

VLADIMIR CVETKOVSKI<sup>1</sup>  
VESNA CONIĆ<sup>1</sup>  
MILENA CVETKOVSKA<sup>2</sup>

Naučni rad  
UDC:669.354.76(497.11)=861

## Prečišćavanje otpadnih kiselih rastvora iz elektrolitičke rafinacije bakra Bor postupkom flokulacije

*U radu se prezentira izdvajanje suspendovanih materija iz otpadnih kiselih rastvora elektrolitičke rafinacije bakra u Boru. Ispitivanja su izvedena taloženjem suspendovanih materija prirodnim putem kao i taloženje uz pomoć flokulanta FN-001 (poliakrilamid proizvod Hemijske industrije "Župa" Kruševac). Prirodno taloženje je praktično završeno posle trećeg sata, a istaložilo se 95 % čvrste faze sadržane u kiselom rastvoru. Talozenje uz pomoć flokulanta praktično je završeno posle petog minuta, a istaložilo se takođe 95 % čvrste faze. To ukazuje da je brzina taloženja uz pomoć flokulanta bila 40 puta veća od brzine taloženja prirodnim putem. Na osnovu ovih rezultata moguće je projektovanje taložnika manjih dimenzija.*

*Koloidni disperzni sistemi su vrlo stabilni, tako da se obično ne mogu prirodnim putem istaložiti. U cilju prečišćavanja otpadnih rastvora koji sadrže grubo dispergovane ili koloidne čestice najčešće se primenjuje postupak flokulacije, tj. taloženje suspendovanih materija pod dejstvom hemijskih reagenasa-flokulanata.*

**Ključne reči:** *kiseli otpadni rastvori, suspendovane čvrste čestice, flokulanti*

### 1. UVOD

U okviru ovog rada ispitivanja su obavljena na otpadnim rastvorima pogona za elektrolitičku rafinaciju bakra (elektroliza bakra, proizvodnja plemenitih metala i proizvodnja bakar sulfata). Ispitivanja su sadržala taloženje suspendovanih materija prirodnim putem i taloženje pod uticajem flokulanta. Pri tome je vršeno ispitivanje uticaja koncentracije flokulanta na taloženje suspendovanih materija koje potiču iz procesa pranja katodnog bakra, odbakrivanja anodnog mulja, proizvodnje selena i proizvodnje bakar sulfata, a koji se s obzirom na stepen dispergovanosti nisu mogle izdvojiti postojećim tehnološkim postupkom. Pri tome se težilo postizanju maksimalne brzine taloženja sa najmanjim udelom čvrste faze u prečišćenom rastvoru i tečne faze u istaloženom proizvodu.

Urađena je i delimična fizičko-hemijska analiza ukupnog otpadnog rastvora i suspendovanih materija, iz kojih se lako moglo zaključiti o kvalitetu rastvora i kvalitetu istaloženog proizvoda.

### 2. EKSPERIMENTALNI DEO

Zbirni rastvor iz pogona elektrolitičke rafinacije bakra, podeljen je na reprezentativne uzorke od po 1 dm<sup>3</sup> na kojima su dalje vršena ispitivanja. Hemijski sastav zbirnog rastvora i čvrste faze određeni su u

HTK Zavodu Instituta za bakar u Boru. Hemijski kvalitet rastvora i čvrste materije određen je sledećim metodama iz rastvora:

- Cu – spektrofotometrijski,
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – volumetrijski.

Svaki uzorak od po 1 dm<sup>3</sup> sadržao je unapred definisan sadržaj čvrste faze. Granulometrijski sastav čvrste faze (izdvojen iz zbirnog rastvora) određen je mikrosoničnim mikrosistima US1-RETSCH, sa otvorima od: 30 μm, 20 μm, 10 μm i 5 μm. Gustina čvrste faze određena je staklenim piknometrom. Nasipna masa određena je graduisanom menzурom, postupkom punjenja uzorka do poznate zapremine, a zatim, merenjem mase uzorka. Specifična površina određena je metodom prosisavanja vazduha pomoću aparata PERMARAN.

