


PRIJAVA TEHNIČKOG REŠENJA

U skladu sa odredbama Pravilnika o sticanju istraživačkih i naučnih zvanja ("Sl. glasnik RS", br. 159/2020), dostavljamo sledeće podatke:

1. Autori tehničkog rešenja

Prof. dr Željko Kamberović, redovni profesor	
Dr ing. Zoran Anđić, naučni savetnik	Zoran Anđić
Dr ing. Marija Štulović, naučni saradnik	Marija Štulović
Dr ing. Dragana Radovanović, naučni saradnik	Dragana Radovanović
Dr ing. Sanja Jevtić, docent	Sanja Jevtić
Dr ing. Vesna Nikolić, naučni saradnik	Vesna Nikolić

2. Naziv tehničkog rešenja

Tehnološki postupak tretmana otpadnih voda nastalih na proizvodnom kompleksu „EcoMet Reciklaža“ d.o.o. u Zajači – Novo tehničko rešenje primenjeno na nacionalnom nivou (M82).

3. Ključne reči

Metalurgija olova, otpadna voda, teški metali, hemijsko taloženje, adsorpcija, zeolit.

4. Za koga je rešenje rađeno (pravno lice ili grana privrede)

Tehničko rešenje je rađeno za kompaniju „EcoMet Reciklaža“ d.o.o. Loznica (Ugovori u prilogu).

5. Godina kada je rešenje kompletirano

2019.

6. Godina kada je počelo da se primenjuje i od koga

Primena Novog tehničkog rešenja je ispitana na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, a realizovana od strane „EcoMet Reciklaža“ d.o.o. Loznica u 2022. godini.

7. Oblast i naučna disciplina na koju se tehničko rešenje odnosi

Tehničko rešenje pripada oblasti ekstraktivne metalurgije i zaštite životne sredine, a odnosi se na razvoj tehnološkog postupka tretmana otpadnih voda sa povišenim sadržajem metala, koje nastaju na proizvodnom kompleksu za proizvodnju sirovog, rafinisanog i legiranog olova, prerade sekundarnih sirovina na bazi olova i oksidnog olovnog koncentrata u Zajači.

8. Problem koji se tehničkim rešenjem rešava

Investitor „EcoMet Reciklaža“ d.o.o. se bavi proizvodnjom sirovog, rafinisanog i legiranog olova, preradom sekundarnih sirovina na bazi olova i oksidnog olovnog koncentrata, na proizvodnom kompleksu u Zajači (KP 694, 717 i 505 KO Zajača).

U radu proizvodnog kompleksa nastaju određeni tokovi otpadnih voda koji imaju rešeno pitanje tretmana i to su:

- Sanitarno fekalne, koje se sakupljaju u vodonepropusnim septičkim jamama koje se redovno prazne od strane nadležnog komunalnog preduzeća;
- Tehnološke procesne vode, koje su u sistemu recirkulacije;
- Atmosfereske vode sa krovnih površina, koje se smatraju uslovno čistim vodama i sitemom oluka se prikupljaju i izlivaju na okolne zelene površine.

Otpadne vode koje se generišu na pomenutom industrijskom kompleksu, a koje zahtevaju dalji tretman zbog prisustva zagađujućih materija (teških metala) su:

- Atmosferske otpadne vode sa saobraćajnica i manipulativnih površina, potencijalno zagađene;
- Otpadne vode od pranja radnih i manipulativnih površina;
- Otpadne vode od pranja vozila na dezo-barijeri;
- Otpadne vode od pranja odeće i obuće zaposlenih, odvodi od tuševa i laboratorije;

U cilju adekvatnog izbora tehnologije tretmana pomenutih otpadnih voda, čijom bi se primenom u potpunosti eliminisao ili u velikoj meri smanjio njihov negativan uticaj na životnu sredinu i zdravlje ljudi, izrađeno je Tehničko rešenje tretmana otpadnih voda nastalih na proizvodnom kompleksu „EcoMet Reciklaža“ d.o.o. u Zajači.

Tehničko rešenje obuhvata:

- Procenu količine otpadne vode i koncentracije zagađujućih materija (ukupne suspendovane čestice (SM), koncentracije sulfata i metala – Fe, Pb, Zn, Cd, As, Sb, Cu, Ni) u zavisnosti od mesta nastanka;
- Definisane tretmana otpadnih voda u skladu sa najbolje dostupnim tehnikama za oblast primarne i sekundarne industrije olova;
- Izbor inovativnog rešenja tretmana otpadnih voda čijom se primenom obezbeđuje zadovoljavajući kvalitet prečišćene vode za ponovno korišćenje u radu kompleksa (sistem recirkulacije tehničke vode) ili ispuštanje u okolinu u skladu sa graničnim vrednostima emisije koje su definisane Uredbom o

graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje ("Sl. glasnik RS", br. 67/2011, 48/2012 i 1/2016).

Predmetno Tehničko rešenje je izrađeno u skladu sa važećom zakonskom regulativom Republike Srbije iz oblasti planiranja i izgradnje, zaštite životne sredine, upravljanja otpadom i integrisanog sprečavanja i kontrole zagađivanja životne sredine, kao i odgovarajućom zakonskom regulativom Evropske unije.

9. Stanje rešenosti tog problema u svetu

Otpadne vode iz procesa proizvodnje i prerade olovnih sirovina najviše sadrže metale (Pb, Sb, As, Cd, Zn, Se, Cu, Ni, Co i Cr) i njihova jedinjenja, zajedno sa suspendovanim materijama. Značajno je i prisustvo sulfata iz rastvora elektrolita (H₂SO₄) otpadnih olovnih akumulatora. Otpadne vode koje sadrže pomenute zagađujuće materije generišu se u:

- fazi drobljenja i separacije otpadnih olovnih akumulatora,
- radu vodenih skrubera, elektrostatičkih taložnika, pumpi i cirkularnog sistema za hlađenje
- čišćenju opreme, radnih/manipulativnih površina i saobraćajnica,
- spiranju zaprljanih površina (posebno površina za skladištenje materijala) sa atmosferskim vodama.

Pregled potencijalnih izvora otpadnih voda i tehnika koje se primenjuju u njihovom tretmanu, u skladu sa Najbolje dostupnim tehnikama u metalurgiji obojenih metala propisanih od strane Evropske komisije [1], dat je u tabeli 1.

Tabela 1. Pregled potencijalnih izvora otpadnih voda u procesu prerade olovnih sirovina i tehnike koje se primenjuju u njihovom tretmanu [1]

<i>Faza procesa</i>	<i>Vrsta otpadne vode</i>	<i>Iskorišćenje/tretman</i>
Separacija akumulatora	Procesna tečnost	Koristi se u procesu desulfurizacije/ PPOV
Desulfurizacija paste	Procesna tečnost	Koristi se u procesu desulfurizacije/ PPOV
Topljenje	Hlađenje delova uređaja i opreme u procesu	Recirkulacija
Sistem za prečišćavanje gasova	Kondenzat od hlađenja gasa i vlažni ESO	Uklanjanje suspendovane prašine i ponovno korišćenje kao sirovine, PPOV. Recirkulacija
Skladišta sirovina	Površinske vode (atmosferske i vode od pranja)	PPOV
Sve procesne jedinice	Održavanje	PPOV
Opšte	Atmosferske otpadne vode sa saobraćajnica, krovova, vode od pranja radnih i manipulativnih površina, pranje kamiona	PPOV pa ponovno korišćenje, recirkulacija
PPOV	Tretman efluenta	Ponovno korišćenje/izlivanje

Emisije zagađujućih materija u vode sa kompleksa za preradu olovnih sirovina i predlog tehnologije prečišćavanja u skladu sa najbolje dostupnim tehnikama prikazane su u tabeli 2 [1].

Tabela 2. Emisija zagađujućih materija u vode sa kompleksa za preradu olovnih sirovina [1]

Otpadna voda (Tehnika)	Zagađujuća materija	Koncentracija, mg/dm ³		
		Minimalna	Srednja	Maksimalna
Atmosferske vode, površinske vode sa kompleksa (Flokulacija, podešavanje pH, filtracija, finalno podešavanje pH)	Pb	<0,001	0,096	0,267
	As	0,004	0,032	0,071
	Cd	0,001	0,007	0,0023
	Cu	<0,001	0,016	0,034
	Ni	0,007	0,05	0,201
	Zn	0,005	0,143	1,072
	Sb	0,04	0,196	0,465
	SM	3	10	25
Vode iz procesa, atmosferske vode i površinske vode sa kompleksa (Taloženje metala sa povećanjem pH vrednosti i dodatak FeCl ₃ (1. stepen); jonska izmena (2. stepen))	pH	7,4	8,2	9,0
	Ag	<0,001	<0,001	0,001
	Pb	0,01	0,033	0,20
	Cd	0,01	0,015	0,03
	Zn	0,01	0,05	0,10
	Fe	0,04	0,051	0,06
	Cu	0,01	0,015	0,02
Vode od čišćenja radnih površina, atmosferske vode, vode od čišćenja postrojenja za preradu PP (Fizičko-hemijski tretman sa podešavanjem pH vrednosti, flokulacija)	Ni	0,01	0,015	0,10
	Pb	0,02	0,103	0,25
	As	0,10	0,10	0,10
	Cd	0,09	0,242	0,70
	Ni	0,25	0,645	2,47
	Cu	0,00	0,00	0,00
	Zn	0,18	0,746	2,00
Površinske vode sa kompleksa za proizvodnju i rafinaciju olova iz sekundarnih sirovina (Koagulacija, taloženje hidroksida, podešavanje pH vrednosti, flokulacija, taloženje)	pH	8,40	8,93	9,48
	Pb	-	0,14	0,50
	Cu	-	0,18	0,50
	As	-	0,03	0,09
	Ni	-	0,14	0,50
	Zn	-	0,25	1,00
	Cd	-	0,05	0,11
Hg	-	0,0065	0,014	

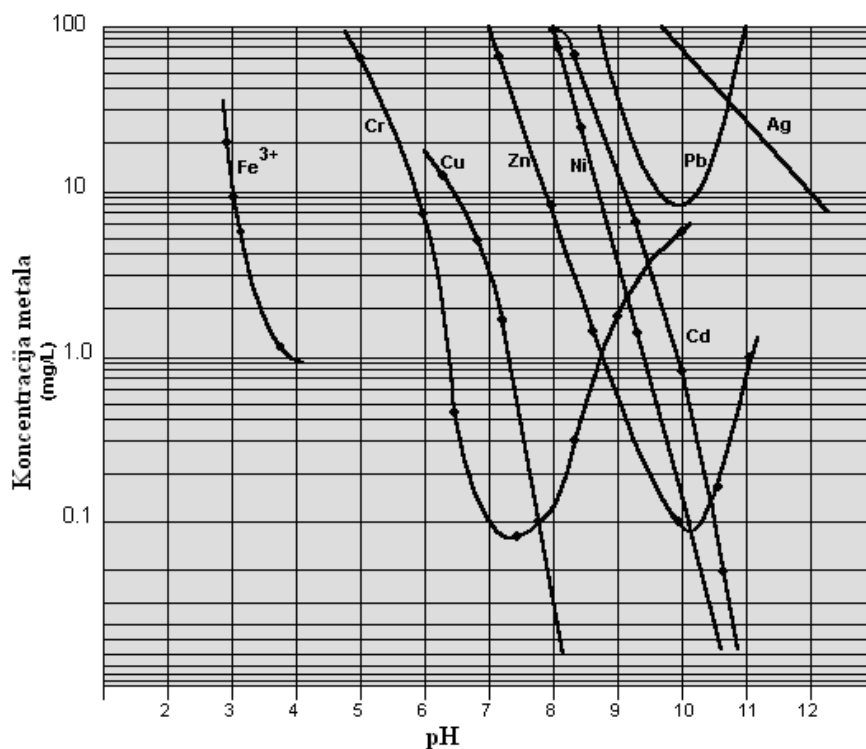
Procesi koji se najčešće primenjuju u cilju smanjenja i/ili eliminacije pomenutih zagađujućih materija iz otpadnih voda su: egalizacija toka, oksidacija, hemijsko taloženje, sedimentacija i flotacija, filtracija, jonska izmena i adsorpcija.

