q_e експериментално слажу за ниже концентрације етил – ксантата (20 и 50 mg/dm^3), док се код виших концентрација адсорбата (90 mg/dm^3) уочава извесно неслагање (до 17%). Ово указује да је Псеудо модел другог реда погодан за описивање кинетике везивања етил – ксантата само на нижим концентрацијама.

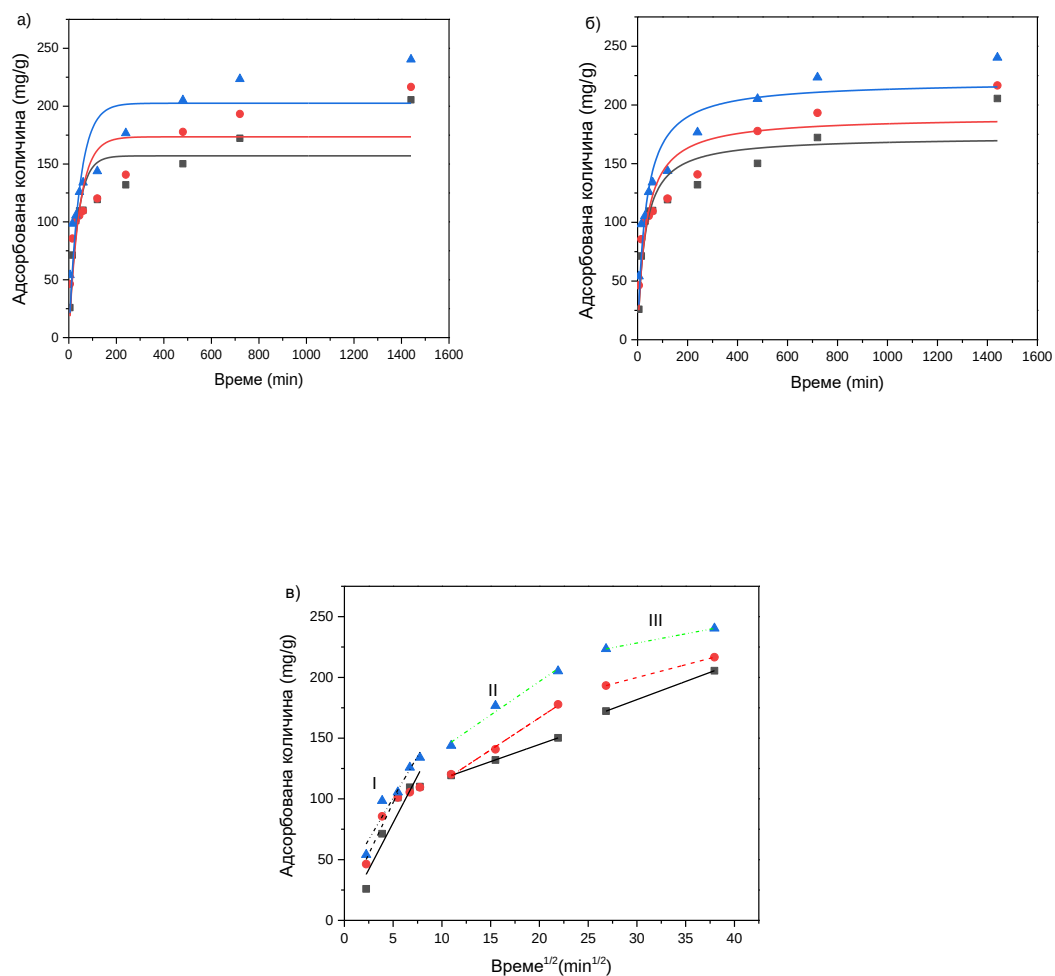
Приликом испитивања везивања етил - ксантата за отпадну шљаку из термоелектране Костолац, такође је примењен Вебер – морисов модел као и код отпадне шљаке из топлане у Ваљеву за све три концентрације ксантата (20 , 50 и 90 mg/dm^3) за све три температуре (25 , 35 и 45°C) такође показује добре R^2 параметре. Са Сlike 48, 49 и 50, уочава се као и код отпадне шљаке из топлане у Ваљеву велика брзина адсорпције у првом временском интервалу. Лимитирајући корак се одвија у другом временском интервалу где долази до дифузије етил – ксантата у шупљине и канале адсорбента.

Последњи временски интервал указује на смањену брзину адсорпције, сходно паду концентрације адсорбата у раствору. Наведени резултати се уклапају са вредностима константе брзине датог кинетичког модела, те су тако константе брзине првог временског интервала веће од константи брзине другог и трећег временског интервала за све три концентрације. Такође, као и код отпадне шљаке из топлане у Ваљев, пораст температуре система доводи до повећања брзине адсорпције.

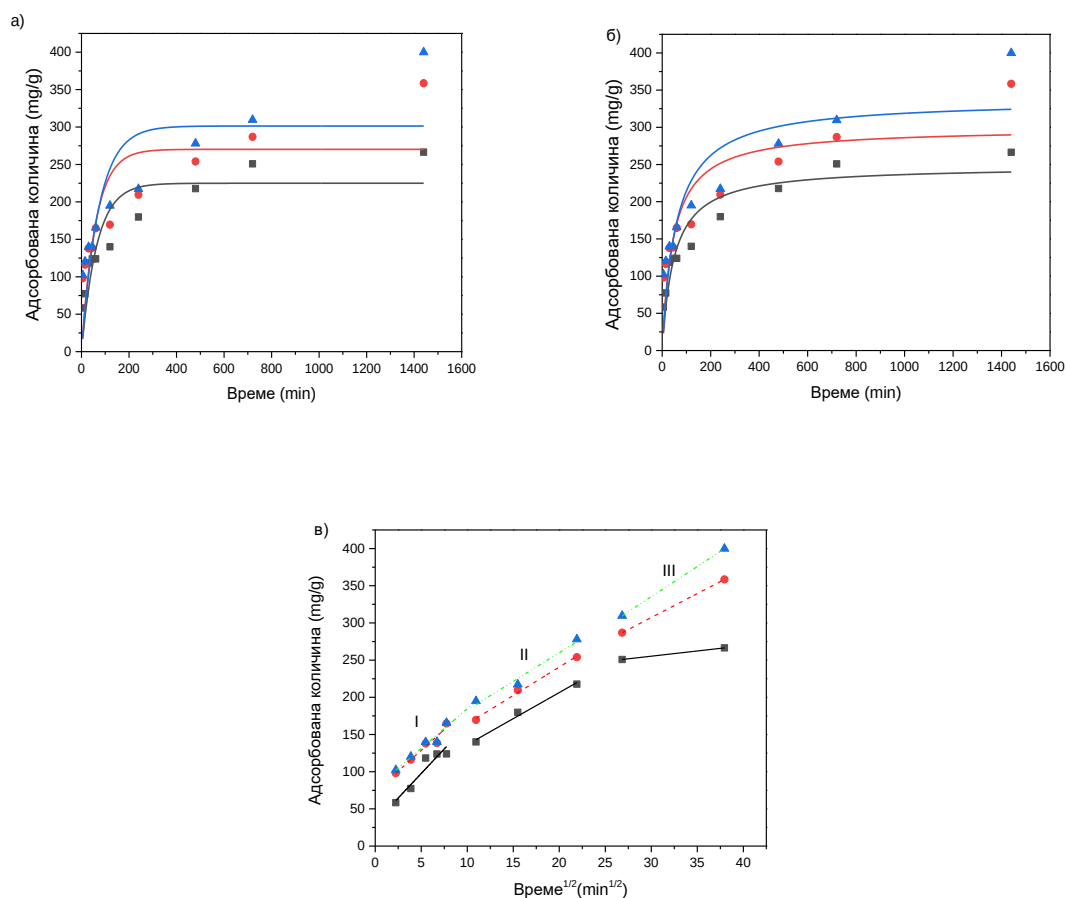
На Сликама 48, 49 и 50 дати су графички прикази добијених резултата за отпадну шљаку из термоелектране Костолац према примени три модела: а) псеудо – првог реда, б) псеудо – другог реда и в) Вебер-Морисовом моделу за почетну концентрацију етил ксантата од 20, 50 и 90 dm^3 на 25, 35 и 45 $^{\circ}\text{C}$.



Слика 48. Фитовање добијених резултата за отпадну шљаку из термоелектране Костолац према а) Псеудо модел – првог реда, б) Псеудо модел – другог реда и в) Вебер-Морисовом моделу за почетну концентрацију етил ксантата од 20 mg/dm^3 на 25 $^{\circ}\text{C}$ (-■-), 35 $^{\circ}\text{C}$ (-●-) и 45 $^{\circ}\text{C}$ (-▲-).



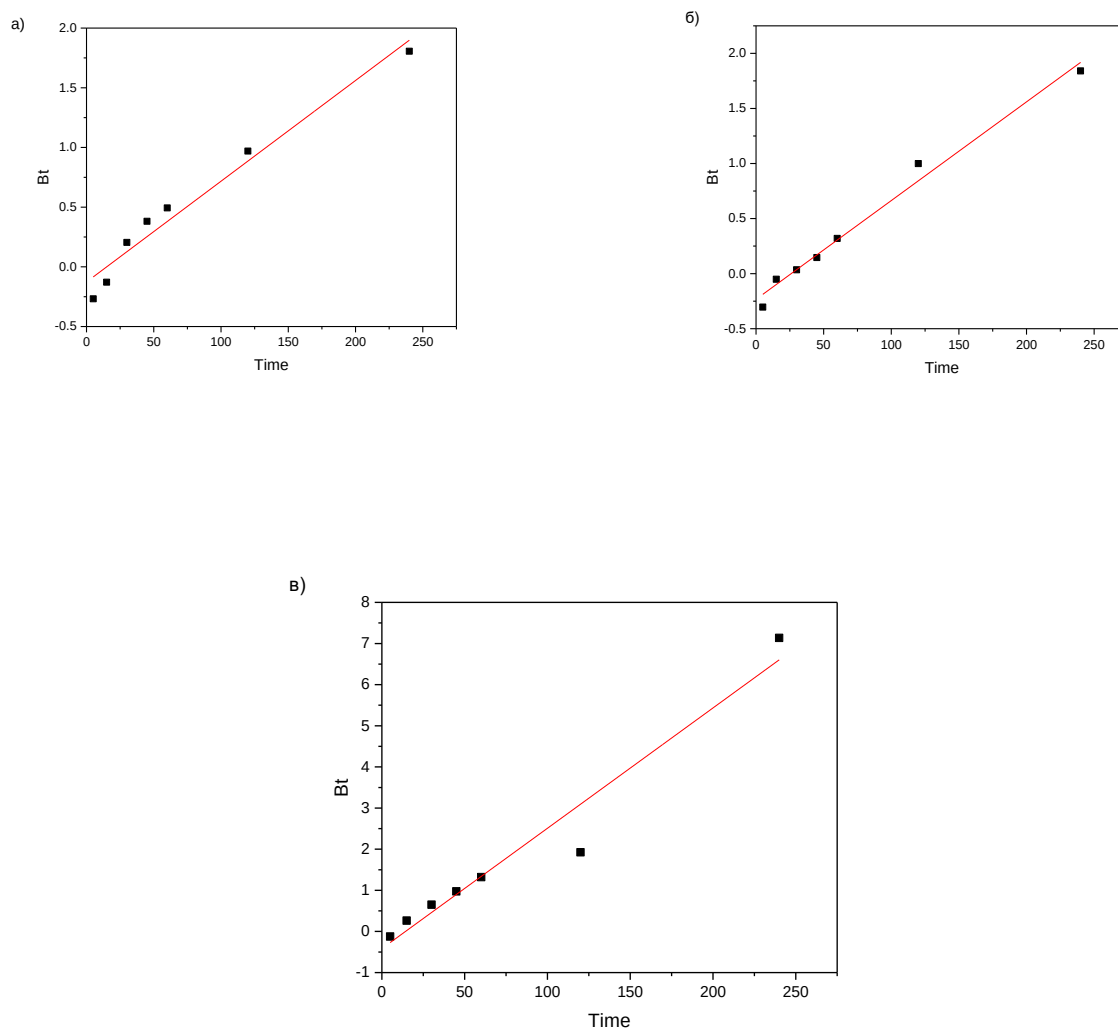
Слика 49. Фитовање добијених резултата за отпадну шљаку из термоелектране Костолац према а) Псеудо модел – првог реда, б) Псеудо модел – другог реда и в) Вебер-Морисовом моделу за почетну концентрацију етил ксантата од 50 mg/dm^3 на 25°C (-■-), 35°C (-●-) и 45°C (-▲-).



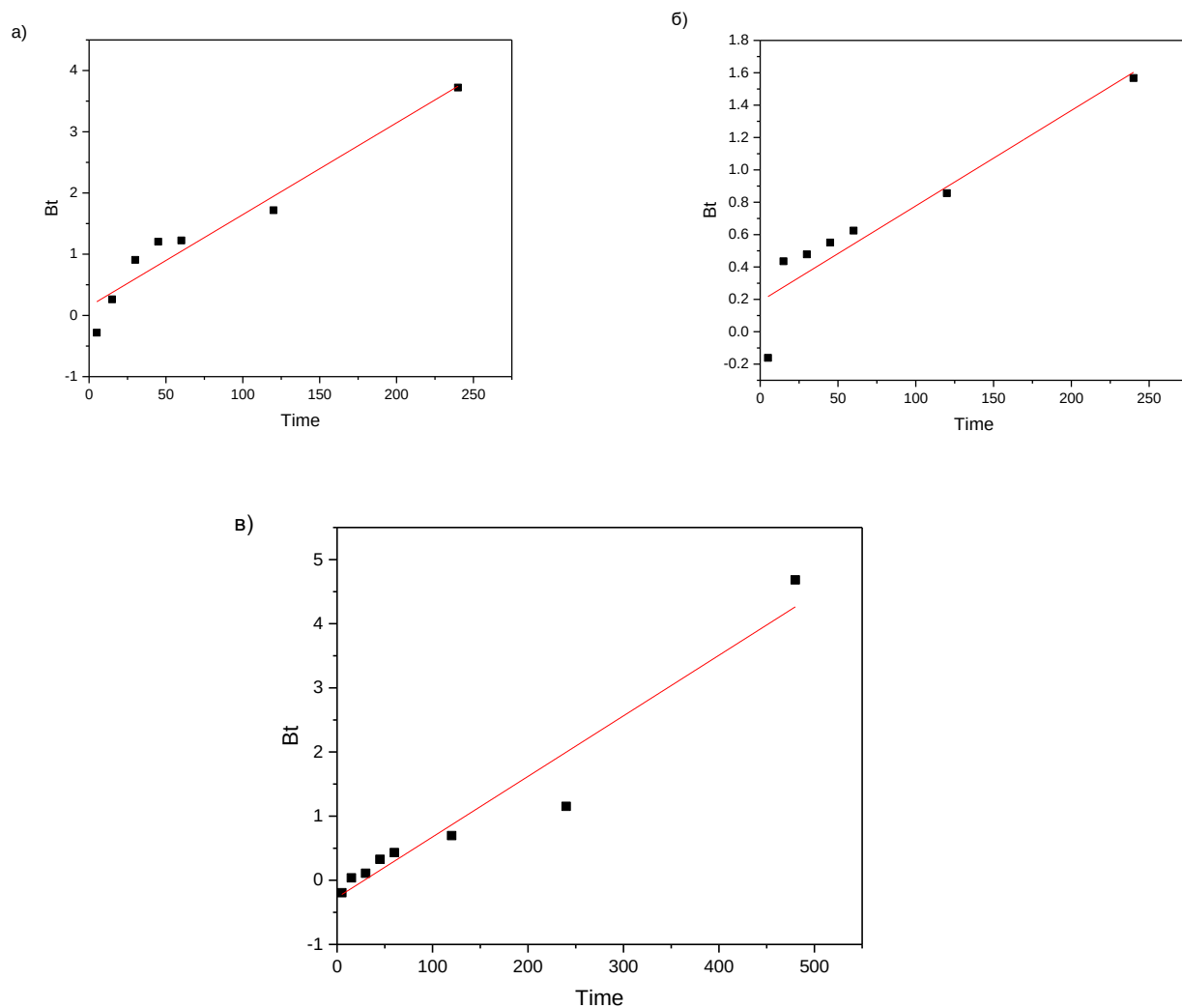
Слика 50. Фитовање добијених резултата за отпадну шљаку из термоелектране Костолац према а) Псеудо модел – првог реда, б) Псеудо модел – другог реда и в) Вебер-Морисовом моделу за почетну концентрацију етил ксантата од 90 mg/dm^3 на 25°C (-■-), 35°C (-●-) и 45°C (-▲-).

