

Industrijska prerada mesingane šljake u hidrometalurgiji cinka

U radu su predstavljeni rezultati ispitivanja mogućnosti recikliranja cinka iz industrijske otpadne šljake koja nastaje u proizvodnji mesinga. Ovaj sekundar sadrži oko 50% cinka, 10% bakra i manje količine gvožđa, olova, kadmijuma i hlorida, a cilj istraživanja je bio da se ispita mogućnost efikasne reciklaže cinka u okviru postojećeg industrijskog hidrometalurškog procesa proizvodnje cinka, u fabrici u Šapcu. Prethodnim laboratorijskim istraživanjem valorizacije šljake luženjem u otpadnom elektrolitu (sumporno-kiselom rastvoru iz hidrometalurške proizvodnje cinka) dokazano je da se dostiže izluživanje cinka od oko 95% i bakra oko 47%. Dobijeni rastvor ima pogodan sastav pa se može direktno uključiti u postojeći hidrometalurški proces proizvodnje cinka. Industrijskim eksperimentom luženja mesingane šljake potvrđeni su ostvareni laboratorijski rezultati, a na bazi materijalnog bilansa zasnovanom na industrijskom eksperimentu dokazana je visoka efikasnost i ekonomska opravdanost ovakvog postupka.

Ključne reči: cink, bakar, mesingana šljaka, industrijska hidrometalurška valorizacija

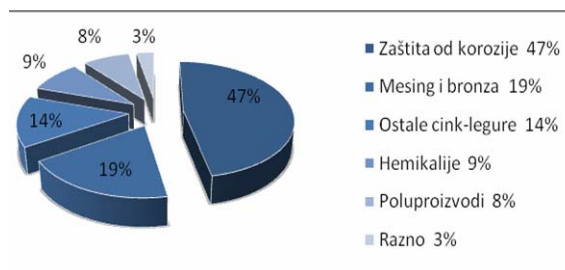
1. UVOD

Danas poznate rezerve većeg broja metala koje se mogu eksploatirati raspoloživim komercijalnom tehnologijama, nedovoljne su da se izrazito uzlazni trend potražnje za metalima, kakav se beleži poslednjih sto godina, nastavi i u narednih stotinu godina. Ovo posebno važi za neke od najvažnijih obojenih metala, kao što su bakar, cink, olovo itd. [1].

Mada je cink dvadeset četvrti element po zastupljenosti u Zemljinoj kori, bogata rudna ležišta cinka su retka i nalaze se u nekoliko regiona u svetu. Najvažnija komercijalna ruda cinka je sfalerit (ZnS), dok su smitsonit - $ZnCO_3$, vilemit - Zn_2SiO_4 , hemimorfit - $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$ i kalamini - $Zn_2 \cdot SiO_4 \cdot H_2O$, od manjeg značaja [2].

Industrijska proizvodnja cinka u Evropi odpočela je sredinom 18. veka u Engleskoj, gde je podignuta i prva topionica cinka. Metalurgija cinka u svetskim razmerama se od početka 20. veka nalazi u snažnoj ekspanziji. Godišnja proizvodnja cinka u svetu 2009. god. iznosila je 11,28 miliona tona, dok se prosečna stopa rasta proizvodnje cinka u svetu kreće od 4 do 5,5%. Struktura potrošnje cinka, duži niz godina značajnije se ne menja. Najvažnije oblasti primene cinka su zaštita od korozije i proizvodnja mesinga, bronzne i drugih cink-legura. Na slici 1. prikazana je struktura potrošnje cinka u svetu [3].

Najnovija sagledavanja ukazuju da se poznate mineralne rezerve cinka brzo troše i da se može dogoditi da budu u potpunosti isprljene već krajem ovog, ili početkom narednog veka [4]. Iz ovih razloga, uz opsežna



Slika 1. Struktura potrošnje cinka u svetu

istraživanja novih tehnologija eksploatacije manje pogodnih mineralnih sirovina, recikliranje metala iz otpadnih materijala predstavlja ne samo ekonomski opravdanu potrebu, već i nezaobilaznu nužnost da bi se afirmisao deklarirani Princip održivog razvoja. U recikliranju metala prednjače ekonomski najrazvijenije zemlje, pa tako, u Zapadnoj Evropi reciklira se 55% bakra, 45% aluminijuma, i td., a u SAD, čak 90% olova [5].

U našoj zemlji sa organizovanim recikliranjem metala se počelo relativno skoro, ali se recikliranju pridaje sve veći značaj zbog očiglednih ekonomskih efekata koji se na taj način mogu ostvariti. Na primer, pri proizvodnji cinka najvišeg komercijalnog kvaliteta (čistoće 99,995%), troši se samo 1/6 energije u odnosu na proizvodnju metala iz standardne mineralne sirovine (sulfidne cinkane rude -sfalerita) [6].

