

РЕЦИКЛАЖА И ОДРЖИВИ РАЗВОЈ

UDK 621.785.5:669.334

Научни рад

Технички факултет у Бору Универзитета у Београду, В. Ј. 12, 19210 Бор, Србија
Катедра за минералне и рециклажне технологије
Тел. +381 30 424 555, 424 556, Фак. +381 30 421 078

ВАЛОРИЗАЦИЈА БАКРА ИЗ ЈАМСКИХ И ДРУГИХ ОТПАДНИХ ВОДА ЦЕМЕНТАЦИЈОМ НА АЛУМИНИЈУМУ

VALORIZATION OF COPPER FROM UNDERGROUND AND OTHER WASTE WATERS BY CEMENTATION ON ALUMINIUM

**Велислав Видојковић[#], Анђелка Бранковић, Тамара Бољанац, Сања
Мартиновић, Милица Влаховић**

Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина,
Београд, Франше д' Епера 86, Србија

ИЗВОД

Цементација бакра електронегативнијим металима је један од начина уклањања бакра из отпадних вода. Ефикасност и економичност овог процеса зависе од више фактора: врсте цементационог агенса, параметара процеса, врсте и количине додатака који подстичу процес итд. Циљ примењених истраживања у овој области је да се дефинишу такви процесни параметри који ће у пракси обезбедити да се уклањање бакра из отпадних вода реализује са што мање инвестиционих улагања, као и са ниским утрошком сировина, енергије и радне снаге. У ИТНМС су спроведена истраживања могућности издвајања бакра из отпадних вода цементацијом на алуминијуму. Добијени резултати и примењени специфични технолошки параметри указују на реалну могућност рационалне и економичне примене оваквог поступка у пракси.

Кључне речи: цементација, бакар, алуминијум, цементациони агенс

ABSTRACT

One of the ways for removing copper from waste waters is its cementation by metals that are more electronegative. The efficiency and economy of this process depend on few factors: type of cementation agent, process parameters, type and amount of additives that stimulate the process etc. The aim of researches in this field is defining process parameters that would enable removing copper from waste waters with small investments and low consumption of raw materials, energy and labor. Possibilities of copper extraction from waste waters by cementation on aluminium were investigated in ITNMS. The obtained results and used specific technological parameters indicate real possibility of rational and economical application of this procedure in practice.

Key words: cementation, copper, aluminium, cementation agent

[#] Особа за контакт: v.vidojkovic@itnms.ac.yu

УВОД

Јамске и друге отпадне воде у рудницима бакра представљају озбиљан еколошки проблем. С обзиром на то да садрже јоне, у првом реду бакра, али и других хемијских елемената који спадају у ред озбиљних загађивача природних водотокова, у пракси се користи низ метода и технологија како би се садржај тих метала свео на дозвољене границе пре испуштања [1, 2, 3]. Међутим, већина тих технологија није довољно ефикасна да задовољи све ригорозније услове које поставља друштво у настојању да успешније него до сада заштити животну средину. Када се фокус ових разматрања усмери на бакар, лако се долази до закључка да је ефикасно уклањање овог метала из отпадних вода данас од вишеструког значаја, како за друштво, тако и за самог произвођача таквих отпадних вода [4]. Поред позитивних еколошких ефеката, могу се јасно одредити и прецизно израчунати значајни финансијски ефекти. Они су садржани пре свега у чињеници да се у оваквом процесу добија значајна количина овог цењеног метала. Поред тога, не треба занемарити ни значајне уштеде на новчаним казнама које потенцијални загађивач плаћа, а које су, у складу са актуелном политиком друштва у области заштите животне средине, све ригорозније.

Да би била атрактивна и прихватљива, како са техничко-технолошког, тако и са економског аспекта, технологија издвајања

бакра из јамских и других отпадних вода рудника бакра мора задовољити неколико суштинских услова:

- мора ефикасно уклањати бакар и сводити га у дозвољене границе;
- опрема и инфраструктура коју технологија подразумева треба да буду такви да не захтевају значајна инвестициона улагања;
- технолошки процес треба да буде економски исплатив, односно да зарада на издвојеном бакру барем покрије укупне трошкове прераде отпадних вода.