U fazi egalizacije se otpadne vode prikupljaju u sabirni bazen. Vode se ulivaju na dnu rezervoara, zbog mogućnosti neometanog uklanjanja flotacionih materija

(drvo, plastika, ulje,...) koji se izdvajaju na površini vode. Osim regulacije protoka, u sabirnom bazenu koriguje se i pH vrednost otpadne vode sa dodatkom rastvora kiseline ili baze ($H_2SO_4/NaOH$). Ukoliko je u vodi sadržano više sulfita neophodna je oksidacija vazduhom obogaćenim kiseonikom ili hemijskim agensom. Ovim postupkom se tretiraju atmosferske otpadne vode sa kompleksa, u cilju njihovog ponovnog korišćenja.

Postupak hemijskog taloženja jona metala (Pb, Sb, As, Ba, Cd, Hg, Cu, Cr, Se) iz otpadnih voda sa dodatkom pogodnih reagenasa zasniva se na formiranju njihovih slabo rastvornih jedinjenja, koja se iz rastvora uklanjaju taloženjem ili flotacijom (više koncentracije) ili filtracijom (niže koncentracije). Reagensi koji se najčešće koriste u procesu hemijskog taloženja su oksidi kalcijuma i magnezijuma (CaO, MgO), hidroksidi natrijuma i kalcijuma ($NaOH, Ca(OH)_2$), karbonati natrijuma, kalcijuma i magnezijuma ($Na_2CO_3, CaCO_3, MgCO_3$) i sulfidi natrijuma (Na_2S). Kinetika taloženja najviše zavisi od izbora reagensa i pH vrednosti rastvora [2].

Rastvorni oblici metala ($Fe^{3+}, Fe^{2+}, Sb^{3+}, Al^{3+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}$) u otpadnim vodama, mogu se taložiti u obliku slabo rastvornih hidroksida sa dodatkom $CaO, Ca(OH)_2$ i $NaOH$. Prečišćavanje otpadnih voda taloženjem hidroksida metala je jednostavna metoda, lako primenljiva u industriji kao ekonomski isplativa tehnologija pogodna za automatsko upravljanje [3,4]. Na slici 1 je dat dijagram rastvorljivosti hidroksida metala u zavisnosti od pH vrednosti rastvora [3].



Slika 1. Dijagram rastvorljivosti hidroksida metala u zavisnosti od pH [3]

Reakcija nastajanja hidroksida metala je prikazana sledećom jednačinom:



Efikasnost uklanjanja jona metala iz otpadne vode postupkom taloženja hidroksida je visoka i najviše zavisi od pH vrednosti, zbog amfoterne prirode većine hidroksida metala. Tipično, rastvorljivost hidroksida metala opada sa porastom pH do minimalne vrednosti (označena kao izoelektrična tačka) posle koje talozi postaju rastvorljiviji, zbog njihovih amfoternih osobina (rastvorni i u kiselim i u baznim rastvorima). Pored metala, hemijskim taloženjem hidroksidima mogu se ukloniti i druge zagađujuće materije iz otpadne vode, kao što su sulfati i fluoridi. Koncentracije elemenata u rastvorima nakon procesa hemijskog taloženja hidroksida prikazane su u tabeli 3 [2].

Tabela 3. Koncentracije elemenata u rastvorima nakon procesa hemijskog taloženja hidroksida [2]

<i>Parametar</i>	<i>Koncentracija, mg/dm³</i>	<i>Parametar</i>	<i>Koncentracija, mg/dm³</i>
SO ₄ ²⁻	1800 - 2410	Cd	< 0,001
Al	0,070- 0,500	Cu	< 0,070
Cr	0,011 - 0100	Ni	< 0,050
Pb	< 0,050	Zn	< 0,400
As	< 0,014	Sb	-

Taloženje rastvornih jona metala iz otpadne vode u obliku sulfida je drugi oblik hemijskog taloženja koji se primenjuje u procesu prečišćavanja industrijskih otpadnih voda. Reakcija nastajanja sulfida metala je prikazana sledećom jednačinom:

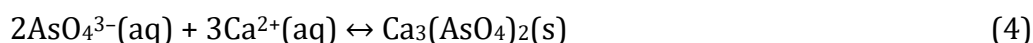
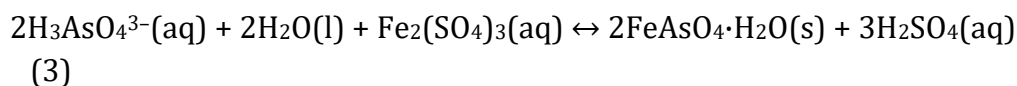


Reagensi koji se u ovom postupku koriste su Na₂S, NaHS, H₂S, FeS i CaS u alkalnim rastvorima. Proces taloženja metal-sulfida najviše zavisi od pH vrednosti rastvora (optimalno 7,5 – 8,5) i temperature, a istaloženi slufidi se mogu vratiti u proces topljenja. Postupak hemijskog taloženja sulfida se primenjuje i za uklanjanje Se i Mo iz rastvora otpadne vode. Dostižne koncentracije elemenata u rastvorima posle procesa hemijskog taloženja sulfida su date u tabeli 4.

Tabela 4. Koncentracije elemenata u rastvorima posle procesa hemijskog taloženja sulfida [2]

<i>Parametar</i>	<i>Koncentracija, mg/dm³</i>	<i>Parametar</i>	<i>Koncentracija, mg/dm³</i>
Se	< 0,050	Cu	< 0,030
Mn ²⁺	< 0,050	Ni	< 0,050
Pb	< 0,050	Zn	< 0,020
As ³⁺	< 0,050	Sb	-
Cd	< 0,004	Fe ²⁺	< 0,300

Osim pH vrednosti rastvora i temperature, valentnost metala u otpadnoj vodi je od velike važnosti za proces taloženja. Arsen u otpadnim vodama može biti u obliku jona As(V) ili As(III). Zbog veće rastvorljivosti i manje stabilnosti taloga arsenita (As(III)), predlaže se oksidacija As(III) u As(V), sa dodatkom H₂O₂. Arsen u obliku jona As(V) može se ukloniti iz rastvora otpadne vode sa dodatkom Fe(III) i Ca(II) soli (reakcije 3 i 4).



Prisustvo Cu, Pb, Ni i Zn ograničava rasvorljivost jona arsena zbog formiranja rastvornih metal-arsenata. Odnos Fe/As najviše utiče na stabilnost i rastvorljivost ovih arsenata. Sa većim odnosom Fe/As, talog je manje rastvoran i više stabilan. Iz tog razloga zahteva se da je odnos Fe/As veći od 8 za formiranje slabo rastvornih taloga u opsegu pH vrednosti od 2 do 8. Talozenje As u obliku kalcijum-arsenata, koji nastaje u reakciji arsena sa kalcijum-hidroksidom, favorizovano je u opsegu pH vrednosti od 11 do 13.

Za tretman otpadnih voda koje nastaju u primarnoj industriji bakra u okviru kompanije Serbia Zijin Copper doo u Boru (nekadašnji RTB Bor), koje sadrže visoke koncentracije metala (Cu, Fe, Zn, Pb i As) i SO₄²⁻ jona, koristi se kombinacija metoda taloženja hidroksida za uklanjanje Cu, Fe, Zn i Pb dodavanjem krečnog mleka, i talozenje As u obliku gvožđe(V)-arsenata korišćenjem vodenog rastvora soli Fe₂(SO₄)₃. Efikasnost uklanjanja zagađujućih materija je preko 99% [5].

USEPA (United States Environmental Protection Agency) je identifikovala sedam tehnologija kao najbolje dostupne za uklanjanje arsena iz otpadnih voda [6]:

- Jonska izmena - sa maksimumom uklanjanja od 95%,
- Aktivni aluminijum oksid - sa maksimumom uklanjanja od 95%,
- Reversna osmoza - sa maksimumom uklanjanja većim od 95%,
- Modifikovana koagulacija/filtracija - sa maksimumom uklanjanja od 95%,
- Modifikovano omekšavanje krečom (pH > 10,5) - sa maksimumom uklanjanja od 90 %,
- Reversna elektrodijaliza - sa maksimumom uklanjanja od 85%,
- Oksidacija/filtracija (Fe:As=20:1) - sa maksimumom uklanjanja od 80 %.

Vrednosti procenata uklanjanja odnose se na uklanjanje As(V). Preoksidacija može biti potrebna za konverziju As(III) u As(V).

Element koji ima slične hemijske osobine sa arsenom je antimon (Sb). Najčešće je zastupljen u prirodi u oksidacionim stanjima Sb(III) i Sb(V), pri čemu je Sb(III) oko 10 puta toksičniji od Sb(V) [7]. Uklanjanje antimona iz tečnosti i otpadnih voda se najčešće vrši: adsorpcijom, koagulacijom, membranskom separacijom, ekstrakcijom rastvaračem i elektrohemijskim postupkom. [8-15]. Odabir adekvatnog postupka u

procesu prečišćavanja otpadnih voda koje sadrže antimona zavisi od oksidacionog stanja u kome se nalazi [16,17].

Jedinjenja aluminijuma i gvožđa, u obliku rastvornih soli hlorida i sulfata, su koagulanti koji se najčešće koriste u tretmanu otpadne vode. Oni se u obliku rastvora dodaju u otpadnu vodu i reaguju sa bazama u vodi stvarajući nerastvorne hidratizane okside koji koagulišu po mehanizmu ugrađivanja koloidnih čestica u mrežu flokulanta (sweep floc) i mehanizmu razelektrisanja čestica. Optimalna doza koagulanta često zavisi od optimalne pH vrednosti za dati koagulant. Gvožđe(III)-hlorid (FeCl_3) kao koagulant ima određene prednosti u odnosu na aluminijum(III)-sulfat. Koristi se za uklanjanje As iz otpadne vode, a opseg pH vrednosti je $5,0 < \text{pH} < 9,0$. Stabilan je i ekonomski isplativ. Veoma efikasni, savremeni koagulanti na bazi aluminijuma su polimeri, koji obezbeđuju flokulaciju, ali nisu tako stabilni kao pomenuti metalni koagulanti.