U opitima taloženja korišćen je standardni cilindar test za određivanje brzine taloženja čvrste faze [2]. Pri tome su vršena ispitivanja prirodnog taloženja i taloženja uz pomoć flokulanta. U opitima taloženja pomoću flokulanta, određena zapremina standardnog rastvora korišćenog flokulanta (0,2 g/dm<sup>3</sup>) dodavana je u menzuru u kojoj je bio reprezentativni uzorak od 1 dm<sup>3</sup> analiziranog rastvora, koja je potom homogenizirana oko 15 s, pa ostavljena da se taloži. U radu je korišćen sintetički flokulant, pod nazivom FN-001, proizvod Hemijske industrije "Župa" Kruševac. Standardni rastvor flokulanta je korišćen u periodu trajanja ispitivanja. Stepem taloženja suspendovanih materija određivan je za različita vremena taloženja

Adresa autora: <sup>1</sup>Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, Zeleni bulevar 35, <sup>2</sup>Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 12

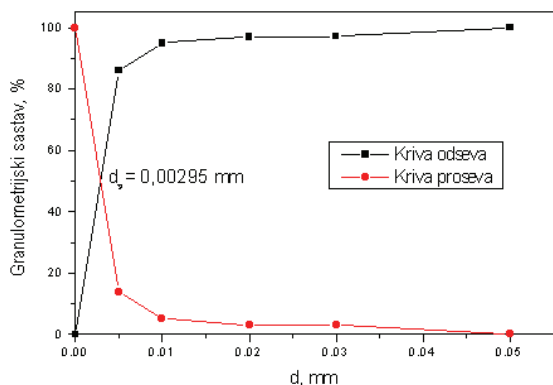
na dubini 30 cm od površine ispitivanog rastvora. Posle filtriranja i sušenja merena je masa suvog proizvoda ispod ove granice i iznad i na taj način izračunavan stepen taloženja suspendovanih materija.

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

#### Karakteristike rastvora i suspendovanih materija

Zbirni rastvor elektrolitičke rafinacije bakra u Boru koji je sadržao suspendovane materije, imao je sledeći hemijski sastav: 8,5 g/dm<sup>3</sup> Cu<sup>2+</sup> i 98,0 g/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [3].

Prosečan sadržaj čvrste faze u ispitivanom rastvoru imao je vrednost C<sub>s</sub> 3,8 g/dm<sup>3</sup>. Granulometrijska analiza pokazala je da je 86 % masenog udela klasa krupnoće 0,005 +0,0 mm, a srednji prečnik čestica d<sub>sr</sub>=0,003 mm što odgovara česticama koloidnih dimenzija, slika 1. Srednja vrednost gustine iz tri merenja iznosila je ρ=1679 kg/m<sup>3</sup>. Srednja vrednost napipne mase za tri merenja iznosila je m=982 kg/m<sup>3</sup>. Srednja vrednost specifične površine za tri merenja iznosila je S=587125 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> (350 m<sup>2</sup>/kg) [4].