Добијени резултати за отпадну шљаку из термоелектране Костолац, такође показују добро слагање са Бојдовим моделом. Тако је за концентрације етил-ксантата од 20 mg/dm^3 на 25 , 35 и 45°C , R^2 износи $0,97$, $0,93$ и $0,95$, док за концентрацију етил-ксантата од 50 mg/dm^3 R^2 износи: $0,99$, $0,91$ и $0,92$, а за концентрацију од 90 mg/dm^3 R^2 износи: $0,95$, $0,94$ и $0,95$.

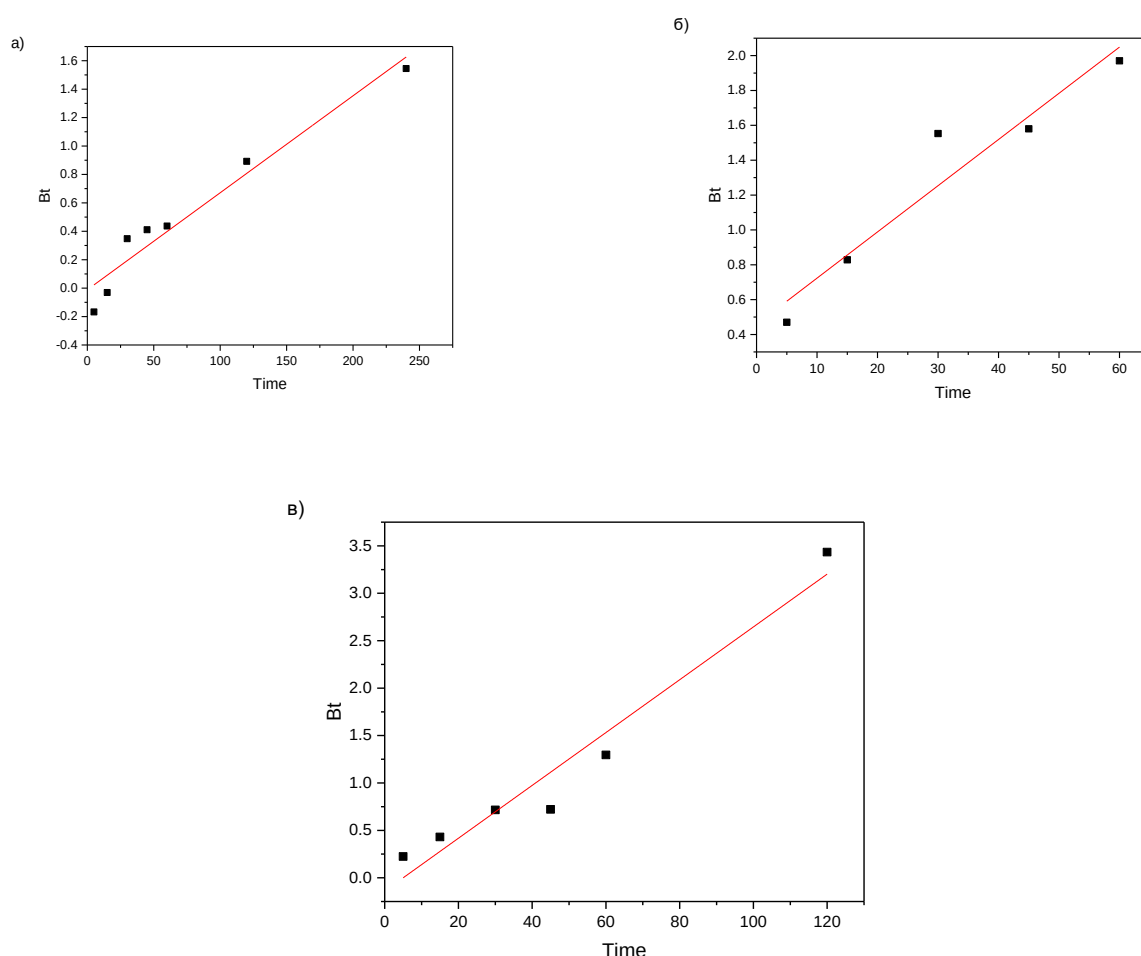
На Сликама 51, 52 и 53 дати су графички прикази добијених резултата за отпадну шљаку из термоелектране Костолац према Бојдовом моделу за почетну концентрацију етил ксантата од 20 , 50 и 90 mg/dm^3 на 25 , 35 и 45°C .



Слика 51. Фитовање добијених резултата за отпадну шљаку из термоелектране Костолац према Бојдовом моделу за 20 mg/dm^3 на а) 25°C , б) 35°C и в) 45°C .



Слика 52. Фитовање добијених резултата за отпадну шљаку из термоелектране Костолац према Бојдовом моделу за 50 mg/dm^3 на а) 25°C , б) 35°C и в) 45°C .



Слика 53. Фитовање добијених резултата за отпадну шљаку из термоелектране Костолац према Бојдовом моделу за 90 mg/dm^3 на а) 25°C , б) 35°C и в) 45°C .

На основу свега анализираног, закључено је да су обе отпадне шљаке ефикасни адсорбенти на свим температурама за уклањање етил – ксанта. Најбоље слагање добијених резултата је са псеудо моделом другог реда за обе отпадне шљаке. Ово потврђује претходне резултате да је и хемисорпција укључена у процес везивања, и указује да управо овај процес има највећи утицај на укупну брзину везивања. Такође, обе отпадне шљаке показују добро слагање са Вебер - Морисовим и Бојдовим моделом, што указује на везивање етил – ксанта за површину материјала, као и за унутрашње канале и шупљине у више фаза.

Међутим, Лангмиров модел који се добро поклапа са вредностима отпадне шљаке из термоелектране Костолац указује на то да је ово везивање брже и да се одвија на једноставнији начин. То вероватно значи да је у почетку доминантна физисорпција на површини шљаке. Вебер - морисов модел показује каснији улазак ксанта у поре, поготово на вишим температурама што опет добро корелише са Темкиновим моделом адсорпције.

У табели 14 приказане су вредности параметара за отпадну шљаку из топлане у Ваљеву за сва четири напред објашњена кинетичка модела:

Табела 14. Кинетички параметри за уклањање етил ксантата применом отпадне шљаке из топлане у Ваљеву.

Тем. °C	Кинетички параметри	Концентрација ксантата, mg/dm ³								
		20			50			90		
25	Псеудо – први ред $q_e, \text{mg/g}$ $k_1, 1/\text{min}$ R^2	75,58			109,35			136,01		
		0,022			0,0185			0,013		
		0,95			0,82			0,87		
	Псеудо – други ред $q_e, \text{mg/g}$ $q_e, \text{exp., mg/g}$ $k_2, \text{g / (mg min)}$ $h, \text{mg/ (g min)}$ R^2	82,07			117,73			152,42		
		82,34			119,78			165,11		
		$3,66 \cdot 10^{-5}$			$2,32 \cdot 10^{-5}$			$1,032 \cdot 10^{-5}$		
		0,247			0,322			0,024		
		0,99			0,90			0,94		
	Бојдов модел R^2	0,95			0,99			0,97		
	Унутар - честична дифузија k_{diff} c R^2	I зона	II зона	III зона	I зона	II зона	III зона	I зона	II зона	III зона
		1,126	0,74	0,006	0,49	0,06	0,005	0,81	0,094	0,003
		7,421	50,02	73,29	36,16	80,25	111	26,82	81,65	116,4
		0,95	0,99	0,90	0,99	0,91	1	0,96	0,94	1
35	Псеудо – први ред $q_e, \text{mg/g}$ $k_1, 1/\text{min}$ R^2	8,91			132,73			221,35		
		0,022			0,014			0,0036		
		0,94			0,87			0,85		
	Псеудо – други ред $q_e, \text{mg/g}$ $q_e, \text{exp., mg/g}$ $k_2, \text{g / (mg min)}$ $h, \text{mg/ (g min)}$ R^2	88,029			147,43			254,73		
		87,35			160,10			250,9		
		$3,44 \cdot 10^{-5}$			$1,19 \cdot 10^{-5}$			$1,83 \cdot 10^{-6}$		
		0,267			0,259			0,0119		
		0,98			0,94			0,90		
	Бојдов модел R^2	0,98			0,97			0,99		
	Унутар - честична дифузија k_{diff} c R^2	I	II	III	I	II	III	I	II	III
		1,40	0,088	0,005	0,77	0,08	0,04	0,54	0,16	0,22
		7,62	53,33	80,53	28,66	82,82	101,25	33	73,13	74,22
		0,92	0,99	0,86	0,96	0,96	1	0,92	0,99	0,99
45	Псеудо – први ред $q_e, \text{mg/g}$ $k_1, 1/\text{min}$ R^2	83,51			174,97			236,82		
		0,0254			0,0066			0,0044		
		0,94			0,90			0,82		
	Псеудо – други ред $q_e, \text{mg/g}$ $q_e, \text{exp., mg/g}$ k_2 $h, \text{mg/ (g min)}$ R^2	90,46			204,57			271,61		
		91,43			211,54			273,94		
		$3,88 \cdot 10^{-5}$			$3,64 \cdot 10^{-5}$			$2,12 \cdot 10^{-6}$		
		0,317			1,523			0,156		
		0,99			0,95			0,88		
	Boyd R^2	0,94			0,98			0,96		
	Унутар - честична дифузија R^2	I	II	III	I	II	III	I	II	III
		1,049	0,088	0,006	0,87	0,17	0,07	0,82	0,08	0,08
		12,19	57,25	82,59	19,50	67,57	109,51	41,41	128	146,1
		0,90	0,99	0,94	0,97	0,90	0,97	0,89	1	1

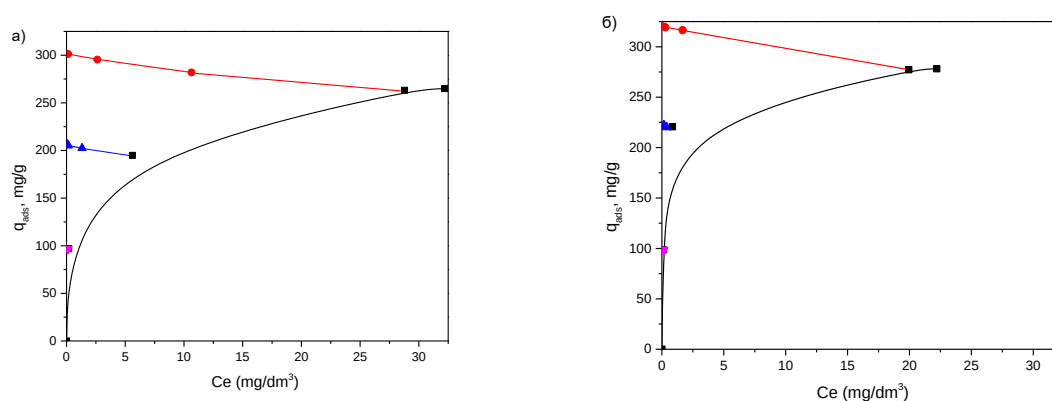
У табели 15 приказане су вредности параметара за отпадну шљаку из термоелектране Костолац за сва четири напред објашњена кинетичка модела:

Табела 15. Кинетички параметри за уклањање етил ксантата применом отпадне шљаке из термоелектране Костолац.

Тем °C	Кинетички параметри	Концентрација ксантата, mg/dm ³								
		20			50			90		
25	Псеудо – први ред $q_e, \text{mg/g}$ $k_1, 1/\text{min}$ R^2	1,887 0,019 0,94			157,04 0,028 0,78			224,90 0,016 0,76		
	Псеудо – други ред $q_e, \text{mg/g}$ $q_e, \text{exp., mg/g}$ $k_2, \text{g/(mg min)}$ $h, \text{mg/(g min)}$ R^2	95,50 94,36 $2,80 \cdot 10^{-4}$ 2,55 0,99			172,88 205,04 $2,03 \cdot 10^{-5}$ 0,61 0,88			248 266,02 $8,3 \cdot 10^{-5}$ 5,10 0,88		
	Бојдов модел R^2	0,97			0,93			0,95		
	Унутар -честична дифузија k_{diff} c R^2	I zona	II zona	III zona	I zona	II zona	III zona	I zona	II zona	III zona
		7,95	3,08	0,17	18,94	5,29	2,99	13,19	7,00	1,40
		0,58	33,10	87,56	9,66	61,05	91,98	31,69	66,22	213,18
		0,98	0,99	0,93	0,95	0,99	1	0,90	0,99	1
35	Псеудо – први ред $q_e, \text{mg/g}$ $k_1, 1/\text{min}$ R^2	89,45 0,022 0,91			173,49 0,023 0,69			270,20 0,017 0,59		
	Псеудо – други ред $q_e, \text{mg/g}$ $q_e, \text{exp., mg/g}$ $k_2, \text{g/(mg min)}$ $h, \text{mg/(g min)}$ R^2	96,98 98,16 $3,1620 \cdot 10^{-4}$ 2,97 0,97			190 215,86 $1,61 \cdot 10^{-5}$ 0,58 0,84			298,96 358,14 $7,41 \cdot 10^{-5}$ 6,62 0,74		
	Бојдов модел R^2	0,99			0,91			0,92		
	Унутар -честична дифузија k_{diff} c R^2	I	II	III	I	II	III	I	II	III
		8,10	2,58	2,72	16,94	5,29	2,10	11,16	7,64	6,44
		2,03	41,72	39,8	12,27	61,05	136,75	72,94	87,93	114,04
		0,99	0,98	0,99	0,94	0,99	1	0,95	0,99	1
45	Псеудо – први ред $q_e, \text{mg/g}$ $k_1, 1/\text{min}$ R^2	99,99 0,045 0,92			202,51 0,022 0,77			301,37 0,014 0,63		
	Псеудо – други ред $q_e, \text{mg/g}$ $q_e, \text{exp., mg/g}$ $k_2, \text{g/(mg min)}$ $h, \text{mg/(g min)}$ R^2	106,15 105,19 $6,81 \cdot 10^{-5}$ 0,766 0,99			220,17 240,16 $1,42 \cdot 10^{-5}$ 0,688 0,89			337,06 399,50 $5,19 \cdot 10^{-5}$ 5,90 0,77		
	Бојдов модел R^2	0,95			0,94			0,95		
	Унутар – честична дифузија k_{diff} c R^2	I	II	III	I	II	III	I	II	III
		11,85	2,47	2,97	13,70	5,19	2,99	10,61	7,70	8,11
		6,85	64,85	59	32,24	86,28	91,99	78,42	105,91	91,83
		0,99	0,96	0,92	0,93	0,98	1	0,98	0,97	1

7.2.7. Испитивање адсорпционо – десорпционих процеса

Потенцијална примена отпадне шљаке из топлане у Ваљеву и термоелектране Костолац за уклањање етил ксантата из водених раствора поред високог капацитета зависи и од стабилности адсорбента након завршеног процеса уклањања, тј. зависи од тога да ли долази до поновног отпуштања етил ксантата или остаје чврсто везан и ефикасно уклоњен. Због тога је од великог значаја било да се испита да ли долази до десорпције етил ксантата. Испитивања су рађена по процедури описаној у поглављу 6.3.7. и добијени резултати су приказани на лици 54.



Слика 54. Адсорпциона (-■-) -десорпциона изотерма ксантата за три почетне концентрације: 20 % (-▼-), 45 %(-▲-) и 75 % (-●-) од максималног капацитета уклањања (SC_{max}) за: а) отпадне шљаке из топлане у Ваљеву и б) отпадне шљаке из термоелектране Костолац.