Xuejun Guo i saradnici su dokazali da je tehnika uklanjanja antimona koagulacijom efikasnija sa Fe-koagulantima, za razliku od Al-koagulanata [18]. Za održavanje umerenog alkaliteta sredine, bliskog prirodnoj vodi, u rastvor je dodat NaHCO_3 . Tom prilikom, pored antimona, praćeno je i ponašanje arsena i uočeno je da se Sb(V) teže uklanja od As(V), ali je uklanjanje Sb(III) bilo relativno bolje od As(III). Naime, efikasnost uklanjanja različitih oblika As i Sb tokom Fe-koagulacije u ambijentalnoj pH je sledeća: $\text{As(V)} > \text{Sb(III)} > \text{As(III)} > \text{Sb(V)}$.

Za razliku od drugih konvencionalnih metoda tretmana otpadne vode koje odlikuju visoki operativni troškovi i formiranje sekundarnog otpadnog mulja [1], adsorpcija se smatra ekonomičnom i jednostavnom tehnikom čija efikasnost zavisi najviše od primenjenog adsorbenta [19]. Navarro P. i saradnici su vršili adsorpciju arsena i antimona iz rastvora bakra na aktivnom uglju [9]. Praćeno je izdvajanje arsena i antimona u zavisnosti od odnosa rastvor/aktivni ugalj i temperature. Povećanjem odnosa rastvor/aktivni ugalj, povećava se adsorpcija As i Sb na aktivnom uglju. Opadanjem temperature, raste količina adsorbovanog As i Sb, što se najbolje primećuje pri malom odnosu rastvor/aktivni ugalj.

Pored uobičajenih adsorbenata, kao što su aktivni ugalj, minerali gline, polimeri i smole, zeoliti se sve više istražuju i primenjuju u tretmanu otpadnih voda [20] zbog izraženih svojstava adsorpcije i jonske izmene, visoke mehaničke čvrstoće i termičke stabilnosti, kao i relativno niske cene [21,22]. Zeoliti su prirodni ili sintetisani aluminosilikatni minerali koji se odlikuju ujednačenom mikroporoznošću, visokom kristaliničnošću i specifičnom površinom [23]. Velika specifična površina, visoka vrednost kapaciteta katjonske izmene i izražena selektivnost čine zeolit dobrim adsorbentom jona metala iz otpadnih voda. Adsorpciona svojstva zeolita zavise od hemijskog sastava kao i strukturnih svojstava, ali i od vrste i koncentracije izmenjivih katjona prisutnih u strukturi zeolita. Zbog negativnog naelektrisanja rešetke i hidrofилnog karaktera zeoliti nemaju afinitet prema anjonima i organskim supstancama. Da bi se promenila svojstva površine i poboljšala efikasnost

adsorpcije, zeoliti se modifikuju rastvorima kiselina ili baza, neorganskih soli i površinski aktivnih supstanci (surfaktantima) [24].

U različitim studijama primećeno je da kapacitet i selektivnost adsorpcije zavise prvenstveno od vrste zeolita koji se koristi. Klinoptilolit predstavlja najrasprostranjeniji prirodni zeolit, a Republika Srbija raspolaže zalihama klinoptilolita koje se nalaze u blizini Beograda, Brusa, Vranjske Banje i Beočina [25]. Utvrđeno je da je klinoptilolit efikasan u uklanjanju katjona metala kao što su Al^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} i Zn^{2+} iz otpadnih rudničkih voda [26]. U preglednom radu [27] definisan je redosled selektivnosti klinoptilolita za jone teških metala: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$. Sprinsky i saradnici [28] su istraživali uklanjanje teških metala (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} i Cd^{2+}) iz jednokomponentnih i višekomponentnih vodenih rastvora sa sirovim i prethodno modifikovanim klinoptilolitom. Dobijeni rezultati su pokazali da ne postoje razlike u uklanjanju jona Cu^{2+} , Pb^{2+} i Cd^{2+} iz jednokomponentnih i višekomponentnih rastvora. Međutim, adsorpcija Ni^{2+} iz višekomponentnog rastvora je smanjena u poređenju sa jednokomponentnim usled prisustva drugih katjona prema kojima zeolit ima izraženu selektivnost. Ojstršek i saradnici su ispitivali uklanjanje Pb i Sb iz otpadne vode generisane u industriji stakla primenom prirodnog zeolita. Rezultati su pokazali efikasnost tretmana do 97% i 80% za olovo i antimon, respektivno [29].

Kako bi se proces adsorpcije upotrebom prirodnog zeolita-klinoptilolita efikasno koristio za uklanjanje As, koji se u otpadnim vodama nalazi u obliku oksoanjona arsenita (As(III)) i arsenata (As(V)), neophodno ga je modifikovati. U radovima Jeon i saradnika [30] i Stanić i saradnika [31] postignuto je uklanjanje preko 99% As korišćenjem Fe(III) -modifikovanog zeolita. Prirodni zeolit (klinoptilolit) je u ovim radovima modifikovan mešanjem zeolitnog tufa sa rastvorom FeCl_3 pri čemu dolazi do izmene Fe^{3+} jona sa katjonima alkalnih i zemnoalkalnih metala prisutnih u kanalima i šupljinama zeolita pri čemu Fe(III) -joni grade stabilne komplekse sa oksoanjonima arsena.

Jonska izmena je proces koji se često odvija u kolonama, koje su pakovane sa kuglicama jonoizmenjivačke smole. Korišćenjem jonske izmene neželjeni joni metala se uklanjaju iz otpadne vode prelaskom u čvrstu matricu punjenja, sa simultanim vraćanjem u rastvor ekvivalentnog broja jona iz matrice jonoizmenjivača. Razmena jona počinje na vrhu kolone i dalje se obavlja prolaskom rastvora kroz kolonu, sa održavanjem stabilnih uslova razmene. Proces jonske izmene se najčešće koristi u prečišćavanju otpadnih voda u kojima je koncentracija metala manja od 500 mg/dm^3 ili kao završni korak prečišćavanja metala iz industrijskih otpadnih voda, pri $\text{pH} > 4$. Kapacitet jonoizmenjivača je ograničen zbog čega je neophodna njihova regeneracija rastvorima kiselina ili baza. Nedostaci ove metode su niska ekonomska isplativost i neophodna regeneracija jonoizmenjivačke smole [2].

Kao poslednji, finalni stepen prečišćavanja otpadnih voda, a pre njihovog ispuštanja u prirodne recipijente (površinske vode), koriste se mokra polja

(wetlands). Mokra polja su plitki bazeni (manje od 1 m dubine) projektovani i izgrađeni tako da obezbede duže vreme zadržavanja i pasivnu aeraciju otpadnih voda. Mogu se razlikovati dve glavne kategorije mokrih polja: a) polja sa slobodnim površinskim tokom vode kod kojih voda teče preko površine tla na kom je zasađena vegetacija od ulaza do izlazne tačke, a površina vode je izložena atmosferi; i b) polja sa podzemnim tokom vode gde voda teče unutar odgovarajućeg supstrata (porozni čvrsti medij), a nivo vode se održava ispod površine sloja supstrata. Mokra polja se sastoje od nepropusne obloge koja sprečava curenje (sintetičke PVC ili HDPE membrane, ili prirodne obloge kao što je glina ili kompaktno zemljište); drenažne strukture za kontrolu pravca toka, vremena zadržavanja i nivoa vode (šljunak, drobljene stene i cevi); sloja organske materije (močvarno zemljište) za podršku vegetaciji i mikrobnj aktivnosti; i vegetacije (npr. rogoz, šipak, trska) koja obezbeđuje kiseonik kroz korenje. Ovaj finalni korak u prečišćavanju otpadnih voda služi za zaštitu kvaliteta prirodnog recipijenta jer se postiže usaglašavanje karakteristika tretirane vode sa okolnom životnom sredinom u sadržaju suspendovane materije (SM), biološke potrošnje kiseonika (BPK), metala i nutrijenata (fosfor i azot). Nedostaci ove metode su te da mokra polja ne mogu biti jedini tretman otpadne vode, neutralizacija i uklanjanje visokih koncentracija metala moraju biti primenjeni pre njih i nisu pogodni za velike protoke otpadne vode [2].

Koncentracije zagađujućih materija u otpadnim vodama nakon tretmana moraju biti niže od graničnih vrednosti emisije tehnoloških otpadnih voda iz objekata i postrojenja za proizvodnju i livenje obojenih metala (olovo, bakar, cink, aluminijum, poluproizvoda i sporednih proizvoda) koje su definisane Uredbom o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje, Službeni galsnik RS, Br. 67/2011, 48/2012 i 1/2016 [32]. Tehnološke otpadne vode iz objekata i postrojenja za proizvodnju i livenje olova, određenog kvaliteta, mogu se ispuštati u površinske vode. Granične vrednosti emisije na mestu ispuštanja otpadnih voda u površinske vode prikazane su u tabeli 5. Granične vrednosti emisije zagađujućih materija koje se primenjuju na otpadnu vodu iz proizvodnje i livenja obojenih metala: olova, bakra, cinka i sporednih proizvoda kao i proizvodnje polufabrikata pre mešanja sa drugim otpadnim vodama su prikazane u tabeli 6.

Tabela 5. Granične vrednosti emisije na mestu ispuštanja otpadnih voda u površinske vode [32]

<i>Parametar</i>	<i>Jedinica mere</i>	<i>Proizvodnja i livenje (Pb, Zn, Cu)</i>
HPK	kg(O ₂)/dm ³	1,5
Gvožđe	kg/t	0,1
Toksičnost za ribe (T _F)	-	4

Tabela 6. Granične vrednosti emisije pre mešanja sa ostalim otpadnim vodama na nivou pogona [32]

<i>Parametar</i>	<i>Jedinica mere</i>	<i>Granična vrednost emisije</i>
Olovo	mg/dm ³	0,5
Kadmijum	mg/dm ³	0,2
Ukupni hrom	mg/dm ³	0,5
Arsen	mg/dm ³	0,1
Bakar	mg/dm ³	0,5
Nikl	mg/dm ³	0,5
Cink	mg/dm ³	1,0
Živa	mg/dm ³	0,05
Talijum	mg/dm ³	1,0
Kobalt	mg/dm ³	1,0
Srebro	mg/dm ³	0,1
Kalaj	mg/dm ³	2,0
Sulfidi, rastvoreni	mg/dm ³	1,0
AOH (adsorbujući organski halogen)	mg/dm ³	1,0

Nakon ispuštanja otpadne vode zahtevanog kvaliteta u površinske vode investitor je dužan da vrši monitoring kvaliteta prirodnog recipijenta pre i posle mesta ispuštanja prema Uredbi o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje ("Sl. glasnik RS", br. 50/2012).