Postoji veliki broj sekundara cinka, od kojih su neki relativno jednostavni za preradu kao što su različiti metalni materijali koji sadrže cink. Istovremeno, neki drugi sekundari cinka kao što su različiti muljevi i talozi složenog sastava, zahtevaju posebna tehnološka znanja i specifična industrijska postrojenja, da bi se mogli efikasno preraditi [7].

U pogledu tehnologije recikliranja, mogući su različiti pristupi, u zavisnosti od prirode sekundara. Tako,

Adrese autora: ¹Tehnološki fakultet Zvornik, Univerziteta u Istočnom Sarajevu, ²Poljoprivredni fakultet, Zemun, Univerziteta u Beogradu, ³Visoka tehnološka škola strukovnih studija, Šabac

pocinkovani čelični predmeti, limovi i td., obično se podvrgavaju topljenju u elektrolučnim pećima pri čemu nastaje prašina koja sadrži oksid cinka sa oko 18 do 35% Zn, koja se dalje prerađuje Waelz postupkom. Iskorišćenje cinka u Waelz postupku prevazilazi 95%. [8]

Recikliranje cinka posredstvom Waelz postupka vezuje se uglavnom za hidrometalurška ili pirometalurška postrojenja za proizvodnju cinka velikog kapaciteta, gde se javljaju značajne količine muljeva, taloga, šljaka i drugog otpada koji sadrži cink. U tom slučaju Waelz postrojenje, koje predstavlja značajnu investiciju, ima smisla i opravdanja, posebno, ako se na istom postrojenju prerađuju i drugi sekundari cinka (oksidne prašine, šljake,...) koje nastaju u drugim tehnologijama. Za manje hidrometalurške kapacitete izgradnja Waelz

postrojenja nema ekonomsko opravdanje, pa se sekundari cinka prerađuju na druge načine koji su specifični jer zavise od konkretnih sekundara. [9]

Značajne količine sekundara cinka na domaćem tržištu potiču iz malih i srednjih preduzeća - livnica i metalo-prerađivačkih kapaciteta. Iz jednog takvog preduzeća potiče i cink-šljaka promenljivog sastava koja predstavlja otpadak iz proizvodnje mesinga. Procenjena količina šljake na deponiji kreće se preko 1.000t, sa procenjenim prosečnim sadržajem valge od 14%, bakra oko 10%, a cinka oko 48%. Konzistencija šljake je krupno-praškasta do krupnoće zrna pirinča. U tabeli 1. prikazane su hemijske analize nekoliko uzoraka cink-šljake sa deponije.

Tabela 1. Hemijski sastav karakterističnih uzoraka cink-šljake sa deponije

Uzorak	Sadržaj, %						
	Pb	Cu	Cd	Fe	Zn	Cl	H ₂ O
1	0,57	9,96	0,010	1,3	46,8	0,140	14,0
2	0,74	9,98	0,008	1,3	48,8	0,082	14,2
3	0,97	10,73	0,009	1,6	49,8	0,095	17,6
4	0,91	0,18	0,030	1,3	74,8	0,067	15,1
5	1,03	4,37	0,006	1,8	47,5	0,165	15,7

Tehnološki posmatarno, sekundari ovog tipa mogu se prerađivati i pirometalurškim (Waelz postupkom), i hidrometalurškim postupkom. Važno pitanje je da li primenom hidrometalurškog postupka postoji mogućnost da se u okviru postojećih instalisanih kapaciteta za proizvodnju cinka, dobije čist komercijalni proizvod – cink-blok, bez dodatnih investicija u opremu i postrojenja, što je i prednet ovog rada.

Pri hidrometalurškoj preradi mesingane šljake, u ostatku posle izdvajanja cinka iz cink-šljake sadržan je bakar, kadmijum i olovo, pa ovaj ostatak predstavlja opasan otpad. Ovakav otpad mora se deponovati na propisan način, ali, može se kao vredan sekundar, preraditi u topionici bakra. Opisani pristup preradi posmatranog sekundara predstavlja efikasnu minimizaciju (smanjenje količine opasnog otpada), pa i sa te strane predstavlja doprinos zbrinjavanju opasnih otpada. U pogledu primene hidrometalurškog procesa kod prerade mesingane šljake, mora se imati u vidu da rastvor u koji se cink iz šljake prevodi rastvaranjem, mora imati takav sastav da se može tehnološki bezbedno uključiti u redovan tehnološki proces proizvodnje cinka, pri čemu nepoželjni sastojci sadržani u takvom rastvoru (hloridi, fluoridi, Ge, As, Sb, Cu, Co, Ni i td.) ne smeju biti u količinama koje bi ugrožavale instalisanu tehnologiju, ili kvalitet proizvedenog cink-bloka.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1. Laboratorijski eksperimenti valorizacije cinka iz mesingane šljake