Како се може видети на Слици 54, наком примене више десорпционих корака, количина везаног етил – ксантата се није смањила, напротив дошло је до додатног везивања овог загађивача за оба испитивана адсорбента при свим испитиваним концентрацијама. У случају отпадне шљаке из топлане у Ваљеву, десорпција није уочена ни на једном од наведена три засићења. При засићењима од 45 % и 75 %, долази до додатне адсорпције, што указује на даљи адсорпциони потенцијал за везивање етил – ксантата. Адсорпционе криве расту ка вишим вредностима и то за засићење од 45 % са 202 на 206 mg/g (повећање од 2 %), док за засићење од 75 % расту са 281 на 310 mg/g (повећање од 7 %).

Код отпадне шљаке из термоелектране Костолац такође не долази до десорпције, већ до додатне адсорпције етил – ксантата. За засићење од 45 % такође као и код отпадне шљаке из топлане у Ваљеву долази до повећања количине адсорбованог ксантата са 220,16 на 221,97 mg/g, што представља повећање од 1 %. Код засићења од 75 %, такође се уочава израженија адсорпција као код отпадне шљаке из топлане у Ваљеву, при чему се такође количина адсорбованог етил - ксантата повећава са 316,51 на 319,98 mg/g, што одговара повећању од 2%. Из свега наведеног, може се закључити да су обе отпадне шљаке безбедне за коришћење у процесу уклањања етил – ксантата из контаминираних вода, имајући у виду не отпуштају везани етил – ксантат, већ га додатно адсорбују.

7.2.8. Испитивање отпадне шљаке као адсорбента за уклањање етил – ксантата из отпадне воде флотацијског постројења за прераду руде бакра и племенитих метала у Бору

На основу спроведене карактеризације за обе отпадне шљаке показало се да се адсорпција етил – ксантата одвија како на површини, тако и у унутрашњим каналима и шупљинама материјала. Резултати СЕМ - ЕДС анализе су показали да се етил – ксантат везује у зонама богатим гвожђем и баком што указује да модификација игра кључну улогу у формирању везивних центара на површини материјала. Тачка нултог наелектрисања (pH_{pzc}) је показала да се етил – ксантат може везивати за површину обе отпадне шљаке електростатичким силама, али и другим врстама интеракције као што су слабе Ван дер Валсове силе и хемијске везе. Додатна испитивања су показала да не долази до десорпције етил – ксантата са површине обе отпадне шљаке. Са порастом температуре уочава се боље везивање етил – ксантата за отпадну шљаку, а подешавање рН вредности на 10 је довело до најбоље ефикасности уклањања адсорбата из рудничких отпадних вода.

Имајући у виду претходно описану ефикасност отпадне шљаке као адсорбента у уклањању етил – ксантата у лабораторијским условима, јавила се потреба да се адсорпциона способност материјала испита и на реалном узорку отпадне воде из флотацијског јаловишта рудника бакра и племенитих метала у Бору. Уколико би се показала велика ефикасност адсорбента као и у лабораторијским условима то би потенцијално могло довести до његове шире примене у индустрији рударства обзиром на велике количине отпадних вода које се на дневном нивоу произведу.

Узорак отпадне воде узет је из отпадне воде флотацијског постројења на јаловишту у Бору. Узорак је са изабране локације узет у складу са одговарајућим стандардом (SRPS ISO 5667 - 10:2021, ДЕО 10: Квалитет воде. Узимање узорака. Део 10: Упуство за узимање узорака отпадних вода). Након доношења у лабораторију, узорак је остављен да одстоји 24 сата како би се издвојио евентуални крупнији талог. Следећег дана је узорак профилиран на бихнеровом левку како би се одстраниле нечистоће. Експеримент је даље рађен на добијеном филтрату додавањем 10 mg отпадне шљаке у 50 cm³ отпадне воде из јаловишта. Адсорпција је праћена у току 24 сата на 25 °C и на рН 10. Како би се поредила ефикасност адсорбента у односу на лабораторијске услове, експеримент је рађен паралелно и са воденим раствором етил – ксантата, при чему је концентрација износила 20,85 mg/dm³ за обе отпадне шљаке.

С обзиром да је концентрација етил – ксантата у реалном узорку била релативно ниска, а како би се повећала тачност мерења, експеримент је рађен тако што је 20 mg/dm³ етил – ксантата растворено у 1 l воде која је узета из флотацијског јаловишта рудника бакра и племенитих метала у Бору. На овај начин је постигнуто прецизније мерење концентрације адсорбата јер померено на средину калибрационе криве где је тачност мерења била највећа.

Након извршеног експеримента, примећује се да долази до значајног смањења концентрације етил – ксантата у отпадној води услед третмана са обе отпадне шљаке. Код обе отпадне шљаке почетна концентрација од 20,29 mg/dm³ етил – ксантата се смањила. Код отпадне шљаке из топлане у Ваљеву концентрација етил - ксантата се смањила на 5,19 mg/dm³ што значи да је уклоњено 75 % адсорбата. Још боља ефикасност се показала код отпадне шљаке из термоелектране Костолац где је уклоњено 81,5 % етил – ксантата, па је вредност концентрације етил – ксантата опала на 3,78 mg/dm³. Добијени резултати указују на велику адсорпциону способност коришћења материјала и њихову погодну примену за уклањање етил - ксантата. У табели 16 је дато поређење између реалних узорака обе отпадне шљаке са узорцима из лабораторије.

Табела 16. Поређење између реалних узорака и узорака из лабораторије обе отпадне шљаке.

Узорци	Почетна концентрација узорака (mg/dm ³)	Концентрација у филтрату након адсорпције (mg/dm ³)	
		Реални узорак (mg/dm ³)	Узорак из лабораторије (mg/dm ³)
Отпадна шљака из топлане у Ваљеву	20,29	5,19	3,18
Отпадна шљака из термоелектране Костолац	20,85	3,78	1,46

Из Табеле 16 се може закључити да су боље вредности адсорпције уочене код отпадне шљаке из термоелектране Костолац, али и да су обе отпадне шљаке већу ефикасност показали лабораторијски услови. Ово може значити да су неке компоненте присутне у реалном узорку отпадне воде из флотацијског јаловишта ометале ефикасну адсорпцију етил – ксантат, те она није била толико успешна као и у воденом раствору етил – ксантата.

Обзиром на токсичност етил – ксантата по организам човека неопходно је да се у што већој мери уклони из рудничких отпадних вода. Са еколошког аспекта циљ би требало да буде његово уклањање испод границе токсичности која износи <1 mg/dm³ [31]. Када се добијене финалне вредности концентрације етил – ксантата након 24 часа за обе отпадне шљаке упореде са наведеном границом може се закључити да отпадна шљака као адсорбент није успела да вредност концентрације етил – ксантата доведе испод границе токсичности, што значи да би потенцијална примена ових материјала у реалним условима морала бити у виду вишестепеног пречишћавања.

Ефикасније уклањање, а самим тим и мању токсичност показала је отпадна вода третирана отпадном шљаком из термоелектране Костолац (3,78 mg/dm³ се може сматрати релативно ниском вредношћу која је близу границе токсичности). Међутим, даља употреба отпадне шљаке као еколошки прихватљивог адсорбента за уклањање етил – ксантата подразумевала би даља испитивања ефикасности уклањања као и потенцијално дуже време адсорпције обзиром да на вредностима 75 и 81,5 % уклањања не долази до десорпције приликом дужег периода извођења експеримената. У наведеном случају потенцијално би могло доћи до додатног смањења концентрације адсорбата и његовог свођења испод границе токсичности.

Ако се узме у обзир да је капацитет везивања етил – ксантата код отпадне шљаке из топлане у Ваљеву 75,49 mg/g, а капацитет везивања код отпадне шљаке из термоелектране Костолац нешто већи и износи 82,53 mg/g могу се прерачунати запремине отпадне воде које би 1 g отпадне шљаке био у стању да пречисти од етил – ксантата. Добијене количине износе: 3,72 dm³ за отпадну шљаку из топлане у Ваљеву, а 4,06 dm³ за отпадну шљаку из термоелектране Костолац. То значи да би за пречишћавање 1 тоне отпадне рудничке воде било потребно око 250 g отпадне шљаке што је мала количина и самим тим би допринела економичности процеса.

7.3. Примена отпадне шљаке у грађевинској индустрији као замена за цемент у производњи малтера и бетона

7.3.1. Одређивање пуцоланске активности и утицај замене цемента отпадном шљаком из топлане у Ваљеу на својства цементне пасте

У циљу утврђивања могућности примене отпадне шљаке из топлане у Ваљеу, као додатка типа II за производњу бетона у складу са стандардом EN- 206, најпре је извршено испитивање њихове пуцоланске активности путем одређивања класе пуцоланског материјала (Class of pozzolanic materials) и индекса активности (Activity index). Резултати испитивање су представљени у Табели 17.

Табела 17. Резултати испитивања отпадне шљаке из топлане у Ваљеу.

Испитивање на отпадној шљаци из Топлане у Ваљеу				
Бр.	Особина	Стандард	Резултати	Критеријуми
1.	Класа пуцоланског материјала	SRPS B.C1.018	Отпадна шљака не садржи пуцоланску активност	Не задовољава
2.	Индекс активности чврстоће	ASTM C311-C311-13 (20 % замена шљаке)	7 дана – 78.78% > 75% (Захтеви ASTM C 618-15) 28 дана – 66,50% > 75% (Захтеви ASTM C 618-15)	Задовољава Не задовољава
3.	Индекс активности	EN 450-1 (25 % замена шљаке)	28 дана- 76,89 %; > 77,61 % (Захтеви EN 450-1 п. 5.3.2) 90 дана- 76,4 %; > 85 % (Захтеви EN 450-1 п. 5.3.2)	Задовољава Не задовољава
4.	Потреба за водом	EN 450-1 Annex B	113 %; < 95 % (Захтеви EN 450-1 п. 5.3.6)	Не задовољава
5.	Почетак везивања Крај везивања	EN 196-3	180min; < 2× 100 % цемент (100 % цемент- 115 min) (Захтеви EN 450-1 п. 5.3.5) 240 min; (100 % цемент- 165 min) нема услов за крај везивања	Не задовољава
6.	Сталност запремине	EN 196-3	1,5 mm (100 % цемент- 1 mm); < 10 mm (Захтеви EN 450-1 п. 5.3.3)	Задовољава

Отпадна шљака из топлане у Ваљеу према вредностима пуцоланске активности не садржи пуцоланску активност и не задовољава критеријуме према стандарду EN 450-1 и ASTM C311-C311-13, због чега се не може користити као замена цемента у малтеру и бетону.

Критеријуми у погледу потребе за водом и почетка везивања (Water requirement and Initial setting time) прописани истим стандардом нису испуњени, док је услов сталности запремине (Soundness) испуњен. Међутим, додавањем силикатне прашине, која показује изразите пуцоланске особине, могуће је значајно побољшати пуцоланску активност отпадне шљаке, чиме се омогућава њена потенцијална примена као замене за цемент. Направљено је укупно пет различитих мешавина цемента са отпадном шљаком: еталон мешавина (ознака Е) и четири мешавине у којима је извршена делимична замена цемента са отпадном шљаком и силикатном прашином у масеном односу од 10, 15, 20 и 25 % (ознаке: П10-3, П15-3, П20-3, П25-3). Количина отпадне шљаке у овим мешавинама била је у опсегу 8,9 – 22,2 %, док је садржај силикатне прашине био у опсегу 1,1 -2,8 %, што се може види у Табели 17. У Табели 18 дати су резултати отпадне шљаке са додатком силикатне прашине.

Табела 18. Резултати отпадне шљаке са додатком силикатне прашине.

Испитивање на отпадној шљаци са додатком силикатне прашине			
Е – еталон (без замене цемента)			
П10-3 – замена цемента са 8,9 % шљаке и 1,1 % силикатне прашине (у збиру 10 % замене цемента)			
П15-3 – замена цемента са 13,3% шљаке и 1,7% силикатне прашине (у збиру 15% замене цемента)			
П20-3 – замена цемента са 17,8%шљаке и 2,2% силикатне прашине (у збиру 20% замене цемента)			
П25-3 – замена цемента са 22,2% шљаке и 2,8% силикатне прашине (у збиру 25% замене цемента)			
Индекс активности	EN 450-1	П10-3	28 дана – 95,12% > 75% (Захтеви EN 450-1 р. 5.3.2) 90 дана – 93,20% > 85% (Захтеви EN 450-1 р. 5.3.2)
		П15-3	28 дана – 90,81% > 75 (Захтеви EN 450-1 р. 5.3.2) 90 дана – 89,11% > 85% (Захтеви EN 450-1 р. 5.3.2)
		П20-3	28 дана – 86,87% > 75 (Захтеви EN 450-1 р. 5.3.2) 90 дана – 85,20% > 85% (Захтеви EN 450-1 р. 5.3.2)
		П25-3	28 дана – 82,27% > 75% (Захтеви EN 450-1 р. 5.3.2) 90 дана – 81,14% > 85% (Захтеви EN 450-1 р. 5.3.2)

Након што је потврђено да отпадна шљака поседују пуцоланска својства, приступило се испитивању утицаја делимичне замене цемента отпадном шљаком на својства цементне пасте, малтера и бетона. Детаљни резултати ових испитивања биће дати у одељцима 7.3.2 и 7.3.3. Испитивање састава смеше малтера на бази Портланд цемента, природног песка и додатка отпадне шљаке.

7.3.2. Резултати испитивања малтера на бази Портланд цемента, природног песка и додате отпадне шљаке из топлане у Ваљеву

Припрема мешавина малтера и производња очврслог узорка ради испитивања физичко – механичких карактеристика очврслог малтера извршени су према стандарду EN 191-1. Пробне малтерске мешавине справљене су са природним речним агрегатом (песком) крупноће зрна 0-2 mm, Портланд цементом СЕМ I 52 R, отпадном шљаком, водом и хемијским додатком типа суперпластификатора. Направљено је укупно 5 различитих мешавина малтера: еталон мешавина (ознака Е) и четири мешавине (П10-3, П15-3, П20-3, П25-3) у којима је цемент замењен са отпадном шљаком и силикатном прашином у масеном уделу од 10, 15, 20 и 25 %. Однос масе између количине везива и песка у свим мешавинама био је 1:3, док је однос масе између воде и везива био 1:2 У Табелама 18-21 су дати састави малтерских мешавина, као и резултати испитивања на свежем и очврсллом малтеру.

Табела 19. Резултати испитивања малтера на бази Портланд цемента, природног песка и додатка отпадне шљаке.