10. Opis tehničkog rešenja

Predmet Novog tehničkog rešenja - Tehnološki postupak za tretman otpadnih voda nastalih na proizvodnom kompleksu „EcoMet Reciklaža“ d.o.o. u Zajači su otpadne vode koje se moraju tretirati u postrojenju za preradu otpadnih voda (PPOV), i to su:

- Atmosferske otpadne vode sa saobraćajnih i manipulativnih površina;
- Otpadne vode od pranja manipulativnih i radnih površina;
- Otpadne vode od pranja vozila na dezo-barijeri;
- Otpadne vode od pranja odeće i obuće zaposlenih, vode od tuševa i iz laboratorije;

10.1. Procena količine i kvaliteta otpadnih voda

Atmosferske otpadne vode sa saobraćajnih i manipulativnih površina:

Merodavni protok atmosferskih voda određen je po racionalnoj metodi (6), po kojoj ukupna količina kišnice koja u jedinici vremena može da se slije sa površine F iznosi:

$$Q = i \cdot F \cdot \psi \quad (5)$$

gde je i – intenzitet kiše, $\text{dm}^3/\text{Ha}/\text{s}$; F – slivna površina, m^2 i ψ koeficijent oticanja za određenu slivnu površinu.

Za područje predmetnog proizvodnog kompleksa u Zajači usvojena je kiša intenziteta $170 \text{ dm}^3/\text{Ha}/\text{s}$, za povratni period $T = 2$ god. kao i maksimalna količina padavina po danu od 47 mm. Prosečna godišnja vrednost padavina u Loznici je 819,5 mm [33].

Dispozicija i numeracija objekata, sa čijih će se površina prikupljati atmosferska voda, prikazane su na Katastarsko-topografskom planu kompleksa, koji je dat u prilogu 1.

Usvojena je srednja vrednost koeficijenta oticanja sa asfaltnih/betonskih površina od $\Psi = 0,90$.

Merodavni protok atmosferskih voda određen je za dve definisane slivne površine - Sliv 1 i Sliv 2. Manipulativne površine sa kojih se prikupljaju otpadne vode, prikazane su na Kartografsko-topografskom planu kompleka koji je dat u Prilogu 1.

Definisanom Slivu 1 gravitiraju atmosferske vode sa:

- saobraćajnice oko Objekta nove rafinacije,
- saobraćajnice između Objekata 10, 11, 18 i 20 i Objekata 1, 6, 7, 8, 9 i 38,
- saobraćajnice iznad Objekta 1 (Upravna zgrada),
- platoa između Objekata antimonske zone (4, 16, 17, 47) i filterskog postrojenja (52),

- platoa ispred Objekta 21 (otvoreno skladište za odlaganje čvrstog materijala – šljake),
- platoa ispred filtera i plamenih peći (4, 16), deo objekata 19, 24, 43.

Ukupna manipulativna površina Sliva 1 je 7614 m², sa očekivanim protokom atmosferskih otpadnih voda od 15,4 m³/dan do 322,0 m³/dan.

Atmosferske otpadne vode Sliva 1 (AV-S1) se odvođe sistemom otvorenih kanala sa nagaznim rešetkama i sistemom kanalizacionih cevi do prihvatnog vodonepropusnog taložnika sa separatorom. Izbistrene vode se dalje prečišćavaju u PPOV. Atmosferske otpadne vode Sliva 2 (AV-S2) gravitiraju sa saobraćajnica i manipulativnih površina, ukupne površine 2199 m². Očekivani protok atmosferskih otpadnih voda je od 5,0 m³/dan do 103,51 m³/dan. AV-S2 se odvođe sistemom otvorenih kanala sa nagaznim rešetkama i sistemom kanalizacionih cevi do prihvatnog vodonepropusnog taložnika sa separatorom. Izbistrena voda iz separatora se prepumpava i koristi za pranje točkova kamiona na dezo-barijeri.

Izdvojeni mulj iz taložnika sa separatorima se periodično uklanjaju i vraćaju na početak procesa prerade olovnih sirovina.

Otpadne vode od pranja manipulativnih i radnih površina:

Pranje manipulativnih površina Sliva 1 (7614 m²) obavlja se po smeni, sa potrošnjom vode od 10 m³/dan do 30 m³/dan.

Otpadne vode od pranja pomenute slivne površine se odvodi sistemom otvorenih kanala sa nagaznim rešetkama i sistemom kanalizacionih cevi do prihvatnog vodonepropusnog taložnika sa separatorom 57. Zbog visokih koncentracija zagađujućih materija neophodno je dalje prečišćavanje otpadnih voda od pranja površine Sliva 1 (OV-S1) u PPOV.

Otpadne vode od pranja radnih površina, ukupne površine 918 m², protoka od oko 3 m³/dan, koristi se za delimičnu nadopunu sistema recirkulacije tehnološke procesne vode.

Otpadne vode od pranja vozila na dezo-barijeri:

Sva teretna vozila kojima se dopremaju sirovine i reagensi i otpremaju gotovi proizvodi nakon istovara, odnosno utovara, prelaze preko dezo-barijere zbog pranja točkova. Dinamika dopremanja sirovina i reagenasa i otpremanja gotovih proizvoda prikazana je u tabeli 7.

Tabela 7. Dinamika prolaska kamiona preko dezo-barijere

<i>Namena vozila (ekvivalent - kamion nosivosti 10 t)</i>	<i>Broj vozila/dan</i>
Dopremanje sirovina	5
Dopremanje reagenasa	4
Otpremanje gotovih proizvoda	2

Na kompleksu je postavljena jedna dezo-barijera, kod Objekata portirnice (prilog). Prema podacima Investitora, dnevno prolazi 11 vozila (ekvivalent - kamion nosivosti 10 t), 9 za dopremanje sirovina i reagenasa i 2 za otpremanje gotovih proizvoda.

Norma potrošnje vode na dezo-barijeri je 30 dm³/s, za predviđeno vreme prolaska vozila u trajanju od 20 s lagane vožnje, pri kojoj su uključene mlaznice za pranje točkova i donje strane šasije. U skladu sa tim, sa pranjem točkova jednog vozila produkuje se 600 dm³ otpadne vode. Za planirani prolaz od 11 teretnih vozila, dnevna količina otpadnih voda od pranja točkova iznosi 6,6 m³/dan. Sastavni deo opreme dezo-barijere je rezervoar zapremine 2,4 m³ i pumpe visokog pritiska koja snabdeva vodom mlaznice za pranje. Rezervoar je zapremine koja obezbeđuje uzastopno pranje 4 vozila, tako da je neophodna dopuna rezervoara između dva pranja. Nadopuna rezervoara je sa izbistrenom vodom iz separatora 56 ili sa prečišćenom vodom iz PPOV ili sa tehničkom vodom.

Otpadna voda sa dezo-barijere (OV-DB) nakon pranja kamiona se dalje tretiraju u PPOV, zbog sadržaja zagađujućih materija u povišenim koncentracijama. Od dezo-barijere do PPOV voda se prepumpava kroz sistem kanalizacionih cevi.

Otpadne vode od pranja odeće i obuće zaposlenih, tuševa i iz laboratorije:

U otpadnim vodama od pranja odeće i obuće zaposlenih, vodama od tuševa u i iz laboratorije (OV-L), prisutne su zagađujuće materije (Pb, Sb, As, Cd, Zn, itd.). Protok OV-L je od 1 m³/dan (minimalno) do 5 m³/dan (maksimalno). Usvojena vrednost prosečnog protoka OV-L je 3 m³/dan i one se posebnim sistemom kanalizacione mreže odvođe do bazena za prihvatanje otpadne vode PPOV.

Ukupna količina otpadne vode koja se tretira u PPOV, sa definisanim mestom nastanka i minimalnim, srednjim i maksimalnim protokom svakog toka su prikazani u tabeli 8.

Tabela 8. Otpadne vode koje se tretiraju u PPOV

<i>Mesto nastanka</i>	<i>Aktivnost</i>	<i>Protok, m³/dan</i>		
		<i>Minimalno</i>	<i>Prosečno</i>	<i>Maksimalno</i>
AV-S1	Atmosferske padavine	15,4	170,0	322,0
OV-S1	Pranje	10,0	20,0	30,0
OV-DB	Pranje	5,0	6,6	8,0
OV-L	Pranje	1,0	3,0	5,0
Ukupno	m ³ /dan	31,4	200,0	365,0
	m ³ /h	1,5	8,5	15,0

Granični opseg koncentracija zagađujućih materija u otpadnoj vodi generisanoj na predmetnom proizvodnom kompleksu koja se tretira u PPOV su prikazane u tabeli 9.

Tabela 9. Granični opseg koncentracija zagađujućih materija u otpadnoj vodi na ulazu u PPOV

<i>Parametar</i>	<i>Koncentracija, mg/dm³</i>	
	<i>Minimalna</i>	<i>Maksimalna</i>
pH	3,50	4,50
SO ₄ ²⁻	3,43	34,3
Fe	0,100	3,00
Pb	0,500	2,50
Zn	0,143	2,00
Cd	0,110	0,700
Sb	0,040	0,465
As	0,070	0,150
Cu	0,0160	0,500
Ni	0,100	0,500
SM	25	310

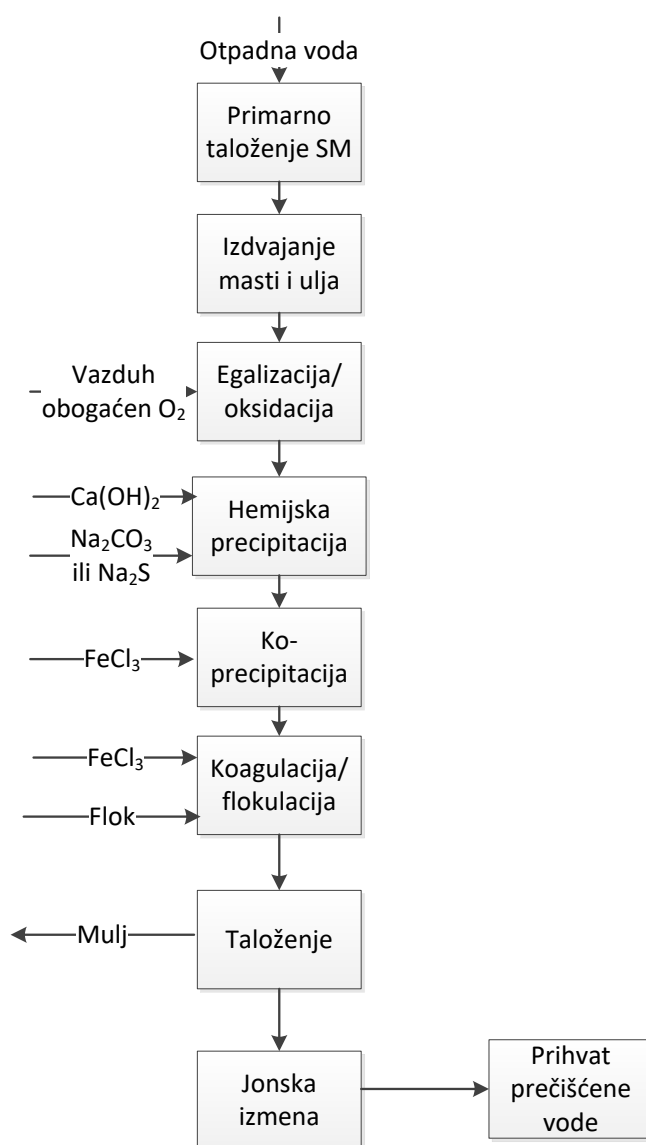
10.2. Izbor tehnologije tretmana otpadne vode u PPOV

Otpadne vode koje nastaju na industrijskom kompleksu u Zajači, sa definisanim opsegom koncentracija zagađujućih materija u njima (tabela 9), a u skladu sa pregledom stanja rešenosti ovog problema u svetu (poglavlje 9), mogu se tretirati procesima: egalizacije, oksidacije, hemijskog taloženja, sedimentacije i flotacije, filtracije, jonske izmene i adsorpcije.