Cink-šljaka je, na osnovu napred rečenog, podvrgnuta luženju u rastvoru sumporne kiseline, da bi se

cink u što većoj meri preveo u rastvorljivi cink-sulfat, i tako mogao biti uključen u redovan proizvodni proces u fabrici cinka. Zbog ekonomičnosti procesa luženja, kao lužiono sredstvo primenjen je tzv »otpadni elektrolit«, tj. veoma kiseo industrijski rastvor cink sulfata, koji je prethodno prošao proces elektrolize u cilju izdvajanja cinka. Laboratorijski eksperimenti luženja izvedeni su otpadnim elektrolitom sa sadržajem od 118g/dm³ sumporne kiseline, i cinka od 82,9g/dm³. U eksperimentima, količina od po 50g mesingane šljake dodavana je u 500cm³ otpadnog elektrolita (odnos Č:T = 1:10) u laboratorijskoj čaši, i lužena uz mešanje propellerskom mešalicom brzinom od 25-30min⁻¹ u trajanju od 3h. U toku eksperimenta, temperatura reakcione smeše spontano je dostizala 60-70°C. U tabeli 2. dati su rezultati eksperimenata luženja tri uzorka cink-šljake različitih sastava. [10].

Iz tabele 2 se zapaža da je proces luženja šljake dosta brz, jer sadržaj cinka u rastvoru od luženja već posle prvog sata luženja dostiže gotovo maksimalnu vrednost, i ne razlikuje se bitnije od sastava cinka u rastvoru posle narednog sata trajanja luženja. To govori da je cink u šljaci dobrim delom stajanjem na deponiji preveden u oksid, pa pošto se oksid rastvori, počinje (značajno sporije) rastvaranje metalnog cinka. U laboratorijskim uslovima u svim eksperimentima ostvareno je izluživanje cinka iz mesingane šljake veće od 95%, a bakra 47,2%, što govori da je i bakar u šljaci značajnim delom bio preveden u oksid.

Količina čvrstog ostatka posle posle tročasovnog luženja, u odnosu na početnu količinu taloga, kreće se od

5%, do 25%. Prisutni metalni bakar u mesinganoj šljaci se u rastvoru sumporne kiseline ne rastvara, osim ako rastvor nije značajno aerisan, ali se oksid bakra relativno lako rastvara. Deo tako rastvorenog bakra, zbog prisustva nerastvorenog metalnog cinka, se cementira u bakarni sunder, ali ova reakcija je od manjeg značaja zbog male površine cink-metala, čime se može objasniti značajno prisustvo bakar-jona u rastvoru od luženja. Iz svega proizilazi da se u čvrstom ostatku od luženja ostaje metalni bakar iz mesingane šljake (oko 50% od količine

u šljaci), svo prisutno olovo, koje se takođe ne rastvara u sumpornoj kiselinu ($PbSO_4$ je relativno slabo rastvorljiv talog: $K_{PbSO_4} = 2,2 \cdot 10^{-8}$), i manja količina nerastvorenog metalnog cinka. Prisustvo gvožđa u ostatku od luženja nije analizirano pošto ga u šljaci ima oko 1-2%, i nema komercijalnu vrednost, a u hidrometalurškom procesu proizvodnje cinka u Šapcu, gde bi proces luženja šljake bio primenjen, gvožđe se eliminiše iz procesa prevodenjem u teško-rastvorljivi jarosit talog, pa zbog toga nije od značaja.

Tabela 2. Rezultati laboratorijskih eksperimenata luženja uzoraka cink-šljake

Uzorak	I				II				III			
	Pre luženja	1h	2h	3h	Pre luženja	1h	2h	3h	Pre luženja	1h	2h	3h
Analizirano	Čvr.	Teč.	Teč.	Teč.	Čvr.	Teč.	Teč.	Teč.	Čvr.	Teč.	Teč.	Teč.
Iskazano	(%)	g/lit	g/lit	g/lit	(%)	g/lit	g/lit	g/lit	(%)	g/lit	g/lit	g/lit
Zn	53,2	133	136		42	122	125		51	132	133	
Cu	0,3			0,9	3,5			3,2	7,5			5,50
Cl				0,73				0,65				0,68
H ₂ SO ₄		23	21			46	42			27	25	
H ₂ O	14,1				15,0				14,7			
Izluživanje Zn, %				96,0				95,1				95,6