Испитивање малтера на бази Портланд цемента, природног песка и додатка отпадне шљаке из топлане у Ваљеву.				
Референтна мешавина – еталон (Е): Цемент: 490 kg Природни песок (0-2 mm): 1470 kg Вода: 245 kg Суперпластификатор: 3,92 kg (0,8 %)	Мешавина са 10 % замене цемента (П10-3): Цемент: 441 kg Отпадна шљака: 43,6 kg Силикатна прашина: 5,4 kg Природни песок (0-2 mm): 1470 kg Вода: 245 kg Суперпластификатор: 3,92 kg (0,8%)	Мешавина са 15% замене цемента (П15-3): Цемент: 416,5 kg Отпадна шљака: 65,2 kg Силикатна прашина: 8,3 kg Природни песок (0-2 mm): 1470 kg Вода: 245 kg Суперпластификатор: 3,92 kg (0,8%)	Мешавина са 20 % замене цемента (П20-3): Цемент: 392 kg Отпадна шљака: 87,2 kg Силикатна прашина: 10,8 kg Природни песок (0-2 mm): 1470 kg Вода: 245 kg Суперпластификатор: 3,92 kg (0,8%)	Мешавина са 25 % замене цемента (П25-3): Цемент: 367,5 kg Отпадна шљака 108,8 kg Силикатна прашина: 13,7 kg Природни песок (0-2 mm): 1470 kg Вода 245 kg Суперпластификатор: 3,92 kg (0,8%)
Бр.	Особина	Стандард	Ознака	Резултат
1.	Козистенција	EN 1015-3	Е	205 mm
			П10-3	187 mm
			П15-3	169 mm
			П20-3	152 mm
			П25-3	136 mm
2.	Запреминска густина свежег малтера	EN 1015-6	Е	2248 kg/m ³
			П10-3	2215 kg/m ³
			П15-3	2186 kg/m ³
			П20-3	2158 kg/m ³
			П25-3	2126 kg/m ³
3.	Запреминска маса очврслог малтера	EN 1015-10	Е	2176 kg/m ³
			П10-3	2132 kg/m ³
			П15-3	2073 kg/m ³
			П20-3	2055 kg/m ³
			П25-3	2031 kg/m ³
4.	Чврстоћа на савијање	EN 196-1 (EN 1015-11)	Е	7,2 МПа (7 дана), 10,0 МПа (28 дана), 10,8 МПа (90 дана)
			П10-3	6,4 МПа (7 дана), 9,7 МПа (28 дана), 10,5 МПа (90 дана)
			П15-3	6,8 МПа (7 дана), 9,7 МПа (28 дана), 10,2 МПа (90 дана)
			П20-3	6,7 МПа (7 дана), 10,0 МПа (28 дана), 10,3 МПа (90 дана)
			П25-3	6,9 МПа (7 дана), 9,9 МПа (28 дана), 10,2 МПа (90 дана)
5.	Чврстоћа на притисак	EN 196-1 (EN 1015-11)	Е	46,9 МПа (7 дана), 53,3 МПа (28 дана), 61,5 МПа (90 дана)
			П10-3	41,3 МПа (7 дана), 50,7 МПа (28 дана), 57,2 МПа (90 дана)
			П15-3	40,2 МПа (7 дана), 48,4 МПа (28 дана), 54,5 МПа (90 дана)
			П20-3	37,4 МПа (7 дана), 47,3 МПа (28 дана), 52,5 МПа (90 дана)
			П25-3	35,4 МПа (7 дана), 46,3 МПа (28 дана), 49,7 МПа (90 дана)
6.	Абсорпција воде (Одређивање упијања вода на атмосферском притиску)	EN 13755	Е	7,1%
			П10-3	7,5%
			П15-3	8,2%
			П20-3	8,1%
			П25-3	7,9%
7.	Абсорпција воде (Одређивање коефицијента упијања воде услед капиларних појава при очвршћавању цемента)	EN 1015-18		Резултати дати у Табели 19
8.	Скупљање	SRPS B.C8.029:1979 (ASTM C 596)		Резултати дати у Табели 20
9.	Адхезија на бетонску подлогу (Одређивање адхезивне чврстоће очврслог малтера за малтерисање на подлогама)	EN 1015-12	Е	1,7 N/mm ²
			П10-3	1,6 N/mm ²
			П15-3	1,3 N/mm ²
			П20-3	1,1 N/mm ²
			П25-3	0,9 N/mm ²

Табела 20. Коефицијент упијања воде услед капиларног дејства (C).

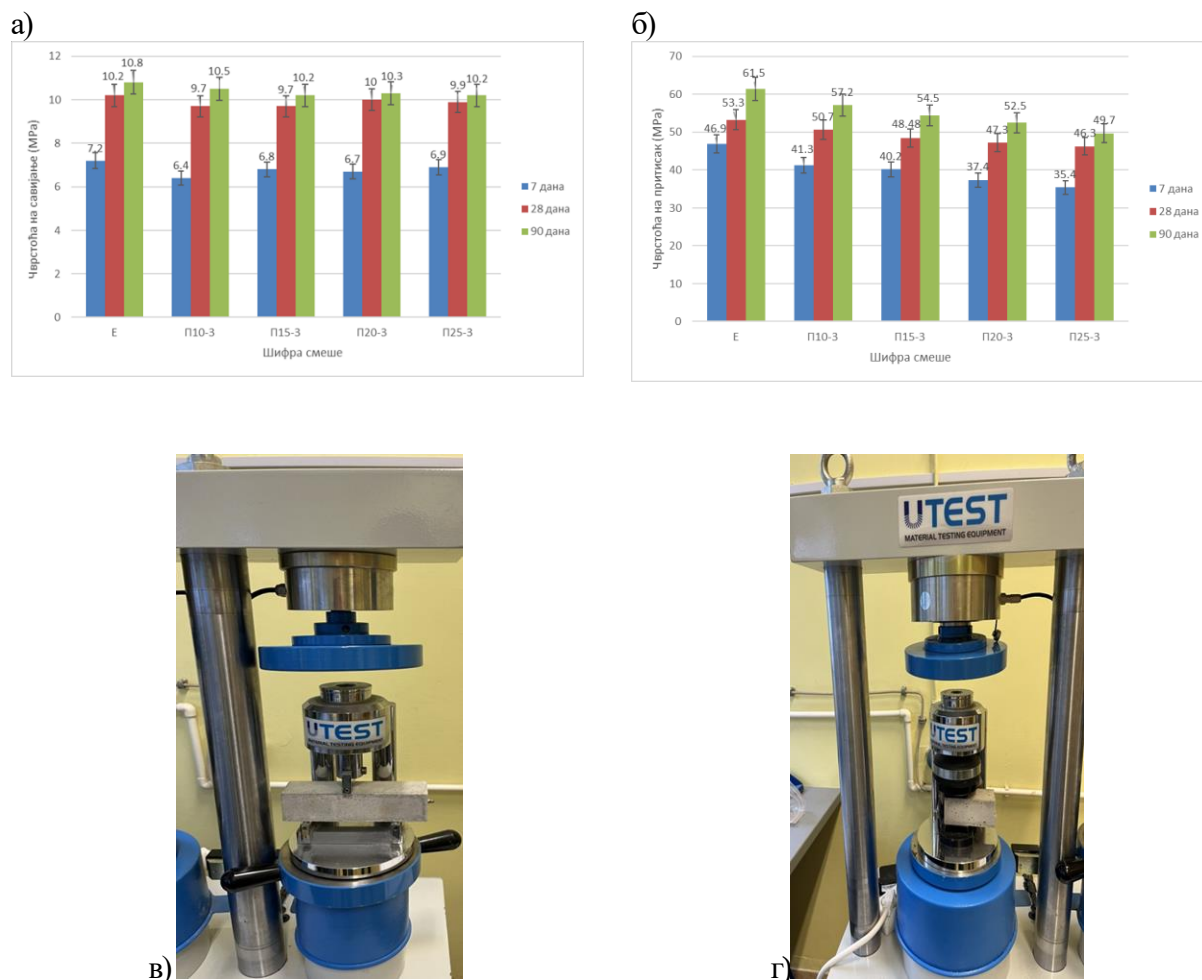
Ознака малтера	Коефицијент упијања воде услед капиларног дејства (C)	
	Сви малтери осим репаратурних, [kg/(m ² ·min ^{0.5})]	Репаратурни малтери, [kg/m ²]
E	0,25	7,65
П10-3	0,21	5,19
П15-3	0,23	5,88
П20-3	0,24	5,67
П25-3	0,19	5,11

Табела 21. Скупљање услед сушења у периоду од 90 дана.

Ознака малтера	E	П10-3	П15-3	П20-3	П25-3
Старост (дани)	$\varepsilon_{sm,sr}$ [mm/m]				
7	-0,21	-0,31	-0,45	-0,64	-0,21
14	-0,26	-0,41	-0,71	-0,75	-0,26
21	-0,11	-0,43	-0,82	-0,89	-0,11
56	-0,23	-0,52	-0,76	-0,86	-0,23
90	-0,33	-0,53	-0,79	-0,82	-0,33

Током испитивања конзистенције малтера, распростирање малтера на потресном столу се смањивало са повећањем процента замене цемента са отпадном шљаком и силикатном прашином. Разлог је повећана потреба за водом отпадне шљаке, чиме се смањује количина слободне воде у малтерској мешавини, а самим тим и њена пластичност. Резултати замене цемента са повећањем садржаја отпадне шљаке упућује на благо смањење запреминске масе малтера у свежеом и чврстом стању. Могући разлози су нижа специфична маса отпадне шљаке у односу на цемент, као и повећана порозност малтера услед смањења пластичности.

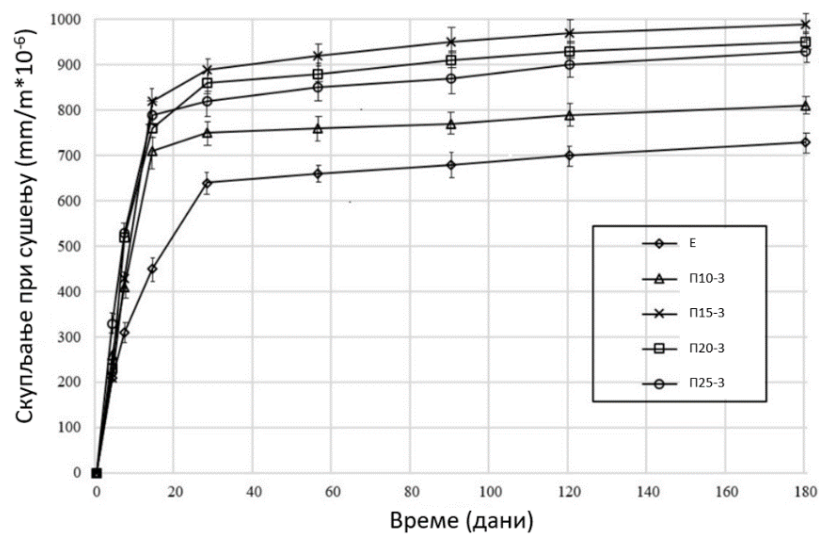
Механичке карактеристике, посебно чврстоћа на притисак, представљају кључне параметре за цементне композите. Испитивање чврстоће на савијање и притисак вршена су на узорку малтера старости 7, 28 и 90 дана приказани су на Слици 55а, б и в. Може се приметити да са повећањем количине замене цемента са отпадном шљаком, чврстоће малтерских епрувета опадају при мањој старости за 7 дана што се може видети у Табели 19.



Слика 55. а) Чврстоћа на савијање и б) Чврстоћа на притисак узорака малтера и приказ апаратуре за испитивање в) чврстоће на притисак и г) на савијање.

С друге стране, са повећањем старости малтерских епрувета (28 и 90 дана), чврстоћа малтера са отпадном шљаком се приближава вредностима еталонског малтера. То се може приписати пуцоланској реакцији отпадне шљаке и силикатне прашине, која се манифестује у каснијој фази очвршћавања. Из тог разлога се проценат могуће замене цемента отпадном шљаком процењује на основу чврстоће на 90 дана. Са дијаграма се примећује да је смањење чврстоће на савијање (од 7 до 19,2 %) које се јавља са повећањем процента замене цемента отпадном шљаком мање од смањења чврстоће на притисак. Обзиром да је 15 -20 % прихватљив ниво смањења чврстоће, онда се може закључити да се до 20 % цемента може заменити отпадном шљаком при производњи малтера.

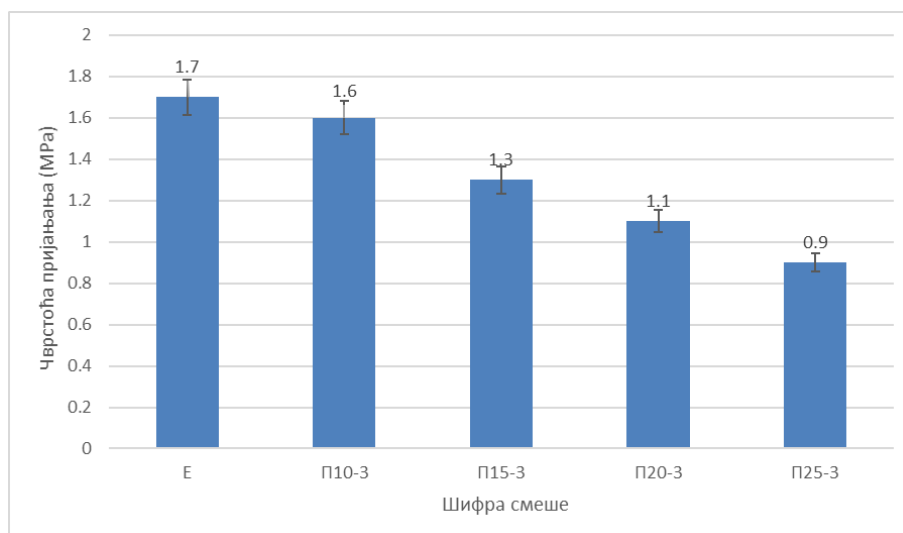
Поред тога, замена цемента отпадном шљаком резултира повећањем вредности апсорпције воде при атмосферском притиску, док са друге стране доприноси смањењу коефицијента апсорпције услед капиларне апсорпције воде, без обзира на методу испитивања. Максимална разлика у апсорпцију воде износила је 15%. На Слици 56 дат је графички приказ скупљања малтера услед сушења.



Слика 56. Скупљање узорака малтера услед сушења.

На основу резултата мерења скупљања малтера услед сушења, може се приметити да мешавине малтера са додатком отпадне шљаке имају више вредности скупљања у каснијој фази очвршћавања (28 и 90 дана) у поређењу са референтним малтером. Могући разлог зашто долази до повећања скупљања је присуство пуцоланске реакције између отпадне шљаке и силикатне прашине. Према датој литератури, истраживачи који су испитивали утицај стакленог праха на особине малтерних мешавина уочили су слична запажања [116].

Замена цемента отпадном шљаком је такође утицала на адхезију малтерских мешавина и изазвала њено смањење. Са Слика 56, може се приметити да са повећањем процента замене цемента, адхезија опада при чему се ово смањење креће од 6 до 47 %. Дозвољена доња граница адхезивне чврстоће репаратурних малтера је 1,5 МПа, а све испитане мешавине малтера осим П25-3 испуњавају овај услов.



Слика 57. Резултати адхезије малтерних мешавина.

Поред свега наведеног, резултати теста лужења за обе отпадне шљаке су показали да су концентрације Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, Cd и Ag биле испод дозвољене граничне вредности прописане стандардом EN 12457-2, што указује да се обе отпадне шљаке могу безбедно користити као грађевински материјал без опасности по животну средину.

7.3.3. Резултати испитивања бетона на бази Портланд цемента, природног агрегата и додате отпадне шљаке из топлане у Ваљеву

Применом наведених метода у одељку 6.4.1. добијени су резултати испитивања бетонских мешавина на бази Портланд цемента, природног песка, крупног дробљеног агрегата и додатка отпадне шљаке у тачно дефинисаном проценту. Пробне бетонске мешавине су направљене са природним речним агрегатом (песком) крупноће зрна 0-4 mm, крупним дробљеним агрегатом (фракције 4/8 mm и 8/16 mm), Портланд цементом СЕМ I 52 R, отпадном шљаком, силикатном прашином, водом и хемијским додатком типа суперпластификатор. Такође, све мешавине су направљене са истим масеним односом воде и везива, $w/b = 0,486$ и са истим масеним односом агрегата и везива, $m_{agg}/m_b = 5,003$. Направљено је укупно пет различитих мешавина: еталон мешавина (ознака Е) и четири мешавине у којима је извршена делимична замена цемента отпадном шљаком у истом масеном износу од 10 %, 15%, 20 % и 25 % као код израде малтера (П10-3, П15-3, П20-3, П25-3). У Табели 22, дати су састави бетонских мешавина, као и резултати испитивања на свежем и очврслом бетону.

Табела 22. Састави бетонских мешавина и резултати испитивања на свежем и очврслом бетону на бази Портланд цемента цемента, природног песка, крупног дробљеног агрегата и додате отпадне шљаке из топлане у Ваљеву.

