

**X Naučno/stručni simpozij sa međunarodnim učešćem
„METALNI I NEMETALNI MATERIJALI“, Bugojno, BiH, 24-25. april 2014.**

**FLOTACIJSKA JALOVINA KAO SEKUNDARNA SIROVINA – OD
EKOLOŠKOG PROBLEMA DO EKOLOŠKOG REŠENJA**

**FLOTATION WASTE AS A SECONDARY RAW MATERIAL – FROM
ENVIRONMENTAL PROBLEM TO ECOLOGICAL SOLUTION**

Nada Štrbac¹, Aleksandra Mitovski¹, Miroslav Sokić², Ivan Mihajlović¹,
Dragana Živković¹, Ljubiša Balanović¹

¹Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, Bor, Srbija

²ITNMS, Beograd, Srbija

Kategorizacija rada: Stručni rad

SAŽETAK

Flotacijska jalovišta predstavljaju izvore zagađenja zbog degradiranja područja u okolini, podizanja prašine koja zagadjuje vazduh, spiranja flotacijskog materijala putem kiše i prodora zagađene vode u vodotokove.

Jalovina Flotacije Bor, koja je bila predmet istraživanja u ovom radu, sadrži u sebi bakar i stoga predstavlja potencijalnu sekundarnu sirovinu za dobijanje bakra. Masa jalovine Flotacije Bor procenjuje se na oko 27 miliona tona sa srednjim sadržajem bakra od oko 0,2 do 0,4 %, odnosno u njoj se nalazi oko 50-100 hiljada tona bakra.

U radu su prikazani rezultati ispitivanja mogućnosti dobijanja bakra iz flotacijske jalovine luženjem sa sumpornom kiselinom pri različitim uslovima.

Ključne reči: jalovina, bakar, sirovina, iskorišćenje, ekologija

ABSTRACT

Flotation tailings represent the sources of pollution due to degradation of the areas in the vicinity of industrial facilities, raising dust that pollutes the air and penetration of contaminated water into water courses. Flotation tailings Bor, which was the subject of research in this paper, contains copper and is, therefore, a potential secondary raw material for copper production. Bor flotation tailings is estimated at about 27 million tonnes, with average copper content of about (0.2-0.4)%. According to rough estimates, about 50-100 thousand tons of copper lies trapped in the Flotation tailings in Bor. This paper presents the results of investigation the possibilities to produce copper from flotation tailings by leaching with sulfuric acid under different conditions.

Keywords: tailings, copper, material, utilization, ecology

1. UVOD

Jedna od osnovnih karakteristika proizvodnje većine metala sastoji se u tome da svega nekoliko procenata mase upotrebljenih sirovina prelazi u finalne proizvode; preostali (ogroman) deo mase predstavlja jalovinu, koja iziskuje velike troškove za deponovanje i istovremeno izaziva ozbiljne ekološke poremećaje.

Veći deo flotacijskih jalovina u našim rudnicima bakra predstavlja (i predstavljaće) manje značajan sekundarni izvor za dobijanje bakra i plemenitih metala, prvenstveno zbog toga što se poslednjih desetak godina odlaže jalovina sa sadržajem bakra ospod 0.1% i što se i dalje nastoji na povećanju iskorišćenja bakra i plemenitih metala postojećim tehnologijama flotacijske koncentracije [1].

Međutim, u ranijim periodima odlagana je flotacijska jalovina sa većim sadržajem korisnih komponenti, te, kumulativno gledano, ta jalovišta ubuduće mogu biti interesantna za neki vid ponovne prerade, radi dodatnog iskorišćenja bakra i plemenitih metala.

U Tabeli 1. prikazane su količine flotacijske jalovine, sa prosečnim sadržajem korisnih komponenti, u našim rudnicima bakra.

Tabela 1. Prosečni sadržaj bakra i plemenitih metala u flotacijskoj jalovini[1]

Rudnik	Prosečni sadržaj			
	Cu %	S %	Au g/t	Ag g/t
Bor	0.2	9	0.3	2.15
Majdanpek	0.1	-	-	-
V. Krivelj	0.1	1.3	0.13	0.85

Flotacijske jalovine iz rudnika bakra predstavljaju zapravo velike izvore kvarca i niskokvalitetnog kaolina. Istraživanjima je potvrđena mogućnost njihove valorizacije za potrebe industrije nemetala i građevinskog materijala.