Imajući u vidu rezultate analiza rastvora dobijenih laboratorijskim luženjem mesingane šljake, ako se izuzme sadržaj hlorida, ne postoje prepreke da se takav rastvor prerađuje zajedno sa rastvorima iz redovne proizvodnje elektrolitnog cinka. Sadržaj hlorida u rastvoru dobijenim luženjem mesingane šljake je u odnosu na tolerantni nivo u rastvorima hidrometalurgije cinka, značajno viši, (dopušten sadržaj hlorida kreće se oko $0,1g/dm^3$, a u ovom rastvoru sadržaj hlorida dostiže i $0,73g/dm^3$), o čemu se mora strogo voditi računa jer povišen sadržaj hlorida može da u hidrometalurškom procesu proizvodnje cinka izazove velike tehnološke probleme.

2. 2. Industrijski eksperiment luženja mesingane cink- šljake

U industrijskom eksperimentu izvedenom u fabrici za proizvodnju elektrolitnog cinka u Šapcu, cink-šljaka je lužena u reaktoru sa kiselo-otpornim ozidom opremljenim propelerskom mešalicom, zapremine $20m^3$ u pogonu za proizvodnju kadmijuma. U eksperimentu je u $10m^3$ otpadnog elektrolita dodato 1t cink-šljake sa sadržajem cinka: 50,7%, bakra: 10,5%, i vlage: 14,0%. Industrijski eksperiment je zbog tehničkih manjkavosti u radu mešalice produžen, i trajao je 6 časova da bi se zbog lošijeg mešanja, produženim trajanjem eksperimenta, poboljšalo izluživanje. Korišćeni otpadni elektrolit je sadržavao $155g/dm^3$ sumporne kiseline i $47g/dm^3$ cinka.

3. REZULTATI

U tabeli 3 prikazani su rezultati analize rastvora od luženja u industrijskom eksperimentu.

Tabela 3. Rezultati industrijskog eksperimenta luženja mesingane šljake

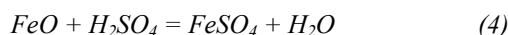
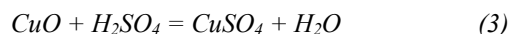
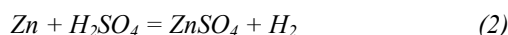
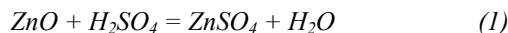
		Zn	Cu	H ₂ SO ₄	Cl ⁻
Mesingana šljaka	Pre početka eksperimenta, %	50,7	10,5		
Rastvor od luženja	Posle 1h, g/l	119		69	
	Posle 3h, g/l	128		57	
	Posle 6h, g/l	131	5,1	56	0,59

Na bazi analiza tečne i čvrste faze nastale industrijskim eksperimentom (prikazani su u tabeli 3), i bilansa metala, izračunato je izluživanje cinka iz šljake koje iznosi približno 95%, dok je izluživanje bakra oko 50%. Industrijski eksperiment, i pored izvesnih teškoća u izvođenju, potvrdio je najvažnije zaključke koji su doneti na bazi laboratorijskih eksperimenata, uz konstataciju da se proces luženja u industrijskom reaktoru odvija sporije, što se može objasniti lošijom hidrodinamikom, u odnosu na laboratorijske uslove. Zbog potpunjenog tanka, i produženog trajanja eksperimenta (povećana aeracija reakcione smeše), izluživanje bakra je verovatno nešto veće nego što bi se u opisanim indus-

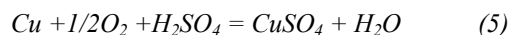
trijskim uslovima očekivalo. Na osnovu rezultata industrijskog eksperimenta, može se izvesti aproksimirana bilansna analiza pretpostavljenog industrijskog postupka luženja mesingane šljake.

3.1. Aproksimativna bilansna analiza efekata industrijskog postupka luženja mesingane šljake

Postupak prerade šljake sastoji se u dejstvu rastvora sumporne kiseline (prisutne u otpadnom elektrolitu) na mesinganu šljaku, pri čemu se cink i drugi metali u različitim stepenu izlužuju i prevode u sulfate, prema reakcijama:



Aerisan otpadni elektrolit rastvara i metalni bakar, ali doprinos ove reakcije je zanemarljiv zbog niskog sadržaja kiseonika u rastvoru i sporosti same reakcije:



Rastvaranje kadmijuma nije razmatrano jer ga u šljaci ima u zanemarljivim količinama (ispod 0,03%), kao ni olova jer se u rastvoru sumporne kiseline slabo rastvara. Reakcije rastvaranja (luženja) prisutnih metala se ne odvijaju u potpunosti, pa se na bazi rezultata laboratorijskih istraživanja, industrijskog eksperimenta, i iskustva sa ovakvim materijalima, može smatrati da se cink može izlužiti oko 95%, a bakar, imajući u vidu da je značajnim delom u oksidnom obliku, do 50% (u odnosu na sastav u suvom materijalu).