У Институту за технологију нуклеарних и других минералних сировина (ИТНМС) у претходном периоду спроведена су обимна разматрања и истраживања овог проблема. Сагледане су све релевантне чињенице општег и научног карактера које важе свугде у свету, али и оне локалне и за наше подручје специфичне. Имајући у виду светска искуства у овој области, дошло се до закључка да у нашим условима има неколико општих метода које би, уколико се детаљно истраже и примене на конкретним случајевима, могле у пракси задовољити горе наведена три основна услова. Поред осталих, метода цементације бакра из отпадних вода алуминијумом детаљно је истражена са свих аспеката који су битни за даљу инжењеризацију и примену методе у пракси.

УКЛАЊАЊЕ БАКРА ИЗ ОТПАДНИХ ВОДА ЦЕМЕНТАЦИЈОМ

Цементација бакра се користи као један од ефикасних метода уклањања Cu^{2+} јона из раствора за електролизу бакра, електрохемијско nanoшење галванских превлака, раствора од третмана бакарне руде и осталих отпадних вода из процеса производње бакра.

Бројна истраживања која се односе на цементацију бакра на гвожђу, цинку и алуминијуму спроведена су у циљу разумевања механизма процеса и изналажења најрационалнијих метода за примену у пракси [5, 6, 7]. Цементација бакра је хетерогени

електрохемијски процес у коме се Cu^{2+} јони редукују до елементарног бабра и таложе из раствора на површини цементационог агенса (гвожђе, алуминијум или цинк). Цементација се одвија у мноштву микрогалванских ћелија у којима се електрони за редукацију бабра преносе са цементационог агенса кроз растући слој редукованог елементарног бабра. Истовремено, гвожђе, цинк или алуминијум се оксидишу, прелазећи (у облику јона) у раствор или се таложе у облику оксида на површини преосталог метала. Проблем уклањања металног бабра и оксида електро-негативнијег метала, а све у циљу ослобађања површине преосталог цементационог агенса и обезбеђења наставка реакције цементације по непромењеној кинетици, решаван је на различите, мање или више рационалне и практично изводљиве начине [8, 9]. Без обзира на то који се цементациони агенс примењује, сва спроведена истраживања могу наћи примену у пракси само уколико обезбеде испуњење раније поменутих услова. Практично, са инжењерског и економског

становишта посматрано, примењена истраживања и теоријски и експериментално морају још у истраживачкој фази узети у обзир следеће:

- врсту, количину, хемијски састав и остале физичко-хемијске карактеристике отпадних вода које ће се третирати;
- избор цементационог агенса по критеријумима доступности и цене;
- избор потенцијалних технолошких операција у реалном процесу које захтевају најмања инвестициона улагања у опрему и инфраструктуру;
- избор потенцијалних технолошких операција које захтевају најмање ангажовања радне снаге;
- избор потенцијалних технолошких операција у реалном процесу које захтевају најмањи утрошак енергије.

На бази ових параметара и њиховим укрштањем добиће се у коректној техно-економској анализи поуздан путоказ за реализацију замишљеног пројекта.

РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА У ИТНМС

Руводећи се наведеним критеријумима, а имајући у виду конкретан локалитет на коме се у процесу производње генеришу велике количине отпадних вода са значајним садржајем бабра (РТБ Бор), у ИТНМС су реализована обимна истраживања. Предмет истраживања био је да се испитају

могућности практичне примене процеса уклањања бабра из отпадних вода цементацијом и да се тиме обезбеде услови за практичну инжењеризацију пројекта уз минимална инвестициона улагања, минималне трошкове процеса и максималну зараду од добијеног бабра.