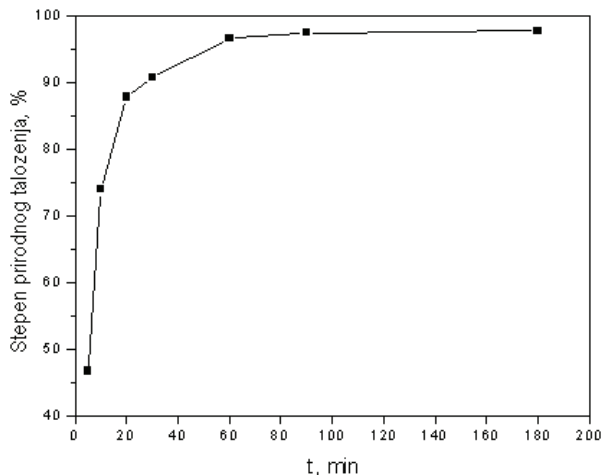


Slika 1. Grafici granulometrijskog sastava suspendovanih materija

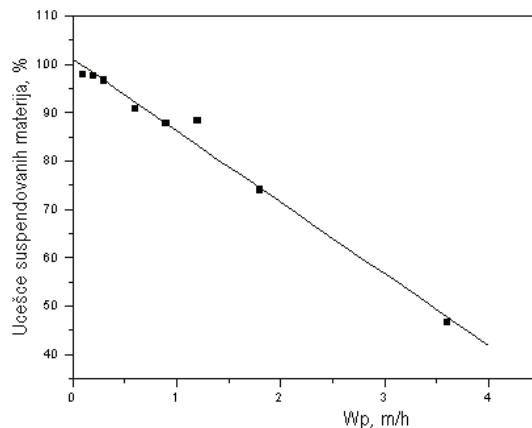
Postojećim tehnološkim postupcima (filter prese, skladišni rezervoari, zbirne jame) ne obezbeđuju se uslovi za potpuno izdvajanje suspendovanih materija iz rastvora. Zbog toga nastaju gubici bakra i plemenitih metala. Da bi se ovi gubici sveli na minimum, pristupilo se laboratorijskim ispitivanjima, koja su imala za cilj prečišćavanje zbirnog rastvora putem prirodnog taloženja i taloženja primenom hemijskog reagensa – flokulanta. Pri tome je praćeno kako koncentracija flokulanta utiče na brzinu taloženja, visinu taloga i izbistrenost rastvora iznad taloga.

U cilju provere brzine taloženja sprovedena su ispitivanja izdvajanja suspendovanih materija prirodnim taloženjem. Ova ispitivanja nisu dala zadovoljavajuće rezultate. Na osnovu zavisnosti stepena prirodnog taloženja sagledava se da se 95 % čestica istaloži u vremenu od 180 minuta stajanja, slika 2. Potpuna izbistrenost rastvora ostvaruje se posle 24 h

stajanja. Vidi se takođe da približno 95 % od ukupne suspendovane materije poseduje brzinu taloženja od w<sub>p</sub> = 0,1 m/h, slika 3.



Slika 2. Zavisnost prirodnog taloženja od vremena

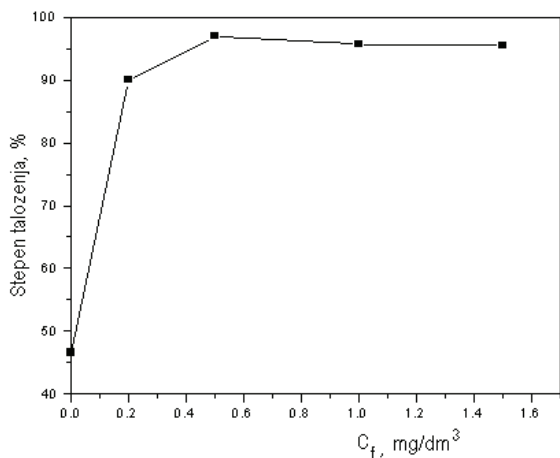


Slika 3. Brzina prirodnog taloženja

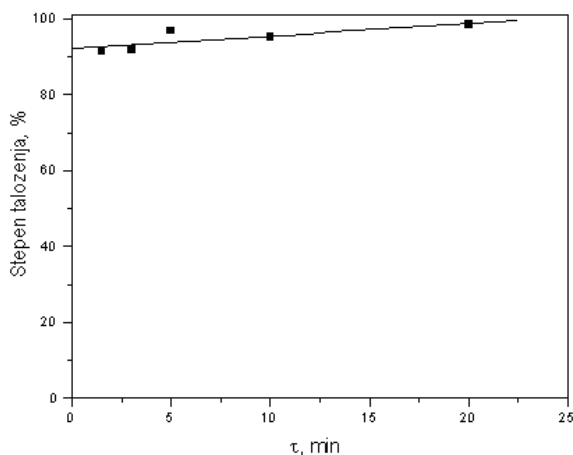
U cilju određivanja bržeg taloženja suspendovanih materija, pristupilo se taloženju uz pomoć flokulanta. Kao flokulant korišćen je polielektrolit FN-001. Radom sa flokulatnom dobijeni su zadovoljavajući rezultati. Na osnovu zavisnosti stepena taloženja suspendovanih materija od koncentracije flokulanta, vidi se da se već kod koncentracije flokulanta od C<sub>f</sub> = 0,5 mg/dm<sup>3</sup>, postiže taloženje 95 % prisutne materije u rastvoru, slika 4. U seriji opita koji daju zavisnost stepena taloženja u vremenu (za konstantnu koncentraciju flokulanta od 0,5 mg/dm<sup>3</sup>) vidi se da se već kod petog minuta, postiže taloženje 95 % prisutne materije u rastvoru, slika 5. Upotrebom flokulanta usled okrupnjavanja čestica postiže se da 95 % prisutne materije poseduje brzinu taloženja od w<sub>f</sub> = 3,9 m/h, slika 6.