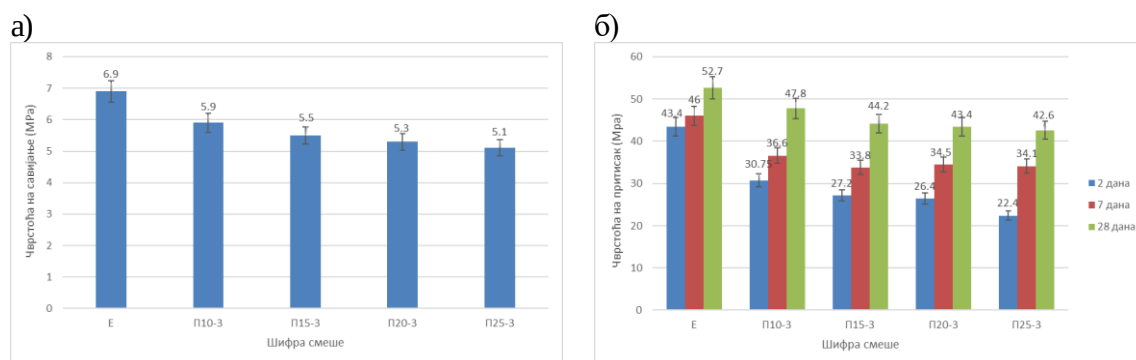
Испитивања бетона на бази Портланд цемента, природног песка, крупно дробљеног агрегата и додатка отпадне шљаке из топлане у Ваљеву.				
Е: Цемент:375 kg Природни песок (0-4 mm) – 40% ili 752 kg Дробљени агрегат (4/8 mm) – 23% ili 432 kg Дробљени агрегат (8/16 mm) – 37% ili 692 kg Вода:182,25 kg Суперпластифика тор: 3,75 kg (1,0%)	Р10-3: Цемент: 337,5 kg Отпадна шљака: 33,33 kg Силикатна прашина: 4,17 kg Природни песок (0-4 mm) – 40% ili 752 kg Дробљени агрегат (4/8 mm) – 23% ili 432 kg Дробљени агрегат (8/16 mm) – 37% ili 692 kg Вода: 182.25 kg Суперпластификатор: 3,75 kg (1.0%)	Р15-3: Цемент: 318,75 kg Отпадна шљака: 50,0 kg Силикатна прашина: 6,25 kg Природни песок (0-4 mm) – 40% ili 752 kg Дробљени агрегат (4/8 mm) – 23% ili 432 kg Дробљени агрегат (8/16 mm) – 37% ili 692 kg Вода:182,25 kg Суперпластификатор: 3,75 kg (1,0%)	Р20-3: Цемент:300 kg Отпадна шљака: 66,67 kg Силикатна прашина: 8,33 kg Природни песок (0-4 mm) – 40% ili 752 kg Дробљени агрегат (4/8 mm) – 23% ili 432 kg Дробљени агрегат (8/16 mm) – 37% ili 692 kg Вода:82,25 kg Суперпластификатор:75 kg (1,0%)	Р25-3: Цемент:281,25 kg Отпадна шљака:3,33 kg Силикатна прашина: 10,42 kg Природни песок (0-4 mm) – 40% ili 752 kg Дробљени агрегате (4/8 mm) – 23% ili 432 kg Дробљени агрегат (8/16 mm) – 37% ili 692 kg Вода: 182.25 kg Суперпластификатор: 3,75 kg (1.0%)
1	Конзистенција – тест слегања	EN 12350-2	Е	240 mm
			П10-3	180 mm
			П15-3	140 mm
			П20-3	90 mm
			П25-3	20 mm
2	Запреминска маса бетона	EN 12350-6	Е	2473 kg/m ³
			П10-3	2432 kg/m ³
			П15-3	2369 kg/m ³
			П20-3	2349 kg/m ³
			П25-3	2341 kg/m ³
3	Садржај ваздуха у свежем бетону	EN 12350-7	Е	2,5%
			П10-3	3,4%
			П15-3	4,1%
			П20-3	5,0%
			П25-3	5,6%
4	Запреминска маса бетона у очврслом стању (засићеног водом)	EN 12390-7	Е	2465 kg/m ³
			П10-3	2422 kg/m ³
			П15-3	2360 kg/m ³
			П20-3	2338 kg/m ³
			П25-3	2331 kg/m ³
5	Чврстоћа на савијање	EN 12390-5	Е	6,9 МПа (28 дана)
			П10-3	5,9 МПа (28 дана)
			П15-3	5,5 МПа (28 дана)
			П20-3	5,3 МПа (28 дана)
			П25-3	5,1 МПа (28 дана)
6	Чврстоћа на притисак	EN 12390-3	Е	43,4 МПа (2 дана), 46,0 МПа (7 дана), 52,7 МПа (28 дана)
			П10-3	30,7 МПа (2 дана), 36,6 МПа (7 дана), 47,8 МПа (28 дана)
			П15-3	27,2 МПа (2 дана), 33,8 МПа (7 дана), 44,2 МПа (28 дана)
			П20-3	26,4 МПа (2 дана), 34,5 МПа (7 дана), 43,4 МПа (28 дана)
			П25-3	22,4 МПа (2 дана), 34,1 МПа (7 дана), 42,6 МПа (28 дана)

На основу резултата испитивања конзистенције бетона, може се закључити да се са повећањем садржаја отпадне шљаке конзистенција опада. То може бити последица порозности отпадне шљаке уз способност задржавања воде, чиме се смањује количина слободне воде у бетонској мешавини, а самим тим и конзистенција. У мешавини са 25 % отпадног материјала слегање је било најмање.

Садржај увученог ваздуха у свежи бетон се повећава са повећањем процента замене цемента отпадном шљаком, што се може преписати бољој уградњи бетона направљеног са отпадном шљаком. Мешавина отпадне шљаке П25-3 има највећи проценат увученог ваздуха (5.6 %), док еталон мешавина (Е) има најмањи проценат (2,5 %). Разлог овога може бити већи садржај увученог ваздуха у свеж бетон а мања количина агрегата у смешама од којих је направљена делимична замена цемента, као и нижој специфичној маси отпадне шљаке у односу на цемент.

Испитивање чврстоће на савијање рађено је на узорцима старости 28 дана (Слика 58а). Са Сlike 58а се може уочити да са повећањем замене цемента опада чврстоћа на савијање. Ово опадање чврстоће у односу на референтни бетонски узорак је био у распону од 14 до 26 %.

Чврстоћа на притисак је најзначајнија карактеристика бетона и одређује се на узорцима старости 2, 7, и 28 дана што се може видети на Слици 58б. Најпре, може се приметити да са повећањем замене цемента отпадном шљаком, чврстоће бетонских узорака свих старости опадају. У првих 7 дана, највећи пораст чврстоће на притисак бележи узорак еталона (Е), док са повећањем старости притисна чврстоћа бетона припремљеног са отпадном шљаком приближава еталон бетонском узорку због одложене пуцоланске реакције. Опадање чврстоће на притисак након 28 дана износило је 7,2 – 21,7 %, на основу чега се може закључити да се у производњи бетона цемент може заменити отпадном шљаком између 10 - 25 %.



Слика 58. а) Чврстоћа на савијање и б) чврстоћа на притисак узорака бетона.

Уопштено говорећи, замена цемента отпадном шљаком у сировом облику у производњи малтера и бетона може бити алтернатива постојећим производним технологијама, елиминишући неке од скувих и енергетски интензивних методологија производње бетона или одлагања отпадне шљаке. Што је још важније, овим истраживањем по први пут се показује да се отпадна шљака која настаје у процесу сагоревања угља у топланама и термоелектранама у Републици Србије као еколошки штетан отпад може трансформисати у безбедне и стабилне производе у грађевинарству.

7.3.4. Одређивање пуцоланске активности и утицај замене цемента отпадном шљаком из термоелектране Костолац на својства цементне пасте

Како би се испитала могућност коришћења отпадне шљаке из термоелектране Костолац као додатка типа II за производњу бетона у складу са стандардом EN- 206, било је потребно испитати њену пуцоланску активност (Класа пуцоланског материјала) и индекса активности. Резултати испитивања су дати у Табели 23.

Табела 23. Резултати испитивања отпадне шљаке из термоелектране Костолац.

Испитивање на отпадној шљаци из термоелектране Костолац				
Бр.	Особина	Стандард	Резултати	Критеријуми
1.	Класа пуцоланског материјала	SRPS B.C1.018	Чврстоћа на савијање – 2,54 MPa > 2 MPa (Захтеви SRPS B.C1.018 р. 5,3 класа 5) Чврстоћа на притисак – 7,14 MPa > 5,00 MPa (Захтеви SRPS B.C1.018 р. 5,3 класа 5)	Задовољава Задовољава
2.	Индекс активности чврстоће	EN 450-1 (25 % замена шљаке)	28 дана – 76,14% > 75% (Захтеви EN 450 -1 P.5.3.2) 90 дана – 85,54% > 85% (Захтеви EN 450 -1 P.5.3.2)	Задовољава Задовољава
4.	Потреба за водом	EN 450-1 Annex B	100 %; < 95 % (Захтеви EN 450-1 р. 5.3.6)	Не задовољава
5.	Почетак везивања Крај везивања	EN 196-3	190min; < 2× 100 % цемент (100 % цемент- 115 min) (Захтеви EN 450-1 р. 5.3.5) 230 min; (100 % цемент- 160 min) нема услов за крај везивања	Задовољава
6.	Сталност запремине	EN 196-3	1,0 mm (100 % цемент- 1 mm); < 10 mm (Захтеви EN 450-1 р. 5.3.3)	Задовољава

На основу испитивања, отпадна шљака из термоелектране Костолац у односу на отпадну шљаку из топлане у Ваљеву показује пуцоланску активност и задовољава критеријуме према стандарду EN 450-1 и SRPS B.C1.018, због чега се може користити као делимична замена за цемент у производњи малтера и бетона. Параметри у погледу потребе за водом (Water requirement) прописани истим стандардом такође нису испуњени, као и код отпадне шљаке из топлане у Ваљеву, док су услов сталности запремине (Soundness) и почетак везивања (Initial setting time) испуњени. Такође, направљено је укупно пет различитих мешавина малтера са отпадном шљаком као и код отпадне шљаке из топлане у Ваљеву: еталон мешавина (ознака Е) и четири мешавине у којима је извршена делимична замена цемента са отпадном шљаком у масеном односу од 10, 15, 20 и 25 % (ознаке: П10-3, П15-3, П20-3, П25-3).

7.3.5. Резултати испитивања малтера на бази Портланд цемента, природног песка и додате отпадне шљаке из термоелектране Костолац

За припрему мешавина малтера и производња узорка ради испитивања физичко – механичких карактеристика очврслог малтера коришћен је стандард EN 191-1. Пробне малтерске мешавине справљене су са природним речним агрегатом (песком) крупноће зрна 0-2 mm, Портланд цементом СЕМ I 52 R, отпадном шљаком из термоелектране Костолац, водом и хемијским додатком типа суперпластификатора. Такође, направљено је укупно 5 различитих мешавина малтера: еталон мешавина (ознака Е -М) и и четири мешавине (П10-3, П15-3, П20-3, П25-3) у којима је цемент замењен са отпадном шљаком у масеном уделу од 10, 15, 20 и 25 %. Однос масе између количине везива и песка у свим мешавинама био је 1:3, док је однос масе између воде и везива био 1:2 као и код отпадне шљаке у Ваљеву. У Табелама 24 и 25 су дати састави малтерских мешавина, као и резултати испитивања на свежем и очврслом малтеру.

Табела 24. Резултати испитивања малтера на бази Портланд цемента, природног песка и додатка отпадне шљаке из термоелектране Костолац.

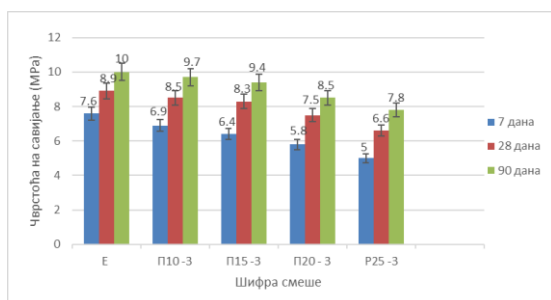
Испитивање малтера на бази Портланд цемента, природног песка и додатка отпадне шљаке из термоелектране Костолац				
Референтна мешавина – еталон (Е): Цемент: 490 kg Природни песок (0-2 mm): 1470 kg Вода: 245 kg Суперпластификатор: 3,92 kg (0,8 %)	Мешавина са 10 % замене цемента (П10-3): Цемент: 441 kg Отпадна шљака: 49 kg Природни песок (0-2 mm): 1470 kg Вода: 245 kg Суперпластификатор: 3,92 kg (0,8%)	Мешавина са 15% замене цемента (П15-3): Цемент: 416,5 kg Отпадна шљака: 73,5 kg Природни песок (0-2 mm): 1470 kg Вода: 245 kg Суперпластификатор: 3,92 kg (0,8%)	Мешавина са 20 % замене цемента (П20-3): Цемент: 392 kg Отпадна шљака: 98,0 kg Природни песок (0-2 mm): 1470 kg Вода: 245 kg Суперпластификатор: 3,92 kg (0,8%)	Мешавина са 25 % замене цемента (П25-3): Цемент: 367,5 kg Отпадна шљака: 122,5 kg Природни песок (0-2 mm): 1470 kg Вода: 245 kg Суперпластификатор: 3,92 kg (0,8%)
Бр.	Особина	Стандард	Ознака	Резултат
1.	Козистенција	EN 1015-3	Е	208 mm
			П10-3	195 mm
			П15-3	183 mm
			П20-3	170 mm
			П25-3	160 mm
2.	Запреминска густина свежег малтера	EN 1015-6	Е	2188 kg/m ³
			П10-3	2178 kg/m ³
			П15-3	2155 kg/m ³
			П20-3	2150 kg/m ³
			П25-3	2148 kg/m ³
3.	Запреминска маса очврслог матерa	EN 1015-10	Е	2178 kg/m ³
			П10-3	2170 kg/m ³
			П15-3	2150 kg/m ³
			П20-3	2142 kg/m ³
			П25-3	2140 kg/m ³
4.	Чврстоћа на савијање	EN 196-1 (EN 1015-11)	Е	7,2 МПа (7 дана), 8,9 МПа (28 дана), 10,0 МПа (90 дана)
			П10-3	6,9 МПа (7 дана), 8,5 МПа (28 дана), 9,7 МПа (90 дана)
			П15-3	6,4 МПа (7 дана), 8,3 МПа (28 дана), 9,4 МПа (90 дана)
			П20-3	5,8 МПа (7 дана), 7,5 МПа (28 дана), 8,5 МПа (90 дана)
			П25-3	5,0 МПа (7 дана), 6,6 МПа (28 дана), 7,8 МПа (90 дана)
5.	Чврстоћа на притисак	EN 196-1 (EN 1015-11)	Е	50,6 МПа (7 дана), 63,5 МПа (28 дана), 64,5 МПа (90 дана)
			П10-3	43,6 МПа (7 дана), 53,9 МПа (28 дана), 55,4 МПа (90 дана)
			П15-3	37,6 МПа (7 дана), 51,7 МПа (28 дана), 53,2 МПа (90 дана)
			П20-3	31,3 МПа (7 дана), 43,5 МПа (28 дана), 46,5 МПа (90 дана)
			П25-3	24,3 МПа (7 дана), 38,3 МПа (28 дана), 42,1 МПа (90 дана)
6.	Абсорпција воде (Одређивање упијања вода на атмосферском притиску)	EN 13755	Е	8,3%
			П10-3	8,6%
			П15-3	8,8%
			П20-3	9,0%
			П25-3	9,7%
7.	Абсорпција воде (Одређивање коефицијента упијања воде услед капиларних појава при очвршћавању цемента)	EN 1015-18		Резултати дати у Табели 24
8.	Адхезија на бетонску подлогу (Одређивање адхезивне чврстоће очврслог малтера за малтерисање на подлогама)	EN 1015-12	Е	1,5 N/mm ²
			П10-3	1,4 N/mm ²
			П15-3	1,2 N/mm ²
			П20-3	1,0 N/mm ²
			П25-3	0,8 N/mm ²

Табела 25. Коефицијент упијања воде услед капиларног дејства (C).