Jalovina Flotacije Bor sadrži u sebi bakar i druge komponente, i predstavlja potencijalnu sirovinu za dobijanje bakra. Masa jalovine starog flotacijskog jalovišta procenjuje se na oko 27 miliona tona sa srednjim sadržajem bakra od oko 0.2 do 0.4%, odnosno u njoj se nalazi oko 50-100 hiljada tona bakra. Imajući u vidu količinu jalovine, kao i sadržaj korisnih komponenti, jalovina predstavlja potencijalnu sirovinu za valorizaciju bakra i plemenitih metala. Veliku teškoću predstavlja komplikovan mineraloški sastav, odnosno veliko učešće oksidnih minerala, koji su nastali procesom oksidacije u dužem vremenskom periodu, a što zahteva primenu komplikovanih tehnologija prerade [2-4].

Flotacijska jalovišta postaju izvori zagađivanja ne samo zbog degradiranja područja gde je jalovište locirano, već i zbog podizanja prašine koja zagađuje vazduh i raznosi se na okolno zemljiste, zbog spiranja flotacijskog materijala putem kiše, prodora zagađene vode i njenog odvođenja u vodotokove [5].

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1. Materijal i metode ispitivanja

Jalovina Flotacije Bor sadrži u sebi bakar i druge komponente, i predstavlja potencijalnu sirovinu za dobijanje bakra. Masa jalovine starog flotacijskog jalovišta procenjuje se na oko 27 miliona tona sa srednjim sadržajem bakra od oko 0,2 do 0,4%, odnosno u njoj se nalazi oko 50-100 hiljada tona bakra. Jalovište borskog postrojenja za flotacijsku koncentraciju se nalazi zapadno i jugozapadno od samog postrojenja. Ono ispunjava nekadašnje korito Borske reke u kome je deponovana jalovina. Flotacijsko jalovište zauzima površinu od 43.6 ha i

nalazi se između objekata RTB-a i naselja „II kilometar“. Celo jalovište je prostorno podeljeno branama od ciklonirane jalovine na tri polja i to: polje I, polje II i polje III.

Za potrebe eksperimentalnih ispitivanja, izvršeno je uzorkovanje sa jalovišta na dubini od 10m, na lokaciji jalovište - polje I. Određivanje granulometrijskog sastava uzorka, izvršeno je u skladu sa standardom *SRPS ISO 2591-1:1992*, prosejavanjem mokrim postupkom.

- Hemijska analiza ispitivanih uzoraka urađena standardnom hemijskom procedurom, pri čemu je sadržaj bakra u izluženim rastvorima određivan pomocu spektrofotometra oznake Spectroquant Pharo 300, Merck.
- EDXRF spektroskopija izvršena je na uređaju Canberra sa radioizotopima za ekscitaciju: Am-24 sa katodnom cevi.
- Rendgenska difrakcionala analiza korišćena je za određivanje i praćenje faznog sastava uzorka. Uzorak je analiziran na rendgenskom difraktometru marke “PHILIPS”, model PW-1710, sa zakrivljenim grafitnim monohromatorom i scintilacionim brojačem. Inteziteti difraktovanog CuK α rendgenskog zračenja ($\lambda=1.54178 \text{ \AA}$) mereni su na sobnoj temperaturi u intervalima $0.02^\circ 2\theta$ i vremenu od 0.5 s, a u opsegu od 4° do $65^\circ 2\theta$. Rendgenska cev je bila opterećena sa naponom od 40 kV i struji 30 mA, dok su prorezni za usmeravanje primarnog i difraktovanog snopa bili 1° i 0.1 mm.

Uzorci su tretirani tako što su najpre podvrgnuti sulfatizacionom prženju, a potom luženju vodom, u različitim vremenskim intervalima [6-7]. Sulfatizaciono prženje vršeno je na temperaturi 423 i 523K u vremenskom intervalu od 1-12 časova. Naknadno luženje je vršeno vodom pri odnosima Č:T = 1:1 i Č:T = 1 : 4 u vremenskim intervalima od 20, 40 i 60 minuta.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Rezultati hemijske analize

U Tabeli 2. prikazan je hemijski sastav polaznog uzorka jalovine flotacije Bor.