Količina neistaložene suspendovane materije (kod taloženja uz pomoć flokulanta) posle 5 minuta stajanja je približno ista kao i neistaloženi deo kod prirodnog taloženja posle 180 minuta stajanja, što

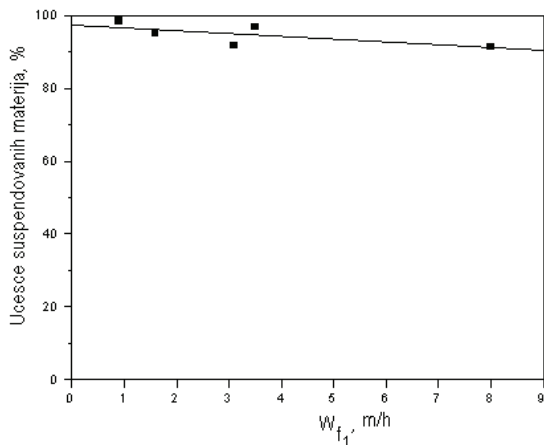
ukazuje na to da je brzina taloženja uz pomoć flokulanta približno 40 puta veća nego brzina taloženja kod prirodnog taloženja.



Slika 4. Zavisnost stepena taloženja od koncentracije flokulanta



Slika 5. Zavisnost stepena taloženja od vremena (za koncentraciju flokulanta od 0,5 g/dm<sup>3</sup>)



Slika 6. Brzina taloženja uz pomoć flokulanta

#### Oprema za taloženje

Osnovni parametri za planiranje ovog sistema, bili su protok rastvora i brzina taloženja suspendovanih materija. Za postojeće pogonske uslove ispuštanja rastvora i eksperimentalno određene brzine taloženja suspendovanih materija (uz pomoć flokulanta) od  $w_f=3,9$  m/h, planiran je sistem koji se sastoji od Tomsonovog prelivnika (za merenje protoka), rezervoara za pripremu flokulanta i taložnog rezervoara, koji čine jednu celinu.

#### Tomsonov prelivnik

Prelivnik se nalazi na početnom delu i ima svrhu da prihvata kiseli rastvor i rastvor flokulanta, da ih homogenizira, meri protok i ravnomerno uvodi homogeni rastvor u taložni rezervoar. Sastavljen je od dve komore odvojene čeličnom branom i trougaonim V-otvorom na izlazu. Trougaoni otvor je obeležen po visini u opsegu od 0 cm do 25 cm. Očitana vrednost visine preliva  $h$  (cm) na osnovu izraza:

$$Q = 1,343 \cdot (h/100)^{2,47} \cdot 3,6 \cdot 1000 \quad (1)$$

određuje vrednost protoka rastvora u m<sup>3</sup>/h. Za vrednost protoka rastvora  $Q_v=36$  m<sup>3</sup>/h, visina isticanja na Tomsonovom prelivniku iznosi  $h=14$  cm.

#### Rezervoar za taloženje

Iz Tomsonovog prelivnika rastvor se slobodnim padom uvodi u rezervoar za taloženje suspendovanih materija. Njegove dimenzije određene su na bazi maksimalnog protoka rastvora  $Q_v=36$  m<sup>3</sup>/h i eksperimentalno dobijene brzine taloženja suspendovane materije uz pomoć flokulanta  $w_f=3,9$  m/h.

Početni proračun određuje dužinu taložnika iz uslova da vreme proticanja rastvora kroz rezervoar  $\tau_1$  jednako je vremenu padanja suspendovanih materija od površine rastvora do dna  $\tau_2$ , odnosno:

$$\tau_1 = \tau_2 \quad (2)$$

$$\text{Zamenom vrednosti za } \tau_1 = \frac{L}{v} \text{ i } \tau_2 = \frac{H}{w_f}$$

dobija se izraz:

$$\frac{L}{v} = \frac{H}{w_f} \quad (3)$$

iz kojih se izračunavaju dimenzije taložnika, dužina:

$$L = H \cdot \frac{v}{w_f} \quad (4)$$

i širina taložnika:

$$b = \frac{Q_v}{v \cdot H} \quad (5)$$

Za unapred zadate vrednosti:  $H = 1,3$  m;  $w_f = 3,9$  m/h;  $v = 15,6$  m/h; i  $Q_v = 36$  m<sup>3</sup>/h, iz jednačine (4) se dobija da je  $L = 5,2$  m, a iz jednačine (5) da je  $b = 1,77$  m. Vreme proticanja rastvora je  $\tau_1 = 1200$  s i vreme padanja suspendovanih materija  $\tau_2 = 1200$  s. U cilju poboljšanja performansi rada, povećava se širina taložnika sa  $b = 1,77$  m na  $b_u = 4$  m, i dužina za 25 % odnosno  $L_u = 6,5$  m, dok visina  $H = 1,3$  m ostaje ista.