Za reprezentativni uzorak mesingane šljake, koji sadrži približno 48% Zn, 10% Cu i 14% vlage, pri preradi 100 t materijala može se izvesti uprošćena bilansna računica valorizacije:

3.1.1. Izluživanje cinka i bakra

Mase cinka i bakra sadržane u suvoj mesinganoj šljaci: m_{Zn} i m_{Cu}

$$m_{\text{Zn}} = 48 \frac{100}{96}$$

$m_{\text{Zn}} = 55,8\text{t}$ Zn (masa cinka u 100t suve mesingane šljake)

$$m_{\text{Cu}} = 10 \frac{100}{96}$$

$m_{\text{Cu}} = 11,6\text{t}$ Cu (masa bakra u 100t suve mesingane šljake)

Masa izluženog cinka u procesu luženja mesingane šljake, $m_{\text{Zn, Iz}}$ (izluživanje Zn je 95%),:

$$m_{\text{Zn, Iz}} = 55,8 \cdot 0,95 = 53\text{t}$$
 izluženog cinka

Masa bakra u procesu luženja mesingane šljake, $m_{\text{Cu, Iz}}$ (izluživanje Cu je oko 50%),:

$$m_{\text{Cu, Iz}} = 11,6 \cdot 0,5 = 5,8\text{t}$$
 izluženog bakra

3.1.2. Količina potrebne sumporne kiseline za luženje cinka i bakra iz mesingane šljake

3.1.2.1. Količina kiseline potrebna za luženje cinka sa uračunatim gubicima:

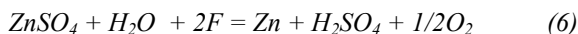
Pri luženju cinka (koji je u šljaci dominantno u obliku oksida, ali ga ima i u metalnom stanju), odvija se reakcija (1).

Atomska masa cinka iznosi 63,5g, molarna masa sumporne kiseline 98g/mol, a količina cinka koja se u procesu izluži $m_{\text{Zn, Iz}} = 53\text{t}$, odakle sledi da je stehiometrijski potrebna količina sumporne kiseline $m_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{Zn, T}}$:

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{Zn, T}} = 98 \frac{53}{63,5}$$

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{Zn, T}} = 81,8\text{t}$$
 H_2SO_4

Zahvaljujući tehnološkoj povezanosti procesa u hidrometalurgiji cinka, pri katodnom taloženju cinka u elektrolitu nastaje stehiometrijska količina sumporne kiseline:



U industrijskom procesu, deo sumporne kiseline se troši na luženje drugih metala prisutnih u mesinganoj šljaci (npr. gvožđa) što predstavlja gubitak kiseline koji se, kao i tehnološki gubici sumporne kiseline u procesu, neće nadokaditi u elektrolitičkom procesu. Ovi gubici se iskustveno procenjuju na oko 10% od potrebne količine kiseline za luženje cinka. Usvajajući da je prosečni gubitak sumporne kiseline u procesu luženja mesingane šljake 10%, sledi da je nepovratni gubitak kiseline u procesu (koji se elektrolizom ne može nadoknaditi, nego se mora dodati da bi proces prerade šljake teкао): $m_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{G}}$:

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{G}} = 81,8 \cdot 0,10 = 8,2\text{t}$$
 (masa sumporne kiseline koju treba dodati pri preradi 100t šljake)

Količina komercijalne sumporne kiseline (96%) koja nadoknađuje planirane gubitke $m_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{gub}, 96\%}$ iznosi:

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{gub}, 96\%} = \frac{8,2}{0,96} = 8,5\text{t}$$
 96% sumporne kiseline

3.1.2.2. Količina kiseline potrebna za luženje bakra

Kod luženja bakra uzet je samo u obzir bakar u šljaci koji je pri odstožavanju na deponiji, oksidacijom vazдушnim kiseonikom, preveden u CuO , dok je luženje metalnog bakra zanemareno zbog sporosti reakcije (u osnovi, sporog korozionog procesa). Pri luženju bakra (u obliku oksida), odvija se poznata reakcija (3).