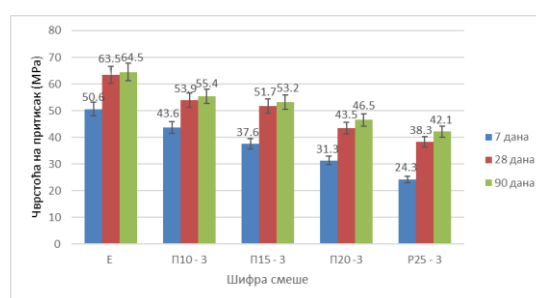
Ознака малтера	Коефицијент упијања воде услед капиларног дејства (C)	
	Сви малтери осим репаратурних, $[\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{min}^{-0.5})]$	Репаратурни малтери, $[\text{kg}/\text{m}^2]$
Е	0,25	7,19
П10-3	0,25	7,19
П15-3	0,30	7,81
П20-3	0,35	8,02
П25-3	0,35	8,13

Резултати замене цемента са повећањем садржаја отпадне шљаке из термоелектране Костолац указују на благо смањење запреминске густине малтера у свежем и чврстом стању. Могући разлози су нижа специфична маса отпадне шљаке у односу на цемент, као и повећана порозност малтера услед смањења пластичности као и код отпадне шљаке из топлане у Ваљеву. Разлика у односу на отпадну шљаку из топлане у Ваљеву је уочена у конзистенцији малтера где је отпадна шљака из термоелектране Костолац показала нешто више вредности, при чему је исто као и код отпадне шљаке из топлане у Ваљеву са порастом количине отпадне шљаке долази до смањења конзистенције у малтерској мешавини.

Испитивање чврстоће на савијање и притисак вршена су на узорку малтера старости 7, 28 и 90 дана, што се може видети на Сликама 59 и 60. Такође, као код отпадне шљаке из топлане у Ваљеву, може се уочити да са повећањем количине замене цемента са отпадном шљаком, чврстоће малтерских епрувета опадају независно од старости материјала.



Слика 59. Чврстоћа на савијање узорка малтера.

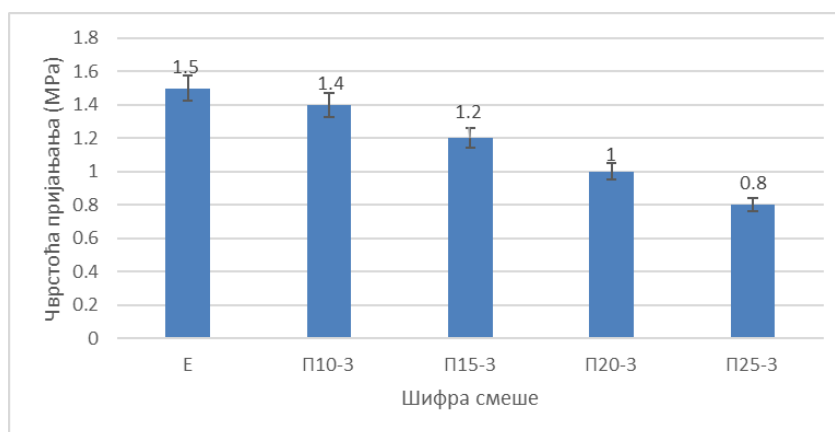


Слика 60. Чврстоћа на притисак узорка малтера.

Слично као и код отпадне шљаке из топлане у Ваљеву, са порастом старости малтерских епрувета (28 и 90 дана), чврстоћа материјала са отпадном шљаком се приближава вредностима еталонског малтера. Узрок томе је описана пуцоланска активност отпадне шљаке, која се огледа у каснијој фази очвршћавања. Сходно томе процена могућности коришћења отпадне шљаке као замене цемента процењује се такође на основу чврстоће на 90 дана. Са дијаграма се примећује да је смањење чврстоће на савијање (од 3 до 19,5 %) које се јавља са повећањем процента замене цемента отпадном шљаком мање од смањења чврстоће на притисак исто као и код отпадне шљаке из топлане у Ваљеву.

Приликом испитивања способности апсорпције воде при атмосферском притиску показано је да са повећањем удела отпадне шљаке из термоелектране Костолац у материјалу долази до повећања способности апсорпције воде, као и код отпадне шљаке из топлане у Ваљеву. Пораст у способности апсорпције воде приликом повећања удела отпадне шљаке са 10 на 25 % износио је 13%. Сличан тренд се уочава и приликом испитивања капиларног апсорпционог коефицијента, где је такође показан пораст у апсорпционој способности са повећањем удела отпадне шљаке. Приликом повећања удела отпадне шљаке са 10 на 25 % пораст у апсорпцији износио је 13%.

Замена цемента отпадном шљаком је такође утицала на адхезију малтерских мешавина и изазвала њено смањење. Са повећањем процента замене цемента, адхезија опада при чему се ово смањење креће од 14 до 43 %. Дозвољена доња граница адхезивне чврстоће репаратурних малтера је 1,5 МПа, те само П10-3 испуњава овај услов, док остале мешавине показују знатно мање вредности. На Слици 61 дат је приказ адхезије малтерних мешавина.



Слика 61. Резултати адхезије малтерних мешавина.

7.3.6. Резултати испитивања бетона на бази Портланд цемента, природног агрегата и додате отпадне шљаке из термоелектране Костолац

Као и код отпадне шљаке из топлане у Ваљеву, пробне бетонске мешавине су направљене са природним речним агрегатом (песком) крупноће зрна 0-4 mm, крупним дробљеним агрегатом (фракције 4/8 mm и 8/16 mm), Портланд цементом СЕМ I 52 R, отпадном шљаком, водом и хемијским додатком типа суперпластификатор. Такође, све мешавине су направљене са истим масеним односом воде и везива, $w/b = 0,486$ и са истим масеним односом агрегата и везива, $m_{agg}/m_b = 5,003$.

Направљено је укупно пет различитих мешавина: еталон мешавина (ознака Е) и четири мешавине у којима је извршена делимична замена цемента отпадном шљаком у истом масеном износу од 10 %, 15%, 20 % и 25 % као код израде малтера (П10-3, П15-3, П20-3, П25-3). У Табели 26, дати су састави бетонских мешавина, као и резултати испитивања на свежем и очврслом бетону.

Табела 26. Састави бетонских мешавина и резултати испитивања на свежем и очврслном бетону на бази Портланд цемента цемента, природног песка, крупног дробљеног агрегата и додате отпадне шљаке из термоелектране Костолац.

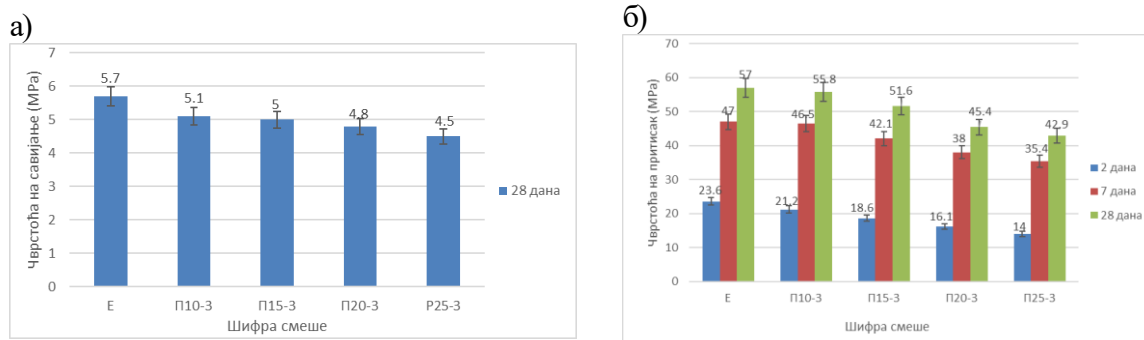
Испитивања бетона на бази Портланд цемента, природног песка, крупно дробљеног агрегата и додате отпадне шљаке из термоелектране Костолац.					
Е: Цемент: 375 kg Природни песок (0-4 mm) – 40% или 752 kg Дробљени агрегат (4/8 mm) – 23% или 432 kg Дробљени агрегат (8/16 mm) – 37% или 692 kg Вода: 182,25 kg Суперпластификатор : 3,75 kg (1,0%)		P10-3: Цемент: 337,5 kg Отпадна шљака: 37,50 kg Природни песок (0-4 mm) – 40% или 752 kg Дробљени агрегат (4/8 mm) – 23% или 432 kg Дробљени агрегат (8/16 mm) – 37% или 692 kg Вода: 182,25 kg Суперпластификатор: 3,75 kg (1,0%)		P15-3: Цемент: 318,75 kg Отпадна шљака: 56,25 kg Природни песок (0-4 mm) – 40% или 752 kg Дробљени агрегат (4/8 mm) – 23% или 432 kg Дробљени агрегат (8/16 mm) – 37% или 692 kg Вода: 182,25 kg Суперпластификатор: 3,75 kg (1,0%)	
				P20-3: Цемент: 300 kg Отпадна шљака: 75,0 kg Природни песок (0-4 mm) – 40% или 752 kg Дробљени агрегат (4/8 mm) – 23% или 432 kg Дробљени агрегат (8/16 mm) – 37% или 692 kg Вода: 182,25 kg Суперпластификатор: 75 kg (1,0%)	
				P25-3: Цемент: 281,25 kg Отпадна шљака: 93,75 kg Природни песок (0-4 mm) – 40% или 752 kg Дробљени агрегат (4/8 mm) – 23% или 432 kg Дробљени агрегат (8/16 mm) – 37% или 692 kg Вода: 182,25 kg Суперпластификатор : 3,75 kg (1,0%)	
1.	Конзистенција – тест слегања	EN 12350-2	Е	220 mm	
			П10-3	200 mm	
			П15-3	170 mm	
			П20-3	140 mm	
			П25-3	100 mm	
2.	Запреминска маса бетона у свежем стању	EN 12350-6	Е	2385 kg/m ³	
			П10-3	2376 kg/m ³	
			П15-3	2365 kg/m ³	
			П20-3	2357 kg/m ³	
			П25-3	2348 kg/m ³	
3.	Садржај ваздуха у свежем бетону	EN 12350-7	Е	2,8%	
			П10-3	3,3%	
			П15-3	3,8%	
			П20-3	4,0%	
			П25-3	4,3%	
4.	Запреминска маса бетона у очврслном стању (засићеног водом)	EN 12390-7	Е	2384 kg/m ³	
			П10-3	2370 kg/m ³	
			П15-3	2362 kg/m ³	
			П20-3	2351 kg/m ³	
			П25-3	2345 kg/m ³	
5.	Чврстоћа на савијање	EN 12390-5	Е	5,7 MPa (28 дана)	
			П10-3	5,1 MPa (28 дана)	
			П15-3	5,0 MPa (28 дана)	
			П20-3	4,8 MPa (28 дана)	
			П25-3	4,5 MPa (28 дана)	
6.	Чврстоћа на притисак	EN 12390-3	Е	23,6 MPa (2 дана), 47,0 MPa (7 дана), 57,0 MPa (28 дана)	
			П10-3	21,2 MPa (2 дана), 46,5 MPa (7 дана), 55,8 MPa (28 дана)	
			П15-3	18,6 MPa (2 дана), 42,1 MPa (7 дана), 51,6 MPa (28 дана)	
			П20-3	16,1 MPa (2 дана), 38,0 MPa (7 дана), 45,4 MPa (28 дана)	
			П25-3	14,0 MPa (2 дана), 35,4 MPa (7 дана), 42,9 MPa (28 дана)	

Код отпадне шљаке из термоелектране Костолац, резултати испитивања конзистенције бетона, указују на то да се са повећањем садржаја отпадне шљаке конзистенција бетона смањује као и код отпадне шљаке из топлане у Ваљеву. Ово може бити последица порозности отпадне шљаке уз способност задржавања воде, што доводи до смањене количине слободне воде у бетонској мешавини, а самим тим се смањује и конзистенција. У мешавини са 25% отпадног материјала, слегање је било најмање као и код отпадне шљаке из топлане у Ваљеву.

Садржај увученог ваздуха у свежем бетону се повећава са повећањем процента замене цемента отпадном шљаком. Мешавина отпадне шљаке П25-3 има највећи проценат увученог ваздуха (4,3 %), док еталон мешавина (Е) има најмањи проценат (2,8 %). Са повећањем садржаја отпадног малтера смањује се запреминска маса бетона у свежем и очврслом стању, као и у случају малтерних мешавина. Разлог овога може бити већи садржај увученог ваздуха у свеж бетон, као и нижа специфична маса отпадне шљаке у односу на цемент.

Испитивање чврстоће на савијање рађено је на узорцима старости 28 дана (Слика 62а и б). Са слике се може уочити да са повећањем замене цемента опада чврстоћа на савијање. Ово опадање чврстоће у односу на референтни бетонски узорак је био у распону од 11 до 21 %.

Чврстоћа на притисак је одређивана на узорцима старости 2, 7 и 28 дана. Са дијаграма се може уочити да са повећањем замене цемента отпадном шљаком из термоелектране Костолац, чврстоће бетонских узорака свих старости опадају као и код отпадне шљаке из топлане у Ваљеву. У првих 7 дана, највећи пораст чврстоће на притисак бележи узорак еталона (Е), док са повећањем старости притисна чврстоћа бетона припремљеног са отпадном шљаком приближава еталон бетонском узорку због одложене пуцоланске реакције. Пораст чврстоће на притисак након 28 дана износио је 2 –25%, на основу чега се може закључити да се у производњи бетона цемент може заменити отпадном шљаком између 10 - 25 %.



Слика 62. а) Чврстоћа на савијање и б) Чврстоћа на притисак узорка бетона.

8. ЗАКЉУЧАК

На основу добијених резултата у овој дисертацији може се закључити следеће:

- Модификација Бакар(II)-нитрат трихидратом ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и гвожђе(III)-нитрат нонхидратом ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) повећала је заступљеност бакра и гвожђа у обе отпадне шљаке што је позитивно утицало на њене адсорпционе особине. Такође, модификација је утицала и на повећање адсорпционе површине материјала као и на његову повећану термијску стабилност.
- Обе отпадне шљаке су се показале као ефикасни адсорбенти за уклањање етил – ксантата из водених раствора при различитим експерименталним условима: утицај рН вредности, маса адсорбента, утицај концентрације адсорбата, температура, време, кинетика, испитивање адсорпционо – десорпционих процеса.
- Највећу ефикасност адсорпције (98,12 % уклањања) отпадне шљаке показују при рН вредностима од 8 до 10. Повећање рН вредности изнад 10 доводи до смањења адсорпције етил – ксантата, али не и њеног потпуног одсуства.
- Оптимална количина адсорбента за уклањање етил – ксантат била је 200 mg/dm^3 (10 mg/50 cm^3) што представља компромис између адсорпционог капацитета и процента уклањања етил - ксантата при чему се води рачуна да обе вредности буду што веће.
- Отпадна шљака из топлане у Ваљеву показала је да се адсорпција одвија у више слојева и да је у основи сложен процес који укључује и физисорпцију и хемисорпцију. Најбоље слагање за овај тип шљаке показао је Фројндлихов модел адсорпције ($(R^2 > 0,90)$), а високе вредности Фројндлихове константе и ниске вредности фактора хетерогеничности ($0,24$ за 25°C , $0,36$ за 35°C и $0,29$ за 45°C) указују и на висок адсорпциони капацитет отпадне шљаке. Израчунате вредности Гибсове слободне енергије ($-27,80$, $-28,17$ и $-30,80 \text{ KJ/mol}$) указују да је процес егзотерман и да се етил – ксантат за површину отпадне шљаке вероватно везује физисорпцијом или слабом хемисорпцијом.
- Отпадна шљака из термоелектране Костолац показала је најбоље слагање са Лангмировим моделом адсорпције ($(R^2 > 0,90)$), што указује да се адсорпција етил – ксантата одвија у монослоју, односно да је површина материјала хомогена. Међутим, на температури 45°C боље слагање показао је Темкинов модел адсорпције ($R^2 = 0,92$). Ово упућује на чињеницу да је са повећањем температуре потенцијално дошло до смањења енергије везивања ксантата, па самим тим и до промене механизма његовог везивања.
- Резултати тачке нултог наелектрисања (pH_{pzc}) показују да чак и на рН вредностима вишим од 10 при којима су површине оба адсорбента негативна долази до адсорпције етил – ксантата, што указује да његово везивање не мора бити искључиво електростатичке природе. Наведена чињеница се слаже са вредностима Гибсове слободне енергије ($-27,80$, $-28,17$ и $-30,80 \text{ KJ/mol}$ за отпадну шљаку из топлане у Ваљеву и $-29,90$, $-30,19$ и $-30,23 \text{ KJ/mol}$ за отпадну шљаку из термоелектране Костолац) које указују на везивање посредством Ван дер Валсових сила, хидрофобних интеракција или слабих хемијских веза.
- Резултати испитивања кинетике адсорпције етил – ксантата на оба синтетисана материјала су показали најбоље слагање са псеудо моделом другог реда, што потврђује да је хемисорпција укључена у везивање етил – ксантата и фактор који има највећи утицај на укупну брзину процеса адсорпције. Добро слагање је показано и са Вебер - Морисовим и Бојдовим моделом што потврђује да је адсорпција етил – ксантата сложен процес који се одвија како на површини, тако и у унутрашњим каналима и шупљинама адсорбента. Период од 24 сата био је довољан да уклони већину етил – ксантата из воденог раствора.
- Адсорпционо – десорпциони експерименти су показали да не долази до десорпције адсорбата, већ до додатне адсорпције етил – ксантата. Ово отпадну шљаку чини погодним материјалом за безбедно уклањање етил – ксантата из флотационих јаловишта.