ИЗБОР ЦЕМЕНТАЦИОНОГ АГЕНСА

Све анализе и претходна разматрања указала су да алуминијум вроватно има највише предности у избору цементационог агенса. Најпре је посматран фактор економичности. Светска цена бабра је већ дуже времена око 7.800 USD/t, а алуминијума око 2.800 USD/t. Када се има у виду да се код

цементације на алуминијуму на једну тону бабра теоријски утроши 284 kg алуминијума и да је алуминијум једина сировина која се у том процесу троши, може се закључити да је утрошак те основне сировине по тони бабра око 795 USD или око 10% од цене добијеног бабра.

Такође је разматран и еколошки фактор. Наиме, у прописима који регулишу квалитет отпадних вода нема ограничења што се тиче садржаја алуминијума. Цементацијом бакра на алуминијуму уместо 1 t бакра у природне водотокове се испушта 284 kg алуминијума у облику безопасне соли.

Посебну улогу у избору алуминијума као цементационог агенса имала је и чињеница да је количина алуминијумског отпада која се организовано прикупља код нас, у наглој

експанзији, упоредо са експанзијом потрошње алуминијумских лименки за паковање напитака. Ова чињеница допушта да се у реалном процесу предвиди утрошак алуминијумског отпада као цементационог материјала, што ће још више утицати на економичност целог процеса. У том смислу, у експерименталним истраживањима коришћене су различите врсте алуминијумског отпада и све су показале међусобно блиске – добре резултате.

ПРЕТХОДНИ ТРЕТМАН ОТПАДНИХ ВОДА

Отпадне воде у којима између осталог има и бакра обично су средње до јако киселе ($pH = 0-2$). Такве воде се пре одстрањивања из процеса морају неутралисати без обзира да ли су бакар и остали загађивачи претходно одстрањени. Сва досадашња истраживања цементације бакра вршена су у киселим растворима при чему се добар део цементационог агенса трошио у споредној реакцији метала (гвожђе, цинк или алуминијум) са киселином. Наравно, то је значајно утицало на економичност процеса у

коме се неутрализација врши скупим средствима уместо уобичајеним и економски оправданим (натријум-хидроксид, креч итд.). У ИТНМС је развијен поступак каталитичког подстицања цементације бакра на алуминијуму из слабо киселих до неутралних раствора ($pH = 3,5-6,0$), при чему процес несметано тече и када је бакар у облику хидролизованог талога. Овиме је омогућено да се у отпадним водама, пре увођења у процес цементације, неутралише вишак киселине неком од уобичајених сировина.

ИСКОРИШЋЕЊЕ АЛУМИНИЈУМА

Као што је већ напоменуто, истраживања и експериментална испитивања цементације бакра на алуминијуму вођена су у неутралним или слабо киселим срединама. У тим условима, уколико у раствору нема електропозитивнијих катјона, алуминијум је постојан и не реагује са осталим компонентама раствора. Због тога, у присуству бакарних јона алуминијум једино реагује у реакцији цементације бакра. На тај начин обезбеђено је да се алуминијум троши готово искључиво у основној (корисној) реакцији. Ова претпоставка потврђена је и у експерименталним испитивањима. У шест серија експеримената коришћен је исти

полазни раствор бакар-сулфата, pH раствора 3,5, концентрације бакра 1100 mg/l. Коришћена је, такође, иста врста алуминијума, а експерименти су се међусобно разликовали по томе што се процес цементације одвијао под различитим условима (површина употребљеног алуминијума и додатак површински активних материја). У табели 1 приказани су резултати ових експеримената за једну од типичних серија. У свим серијама експеримената са истим полазним раствором, без обзира на услове под којим су вођени, остварено је искоришћење алуминијума у распону од 92 до 96%.

