

INSTITUT ZA RUDARSTVO I METALURGIJU BOR

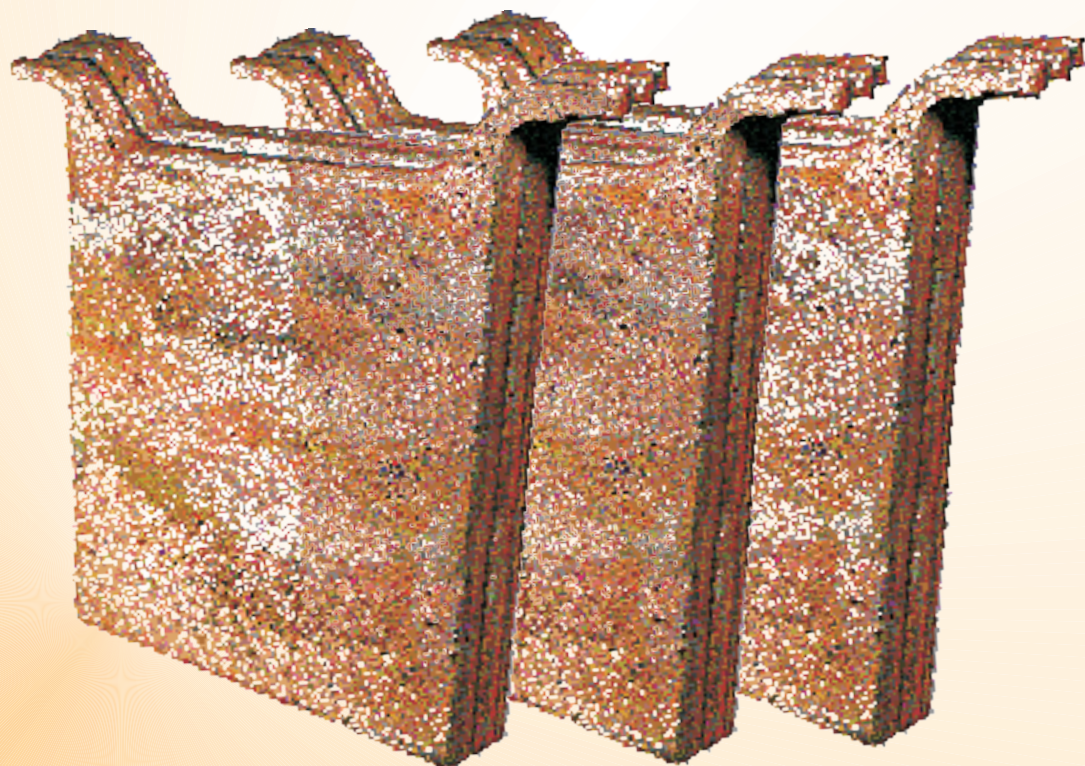


Cu

UDC 669.3
ISSN 0351-0212

Broj 1 Volumen 37 2012

BAKAR COPPER



BAKAR je časopis baziran na bogatoj tradiciji stručnog i naučnog rada ne samo iz oblasti dobijanja i prerade bakra, već i iz oblasti obojene i crne metalurgije, tehno-logije, nanotehnologije, hemije, pripreme mineralnih sirovina, zaštite životne sredine, energetske efikasnosti, i primenjene informatike i povezanih srodnih oblasti.

Izlazi dva puta godišnje još od 1968. godine.

Glavni i odgovorni urednik

Dr Milenko Ljubojev, *naučni savetnik,*
redovni član IAS
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor
E-mail: milenko.ljubojev@irmbor.co.rs
Tel. 030/454-110

Zamenik glavnog i odgovornog urednika

Dr Ana Kostov, *naučni savetnik,*
dopisni član IAS
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor
E-mail: ana.kostov@irmbor.co.rs
Tel. 030/454-108

Urednik

Vesna Marjanović, *dipl.inž.*

Prevodilac

Nevenka Vukašinović, *prof.*

Tehnički urednik

Suzana Cvetković, *teh.*

Priprema za štampu

Ljiljana Mesarec, *teh.*

Štampa

Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

Tiraž: 100 primeraka

Internet adresa

www.irmbor.co.rs

Izdavanje časopisa finansijski podržavaju

Ministarstvo prosvete i nauke
Republike Srbije
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

ISSN 0351-0212

Indeksiranje časopisa u SCIndeksu i u ISI.