Tabela 2. Hemijski sastav polaznog uzorka (osnovne komponente)

Elemenat	Cu _{uk}	Cu _{ox}	Cu _{sulf}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe	S
Sadržaj, mas.%	0.24	0.005	0.235	56.72	12.64	8.65	10.56

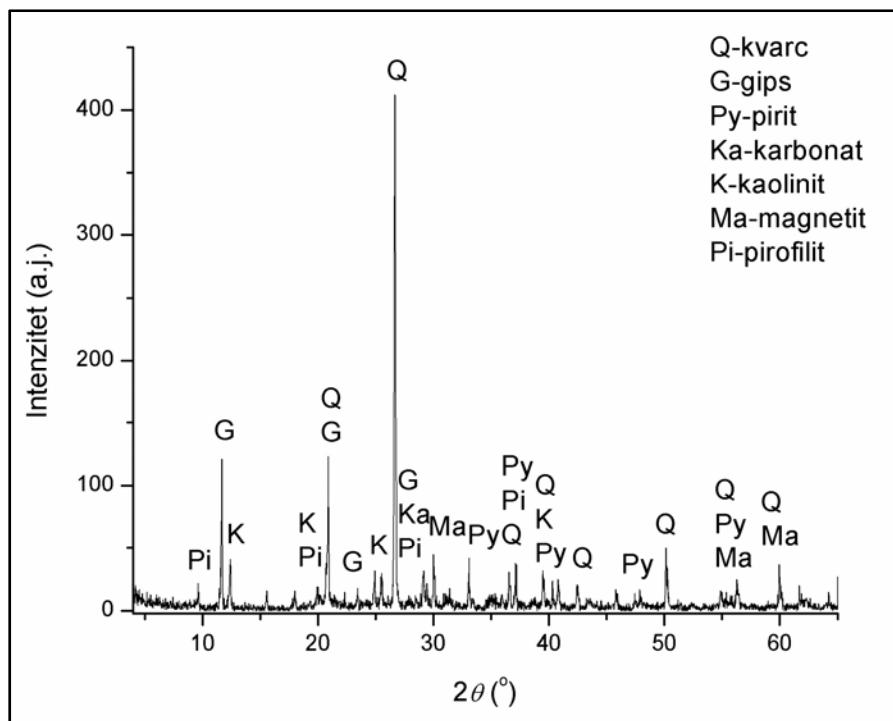
Osim navedenih, prisutne su i sledeće komponente: CaO, MgO, Na, K, Pb, As, Ag, Au, Mn i Zn.

Na osnovu prikazanih rezultata (Tabela 2.) može se uočiti da je bakar prisutan u polaznom uzorku u količini od 0.24%, što je u skladu sa literaturnim podacima [5].

3.2. Rezultati XRD analize

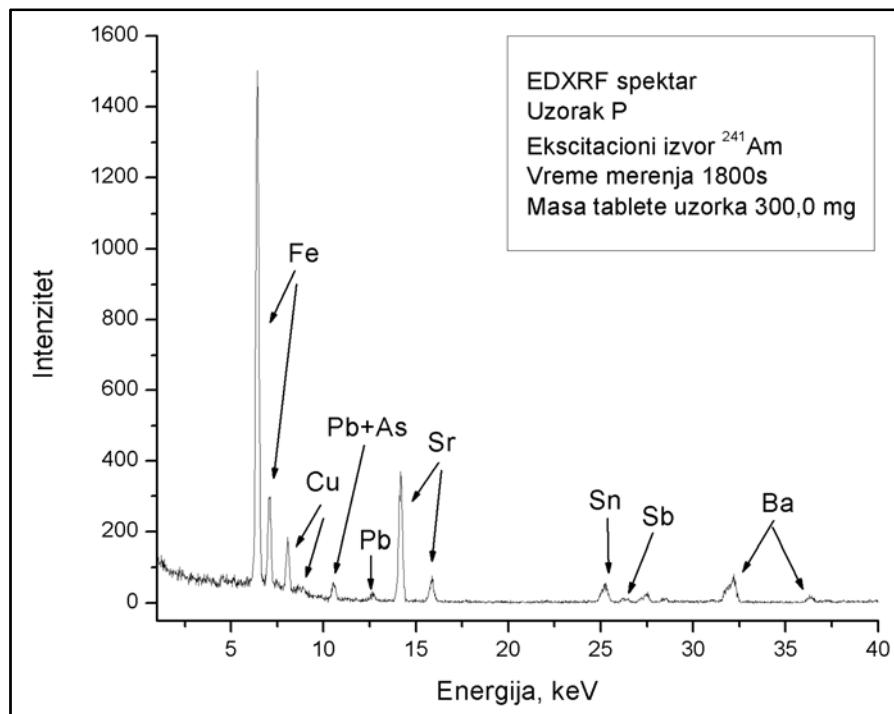
Na slici 1. prikazani su rezultati XRD analize ispitivanog uzorka.