Proces hemijskog taloženja, sa izborom odgovarajućeg hemijskog agensa, je neophodan u tretmanu otpadnih voda sa povećanim koncentracijama zagađujućih materija u njima. Prednosti tehnologije tretmana otpadne vode taloženjem hidroksida u odnosu na taloženje sulfida metala su jednostavnija kontrola procesa, posebno u fazi skladištenja i manipulacije hemijskim agensima i nepostojanje emisije otpadnih gasova (H₂S) u procesu sulfidizacije koja je karakteristična za taloženje sulfida. Nedostatak individualnog postupka hemijskog taloženja hidroksida je neadekvatno uklanjanje nekih metala (Pb, Mn, Ag). Iz tog razloga može se primeniti kombinovana tehnologija tretmana otpadnih voda hemijskim taloženjem metala u obliku hidroksida i karbonata. U ovom procesu se prvo talože Pb, Ni i Zn u obliku karbonata, a zatim ostali oblici hidroksida metala.

U cilju postizanja zahtevane efikasnosti uklanjanje zagađujućih materija iz otpadne vode, primena hemijske precipitacije, odnosno taloženja metala u obliku hidroksida/karbonata, zahteva dodatne korake u tretmanu. To su različite tehnike aeracije, ko-precipitacija arsena dodavanjem soli gvožđa(III), zatim koagulacija/flokulacija u cilju poboljšavanja procesa razdvajanja čvrste i tečne faze (taloženje ili filtracija). Takođe, da bi se postigle zahtevane niske koncentracije metala u prečišćenju vodi, neophodno je nakon primarnog nivoa tretmana (hemijsko taloženje) uvesti sekundarni nivo. U praksi je to najčešće tehnologija jonske izmene primenom jonoizmenjivačkih smola.

Blok šema procesa tretmana otpadnih voda u PPOV predmetnog postrojenja u Zajači primenom kombinovane tehnologije taloženja hidroksida i karbonata metala sa procesom jonske izmene prikazana je na slici 2. Nakon taloženja suspendovanih čestica i uklanjanja masti i ulja, u egalizacionom bazenu vrši se aeracija uvođenjem vazduha obogaćenog kiseonikom. Hemijska precipitacija obuhvata taloženje metala u obliku hidroksida i karbonata. Dodatni korak koprecipitacije obezbeđuje uklanjanje rastvorenog As, a dodatak FeCl_3 kao koagulanta i agensa za flokulaciju efikasno razdvajanje faza u taložniku. Jonska izmena, kao sekundarni nivo prečišćavanja, omogućila bi efikasno uklanjanje migratornih elemenata kao što su As i Sb.



Slika 2. Šema procesa tretmana otpadne vode primenom kombinovane tehnologije taloženja hidroksida i karbonata metala sa procesom jonske izmene

Nedostaci predložene tehnologije se ogledaju u stvaranju sekundarnog mulja koji, usled visokog sadržaja metala, ima karakteristike opasnog otpada i zahteva tretman pre odlaganja, najčešće tehnikom solidifikacije/stabilizacije. Takođe, rezultat tretmana je prečišćena voda sa visokom pH vrednosti (pH 9-10) koju je neophodno postići kako bi se iz rastvora uklonili metali (Zn, Cd, Ni, Mn) ili As u obliku kalcijum-arsenata (pH 11-12). Iz tog razloga, nakon tretmana i odvajanja faza, neophodno je finalno podešavanje pH vrednosti prečišćene vode pre njenog ponovnog korišćenja ili ispuštanja u prirodni recipijent. Takođe, jonoizmenjivačke smole su obično dizajnirane da uklone jednu ili nekoliko ciljanih metala. Iz tog razloga se nameće potreba nabavke nekoliko vrsta smola za uklanjanje različitih jedinjenja. Smole su osetljive na sadržaj organskih jedinjenja (ulje i masti) i visok sadržaj suspendovanih čestica (SM), koji smanjuju efikasnost smola i njihove performanse. U skladu sa tim, faza uklanjanja organskih materija i SM iz otpadne vode je obavezna pre faze jonske izmene. Kada smola dostigne kapacitet razmene, mora se zameniti ili regenerisati upotrebom kiseline ili baze. Nakon toga jonoizmenjivačka smola se ispira da bi se povratile ciljane supstance i neutrališe pre vraćanja u upotrebu.

U cilju prevazilaženja navedenih nedostataka tehnologija koje bi mogle da se primene za tretman otpadnih voda predmetnog postrojenja u Zajači, izrađeno je Novo tehničko rešenje koje uključuje:

- hemijsko taloženju metala (Fe, Pb i Cu) u obliku hidroksida i sulfatnih jona (SO_4^{2-}) u obliku kalcijum-sulfata (CaSO_4) dodavanjem 15% rastvora kalcijum-hidroksida (Ca(OH)_2) i
- **adsorpciju zaostalih jona metala (Zn, Cd, Ni, Sb i As) na prirodnom/modifikovanom zeolitu.**

Kombinovana tehnologija tretmana hemijskog taloženja metala u obliku hidroksida i sulfata sa metodom simultane modifikacije prirodnog zeolitnog tufa i njegove primene u tretmanu otpadnih voda predstavlja inovativni deo u predmetnom Novom tehničkom rešenju. Primena inovativnog tehničkog rešenja ima za cilj pozitivan uticaj na tehno-ekonomsku analizu procesa, koji se ogleda u:

– **povećanju efikasnosti procesa prečišćavanja uz smanjenje broja procesnih koraka;**

– **smanjenoj upotrebi hemijskih reagenasa i primeni ekonomski isplativog i lako dostupnog prirodnog minerala (zeolita) koji bi omogućio efikasno uklanjanje i migratornih elemenata, kao što su As i Sb.**

Uklanjanje metala iz rastvora taloženjem u obliku hidroksida je dokazana metoda, često korišćena u industriji za tretman otpadnih voda i jedna od najbolje dostupnih tehnika prema dokumentima Evropske komisije [2]. Kao jaka baza za tretman otpadne vode izabran je kalcijum-hidroksid (Ca(OH)_2) jer je taloženje hidroksida praćeno precipitacijom SO_4^{2-} jona u obliku kalcijum-sulfata (CaSO_4). U skladu sa tim, u prvoj fazi procesa otpadnoj vodi se dodaje Ca(OH)_2 obliku 15%

rastvora (krečno mleko) do vrednosti pH 8 kako bi se iz otpadne vode uklonili joni metala Fe, Pb i Cu [2] i SO_4^{2-} joni.

Drugi stepen prečišćavanja otpadne vode u PPOV predstavlja upotreba prirodnog zeolita. Adsorpcioni kapacitet klinoptilolita, prisutnog u prirodnom zeolitu, prema katjonima metala opada u nizu $\text{Pb}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$ [34]. U cilju povećanja adsorpcionog kapaciteta prirodni zeoliti mogu se modifikovati na različite načine. Jedan od najčešće korišćenih postupaka je jonska izmena korišćenjem rastvora odgovarajuće neorganske soli. Modifikacija klinoptilolita rastvorom Fe(III) soli, osim što dovodi do jonske izmene nestrukturnih katjona iz zeolita sa Fe(III) jonima iz rastvora, dovodi i do izdvajanja oksihidroksida gvožđa(III) na površini zeolita [35]. Oksidi i hidroksidi gvožđa(III) su se pokazali dobrim adsorbensima katjona teških metala s obzirom da imaju veći broj aktivnih mesta za vezivanje katjona u odnosu na čist zeolit [36,37]. Takođe, gvožđe(III) iz sekundarnog sloja na površini zeolita lako gradi komplekse sa oksoanjonima arsena i antimona, čime zeolit postaje adsorbent negativno naelektrisanih čestica prema kojima prirodni zeolit nema afinitet. Usled formiranja sloja oksihidroksida, specifična površina zeolita povećava se približno triputa što značajno doprinosi efikasnosti ovako pripremljenih adsorbenata [38,39].

Inovativni deo predmetnog Novog tehničkog rešenja jeste simultana modifikacija prirodnog zeolita rastvorom soli gvožđe(III)-hlorid (FeCl_3) koji se ujedno koristi kao koagulant u tretmanu otpadne vode. Fe-modifikovani zeolit ima povećani afinitet prema katjonima metala, zaostalim u rastvoru nakon prvog stepena prečišćavanja, kao i afinitet prema oksoanjonima arsena i antimona koji se ne mogu ukloniti metodom taloženja hidroksida. Primena ovakve inovacije u prečišćavanju otpadnih voda dovodi do višestrukog poboljšanja tretmana:

- Izbegava se upotreba hemijskog agensa za taloženje karbonata u prvoj fazi procesa;
- Postiže se efikasno uklanjanje rastvorenih metala na pH vrednostima nižim nego što je zahtevano metodom taloženja hidroksida.
- Generišu se manje količine stabilnijeg sekundarnog mulja usled prisustva zeolita (katjoni metala su zarobljeni u kanalima i šupljinama zeolitne rešetke).
- Koristi se isti reagens (so gvožđe(III)-hlorid, FeCl_3) za modifikaciju prirodnog zeolita i koagulaciju već nastalih čvrstih čestica taloga.
- Izbegava se upotreba skupih jonoizmenjivačkih smola koje bi u ovom slučaju bile neophodne zbog prisustva arsena i antimona u otpadnoj vodi.

10.3. Eksperimentalna potvrda izabrane tehnologije

Kao što je ranije naglašeno, prva faza procesa prečišćavanje otpadnih voda sa proizvodnog kompleksa u Zajači, hemijsko taloženje metala u obliku hidroksida, je dobro poznata, često primenjivana i detaljno ispitana tehnika. U skladu sa tim, cilj predmetnog eksperimentalnog rada je bila potvrda efikasnosti drugostepenog procesa prečišćavanja otpadne vode u predmetnom PPOV – simultana modifikacija prirodnog zeolita rastvorom soli FeCl₃ i uklanjanje zaostalih jona metala adsorpcijom na modifikovanom Fe-zeolitu.