Nacionalni časopis kategorije M52

Izdavač

Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor
19210 Bor, Zeleni bulevar 35
E-mail: institut@irmbor.co.rs
Tel. 030/436-826

Sva prava zadržana.

Uredivački odbor

Dr Vlastimir Trujić, *viši naučni saradnik*
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor
Prof. dr Milan Antonijević, *red. prof.*
Tehnički fakultet Bor
Dr Mile Bugarin, *viši naučni saradnik*
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor
Prof. dr Tatjana Volkov Husović, *vanr. prof.*
Tehnološko-metalurški fakultet Beograd
Doc. dr Milica Gvozdenović, *docent*
Tehnološko-metalurški fakultet Beograd
Doc. dr Mile Dimitrijević, *docent*
Tehnički fakultet Bor
Prof. dr Dragana Živković, *red. prof.*
Tehnički fakultet Bor
Prof. dr Nedeljko Magdalinović, *red. prof.*
Fakultet za menadžment Zaječar
Dr Lidija Mančić, *viši naučni saradnik*
Institut tehničkih nauka SANU
Prof. dr Desimir Marković, *red. prof.*
Tehnički fakultet Bor
Dr Aleksandra Milosavljević, *naučni saradnik*
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor
Prof. dr Duško Mimić, *vanr. prof.*
Fakultet tehničkih nauka Kosovska Mitrovica
Dr Milanče Mitovski
RTB - Bor Grupa
Dr Miroslav Sokić, *naučni saradnik*
Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih
mineralnih sirovina Beograd
Prof. dr Jasmina Stevanović, *vanr. prof.*
IHTM-Centar za elektrohemiju Beograd
Dr Srećko Stopić
RWTH Aachen, IME Aachen, Nemačka
Dr Nadežda Talijan, *naučni savetnik*
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju
Beograd
Dr Viša Tasić, *naučni saradnik*
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor
Prof. dr Vasyl Tomashyk, *red. prof.*
Ukrajinska nacionalna akademija nauka,
Institut za poluprovodničku fiziku Kijev
Dr Dejan Trifunović, *naučni saradnik*
Tehnološko-metalurški fakultet Beograd

COPPER is a journal based on the rich tradition of expert and scientific work not only in the field of copper production and treatment, but also in the field of non-ferrous and ferrous metallurgy, technology, nanotechnology, chemistry, mineral processing, ecology, energy efficiency, applied informaticc, as well as related fields of science. Since 1968, published twice a year.

Editor-in-Chief

Ph.D. Milenko Ljubojev, *Principal Research Fellow, full member of ECS*
Mining and Metallurgy Institute Bor
E-mail: milenko.ljubojev@irmbor.co.rs
Phone: +38130/454-110

Co-Editor

Ph.D. Ana Kostov, *Principal Research Fellow, corresponding member of ECS*
Mining and Metallurgy Institute Bor
E-mail: ana.kostov@irmbor.co.rs
Phone: +38130/454-108

Editor

Vesna Marjanović, *B.Eng.*

English Translation

Nevenka Vukašinović

Technical Editor

Suzana Cvetković

Preprinting

Ljiljana Mesarec

Printed in

Mining and Metallurgy Institute Bor

Circulation: 100 copies

Web site

www.irmbor.co.rs

COPPER is financially supported by

The Ministry of Education and Science of the Republic Serbia
Mining and Metallurgy Institute Bor

ISSN 0351-0212

Journal indexing in SCIndex and ISI.