- Испитивање на реалном узорку из флоатацијског јаловишта руде бакра и племенитих метала у Бору показало је да су обе отпадне шљаке погодне за уклањање етил – ксантата из рудничких отпадних вода, обзиром да су у току 24 сата уклониле 75% и 81,5 % загађивача, али да је отпадна шљака из термоелектране Костолац ефикаснији адсорбент за уклањање етил – ксантата на реалном узорку. Међутим, њено коришћење мора бити вишестепено како би се ниво етил – ксантата довео испод границе токсичности ($<1 \text{ mg/dm}^3$).
- Резултати физичко – механичког испитивања су показали да отпадна шљака из топлане у Ваљеву у свом изворном облику не поседује пуцоланска својства, али се она могу активирати минималним додатком силикатне прашине (однос шљаке и силикатне прашине 88 %/12 %). Испитивањем на бетонским композитима (малтеру и бетону) се показало да максимална количина цемента која се може заменити отпадним материјалом износи 20% (17,8 % отпадне шљаке и 2,2 % силикатне прашине). Отпадна шљака из термоелектране Костолац показала је да у свом изворном облику поседује пуцоланска својства, што је чини погодном за делимичну замену цемента у приликом израде цементних композита (20 % без силикатне прашине).
- Испитивање лужења токсичних елемената из материјала показало је да су обе отпадне шљаке безбедне за коришћење у грађевинској индустрији.
- Анализом резултата, закључено је да су малтер и бетон у којима су обе отпадне шљаке коришћене као делимична замена за цемент показали добре физичко – механичке карактеристике: конзистенцију и пластичност у свежем стању, чврстоћу на савијање и притисак, адхезивне особине и друге битне карактеристике. То указује да су обе отпадне шљаке погодне за употребу у грађевинској индустрији.

9. ЛИТЕРАТУРА

1. Milovanović, Z. (2005) Chapter: 7 Edition: Monographs “Energy and process plants”. Thermal power plants - Theoretical bases. University of Banja Luka, Faculty of Mechanical Engineering, Banja Luka, 385-392;
2. Zhao, H.Y., Li, Y.H., Song, Q., Liu, S.C., Yan, J., Ma, Q.X., Zhu, X. (2019). Investigation on the thermal behavior characteristics and products composition of four pulverized coals: Its potential applications in coal cleaning. International Journal of Hydrogen Energy, 44, 23620–23638.
3. American Geosciences Institute. Available online: <https://www.americangeosciences.org/critical-issues/faq/what-are-the-different-types-of-coal> (приступљено сајту 30.05. 2021).
4. Knežević, D., Nišić D., Tomanec, R., Randelović, D. (2018). Karakterizacija i upravljanje industrijskim otpadom. Beograd: Rudarsko-geološki fakultet.
5. American geosciences [institute.https://www.americangeosciences.org/critical-issues/faq/what-are-the-different-types-of-coal](https://www.americangeosciences.org/critical-issues/faq/what-are-the-different-types-of-coal) (приступљено сајту 19.05.2020).
6. <https://geokutak.rs/upload/76-Lekcija%20818.pdf> (приступљено 04.11.2024).
7. <https://www.statista.com/statistics/605024/major-lignite-consuming-countries-globally> (приступљено сајту 08.04.2020)
8. Dwivedi, A., Jain, M. (2014). Fly ash. Waste management and overview. Recent Research in Science and Technology: A Review. 6(1), 30-35.
9. Terzić, A., Mijatović, N., Miličić, L. (2016). Šljaka iz procesa sagorevanja uglja kao sekundarna sirovina za primenu u građevinskim kompozitima, Beograd,9.
10. Li, R., Wang, L., Yang, T., Raninger, B. (2007). Investigation of MSWI fly ash melting characteristic by DSC–DTA. Waste Management, 27, 1383-1392.
11. Faraone, N., Tonello, G., Furlani, E., Maschio, S. (2009). Steelmaking slag as aggregate for mortars: effects of particle dimension on compression strength. Chemosphere, 77(8), 1152-1156.
12. Murthy, I. N., Rao, J. B. (2016). Investigations on physical and chemical properties of high silica sand, Fe-Cr slag and blast furnace slag for foundry applications. Procedia Environmental Sciences, 35, 583-596.
13. <https://rmrc.wisc.edu/ug-mat-coal-bottom-ashboiler-slag/> (приступљено сајту 04.11.2024.)
14. <https://www.uky.edu/KGS/coal/coal-for-combustionbyproducts.php> (приступљено сајту 04.11.2024).
15. <https://acaa-usa.org/wp-content/uploads/Production-and-Use-Survey-Results-FINAL.pdf> (приступљено 12.12.2023).
16. Li, J., Zhuang, X., Leiva, C., Arenas, C., Cornejo, A., Querol, X., Fernández Pereira, C. (2020). Utilization of boiler slag from pulverized-coal-combustion power plants in china for manufacturing acoustic materials. Energies, 13(21), 5705.
17. <https://www.powermag.com/coal-combustion-products-arent-bad-beneficial-use-solution/> (приступљено сајту 04.11.2024).
18. Havanagi, V. G., Sinha, A. K., Arora, V. K., Mathur, S. (2012). Waste materials for construction of road embankment and pavement layers. International journal of environmental engineering research, 1(2), 51-59.
19. Roque, A. J., da Silva, P. F., de Almeida, R. P. M. (2022). Recycling of crushed concrete and steel slag in drainage structures of geotechnical works and road pavements. Journal of Material Cycles and Waste Management, 24(6), 2385-2400.
20. <https://doi.org/10.5696/2156-9614-11.31.210910> (приступљено сајту 11.11.2024.)
21. Grdić, Z. (2011). Tehnologija betona. Građevinsko–arhitektonski fakultet Univerziteta u Nišu, 261-274.
22. <https://www.odseknis.akademijanis.edu.rs/wp-content/plugins/vts-predmeti/uploads/Pred.%20gra.%20materijali%2030.03.pdf> (приступљено сајту 11.11.2024).

23. Byrne, K. M., Monsefi, N., Dawson, J. C., Degasper, A., Bukowski-Wills, J. C., Volinsky, N., Kholodenko, B. N. (2016). Bistability in the Rac1, PAK, and RhoA signaling network drives actin cytoskeleton dynamics and cell motility switches. *Cell systems*, 2(1), 38-48.
24. Aitio, A., Kiilunen, M., Santonen, T., Nordberg, M. (2022). Gold and gold mining. In *Handbook on the Toxicology of Metals*, Academic 894 press: Cambridge, Massachusetts, 2, 817–843.
25. Wills, B.A., Finch, J. (2016). *Will's Mineral Processing Technology: an introduction to the practical Aspects of Ore Treatment and Mineral recovery*, 8TH ed.; Elsevier Science Technology Books: Cambridge.
26. Vasić, A., Gulicovski, J., Stojmenović, M., Nišić, N., Nikolić, K., Nuić, I., Kragović, M. (2024). Removal of Ethyl Xanthate Anions from Contaminated Aqueous Solutions Using Hazardous Waste Slag Generated by Lignite Combustion. *Water*, 16(14), 2037.
27. Čalić N. (1990). *Teorijski osnovi pripreme mineralnih sirovina*, Rudarsko-geološki fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd.
28. Elizondo-Álvarez, M. A., Uribe-Salas, A., Bello-Teodoro, S. (2021). Chemical stability of xanthates, dithiophosphinates and hydroxamic acids in aqueous solutions and their environmental implications. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 207, 111509.
29. Bulatovic, S. M. (2007). *Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice: Volume 1: flotation of sulfide ores*. Elsevier.
30. Harris, G. H. (2018). Xanthates. In *Reagents in Mineral Technology*, Routledge: Oxfordshire, England, 27, 371–383.
31. Bach, L., Nørregaard, R. D., Hansen, V., Gustavson, K. (2016). Review on environmental risk assessment of mining chemicals used for mineral. *Scientific Report*.
32. Mielczarski, J. (1986). The role of impurities of sphalerite in the adsorption of ethyl xanthate and its flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 16(3-4), 179-194.
33. Silvester, E., Truccolo, D., Hao, F. P. (2002). Kinetics and mechanism of the oxidation of ethyl xanthate and ethyl thiocarbonate by hydrogen peroxide. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, 2(9), 1562-1571.
34. Molina, G. C., Cayo, C. H., Rodrigues, M. A. S., Bernardes, A. M. (2013). Sodium isopropyl xanthate degradation by advanced oxidation processes. *Minerals Engineering*, 45, 88-93.
35. Liu, R., Sun, W., Ouyang, K., Zhang, L., Hu, Y. (2015). Decomposition of sodium butyl xanthate (SBX) in aqueous solution by means of OCF: Ozonator combined with flotator. *Minerals Engineering*, 70, 222-227.
36. Fu, P., Feng, J., Yang, T., Yang, H. (2015). Comparison of alkyl xanthates degradation in aqueous solution by the O₃ and UV/O₃ processes: efficiency, mineralization and ozone utilization. *Minerals engineering*, 81, 128-13.
37. Adu-Amankwah, S., Zajac, M., Stabler, C., Lothenbach, B., Black, L. (2017). Influence of limestone on the hydration of ternary slag cements. *Cement and Concrete Research*, 100, 96-109.
38. Sun, H., Qian, J., Yang, Y., Fan, C., Yue, Y. (2020). Optimization of gypsum and slag contents in blended cement containing slag. *Cement and Concrete Composites*, 112, 103674.
39. Yoon, H. N., Seo, J., Kim, S., Lee, H. K., Park, S. (2020). Characterization of blast furnace slag-blended Portland cement for immobilization of Co. *Cement and Concrete Research*, 134, 106089.
40. Ryabov, Y. V., Delitsyn, L. M., Ezhova, N. N., Sudareva, S. V. (2019). Methods for beneficiation of ash and slag waste from coal-fired thermal power plants and ways for their commercial use (a review). *Thermal Engineering*, 66, 149-168.
41. Karamberi, A., Moutsatsou, A. (2006). Vitrification of lignite fly ash and metal slags for the production of glass and glass ceramics. *China particuology*, 4(05), 250-253.

42. Thenepalli, T., Ngoc, N. T. M., Tuan, L. Q., Son, T. H., Hieu, H. H., Thuy, D. T. N., Ahn, J. W. (2018). Technological solutions for recycling ash slag from the Cao Ngan coal power plant in Vietnam. *Energies*, 11(8), 2018
43. Słomka-Słupik, B. (2021). Self-Immobilizing Metals Binder for Construction Made of Activated Metallurgical Slag, Slag from Lignite Coal Combustion and Ash from Biomass Combustion. *Materials*, 14(11), 3101.
44. Ma, M., Wang, T., Ke, X., Liu, Y., Song, Y., Shang, X., Han, Q. (2023). A novel slag composite for the adsorption of heavy metals: Preparation, characterization and mechanisms. *Environmental Research*, 216, 114442.
45. Hashim, Z. H., Kuwahara, Y., Hanaki, A., Mohamed, A. R., Yamashita, H. (2023). Synthesis of a $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ composite from a dephosphorization slag for adsorption of CO_2 . *Catalysis Today*, 410, 264-272.
46. Kim, S. H., Jeong, S., Chung, H., Nam, K. (2021). Contribution of precipitation and adsorption on stabilization of Pb in mine waste by basic oxygen furnace slag and the stability of Pb under reductive condition. *Chemosphere*, 263, 128337.
47. Panayotova, M., Mintcheva, N., Gicheva, G., Panayotov, V., Djerahov, L., Ivanov, B. (2019). Xanthate removal from wastewater by using silver nanoparticles-zeolite composite. *Ecological Safety* 13, 58-67.
48. Rezaei, R., Massinaei, M., Moghaddam, A. Z. (2018). Removal of the residual xanthate from flotation plant tailings using modified bentonite. *Minerals Engineering*, 119, 1-10.
49. Amrollahi, A., Massinaei, M., Moghaddam, A. Z. (2019). Removal of the residual xanthate from flotation plant tailings using bentonite modified by magnetic nano-particles. *Minerals Engineering*, 134, 142-155.
50. Yaping, Z., Chonghu, W., Zhengzhong, L., Jinmei, L. (2011). Catalytic ozonation of mineral processing wastewater containing Butyl Xanthate. In 2011 International Conference on Computer Distributed Control and Intelligent Environmental Monitoring (pp. 1998-2001). IEEE.
51. Zhang, C., Cao, Y., Shi, J., Lu, S., Gao, E., Zhang, M. (2023). Construction of copper-based core-shell composite for efficient removal of xanthate from wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(6), 111347.
52. Wei, S., Kamali, A. R. (2022). Trifunctional mesoporous magnetic adsorbent-photocatalyst nanocomposite for efficient removal of potassium ethyl xanthate from mining wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 49, 103067.
53. Huang, Q., Li, X., Ren, S., Luo, W. (2019). Removal of ethyl, isobutyl, and isoamyl xanthates using cationic gemini surfactant-modified montmorillonites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 580, 123723.
54. Salarirad, M. M., Behnamfard, A., Veglio, F. (2021). Removal of xanthate from aqueous solutions by adsorption onto untreated and acid/base treated activated carbons. *Desalination and Water Treatment*, 212, 220-233.
55. Huang, A., He, J., Feng, J., Huang, C., Yang, J., Mo, W., Liu, T. (2024). A high-efficiency clay mineral based organic photocatalyst towards photodegradation of butyl xanthate in mineral processing wastewater. *Separation and Purification Technology*, 349, 127880.
56. Zhao, B., Deng, L., Wang, Y., Li, G., Cao, Y. (2024). Efficient adsorption of butyl xanthate by imidazolium ionic liquid modified fumed silica. *Journal of Molecular Liquids*, 395, 123892.
57. Nedeljković, A., Stojmenović, M., Gulicovski, J., Ristić, N., Milićević, S., Krstić, J., Kragović, M. (2020). Waste slag from heating plants as a partial replacement for cement in mortar and concrete production. Part I—Physical–chemical and physical–mechanical characterization of slag. *Minerals*, 10(11), 992.
58. Terzić, A., Pavlović, L., Radojević, Z., Pavlović, V., Mitić, V. (2015). Novel Utilization of Fly Ash for High-Temperature Mortars: Phase Composition, Microstructure and Performances Correlation. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 12(1), 133-146.