U analiziranom uzorku utvrđeno je prisustvo sledećih minerala: kvarca, gipsa, pirita, karbonata, kaolinita, magnetita, pirofilita. Najzastupljeniji minerali su kvarc, gips, kaolinit, pirit, dok su svi ostali minerali značajno manje zastupljeni.

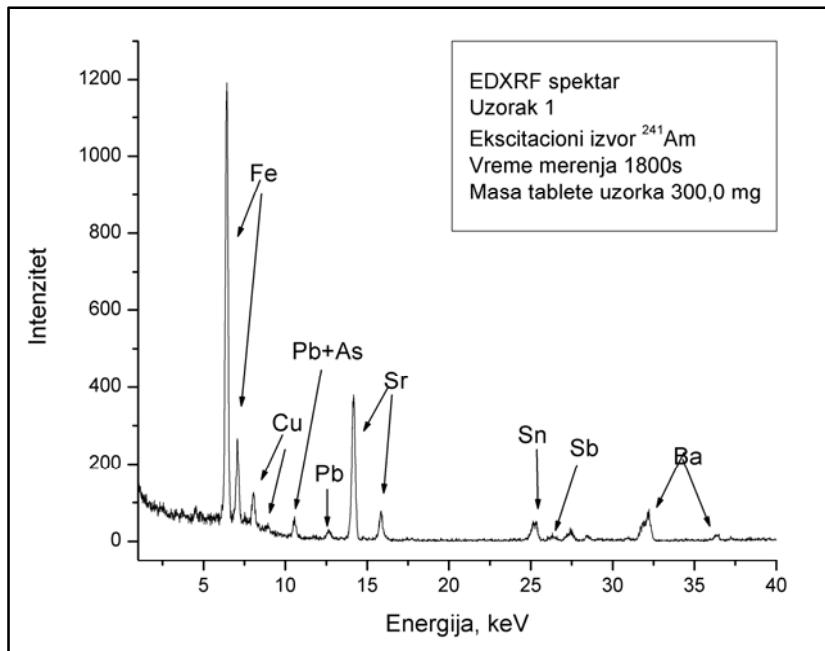


Slika 1. Difraktogram polaznog uzorka

Rezultati EDXRF spektroskopije polaznog uzorka i uzorka nakon tretmana sa sumpornom kiselinom, prikazani su na Slikama 2 i 3.



Slika 2. Rezultati EDXRF spektroskopije za polazni uzorak (ekscitacioni izvor ^{241}Am ; vreme merenja: 1800 s, masa tablete uzorka: 300 mg)



Slika 3. Rezultati EDXRF spektroskopije za uzorak lužen sumpornom kiselinom (temperatura luženja: 353K, vreme luženja: 60 min; vreme merenja: 1800 s, masa tablete uzorka: 300 mg; ekscitacioni izvor ^{241}Am)

Dobijeni rezultati (Slike 3. i 4.) ukazuju na prisustvo bakra u polaznom uzorku. Takođe, treba napomenuti da se sadržaj bakra snižava nakon hidrometalurškog tretmana, što potvrđuju i rezultati hemijske analize, jer je u datom slučaju postignut stepen izluženja od približno 65% (tabela 3).

3.3. Rezultati izluženja bakra

U Tabeli 3. prikazanisu preliminarni rezultati stepena izluženja bakra iz flotacijske jalovine u funkciji vremena i temperature sulfatizacije, kao i vremena i temperature luženja (masa uzorka =50 g, količina dodatog agensa za luženje: 5 cm^3 , $1,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$).

Uzorci su tretirani na taj način, što su najpre podvrgnuti sulfatizacionom prženju, a potom luženju sa vodom, u različitim vremenskim intervalima. Sulfatizaciono prženje je vršeno na temperaturi od 423K i 523K u vremenskom intervalu od 1-12 časova. Luženje je vršeno sa vodom pri odnosima Č:T = 1:1 i Č:T = 1:4 u vremenskim intervalima od 20, 40 i 60 minuta.