Atomska masa bakra iznosi 63,5g, molarna masa sumporne kiseline 98g/mol, a količina bakra koja se u procesu izluži $m_{\text{Cu, Iz}} = 5,8\text{t}$, odakle sledi da je

stehiometrijski potrebna količina sumporne kiseline $m_{H_2SO_4, Cu, T}$:

$$m_{H_2SO_4, Cu, T} = 98 \frac{98}{63,5}$$

$$m_{H_2SO_4, Cu, T} = 8,9t H_2SO_4$$

Količina komercijalne sumporne kiseline (96%) potrebne za luženje bakra $m_{H_2SO_4, Cu, 96\%}$ iznosi:

$$m_{H_2SO_4, Cu, 96\%} = 8,0/0,96 = 9,3t \text{ 96\% sumporne kiseline}$$

Količina sumporne kiseline koja se troši za luženje bakra, ne nadoknađuje se u hidrometalurškom procesu proizvodnje cinka i mora se dodati u proces kao komercijalna 96% kiselina.

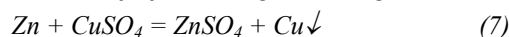
Ukupna količina 96% sumporne kiseline potrebna za luženje 100t suve šljake $m_{H_2SO_4, 96\%}$, koja se mora u proces uneti jer ne nastaje elektrolizom, iznosi:

$$m_{H_2SO_4, 96\%} = m_{H_2SO_4, gub, 96\%} + m_{H_2SO_4, Cu, 96\%} = 8,5 + 9,3 = 17,8t \text{ 96\% } H_2SO_4$$

3.2. Iskorišćenje bakra i cinka u procesu

3.2.1. Iskorišćenje bakra u procesu

Da bi se izluženi cink i bakar mogli iskoristiti, bakar koji je izlužen mora se ukloniti iz nastalog rastvora. Ova operacija se industrijski izvodi cementacijom, tj. Dodavanjem cink-praha koji elektrohemijski reaguje sa jonima bakra uz nastajanje bakarnog sundera:



Cink prah, koji reakcijom cementacije prelazi u jonski oblik (7), ostaje u rastvoru koji se uključuje i redovan hidrometalurški proces proizvodnje cinka, dakle, može se efikasno iskoristiti.

Bakar istaložen u obliku sundera uklanja se filtracijom i može se valorizovati u topionicama bakra. Neizluženi bakar u procesu luženja mesingane šljake ostaje u čvrstom ostatku koji se takođe može valorizovati u topionicama bakra, a za taj deo bakra ne troše se nikakve sirovine u postupku luženja mesingane šljake. Neizluženi deo bakra nije dalje tretiran u ovom bilansu.

Količina cementnog bakra koja se može dobiti cementacijom, $m_{Cu, cem.}$ približno je jednaka količini izluženog bakra, tj. 5,8t.

$$m_{Cu, cem.} = 5,8t$$

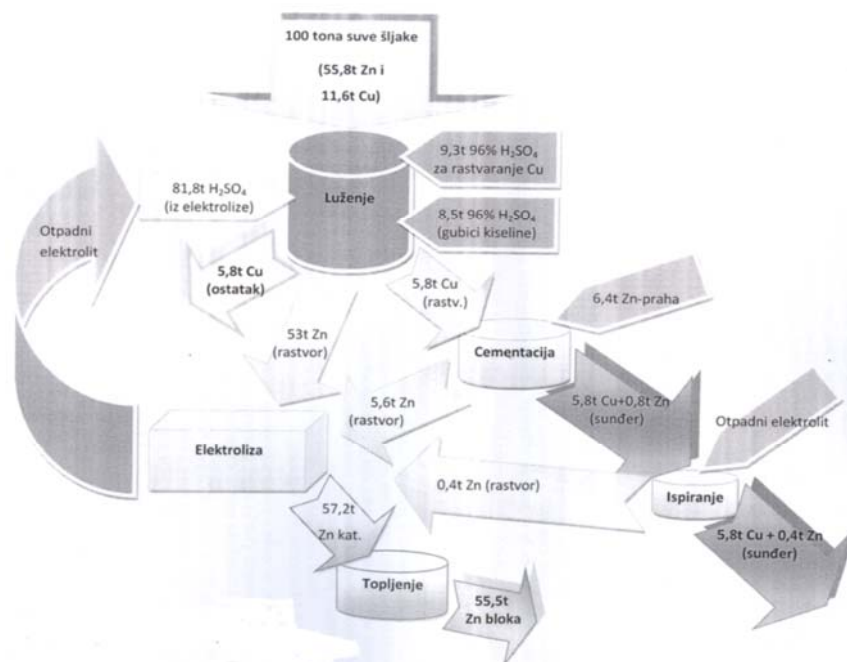
Imajući u vidu atomske mase bakra i cinka ($A_{Cu} = 65,3$, i $A_{Zn} = 63,5$), za cementaciju bakarnih jona iz rastvora od luženja stehiometrijski je potrebna je masa cink-praha $m_{Zn-praha, T}$:

$$m_{Zn-praha, T} = 63,5 \frac{98}{63,5}$$

$m_{Zn-praha, T} = 5,6t$ Zn-praha (stehiometrijska količina)