Usvojene dimenzije rezervoara, obezbeđuju duži vremenski period isticanja rastvora  $\tau_1'$  od perioda padanja čvrstih čestica na dno rezervoara  $\tau_2$  (računato od slobodne površine rastvora) tj.:

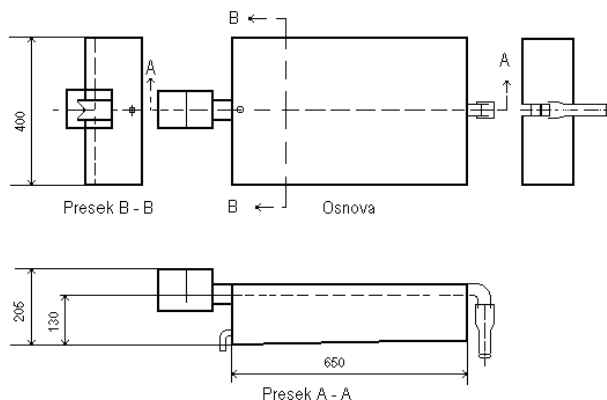
$$\tau_1' > \tau_2 \quad (6)$$

odnosno izraženo preko tehnoloških parametara:

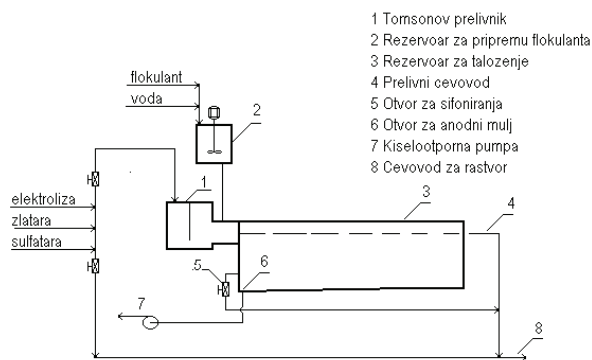
$$\frac{L_u}{\frac{Q_v}{P_u}} > \frac{H}{w_f} \text{ ili } \frac{L_1}{w_{f_1}} \quad (7)$$

Ovakvim rešenjem stiču se uslovi da se (pri lamilarnom kretanju rastvora) 95 % suspendovanih materija istaloži u vremenu  $\tau_2 = 1200$  s, a rastvor pročišće u periodu  $\tau_1' = 3380$  s.

Nagib rezervoara (koji je u suprotnom smeru od smera isticanja rastvora) od 2 % omogućava izdvajanje proizvoda ispiranjem vodom i njegov transport u elektrolizu. Na slikama 7 i 8, šematski su prikazani taložni rezervoar i tehnološka šema izdvajanja suspendovanih materija.



Slika 7. Rezervoar za taloženje suspendovanih materija



Slika 8. Šema tehnološkog procesa za taloženje suspendovanih materija

#### Performanse taložnog sistema

Planirani sistem predočava parametre rada kao što su: brzina rastvora, brzina taloženja, predena rastojanja i 95 % izdvajanja suspendovanih materija što se sagledava iz sledeće analize.

Brzina rastvora, određena je iz izraza:

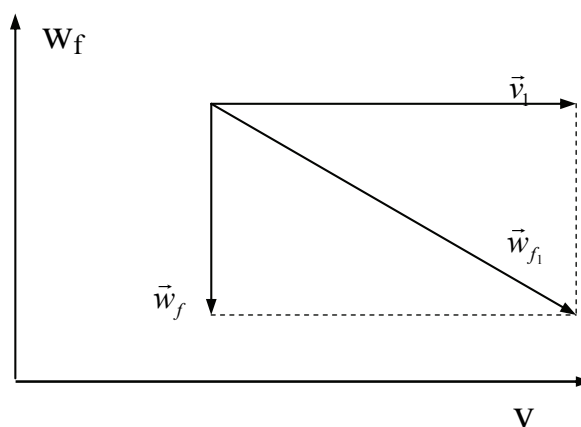
$$v_1 = \frac{Q_v}{P_u} \quad (8)$$

čiji intenzitet iznosi  $v_1 = 6,92$  m/h.