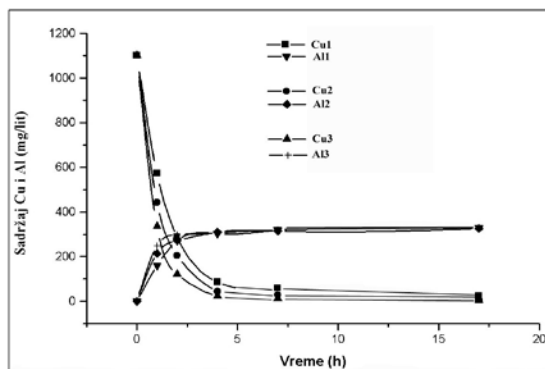
Табела 1. Просечан утрошак Al у односу на време излагања цементацији Cu

Време (h)	Садржај Cu ²⁺ (mg/l)	Добијено Cu (mg/l)/(%)	Утрошак Al (mg/l)	Теоријски утрошак Al (mg/l)	Фактор утрошка Al (4 : 5)	Искоришћење Al (%)
1	2	3	4	5	6	7
0	1100	0/0	0			
1	335	765/70	249	217	1,15	87,1
2	121	979/89	299	278	1,08	93,0
4	23	1077/98	308	305	1,01	99,0
7	13	1087/99	319	308	1,04	96,6
17	2	1098/~100	331	311	1,06	94,0
Средња вредност:					1,07	94,0

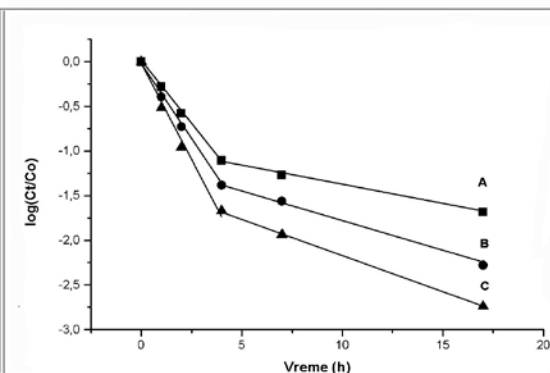
ПРОЦЕСНИ ПАРАМЕТРИ ЦЕМЕНТАЦИЈЕ И ЕФИКАСНОСТ

Основна замисао која је одредила ток и садржај истраживања била је да се у крајњем исходу добије технолошко решење у коме је заступљено што мање скувих и захтевних технолошких операција. Такође, циљ је био и да се обезбеди ефикасан процес са што мање утрошка енергије и радне снаге. Једна од основних операција у побољшању ефикасности процеса цементације је уклањање редукованог бакра са цементационог агенса у циљу спречавања његове пасивације, односно, ослобађања површине метала за несметани наставак процеса цементације. Ова технолошка операција у пракси захтева посебно обезбеђен систем мешања, а било какав систем мешања подразумева додатну

опрему, радну снагу и утрошак енергије. Истраживања у ИТНМС била су усмерена ка томе да се у практичном процесу избегне операција принудног уклањања редукованог бакра са алуминијума. Ова замисао успешно је остварена применом посебне методе каталитичког подстицања реакције коришћењем пажљиво одабраних површински активних материја и коришћењем алуминијума развијене површине. На слици 1 приказан је дијаграм зависности тока цементације од површине алуминијума у једној од типичних серија експеримената, а на слици 2 логаритамски приказ брзине цементације бакра у истој серији.



Слика 1. Зависност тока цементације Cu од површине Al: 1) P_{Al}=n, 2) P_{Al}=2n, 3) P_{Al}=3n



Слика 2. Зависност брзине цементације Cu од површине Al: A) P_{Al}=n, B) P_{Al}=2n, C) P_{Al}=3n

Из приказаних дијаграма се види да је брзина цементације директно пропорционална површини алуминијума на којој се процес одиграва. Међутим, из табеле 1 и са слике 1 такође се запажа да се у прва 4 сата процеса (за приказану серију експеримената) редукује око 98% раствореног бакра. Анализа резултата испитивања свих експеримената показује да се време до редукције 98% бакра креће од 4 до 7 сати, при истим површинама алуминијума, а у зависности од осталих параметара процеса. Из овога се може закључити да у практичном, индустријском процесу површина алуминијума неће бити од пресудног значаја уколико повећање површине буде значајније утицало на пораст трошкова.