National Scientific Journal categorization M52

Published by

Mining and Metallurgy Institute Bor
19210 Bor, Zeleni bulevar 35
E-mail: institut@irmbor.co.rs
Phone: +38130/436-826

All rights reserved.

Editorial Board

Ph.D. Vlastimir Trujić, *Senior Research Associate*
Mining and Metallurgy Institute Bor
Prof.Ph.D. Milan Antonijević,
Technical Faculty Bor
Ph.D. Mile Bugarin, *Senior Research Associate*
Mining and Metallurgy Institute Bor
Prof.Ph.D. Tatjana Volkov Husović
Faculty of Technology and Metallurgy Belgrade
Ph.D. Milica Gvozdenović
Faculty of Technology and Metallurgy Belgrade
Ph.D. Mile Dimitrijević
Technical Faculty Bor
Prof.Ph.D. Dragana Živković
Technical Faculty Bor
Prof.Ph.D. Nedeljko Magdalinović
Faculty of Management Zaječar
Ph.D. Lidija Mančić, *Senior Research Associate*
Institute of Technical Science of SASA
Prof.Ph.D. Desimir Marković
Technical Faculty Bor
Ph.D. Aleksandra Milosavljević, *Research Associate*
Mining and Metallurgy Institute Bor
Prof.Ph.D. Duško Minić
Faculty of Technical Sciences Kosovska Mitrovica
Ph.D. Milanče Mitovski
RTB – Bor Group
Ph.D. Miroslav Sokić, *Research Associate*
Institute for Technology of Nuclear and Other Raw Materials Beograd
Prof.Ph.D. Jasmina Stevanović
IHTM-Department of Electrochemistry Belgrade
Ph.D. Srećko Stopić
RWTH Aachen, IME Aachen, Germany
Ph.D. Nadežda Talijan, *Principal Research Fellow*
Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy Belgrade
Ph.D. Viša Tasić, *Research Associate*
Mining and Metallurgy Institute Bor
Prof.Ph.D. Vasyl Tomashyk,
Institute for Semiconductor Physics of National of Sciences of Ukraine Kyiv
Ph.D. Dejan Trifunović, *Research Associate*
Faculty of Technology and Metallurgy Belgrade

UDK: 669.334:661.728(045)=861

ORIGINALNI NAUČNI RAD

Oblast: Materijali

**STRUKTURA I SVOJSTVA ELEKTROPROVODNIH
KOMPOZITANIH MATERIJALA NA BAZI LIGNOCELULOZE I
BAKARNOG PRAHA**

**STRUCTURE AND PROPERTIES OF ELECTROCONDUCTIVE
COMPOSITE MATERIALS BASED ON LIGNOCELLULOSE AND
COPPER POWDER**

Miroslav M. Pavlović¹, Vladan Ćosović¹, Nadežda Talijan¹,
Miomir G. Pavlović², Vaso Bojanić³

¹Univerzitet u Beogradu, IHTM-CMM, Beograd, Njegoševa 12, Srbija

²Univerzitet u Beogradu, IHTM-CEH, Njegoševa 12, Beograd, Srbija

³Univerzitet u Banja Luci, Poljoprivredni fakultet, B. Luka, R. Srpska

Izvod

Kompozitni materijali dobijaju sve veću industrijsku primenu u svetu. Kompoziti bazirani na polimerima sa provodnim puniocima su u novije vreme u širem istraživačkom fokusu pre svega zbog njihovog rastućeg značaja sa gledišta primene. Prirodni polimeri na bazi obnovljivih sirovina mogu se dodatkom elektrohemijski dobijenih provodnih punioca direktno koristiti kao savremeni kompozitni materijali. U ovom radu prikazan je deo eksperimentalnih rezultata istraživanja svojstava kompozitnih materijala na bazi lignocelulozne matrice (LC) i bakarnog praha dobijenog elektrohemijskim putem. Udeo bakarnog praha u ispitnim uzorcima variran je u opsegu od 2-30 vol%, a uzorci su pripremljeni kompaktiranjem-presovanjem. U eksperimentalnom delu za analizu i karakterizaciju polaznih konstituenata i istraživanih kompozita korišćene su različite eksperimentalne metode i tehnike: mikrostrukturalna i morfološka analiza vršena je primenom skening elektronske mikroskopije (SEM) i optičke mikroskopije. Određena je veličina i distribucija čestica konstituenata kao i gustina, poroznost i električna provodljivost kompozita u zavisnosti od udela bakarnog praha.