59. Gregg, S.J.; Sing, K.S.W. (1982). Adsorption, surface area and porosity, 2nd ed., Academic Press: London, UK, 35-120.
60. Dollimore, D., Heal, G. R. (1964). An improved method for the calculation of pore size distribution from adsorption data. *Journal of applied chemistry*, 14(3), 109-114.
61. Cranston, R. T., Inkley, F. A. (1957). 17 The determination of pore structures from nitrogen adsorption isotherms. In *Advances in catalysis*, 9, 143-154. Academic Press
62. Rigaku, P. D. X. L. (2011). Integrated X-Ray Powder Diffraction Software. Rigaku, Tokyo, Japan.
63. International Crystallographical Database (ICDD) N.S. 12 Campus Blvd, PA 19073, USA, Editor. 2023: USA.
64. Gulicovski, J. J., Čerović, L. S., Milonjić, S. K. (2008). Point of zero charge and isoelectric point of alumina. *Materials and manufacturing processes*, 23(6), 615-619.
65. Milonjić, S. K., Ruvarac, A. L., Šušić, M. V. (1975). The heat of immersion of natural magnetite in aqueous solutions. *Thermochimica Acta*, 11(3), 261-266.
66. Krishni, R. R., Foo, K. Y., Hameed, B. H. (2014). Adsorption of cationic dye using a low-cost biowaste adsorbent: equilibrium, kinetic, and thermodynamic study. *Desalination and water treatment*, 52(31-33), 6088-6095.
67. Chung, H. K., Kim, W. H., Park, J., Cho, J., Jeong, T. Y., Park, P. K. (2015). Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28, 241-246.
68. Ayawei, N., Ebelegi, A. N., Wankasi, D. (2017). Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *Journal of chemistry*, 2017(1), 3039817.
69. Namal, P.; Lim, L.B.; Dahri, M.K.; Tennakoon, D.T. (2013). Dragon Fruit Skin as a Potential Low-cost Biosorbent for Removal of Manganese (II) Ions. *Journal Applied Science Environmental Sanitation*, 8, 178–188.
70. Lu, L., Na, C. (2022). Gibbsian interpretation of Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms for adsorption in solution. *Philosophical Magazine Letters*, 102(7), 239-253.
71. Simonin, J. P. (2016). On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 300, 254-263.
72. Revellame, E. D., Fortela, D. L., Sharp, W., Hernandez, R., Zappi, M. E. (2020). Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. *Cleaner Engineering and Technology*, 1, 100032.
73. Ebelegi, A. N., Ayawei, N., Wankasi, D. (2020). Interpretation of adsorption thermodynamics and kinetics. *Open Journal of Physical Chemistry*, 10(3), 166-182.
74. Wang, J., Guo, X. (2022). Rethinking of the intraparticle diffusion adsorption kinetics model: Interpretation, solving methods and applications. *Chemosphere*, 309, 136732.
75. Hamidpour, M., Kalbasi, M., Afyuni, M., Shariatmadari, H., Holm, P. E., Hansen, H. C. B. (2010). Sorption hysteresis of Cd (II) and Pb (II) on natural zeolite and bentonite. *Journal of hazardous materials*, 181(1-3), 686-691.
76. Boycheva, S., Zgureva, D., Shoumkova, A. (2015). Recycling of lignite coal fly ash by its conversion into zeolites. *Coal Combustion and Gasification Products*, 7(1), 1-8.
77. Wang, C., Leng, S., Guo, H., Yu, J., Li, W., Cao, L., Huang, J. (2019). Quantitative arrangement of Si/Al ratio of natural zeolite using acid treatment. *Applied Surface Science*, 498, 143874.
78. Barnes, C. E. (2003). Inorganic chemistry (catherine e. housecroft and alan g. sharpe). *Journal of Chemical Education*, 80(7), 747.
79. Parzentny, H. R., Róg, L. (2021). Distribution and mode of occurrence of co, ni, cu, zn, as, ag, cd, sb, pb in the feed coal, fly ash, slag, in the topsoil and in the roots of trees and undergrowth downwind of three power stations in poland. *Minerals*, 11(2), 133.
80. Li, B., Chen, G., Zhang, H., Sheng, C. (2014). Development of non-isothermal TGA–DSC for kinetics analysis of low temperature coal oxidation prior to ignition. *Fuel*, 118, 385-391.

81. Lu, X., Wang, F., Li, X. Y., Shih, K., Zeng, E. Y. (2016). Adsorption and thermal stabilization of Pb²⁺ and Cu²⁺ by zeolite. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(32), 8767-8773.
82. Mansouri, N., Rikhtegar, N., Panahi, H. A., Atabi, F., Shahraki, B. K. (2013). Porosity, characterization and structural properties of natural zeolite-clinoptilolite-as a sorbent. *Environment Protection Engineering*, 39(1), 139-152.
83. Evangelisti, F., Stiefel, M., Guseva, O., Nia, R. P., Hauert, R., Hack, E., Cancellieri, C. (2017). Electronic and structural characterization of barrier-type amorphous aluminium oxide. *Electrochimica Acta*, 224, 503-516.
84. Danno, T., Nakatsuka, D., Kusano, Y., Asaoka, H., Nakanishi, M., Fujii, T., Takada, J. (2013). Crystal structure of β -Fe₂O₃ and topotactic phase transformation to α -Fe₂O₃. *Crystal growth and design*, 13(2), 770-774.
85. Barnes, C. E. (2003). Inorganic chemistry (catherine e. housecroft and alan g. sharpe). *Journal of Chemical Education*, 80(7), 747.
86. Bao, S. (2021). Modification of Mineral Surfaces and Microstructures. *Adsorption at Natural Minerals/Water Interfaces*, 93-143.
87. Weiyong, C., Jianhua, C., Yuqiong, L., Ye, C., Cuihua, Z. (2020). Interactions of xanthate molecule with different mineral surfaces: A comparative study of Fe, Pb and Zn sulfide and oxide minerals with coordination chemistry. *Minerals Engineering*, 159, 106565.
88. Pakhomova, A., Simonova, D., Koemets, I., Koemets, E., Aprilis, G., Bykov, M., Dubrovinsky, L. (2020). Polymorphism of feldspars above 10 GPa. *Nature Communications*, 11(1), 2721.
89. Patel, H. A., Somani, R. S., Bajaj, H. C., Jasra, R. V. (2006). Nanoclays for polymer nanocomposites, paints, inks, greases and cosmetics formulations, drug delivery vehicle and waste water treatment. *Bulletin of Materials Science*, 29, 133-145.
90. Vahur, S. (2015). Database of ATR-FT-IR spectra of various materials. *Recuperado el*.
91. Correcher, V., Garcia-Guinea, J., Bustillo, M. A., Garcia, R. (2009). Study of the thermoluminescence emission of a natural α -cristobalite. *Radiation Effects & Defects in Solids*, 164(1), 59-67.
92. Bosch-Reig, F., Gimeno-Adelantado, J. V., Bosch-Mossi, F., Doménech-Carbó, A. (2017). Quantification of minerals from ATR-FTIR spectra with spectral interferences using the MRC method. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 181, 7-12.
93. Djemmoe, L. G., Njanja, E., Tchieno, F. M., Ndinteh, D. T., Ndungu, P. G., Tonle, I. K. (2020). Activated Hordeum vulgare L. dust as carbon paste electrode modifier for the sensitive electrochemical detection of Cd²⁺, Pb²⁺ and Hg²⁺ ions. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 100(13), 1429-1445.
94. Barka, N., Ouzaouit, K., Abdennouri, M., El Makhfouk, M. (2013). Dried prickly pear cactus (*Opuntia ficus indica*) cladodes as a low-cost and eco-friendly biosorbent for dyes removal from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(1), 52-60.
95. Nguyen, Q. H., Quyen, D. H., Hoang, T. K. N. (2014). A new route of emulsifier-free emulsion polymerization for the preparation of polymer coated magnetite nanoparticles. *Materials Science-Poland*, 32, 264-271.
96. Devamani, R. H. P., Alagar, M. J. N. B. E. (2013). Synthesis and characterisation of copper II hydroxide nano particles. *Nano Biomed. Eng*, 5(3), 116-120.
97. http://lisa.chem.ut.ee/IR_spectra/paint/fill-956_ers/quartz/ (приступљено сајту 23.05. 2023).
98. Singh, A. K., Sharma, M., Singh, M. P. (2013). SEM and reflected light petrography: A case study on natural cokes from seam XIV, Jharia coalfield, India. *Fuel*, 112, 502-512.
99. Rajak, D. K., Singhai, M., Sahu, R., Hazra, S. S. (2021). Effect of mixing pre-heated water on granulation and iron ore sinter properties. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 74(7), 1611-1622.

100. Mariana, M., Hps, A. K., Mistar, E. M., Yahya, E. B., Alfatah, T., Danish, M., Amayreh, M. (2021). Recent advances in activated carbon modification techniques for enhanced heavy metal adsorption. *Journal of Water Process Engineering*, 43, 102221.
101. Çok, S. S., Koç, F., Gizli, N. (2021). Lightweight and highly hydrophobic silica aerogels dried in ambient pressure for an efficient oil/organic solvent adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 408, 124858.
102. Miao, Z., Chen, L., Chen, K., Zhang, X., Zhang, Y., Wu, J. (2020). Physical properties and microstructures of residual carbon and slag particles present in fine slag from entrained-flow coal gasification. *Advanced Powder Technology*, 31(9), 3781-3789.
103. Tang, C. Y., Fu, Q. S., Gao, D., Criddle, C. S., Leckie, J. O. (2010). Effect of solution chemistry on the adsorption of perfluorooctane sulfonate onto mineral surfaces. *Water research*, 44(8), 2654-2662.
104. Appel, C., Ma, L. Q., Rhue, R. D., Kennelley, E. (2003). Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. *Geoderma*, 113(1-2), 77-93.
105. Chen, X. H., Hu, Y. H., Peng, H., Cao, X. F. (2015). Degradation of ethyl xanthate in flotation residues by hydrogen peroxide. *Journal of Central South University*, 22(2), 495-501.
106. Zhang, H., Chen, L., Zhang, D., Lu, S., Yu, X. (2011). Impact of environmental conditions on the adsorption behavior of radionuclide ^{63}Ni (II) on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 380(1-3), 16-24.
107. Li, J., Chen, S., Sheng, G., Hu, J., Tan, X., Wang, X. (2011). Effect of surfactants on Pb (II) adsorption from aqueous solutions using oxidized multiwall carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 166(2), 551-558.
108. Tseng, R. L., Wu, F. C. (2008). Inferring the favorable adsorption level and the concurrent multi-stage process with the Freundlich constant. *Journal of hazardous materials*, 155(1-2), 277-287.
109. Serafin, J., Dziejarski, B. (2023). Application of isotherms models and error functions in activated carbon CO_2 sorption processes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 354, 112513.
110. Kokalj, A. (2022). Corrosion inhibitors: physisorbed or chemisorbed. *Corrosion Science*, 196, 109939.
111. Rasoulpoor, K., Marjani, A. P., Nozad, E. (2020). Competitive chemisorption and physisorption processes of a walnut shell based semi-IPN bio-composite adsorbent for lead ion removal from water: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic studies. *Environmental Technology & Innovation*, 20, 101133.
112. Campos, N. F., Barbosa, C. M., Rodríguez-Díaz, J. M., Duarte, M. M. (2018). Removal of naphthenic acids using activated charcoal: Kinetic and equilibrium studies. *Adsorption Science & Technology*, 36(7-8), 1405-1421.
113. Wang, J., Guo, X. (2022). Rethinking of the intraparticle diffusion adsorption kinetics model: Interpretation, solving methods and applications. *Chemosphere*, 309, 136732.
114. Hussain, S., Kamran, M., Khan, S. A., Shaheen, K., Shah, Z., Suo, H., Ghani, U. (2021). Adsorption, kinetics and thermodynamics studies of methyl orange dye sequestration through chitosan composites films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 168, 383-394.
115. Revellame, E. D., Fortela, D. L., Sharp, W., Hernandez, R., Zappi, M. E. (2020). Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. *Cleaner Engineering and Technology*, 1, 100032.
116. Cheah, C. B., Ramli, M. (2012). Mechanical strength, durability and drying shrinkage of structural mortar containing HCWA as partial replacement of cement. *Construction and Building Materials*, 30, 320-329.

10. БИОГРАФИЈА

Андријана (Милорад) Васић, рођена је 29.09.1994. године у Београду, Република Србија. Основну школу „Кнез Лазар” завршила је 2009. године у Лазаревцу, а Гимназију Лазаревац завршила је 2012. године. Основне академске студије завршила је 2017. године са просечном оценом 8,20 (осам и 20/100) на Рударско – геолошком факултету, Универзитета у Београду, студијски програм Рударско инжењерство, модул Заштита животне средине, одбранивши дипломски рад под називом „Процена утицаја на животну средину површинског копа Цинка и Олова Западна Структура”. Мастер академске студије уписала је 2017. године и завршила је 2018. године, такође на Рударско – геолошком факултету, Универзитета у Београду, са просечном оценом 9,70 (девет и 70/100) одбранивши мастер рад под називом „Моделирање дисперзије прашице у ваздуху на подручју површинског копа Велики Кривељ” и тако стекла звање мастер инжењер заштите животне средине. Докторске академске студије на Рударско – геолошком факултету, студијски програм Рударско инжењерство уписала је школске 2018/2019. године.

Од 08.08.2019. године запослена је у Лабораторији за материјале (170) Института за нуклеарне науке „Винча” – Институт од националног значаја за Републику Србију Универзитета у Београду као истраживач приправник. Звање истраживач сарадник је стекла у октобру 2021. године. Приликом истраживачког рада у Лабораторији за материјале Института за нуклеарне науке „Винча” ангажована је на пословима који се односе на синтезу, карактеризацију и примену материјала у различите сврхе као што су: уклањање различитих органских и неорганских загађивача из контаминираних вода и водених ресурса (на пример: ксантати, тешки метали – олово, бакар, кадмијум али и цијанобактерије, цијанотоксини, итд.), као и на проналажењу употребне вредности и примени отпадних материјала у различитим индустријама. Такође, ангажована је и на пословима који се односе на развој и примену материјала у енергетици, а пре свега за добијање SOFC горивних ћелија. У оквиру рада у Лабораторији, овладала је свим неопходним експерименталним и различитим инструменталним техникама као што су: инфрацрвена спектроскопија (ФТИР), УВ/ВИС спектрофотометрија, рендгенска спектрометрија (XRD), а такође упознала се и са другим методама карактеризације. Своја истраживања је такође представила на разним међународним конференцијама, укључујући МЕР 2019, МЕР 2021, МЕР 2023 и 6CSCS-2022.

Веће научних области техничких наука Универзитета у Београду је на седници одржаној 01.07.2021. године дало сагласност на предлог теме докторске дисертације кандидата под називом: „Истраживање могућности валоризације отпада из процеса сагоревања лигнита у ложиштима термоелектрана и топлана у Републици Србији”.

Кандидат је коаутор 21 рада од чега 2 у врхунским међународним часописима категорије M21, 2 у међународним часописима категорије M22. Кандидат је коаутор и 1 рада у часопису националног значаја (категорија M51), 16 саопштења на међународним научним скуповима (категорије M33 и M34).

11. ПРИЛОЗИ

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Андријана М. Васић

број индекса P705/18

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Истраживање могућности валоризације отпада из процеса сагоревања лигнита у ложиштима термоелектрана и топлана у Републици Србији

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

У Београду, 10. 03. 2025.

Потпис докторанда

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Андријана М. Васић

Број индекса Р 705/18

Студијски програм Рударско инжењерство

Наслов рада Истраживање могућности валоризације отпада из процеса сагоревања лигнита у ложиштима термоелектрана и топлана у Републици Србији

Ментори проф. др Ивица Ристовић

Др Милан Краговић

Потписани/а Андријана М. Васић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

У Београду, 10. 03. 2025.

Потпис докторанда

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Истраживање могућности валоризације отпада из процеса сагоревања лигнита у ложиштима термоелектрана и топлана у Републици Србији

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

☒ 3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

У Београду, 10. 03. 2025.

Потпис докторанда

1. Ауторство - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.