U eksperimentalnom radu je korišćen zeolitski tuf iz ležišta Slanci. Prirodni zeolit je prethodno usitnjen, prosejan i ispiran dejonizovanom vodom radi uklanjanja površinskih nečistoća. U radu je korišćena frakcija 63-125 µm kao optimalna sa gledišta jonoizmenjivačkog i adsorpcionog kapaciteta (kapacitet katjonske izmene iznosi 176 meq/100 g⁻¹).

Sintetički rastvor određene koncentracije metala je napravljen sa dodatkom soli metala koji su navedeni u tabeli 10.

Tabela 10. Korišćene soli metala i koncentracije metala u sintetičkom rastvoru

Metal	Korišćena so	Proizvođač	Masa, g	Koncentracija, mg/dm ³
Zn	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	Zorka	0,168	50
Pb	Pb(NO ₃) ₂	Fisher Chemicals	0,077	50
Cu	CuSO ₄ ·5H ₂ O	Zorka	0,118	30
Ni	NiSO ₄ ·7H ₂ O	Fluka	0,176	30
Cd	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Fisher Chemicals	0,081	30
As	Na ₂ HAsO ₄ ·7H ₂ O	Sigma-Aldrich	0,126	30
Sb	KSb(OH) ₆	Fluka	0,065	30

Sintetički rastvor je napravljen tako što su u 1 dm³ rastvora FeCl₃ koncentracije 0,01 mol/dm³ FeCl₃ (FeCl₃·6H₂O, Sigma-Aldrich) dodate definisane količine soli da bi se dobile željene koncentracije metala. Od napravljene zapremine sintetičkog rastvora uzeto je 3 uzorka po 100 mL rastvora i u svaki uzorak dodato je po 1,00 g prirodnog zeolita. Suspenzije su ostavljene da se kontinualno mešaju u vodenom kupatilu (Memmert, WPE 45) na 25 °C tokom 24 h pri konstantnoj brzini od 105 obrt/min. Po isteku određenog vremena (30 min; 1; 2; 4; 6 i 24 h) uzimani su alikvoti od rastvora zapremine 2,0 cm³ za analizu i filtrirani kroz membranski filter (prečnik pora 0,45 µm). Koncentracija metala u filtratu određivana je metodom atomske apsorpcione spektrometrije (AAS) korišćenjem uređaja Varian Spectra AA 55B. Količina adsorbovanog (q_t) metala izračunata je iz razlike koncentracija na početku i na kraju eksperimenta:

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \cdot V$$

gde je C_0 početna koncentracija, C_t koncentracija nakon vremena t , V zapremina uzorka i m masa adsorbenta. Koncentracije metala predstavljaju srednju vrednost merenja tri ispitivana uzorka.

Rezultati eksperimenata prikazani su tabelarno: u tabeli 11 prikazana je količina adsorbovanih elemenata (u mg) na 1 g upotrebljenog adsorbenta (mg/g zeolita) tokom vremena, dok je u tabeli 12 prikazana efikasnost adsorpcije u toku vremena.

Tabela 11. Količina adsorbovanih elemenata (mg/g) tokom vremena

Vreme, h	Pb	Zn	Cd	Sb	As	Cu	Ni
0,5	4,89	3,27	2,79	2,18	1,14	1,68	1,26
1,0	4,89	3,47	2,79	2,27	2,07	2,10	1,50
2,0	4,89	4,20	2,79	2,32	2,16	2,28	1,72
4,0	4,89	4,50	2,79	2,35	2,28	2,46	2,10
6,0	4,89	4,55	2,79	2,36	2,37	2,52	2,22
24,0	4,89	4,60	2,79	2,40	2,40	2,58	2,28

Tabela 12. Efikasnost adsorpcije u toku vremena, %

Vreme, h	Pb	Zn	Cd	Sb	As	Cu	Ni
0,5	97,8	65,4	93,0	72,6	38,0	56,0	42,0
1,0	97,8	69,4	93,0	75,6	69,0	70,0	50,0
2,0	97,8	84,0	93,0	77,4	72,0	76,0	57,3
4,0	97,8	90,0	93,0	78,4	76,0	82,0	70,0
6,0	97,8	91,0	93,0	78,8	79,0	84,0	74,0
24,0	97,8	92,0	93,0	80,0	80,0	86,0	76,0

Iz prikazanih rezultata u tabelama 11 i 12 se može zaključiti da primenjeni adsorbent (Fe-modifikovani klinoptilolit) najveći afinitet ima prema Pb (4,89 mg/g) i Cd (2,79 mg/g) sa efikasnošću adsorpcije od 97,8 i 93,0%, respektivno. Takođe, ravnoteža procesa adsorpcije ova dva metala se postiže već nakon prvih 30 minuta. Brzo uspostavljanje ravnoteže, posle 1 h tretmana, se može videti i kod adsorpcije Sb koja iznosi 2,27 mg/g, dok se za 24 h postiže adsorpcija od 2,40 mg/g (80,0% efikasnosti). Istu efikasnost uklanjanja ima proces adsorpcije As (2,40 mg/g i 80,0% efikasnosti), s tim što se ravnoteža uspostavlja tek nakon 6 h tretmana. Rezultati merenja pokazuju i visoku efikasnost (92,0%) procesa adsorpcije Zn (4,60 mg/g), dok je za Cu izmerena vrednost 2,58 mg/g, odnosno 86,0%. Kod oba ova metala ravnoteža adsorpcije se postiže nakon 6 h tretmana. Najlošije rezultate uklanjanja procesom adsorpcije iz ispitivanog multikomponentnog rastvora dobijeni su za Ni (2,28 mg/g) sa efikasnošću od 76,0%. Iz izmerenih koncentracija i dalje analize rezultata može se zaključiti da efikasnost adsorpcije metala iz multikomponentnog rastvora primenom Fe-modifikovanog prirodnog zeolita opada u nizu: Pb > Cd > Zn > Cu > Sb = As > Ni. Takođe, rezultati pokazuju da 1 g prirodnog zeolita tokom procesa

simultane modifikacije i adsorpcije može ukloniti iz 1 L sintetičkog rastvora otpadne vode 4,89 mg Pb; 4,60 mg Zn; 2,79 mg Cd; 2,40 mg Sb i As; 2,58 mg Cu i 2,28 mg Ni. Adsorbovane količine metala iz sintetičkog uzorka su višestruko veće od procenjenih maksimalnih koncentracija u otpadnoj vodi predmetnog postrojenja u Zajači.

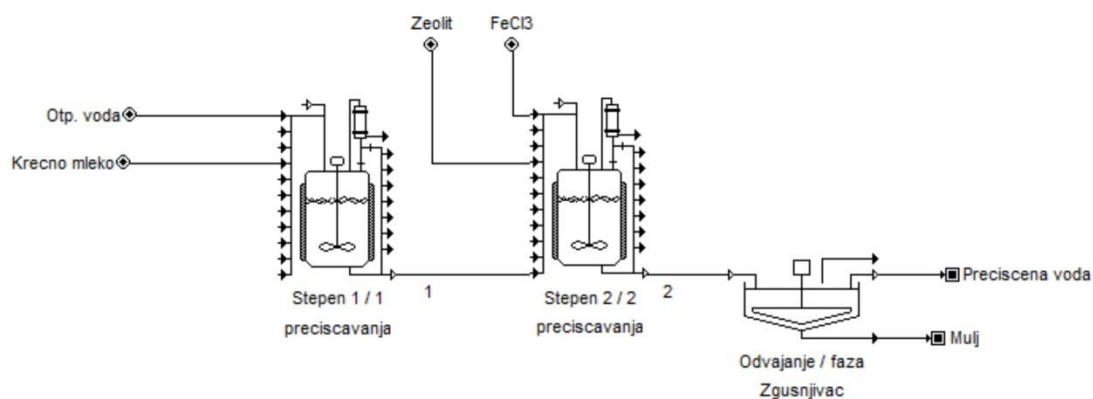
10.4. Proces tretmana otpadne vode u PPOV

U cilju definisanja sastava tokova otpadne vode i potrebnih reagenasa, kao i određivanja materijalnog bilansa, proces tretmana otpadne vode u PPOV primenom Novog tehničkog rešenja je simuliran u programskom paketu SuperPro Designer v9.5 i to za dve varijantne situacije:

- Pri maksimalnom protoku otpadne vode (15,0 m³/h) i minimalnoj koncentraciji zagađujućih materija (tabela 9) i
- Pri minimalnom protoku otpadne vode (1,5 m³/h) i maksimalnoj koncentraciji zagađujućih materija (tabela 9).

Rezultati simulacije procesa tretmana otpadne vode i određivanje materijalnog bilansa

Šema procesa tretmana otpadne vode u PPOV primenom kombinovane tehnologije hemijskog taloženja sa metodom simultane modifikacije prirodnog zeolita i adsorpcije metala korišćena pri simulaciji u programu SuperPro Designer je prikazana na slici 3.



Slika 3. Šema procesa tretmana otpadne vode u PPOV korišćena pri simulaciji u programu SuperPro Designer

Otpadna voda, određene količine i sastava, u prvom stepenu se prečišćava taloženjem hidroksida metala korišćenjem 15% rastvora krečnog mleka. U ovoj fazi prečišćavanja uklanjaju se joni metala Pb, Fe i Cu u obliku hidroksida i SO₄²⁻ jona u obliku CaSO₄. Nakon toga, otpadna voda se šalje na drugi stepen prečišćavanja korišćenjem zeolita i 40% rastvora soli FeCl₃. U ovoj fazi tretmana odigrava se simultana modifikacija prirodnog zeolita Fe(III) jonima i adsorpcija zaostalih metala (Zn, Cd, Sb, Ni i As) na modifikovanom Fe-zeolitu. Nakon drugog stepena

prečišćavanja, nastala suspenzija se šalje u zgušnjivač na razdvajanje faza. Kao izlaz iz procesa dobija se prečišćena voda i mulj koji sadrži 30% vode i nastale hidrokside metala, kalcijum-sulfat i modifikovani zeolit zasićen toksičnim metalima.

Koncentracije zagađujućih materija u otpadnoj vodi na ulazu u PPOV, simulirane su za dve varijantne situacije protoka (I_maksimalno 15,0 m³/h i II_minimalno 1,5 m³/h), sa prosečnom potrošnjom reagenasa i definisanim materijalnim bilansima, prikazane su u tabeli 13.