Tabela 3. Tabelarni prikaz stepena izluženja u funkciji različitih parametara

Temp. sulf./ K	Vreme sulf. / h	Č:T luž. u vodi	Temp. luž. / K	Vreme luž. / min	% Cu
423,00	1.00	1:4	298.00	20.00	2.61
423,00	6.00	1:4	353.00	40.00	3.91
423,00	12.00	1:4	323.00	60.00	6.30
523,00	12.00	1:4	323.00	40.00	15.22
523,00	12.00	1:1	353.00	60.00	64.17

Dobijeni rezultati ukazuju da se najveći stepen izluženja bakra od približno 65% postiže pri sledećim parametrima: odnos faza u toku luženja: Č:T = 1:1; temperatura i vreme luženja : 353K i 60 minuta (vreme i temperatura sulfatizacije: 12h i 523K).

4. ZAKLJUČAK

Tehnološki progres dvadesetog veka, u poslednjih nekoliko decenija, suočio se sa nizom neželjenih posledica, među kojima su najvažnije:

- ubrzano iscrpljivanje sirovinskih rezervi,
- uvećana potrošnja energije i
- progresivna degradacija životne sredine.

Prerada otpadnih sekundarnih sirovina omogućava kompleksno iskorišćenje sirovine uz istovremeno minimalne utroške rada i energije, pri čemu dobijeni proizvodi iz sekundarnih sirovina moraju biti adekvatni proizvodu koji je dobijen iz primarne sirovine.

Odgovarajući na ove izazove, industrija se masovno okreće svojim „unutrašnjim rezervama“ – otpadnim materijalima i sekundarnim sirovinama, ulažeći dosta sredstava u istraživanje mogućnosti njihove prerade u korisne proizvode. Veliki broj naučnih i stručnih skupova održanih na ovu temu, u svetu i kod nas, najbolje svedoči o razmerama ovog interesovanja. Flotacijska jalovišta postaju izvori zagađivanja ne samo zbog degradiranja područja gde je jalovište locirano, već i zbog podizanja praštine koja zagaduje vazduh i raznosi se na okolno zemljишte, zbog spiranja flotacijskog materijala putem kiše, prodora zagadene vode i njeno odvođenje u vodotokove.

U radu su prikazani rezultati fizičko-hemijske karakterizacije polaznog uzorka. Takođe su izvršena ispitivanja brojnih faktora koja utiču na proces izdvajanja bakra iz flotacijske jalovine, pirometalurškim i hidrometalurškim putem. Rezultati dobijeni na osnovu eksperimentalnih istraživanja ukazuju da se najveći stepen iskorišćenja bakra od približno 65% postiže pri sledećim parametrima eksperimenta: odnos faza čvrsto – tečno u toku luženja: Č:T = 1:1; temperatura luženja 353K i vreme luženja 60 minuta (vreme sulfatizacije 12h i temperatura sulfatizacije 523K).

Zahvalnica:

Autori zahvaljuju Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije na finansijskoj podršci (rezultati istraživanja prikazani u radu deo su projekta TR34023).

5. LITERATURA

- [1] Sokić, M., Nikolić, B., Kamberović, Ž.: Prerada polimetaličnih sirovina i međuproducta obojenih metala, Monografija, Savez inženjera i metalurga Srbije, Beograd, 2009.,
- [2] Stanojlović, R., i dr.: Zajednička prerada topioničke šljake i stare flotacijske jalovine, RTB Bor, Reciklaža i održivi razvoj, 1, 1-7. 2008.,
- [3] Ilić, I., Gulišija, Z., Sokić, M.: Reciklaža metaličnih sekundarnih sirovina, Monografija, Institut za tehnologiju nuklearenih i drugih mineralnih sirovina, Beograd, 2010.,
- [4] Lilić, J., i dr., Rekultivacija brane 3A flotacijskog jalovišta Veliki Krivelj, Zaštita materijala 49 (2), 57-62, 2008..
- [5] Hudjakov, IF., Doroškevič, AP., Karalov, SV.: Metalurgija vtoričnih tjaželih cvetnih metalov, Metalurgija, Moskva, 1987.,
- [6] Šrbac, N., i dr. Mogućnosti dobijanja bakra iz flotacijske jalovine, Zbornik radova, SRTOR, Soko Banja, 2011.,
- [7] Mihajlović, I., et. al.: Optimum conditions for copper extraction from the flotation waste using factorial experimental design, Environment Protection Engineering, 38 (4)172, 2012.