Brzina suspendovanih materija, slika 9, određena je iz izraza:

$$w_{f_1} = \sqrt{v_1^2 + w_f^2} \quad (9)$$

čiji intenzitet iznosi  $w_{f_1} = 7,94$  m/h.



Slika 9. Šematski prikaz brzina u usvojenom taložniku

Dužina puta koje pređu suspendovane materije, slika 10, određena je iz izraza:

$$L_1 = w_1 \cdot \frac{H}{w_f} \quad (10)$$

i koja iznosi  $L_1=2,59$  m.

Pri tome rastojanje na kome se suspendovane materije talože računato od prednje čeonke strane taložnika, slika 10, određen je iz izraza:

$$L_2 = \sqrt{L_1^2 - H^2} \quad (11)$$

Analiza pokazuje da se najveći deo suspendovanih materija taloži na rastojanju  $L_2=2,24$  m od prednje strane taložnika, odnosno u prvoj polovini rezervoara. S obzirom na usvojene dimenzije, treba očekivati i taloženje onih čestica koje poseduju manju brzinu taloženja od  $w_f=3,9$  m/h i na taj način stepen izdvajanja suspendovanih materija veći od 95 %.

#### 4. ZAKLJUČAK

Na osnovu rezultata i diskusije rezultata dobijenih u okviru ovog rada, može se zaključiti sledeće:

1. U opitima taloženja zbirnog rastvora sa sadržajem suspendovanih materija od  $3,8$  g/dm<sup>3</sup>, i srednjim prečnikom čestica od  $0,003$  mm (što odgovara koloidnim dimenzijama) postignuta je brzina prirodnog taloženja od  $w_p=0,1$  m/h, a taloženje završeno u toku 180 minuta i pri tome istaloženo 95 % suspendovanih materija.

2. U opitima taloženja uz pomoć flokulanta FN001 ( $0,5$  mg/dm<sup>3</sup>) postignuta je brzina taloženja od  $w_f=3,9$  m/h, a taloženje završeno posle 5 minuta i pri tome istaloženo 95 % suspendovanih materija.
3. Talozenje uz pomoć flokulanta povećalo je brzinu taloženja za približno 40 puta i omogućilo planiranje taložnika manjih dimenzija u kome će se istaložiti najmanje 95 % suspendovanih materija.
4. Izgradnjom ovog taložnika, omogućiće se značajno smanjenje gubitaka bakra i plemenitih metala sadržanih u suspendovanoj materiji i poboljšati ekonomski efekat poslovanja elektrolitičke rafinacije bakra.

#### LITERATURA

- [1] B.Yarar, Polymeric Flocculants and Selective Flocculation, Plenum Press, New York, 1982. p. 115.
- [2] R. I. S. Gill and T.M. Herrington, vol.23 Colloids Surfaces, 1987, p. 41.
- [3] V.Cvetkovski, G.Đurašević. R.Lekovski, ERZMETALL vol.53, 2000 Nr 3, p. 179.
- [4] M.Trumić, D. Trujić; Izveštaj o analizi granulometrijskog sastava anodnog mulja, Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet Bor, Katedra za PMS, Bor, 1999

#### SUMMARY

##### PURIFICATION OF ACIDIC WASTEWATER FROM ELECTROLYTIC RAFINATION OF COPPER BY SETTLING

*In this work is presented the separation of suspended solids from the Bor tank house acid solutions. Investigation was performed by settling the suspended particles on natural way as well as by settling with help of flocculant FN-001 (polyacrylamide, product of Chemical industry "Župa" Kruševac). Natural settling was practically completed after three hours, and on this way was settled 95 % of the suspended particles. Settling with help of flocculant was practically completed after five minutes, and, also was settled 95 % of the suspended particles. It was pointed that settling rate using flocculant is 40 time faster than natural settling rate. On the base of these results, it is possible to designs the settler with smaller dimensions.*

**Key words:** acid solutions, suspended solids, flocculant