Tabela 13. Materijalni bilans obe varijantne situacije tretmana otpadne vode u PPOV

Br.	Varijantna situacija	I, kg/h	II, kg/h
ULAZ			
1	Otpadna voda		
	H ₂ O	14999,55	1499,47
	SO ₄ ²⁻	0,05145	0,05145
	Fe ²⁺	0,0015	0,0045
	Pb ²⁺	0,0075	0,00375
	Zn ²⁺	0,002145	0,003
	Cd ²⁺	0,00165	0,00105
	Sb ⁵⁺	0,0006	0,0007
	As ⁵⁺	0,00105	0,00022
	Cu ²⁺	0,00024	0,00075
	Ni ²⁺	0,0015	0,00075
	SM	0,375	0,465
	Σ	15000	1500
2	Krečno mleko		
	Ca(OH) ₂	0,04	0,05
	H ₂ O	0,25	0,27
	Σ	0,30	0,32
3	Zeolit	15	1,5
4	FeCl ₃ rastvor		
	FeCl ₃	12,17	1,21
	H ₂ O	18,25	1,82
	Σ	30,41	3,03
Ukupno	(1+2+3+4)	15045,7	1504,8
IZLAZ			
	Mulj		
5	CaSO ₄	0,07291	0,07291
	Pb(OH) ₂	0,00873	0,00436
	Fe(OH) ₂	0,00241	0,00724
	Cu(OH) ₂	0,00037	0,00115
	Modifikovani zeolit	27,55	3,19
	H ₂ O	11,84	1,40
	Σ	39,47	4,68
6	Prečišćena voda		
	H ₂ O	15006,22	1500,16
Ukupno	(5+6)	15027,4	1504,8

Očekivani sadržaj zagađujućih materija u prečišćenoj vodi nakon primene tehnologije opisane u Novom tehničkom rešenju dat je u tabeli 14. Koncentracije metala i SO_4^{2-} jona u prečišćenoj vodi određena je na osnovu dostupnih podataka [2,3] i eksperimentalno definisane efikasnosti procesa adsorpcije na Fe-modifikovanom zeolitu nakon 2 h procesa (tabela 12). Sve koncentracije zagađujućih materija u prečišćenoj vodi su niže od graničnih vrednosti emisija propisanih Uredbom o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje, Službeni glasnik RS, Br. 67/2011, 48/2012 i 1/2016 [28] (tabele 5 i 6).

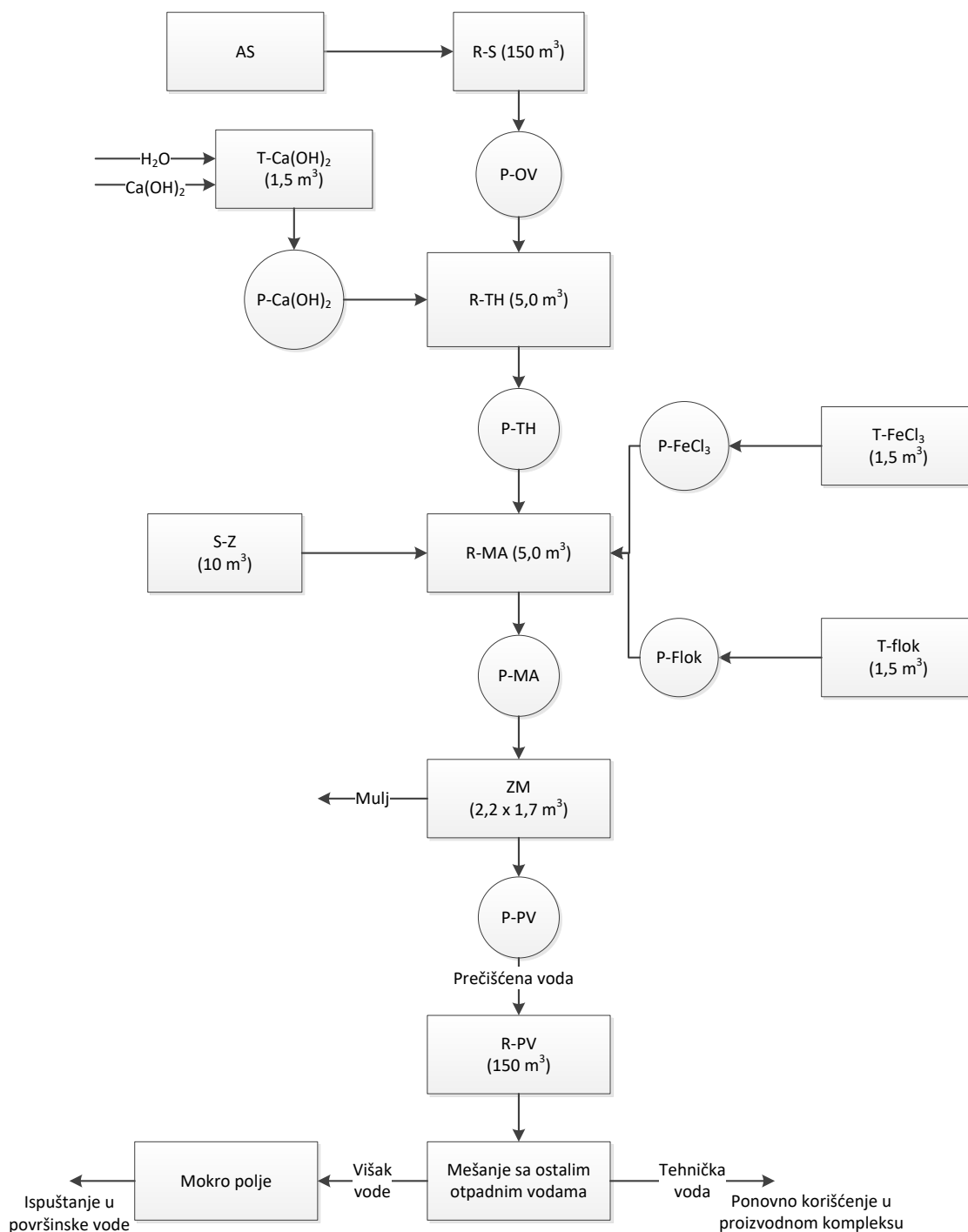
Tabela 14. Očekivani sadržaj zagađujućih materija u prečišćenoj vodi

<i>Parametar</i>	<i>Jedinica</i>	<i>Vrednost</i>
pH	-	8,50
SO_4^{2-}	mg/dm ³	<3,43
Fe	mg/dm ³	<0,30
Pb	mg/dm ³	<0,050
Zn	mg/dm ³	<0,14
Cd	mg/dm ³	<0,049
Sb	mg/dm ³	<0,040
As	mg/dm ³	<0,042
Cu	mg/dm ³	<0,016
Ni	mg/dm ³	<0,10

Blok dijagram procesa tretmana otpadne vode u PPOV

Blok dijagram procesa prečišćavanja otpadnih voda generisanih na proizvodnom kompleksu u Zajači prikazana je na slici 4.

Sve otpadne vode koje se tretiraju u PPOV se ulivaju u sabirni rezervoar R-S (150 m³) za egalizaciju u kom se ujednačava protok i opterećenje otpadnih voda zagađujućim materijama. U ovom rezervoaru se vrši i aeracija otpadne vode pomoću aeracionog sistema (AS). Od R-S se preko potapajuće pumpe za otpadnu vodu P-OV, kapaciteta do 15 m³/h, otpadna voda prebacuje u reaktor za taloženje hidroksida (R-TH), zapremine 5,0 m³, opremljen sa mešalicom. U R-N se dodaju 15 % rastvor $\text{Ca}(\text{OH})_2$ uz kontrolu i održavanje pH vrednosti vode u opsegu 8 – 9 (pH regulator). Priprema rastvora $\text{Ca}(\text{OH})_2$ za tretman se vrši u tanku sa mešalicom T- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zapremine 1,5 m³. Pripremljeni rastvor $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se preko pumpe P- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (1 m³/h) prebacuju u R-TH. Voda iz R-TH sa regulisanom pH vrednosti, prebacuje se pumpom P-TH do rezervoara za simultanu modifikaciju zeolita i adsorpciju zaostalih metala R-MA (5,0 m³), sa mešalicom. U R-MA se dodaje rastvor FeCl_3 iz tanka za pripremu T- FeCl_3 (1,5 m³) pomoću pumpe P- FeCl_3 (1 m³/h), zajedno sa flokulantom iz tanka za njegovu pripremu (T-Flok) (1,5 m³), koji je opremljen sa mešalicom, pomoću pumpe P-Flok (1 m³/h). Prirodni zeolit se iz silosa S-Z (10 m³) pužnim transporterom doprema u R-MA.



Slika 4. Blok šema tretmana otpadne vode u PPOV

Voda iz R-MA se pumpom P-MA (15 m³/h) doprema u zgušnjivač mulja (ZM) (2,2 x 1,7 m³). Ukupna količina mulja koji se generiše u radu PPOV sa tehnologijom taloženja hidroksida i simultane modifikacije/adsorpcije je:

- 39,47 kg/h, pri protoku otpadne vode od 15 m³/h, sa minimalnim koncentracijama zagađujućih materija (tabela 14), odnosno
- 4,68 kg/h pri protoku otpadne vode od 1,5 m³/h, sa maksimalnim koncentracijama zagađujućih materija (tabela 14).

Preliv iz zgušnjivača je izbistrena (prečišćena) voda koja se pomoću potapajuće pumpe za prečišćenu vodu (P-PV) uliva u prihvatni rezervoar (R-PV), zapremine 150 m³. Nakon finalne kontrole kvaliteta, tretirana voda se meša sa ostalim otpadnim vodama (koje ne zahtevaju tretman) i koristiti u radu proizvodnog kompleksa kao tehnička voda, za potrebe nadopune sistema za recirkulaciju tehnološke vode, za potrebe pranja kontejnera i prikolica u kojima su dopremljene sirovine (stari akumulatori), za nadopunu bazena tehničke vode koja se koristi za pranje točkova kamiona na dezo-barijerama, za potrebe pranja radnih i manipulativnih površina i saobraćajnica.

Nakon mešanja, višak otpadne vode se ispušta u mokro polje kao finalni stepen prerade za usklađivanje parametara vode (SM, BPK, sadržaj metala i nutrijenata) sa okolnom životnom sredinom, pre ispuštanja u površinske vode. Nakon ispuštanja otpadne vode u površinske vode investitor je dužan da vrši monitoring kvaliteta prirodnog recipijenta pre i posle mesta ispuštanja prema Uredbi o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje ("Sl. glasnik RS", br. 50/2012).