U cementaciji rastvorenog bakra (uz uprošćenu prêtpostavku da ce se sav bakar staložiti u sunder), biće utrošen sav dodati cink-prah. U procesu cementacije, međutim, mora se dodavati izvestan stehiometrijski višak cink-praha da bi se reakcija efikasnije odvijala. Ovaj višak cink-praha, prema iskustvenoj proceni, iznosi oko 15%, pa je stvarna potrebna količina cink praha za cementaciju bakra, $m_{Zn-praha, S}$:

$$m_{Zn-praha, S} = m_{Zn-praha, T} \cdot 1,15 = 5,6 \cdot 1,15 = 6,4t \text{ cink-praha (stvarna količina cink-praha)}$$



Slika 2. Uprošćeni prikaz procesa prerade mesingane šljake sa materijalnim bilansom

U bakarnom sunderu sadržan je neizreagovani cink-prah koji se dodaje kao stehiometrijski višak u procesu cementacije bakra. Deo ovog cink-praha moguće je, a ekonomski je i veoma poželjno, rastvoriti otpadnim elektrolitom u jednostavnom postupku dodatnog luženja (tzv. »ispiranja«) i nastali cink-sulfat priključiti sulfatnim rastvorima cinka u hidrometalurškom procesu, pri čemu cink potpunije valorizuje, a dobija se čistiji bakarni sunder, čija je cena kao sekundara tada veća. Ispiranjem se efikasno može rastvoriti približno polovina od prisutnog, neizreagovanog cink-praha, tj. oko 0,4t Zn, koji se priključuje cink-sulfatnim rastvorima iz procesa.

3.2.2. Iskorišćenje cinka u procesu

Bilansno, od cinka u rastvoru dobijenog luženjem mesingane šljake (53t), cinka u rastvoru nastalog u procesu cementacije (5,6t), i cinka u rastvoru dobijenog ispiranjem cementnog taloga bakra (0,4t), u procesu elektrolize, uz tehnološke gubitke elektrolize od 3%, nastaje 57,2t katodnog cinka:

$$m_{kat.Zn} = (53 + 5,6 + 0,4) \cdot 0,97 = 51,4 + 5,4 + 0,39 = 57,2t \text{ Zn}$$

Pri pretapanju katodnog cinka u cink-blok, javlja se tehnološki gubitak od 3%, pa se pretapanjem dobija masa komercijalnog cink-bloka SHG kvaliteta $m_{Zn,blok}$:

$$m_{Zn,blok} = m_{kat.Zn} \cdot 0,97 = (51,4 + 5,4 + 0,39) \cdot 0,97 = 49,9 + 5,2 + 0,38 = 55,5 t \text{ cink- bloka}$$

Grafički prikaz procesa sa uprošćenim materijalnim bilansom dat je na slici 2.

4. ZAKLJUČAK

1. Hidrometalurški proces proizvodnje cinka omogućava industrijsku preradu ispitivane mesingane šljake u okviru postojećeg hidrometalurškog postrojenja za proizvodnju cinka.

2. Na osnovu rezultata laboratorijskih eksperimenata i probe izvedene na industrijskom postrojenju, može se zaključiti da izluživanje cinka iz ispitivane cink-šljake primenjenim procesnim rastvorom (otpadnim elektrolitom), uz intenzivno mešanje i tročasovno trajanje procesa dostiže minimalno 95%, a bakra oko 50%.

3. Proces luženja može industrijski izvesti u bilo kojem reakcionom kiselo-otpornom tanku na postrojenju za hidrometaluršku proizvodnju cinka, pa se celokupan proces valorizacije cinka iz cink-šljake može se smestiti u redovan proizvodni proces bez dodatnih ulaganja u opremu, što značajno doprinosi ekonomiji postupka.