У свим експериментима, који су изведени у стационарним условима и на собној

ЗАКЉУЧАК

Из приказаних резултата спроведених експеримената и изнетих разматрања могу се извести следећи закључци:

- За једно од могућих решења пречишћавања отпадних вода у којима има бакра у мери изнад дозвољених количина за испуштање у природне водотокове или канализационе системе (јамске и друге воде), као битан сегмент може се искористити цементација бакра на алуминијуму, на начин како је то урађено у низу експерименталних истраживања у ИТНМС.
- Коришћење алуминијума развијене површине (фолије, танак лим, прах, опилци, отпадни алуминијум различитог порекла и облика итд.), без обзира на присутне нечистоће и легирајуће елементе, гарантује економичност процеса у индустријским условима, најмање у висини разлике у ценама алуминијума према бакру, с обзиром на то да се у

температури, остварене су константе брзине цементације бакра у распону од $- 1.17 \cdot 10^{-4}$ до $- 4.61 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Облик кривих на слици 1 и нагиби правих на слици 2 указују на то да је у стационарним условима експеримената спори ступањ реакције цементације бакра заправо дифузија Cu^{2+} јона до површине слободног алуминијума. Јасно је да се дебљина дифузионог слоја смањује обрнуто пропорционално површини алуминијума, па тако и брзина реакције расте са увећањем површине алуминијума. С друге стране, варирање апсолутних вредности константи брзина реакције зависило је искључиво од употребљених катализујућих адитива као и количине и врсте додатих површински активних материја.

процесу добија бакар погодан за даљу металуршку обраду и комерцијалну примену.

- Истражени и дефинисани услови и агенси каталитичког подстицања реакције, као и употреба одабраних површински активних материја, омогућују да се процес одвија задовољавајућом брзином у стационарним условима, у неутралној средини и осталим уобичајеним амбијенталним условима, што додатно умањује потребна инвестициона улагања, ангажовање радне снаге и утрошак енергије.
- Након фазе цементације у рационалном времену, и издвајања бакра у количини од 95–98%, у индустријском пројекту треба предвидети класичне таложнике у којима би се остатак бакра од 2–5% таложио уобичајеним средствима у облику хидроксида и као такав враћао у процес. У ове две технолошке операције отпадне воде би рационално и ефикасно биле

ослобођене бакра испод граница прописаних за изливање отпадних вода у природне водотокове или канализационе системе.

- Резултати досадашњих истраживања у ИТНМС представљају солидну основу за даљи развој комплетног технолошког поступка и пројектовање полуиндустријског погона у реалним условима и на реалним отпадним водама. Такав

технолошки поступак и погон представљали би сасвим поуздану основу за пројектовање комплексног решења свеобухватног третмана отпадних вода, са превасходним циљем да се искористе и комерцијализују значајне количине бакра које за сада неповратно одлазе у природне водотокове, а са друге стране, да се исти водотокови заштите од загађења овим металом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chanda W. The First African Symposium on Mine Drainage and Environment Protection from Mine Waste Water Disposal, pp. 690–701, 1993
2. De Vente C. P., The First African Symposium on Mine Drainage and Environment Protection from Mine Waste Water Disposal, pp. 220–236, 1993
3. Libicki J., The First African Symposium on Mine Drainage and Environment Protection from Mine Waste Water Disposal, pp. 297–312, 1993
4. Nabi Bithendi G.R., Karbassi A.R., Nasrabadi T., Hoveidi H., Int. J. Environ. Sci. Tech., 4 (1), pp. 85–91, 2007
5. Karavasteva M., Hydrometallurgy 76, pp. 149–152, 2005
6. Annamalai V., Murr L., Hydrometallurgy 3, pp. 163–180, 1978
7. Annamalai V., Murr L., Hydrometallurgy 4, pp. 57–82, 1979
8. Donmez B., Sevim F., Sarac H., Hydrometallurgy 53, pp. 145–154, 1999
9. Srefanowicz T., Osinska M., Napieralska S., Hydrometallurgy 47, pp. 69–90, 1997