Inovativnost Novog tehničkog rešenja koje je izrađeno za Tehnološki postupak tretmana otpadnih voda nastalih na proizvodnom kompleksu „EcoMet Reciklaža“ d.o.o. u Zajači se ogleda u kombinovanoj primeni tehnike hemijskog taloženja metala u obliku hidroksida sa primenom prirodnog zeolita u tretmanu otpadnih voda prilikom čega dolazi do istovremene modifikacije zeolita Fe(III) jonima i efikasne adsorpcije zaostalih metala iz rastvora. Primena ovakve inovacije u prečišćavanju otpadnih voda dovodi do višestrukog poboljšanja tretmana:

- **Postiže se efikasno uklanjanje rastvorenih metala na pH vrednostima nižim nego što je zahtevano metodom taloženja hidroksida.**
- **Generišu se manje količine stabilnijeg sekundarnog mulja usled prisustva zeolita.**
- **Koristi se isti reagens (so gvožđe(III)-hlorid, FeCl₃) za modifikaciju prirodnog zeolita i koagulaciju već nastalih čvrstih čestica taloga.**
- **Izbegava se upotreba skupih jonoizmenjivačkih smola koje bi u ovom slučaju bile neophodne zbog prisustva arsena i antimona u otpadnoj vodi.**

Takođe, primenom Novog tehničkog rešenja prevazilaze se nedostaci konvencionalnih metoda prečišćavanja otpadnih voda:

- **smanjena upotreba ekonomski neisplativih reagenasa,**
- **smanjenje broja procesnih koraka i nivoa prečišćavanja i**
- **primena ekonomski isplativog minerala zeolita, dostupnog u R. Srbiji koji omogućava efikasno vezivanje velikog broja katjona i oksoaniona As i Sb.**

Literatura

- [1] European Commission, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Non-Ferrous Metals Industries, Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control), 2017.
- [2] European Commission, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Management of Waste from Extractive Industries, in accordance with Directive 2006/21/EC, 2018.
- [3] Hydroxide precipitation, Hoffland Environmental Inc. <http://www.hofflandenv.com/hydroxide-precipitation/>, 3.11.2017.
- [4] Industrial Wastewater Systems, Hoffland Environmental Inc., <http://heivn.com/industrial-wastewater-systems/>, 3.11.2017.
- [5] Radovanović, D., Ranitović, M., Kamberović, Ž., Korać, M., Gavrilovski, M. (2017). Treatment of wastewater from new copper smelter RTB Bor. *Procesna tehnika*, 29(1), 20-26.
- [6] Kamberović, Ž., Korać, M., Anđić, Z., Štulović, M., Kovačević, T., Vujović, A., Ilić, I. (2012). Conceptual design for treatment of mining and metallurgical wastewaters which contains arsenic and antimony. *Metallurgical and Materials Engineering*, 18(4), 321-331.
- [7] Smichowski, P., Madrid, Y., Cámara, C. (1998). Analytical methods for antimony speciation in waters at trace and ultratrace levels. A review. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 360(6), 623-629.
- [8] Khalid, N., Ahmad, S., Toheed, A., Ahmed, J. (2000). Potential of rice husks for antimony removal. *Applied radiation and Isotopes*, 52(1), 31-38.
- [9] Navarro, P., Alguacil, F. J. (2002). Adsorption of antimony and arsenic from a copper electrorefining solution onto activated carbon. *Hydrometallurgy*, 66(1-3), 101-105.
- [10] Dzul Erosa M. S., Höll W. H. (2006). Removal of selenium and antimony species from aqueous solutions by means of a weakly basic ion exchanger. In *Combined and Hybrid Adsorbents* (pp. 287-292). Springer, Dordrecht.
- [11] Kang, M., Kamei, T., Magara, Y. (2003). Comparing polyaluminum chloride and ferric chloride for antimony removal. *Water research*, 37(17), 4171-4179.
- [12] Chen, L. Y. (2005). Engineering case and research of antimony oxide production wastewater treatment. *Hunan Nonferrous Metal*, 2a, 2, 29-31.
- [13] Kang, M., Kawasaki, M., Tamada, S., Kamei, T., Magara, Y. (2000). Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes. *Desalination*, 131(1-3), 293-298.
- [14] Saleh, S. M., Said, S. A., El-Shahawi, M. S. (2001). Extraction and recovery of Au, Sb and Sn from electrorefined solid waste. *Analytica chimica acta*, 436(1), 69-77.
- [15] Koparal, A. S., Özgür, R., Ögütveren, Ü. B., Bergmann, H. (2004). Antimony removal from model acid solutions by electrodeposition. *Separation and Purification Technology*, 37(2), 107-116.

- [16] Quentel, F., Filella, M., Elleouet, C., Madec, C. L. (2004). Kinetic studies on Sb (III) oxidation by hydrogen peroxide in aqueous solution. *Environmental science technology*, 38(10), 2843-2848.
- [17] Leuz, A. K., Johnson, C. A. (2005). Oxidation of Sb (III) to Sb (V) by O₂ and H₂O₂ in aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(5), 1165-1172.
- [18] Guo, X., Wu, Z., He, M. (2009). Removal of antimony (V) and antimony (III) from drinking water by coagulation–flocculation–sedimentation (CFS). *Water research*, 43(17), 4327-4335.
- [19] Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, L. D., Morin-Crini, N. (2019). Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17(1), 195-213.
- [20] El-Sayed, M. E. (2020). Nanoadsorbents for water and wastewater remediation. *Science of the Total Environment*, 739, 139903.
- [21] Bessa, R. A., França, A. M. M., Pereira, A. L. S., Alexandre, N. P., Pérez-Page, M., Holmes, S. M., Loiola, A. R. (2021). Hierarchical zeolite based on multiporous zeolite A and bacterial cellulose: An efficient adsorbent of Pb²⁺. *Microporous and Mesoporous Materials*, 312, 110752.
- [22] Safie, N. N., Zahrim, A. Y. (2021). Recovery of nutrients from sewage using zeolite-chitosan-biochar adsorbent: Current practices and perspectives. *Journal of Water Process Engineering*, 40, 101845.
- [23] Jia, X., Jo, C., Yip, A. C. (2021). Synthesis strategies for hierarchical zeolites. *Heterogeneous catalysts: advanced design, characterization and applications*, 1, 119-145.
- [24] Wang, S., Peng, Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 11-24.
- [25] C. Collela "Ion-exchange equilibria in zeolite minerals" *Miner. Deposita* 31, 1996, 554-562.
- [26] Li, L.Y., Tazaki, K., Lai, R., Shiraki, K., Asada, R., Watanabe, H., Loretta, M.C., Chen, M. (2008) Treatment of acid rock drainage by clinoptilolite — Adsorptivity and structural stability for different pH environments. *Applied Clay Science*, 39, 1-9.
- [27] Babel, S., Kurniawan, T. A. (2003) Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*, B97, 219-243.
- [28] Sprynskyy, M., Buszewski, B., Terzyk, A.P., Namie, J. (2006) Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, and Cd²⁺) adsorption on clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 304, 21-28.
- [29] Ojstršek, A., Gorjanc, N., Fakin, D. (2021). Reduction of Lead and Antimony Ions from the Crystal Glass Wastewaters Utilising Adsorption. *Sustainability*, 13(20), 11156.
- [30] Jeon, C. S., Baek, K., Park, J. K., Oh, Y. K., Lee, S. D. (2009). Adsorption characteristics of As (V) on iron-coated zeolite. *Journal of hazardous materials*, 163(2-3), 804-808.

- [31] Stanić, T., Daković, A., Živanović, A., Tomašević-Čanović, M., Dondur, V., Milićević, S. (2009). Adsorption of arsenic (V) by iron (III)-modified natural zeolitic tuff. *Environmental Chemistry Letters*, 7(2), 161-166.
- [32] Uredbom o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje, Službeni glasnik RS, Br. 67/2011, 48/2012 i 1/2016.
- [33] Studije o proceni uticaja na životnu sredinu projekta za izgradnju „Objekta rafinacije olova u sklopu proizvodnog kompleksa „EkoMet Reciklaža“ doo, Loznica na KP 694 KO Zajača u Zajači“ (2018) „SET“ d.o.o. Šabac.
- [34] Oter, O., Akcay, H. (2007). Use of natural clinoptilolite to improve water quality: sorption and selectivity studies of lead (II), copper (II), zinc (II), and nickel (II). *Water Environment Research*, 79(3), 329-335.
- [35] Lv, G., Li, Z., Jiang, W. T., Ackley, C., Fenske, N., Demarco, N. (2014). Removal of Cr (VI) from water using Fe (II)-modified natural zeolite. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(2), 384-390.
- [36] Stojakovic, D., Milenkovic, J., Stupar, S., Velickovic, Z., Rajic, N. (2016). Binary adsorption of nickel and zinc from aqueous solutions onto the Serbian natural clinoptilolite. *Desalination and Water Treatment*, 57(40), 18748-18754.
- [37] Rajic, N., Stojakovic, D., Jevtic, S., Logar, N. Z., Kovac, J., Kaucic, V. (2009). Removal of aqueous manganese using the natural zeolitic tuff from the Vranjska Banja deposit in Serbia. *Journal of Hazardous materials*, 172(2-3), 1450-1457.
- [38] Stefanović, Š. C., Logar, N. Z., Margeta, K., Tušar, N. N., Arčon, I., Maver, K., Kaučić, V. (2007). Structural investigation of Zn²⁺ sorption on clinoptilolite tuff from the Vranjska Banja deposit in Serbia. *Microporous and Mesoporous Materials*, 105(3), 251-259.
- [39] Jevtić, S., Arčon, I., Rečnik, A., Babić, B., Mazaj, M., Pavlović, J., Matijašević, D., Nikšić, M., Rajić, N. (2014). The iron (III)-modified natural zeolitic tuff as an adsorbent and carrier for selenium oxyanions. *Microporous and mesoporous materials*, 197, 92-100.

35/33

Бр. _____

10 2 FEB 2023 год.

На основу члана 44. Статута, Наставно-научно веће Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду је на седници одржаној 2. 2. 2023. године донело следећу

ОДЛУКУ

Матичном одбору за материјале и хемијске технологије Министарства науке, технолошког развоја и иновација доставља се предлог техничког решења на даље поступање

Назив техничког решења: **Технолошки поступак третмана отпадних вода насталих на производном комплексу „ЕсоMet Reciklaža“ д.о.о. у Зајачи**

Аутори техничког решења: Жељко Камберовић, Зоран Анђић, Марија Штуловић, Драгана Радовановић, Сања Јевтић, Весна Николић



ПРЕДСЕДНИК НН ВЕЋА

Проф. др Петар Ускоковић

Доставити:

Матичном одбору за материјале и хемијске технологије

Деканату

Архиви

Технолошко-металуршки факултет Београд
Наставно-научном већу
Председнику
Датум: 17.05.2023. године

Поштовани,

На основу Вашег захтева од 35/33 од 02.02.2023. године за потврду категорије техничког решења под називом „Технолошки поступак третмана отпадних вода насталих на производном комплексу „ЕсоMet Reciklaža“ доо у Зајачи“ аутори Жељко Камберовић, Зоран Анђић, Марија Штуловић, Драгана Радовановић, Сања Јевтић, Весна Николић из 2022. године

Обавештавам Вас следеће:

Након прибављених мишљења о наведеном техничком решењу, чланови МНО за материјале и хемијске технологије су их, на седници одржаној 31.03.2023. године разматрали и сачинили предлог да техничко решење под називом „Технолошки поступак третмана отпадних вода насталих на производном комплексу „ЕсоMet Reciklaža“ доо у Зајачи“ аутори Жељко Камберовић, Зоран Анђић, Марија Штуловић, Драгана Радовановић, Сања Јевтић, Весна Николић из 2022. године **ИСПУЊАВА** све услове предвиђене *Правилником о стицању истраживачких и научних звања* („Службени гласник РС“, број 159/20) за доделу категорије **M82 - Ново техничко решење (метода) примењено на националном нивоу.**

Предлог се доставља Министарству науке, технолошког развоја и иновација РС ради процене и прихватања истог.

Председник МНО
за материјале и хемијске технологије


Др Јасна Стајић Трошић