4. Na bazi rezultata laboratorijskih, a naročito, industrijskog eksperimenta, uz nužnu aproksimaciju, izvedena je bilansna analiza procesa prerade mesingane šljake reprezentativnog sastava:

Procesom industrijske prerade 100 t mesingane šljake sa prosečnim sadržajem cinka od 50%, i bakra od 10% na postrojenju za hidrometaluršku proizvodnju cin-

ka može se dobiti 49,9t cink-bloka SHG kvaliteta (min 99,995% Zn), što odgovara direktnom iskorišćenju cinka od 89,4%, tj. računato u odnosu cink prisutan u mesinganoj cink-šljaci (55,8 t cinka), odnosno, 94,1%, računato u odnosu na cink koji moguće izlužiti preradom šljake (53t cinka).

5. Za preradu 100t mesingane šljake potrebno je utrošiti 17,8t 96% sumporne kiseline i 6,4t cink-praha standardnog kvaliteta.

6. Iz iste količine šljake može se dobiti i 5,8t cementnog bakarnog taloga sa sadržajem bakra preko 90%, pogodnog a preradu u topionicama bakra i oko 25t ostatka od luženja koji sadrži oko 5,8t bakra (23,3% bakra). Obe ove forme sekundara bakra su komercijalno prihvaćene i mogu se preraditi u RTB Bor.

7. Jedino ozbiljno tehnološko ograničenje pri preradi ispitivane mesingane šljake predstavljaju hloridi čije je prisustvo u radnim rastvorima hidrometalurgije cinka graničeno na 0,1g/dm³. Iz tih razloga, pri industrijskoj preradi cink-šljake potrebno je pažljivo pratiti nivo hlorida u rastvorima, usklađujući dinamiku utroška cink-šljake i sastav mešavine koncentrata koja se preraduje tako, da sadržaj hlorida u radnim rastvorima hidrometalurgije cinka pouzdano ostane u dozvoljenim granicama.

8. Imajući u vidu da su berzantske cene cinka i bakra krajem juna 2010. god (London Metal Exchange), iznosile 1.930\$/t, odnosno, 6.604\$/t, respektivno, ekonomski efekti prerade mesingane šljake na opisan način su visoko pozitivni i veoma značajni.

LITERATURA

- [1] N. Magdalinović, Recikliranje otpadnog materijala i sekundarnih sirovina u funkciji zaštite životne sredine, Beograd, 1995. (77-90)
- [2] *International Lead and Zinc Study Grup, publications*, <http://www.ilzsg.org/generic/pages/list.aspx?table>, Maj 2010.
- [3] London Metal Exchange (LME) <http://www.lme.com/zinc.asp>, Jun 2010.
- [4] U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries*, January 2009.
- [5] A. Vassart, *Putting the batteries back*, Waste Management World XI-XII, 2003,
- [6] B. Nikolić, D. Vučurović, S. Ostojić, *Obojena metalurgija Jugoslavije na kraju 20. veka*, monografija, B. Nikolić, D. Stanojević, *Poglavlje o cinku*, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd, 2002. god. (43-59)
- [7] Završni izveštaj projekta »Dobijanje kobaltnog pigmenta valorizacijom kobaltonosnog otpadnog mulja iz hidrometalurgije cinka«, finansiranog od strane Minisarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije, 2008.
- [8] <http://www.zinc.org/recycling.html> Maj 2010. god

[9] Steel and galvanization waste recycling: <http://www.befesa-steel.com> Jun 2010

[10] D. Stanojević, D. Tošković, M. Rajković, Hidrometalurška valorizacija cinka iz industrijske otpadne šljake nastale pri proizvodnji mesinga, Medjunarodna

konferencija XII YUCORR „Saradnja istraživača različitih struka na području korozije i zaštite materijala“, Tara 18.-21.05.2010., Knjiga izvoda (55): na CD, 1-4; COBISS.SR-ID175169804

ABSTRACT

INDUSTRIAL TREATMENT OF BRASS SLAG IN ZINC HYDROMETALLURGY

This paper presents the results of investigating the possibilities of zinc recycling out of industrial waste slag, which is formed during the brass production. This secondary contains approximately 50% of zinc, 10% of copper and less amounts of iron, lead, cadmium and chloride, with the aim to examine the possibility of efficient zinc recycling as a part of existing industrial hydrometallurgical process of zinc production, in the plant in Šabac. Previous laboratory investigations of slag valorization by leaching in waste electrolyte (sulphur-acid solution from hydrometallurgical zinc production) proved that leaching efficiency of, approximately, 95% of zinc and 47% of copper, could be reached. The obtained solution has a suitable content so it can be directly included in the already existing hydrometallurgical process of zinc production, with bigger control of chloride content. By industrial experiment of leaching brass slag, laboratory results were confirmed, and on the basis of materials balance established in industrial experiment, high efficiency and economic justification of this treatment was proved.

Key words: zinc, copper, brass slag, industrial hydrometallurgical valorization