Ključne reči: lignoceluloza, bakarni prah, kompozitni materijali, struktura, svojstva

¹ E-mail: mpavlovic@tmf.bg.ac.rs

Abstract

Composite materials are gaining ever larger industrial applications in the world. None the less, composites based on polymers with conductive fillers are having more and more significant roles in a variety of technological domains and are in the research focus of numerous studies as a part of growing research trend. Natural polymers based on renewable materials with addition of electrochemically obtained conductive materials can be directly used as contemporary materials. This article is concerned with the experimental results of the investigation and characterization of the copper powder and lignocellulose (LC) composite materials. The content of copper powder was varied from 2-30 vol%, and the samples were prepared by the compression molding. Analysis and characterization of the most significant properties of individual components and prepared composites included morphological analysis, determination of density and porosity and measurements of electrical conductivity. Different investigation techniques including SEM, light microscopy and conductivity measurements were used.

Keywords: *lignocellulose, copper powder, composites, structure, properties*

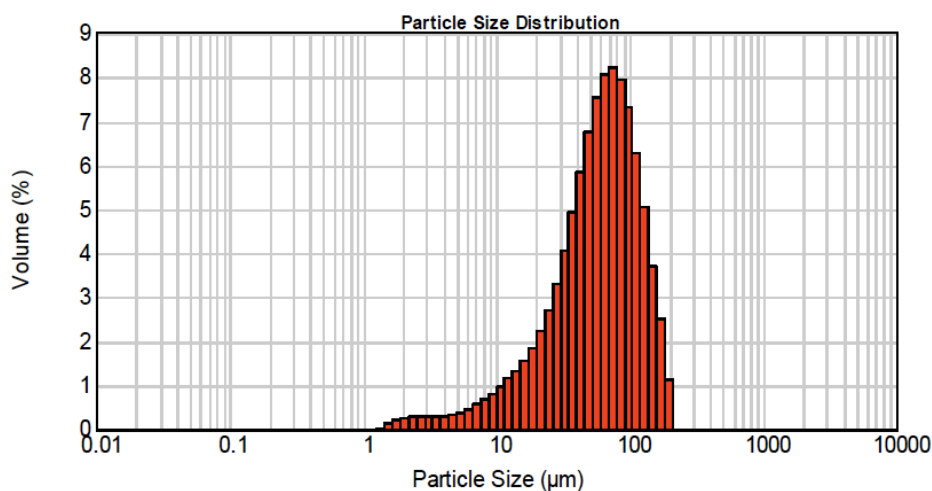
UVOD

Polimerni kompoziti koji sadrže dispergovane provodne punioce u poslednje vreme postaju sve interesantniji istraživačkoj javnosti zbog svoje široke tehničko-tehnološke primene. S tim u vezi, sve su prisutnije brojne publikacije o postojećim i potencijalnim karakteristikama i mogućnostima primene polimernih kompozita sa provodnim puniocima, kao i o različitim metodama njihovog dobijanja [1-9]. Kompoziti bazirani na polimerima sa provodnim puniocima nalaze široku primenu u elektronskoj industriji kao kontaktni materijali, samoregulišuća grejna tela, elektromagnetni i radiotalasni štitovi, antene i elektronski nosevi osetljivi na određene hemikalije, fototermalni optički snimači, osigurači u slučaju strujnog udara [10-15]. Uzimajući u obzir globalne trendove razvoja i primene materijala na bazi obnovljivih izvora sirovina, celuloza kao prirodno obnovljivi polimer bila je predmet brojnih istraživanja usmerenih za dobijanje novih materijala posebnih svojstava za specijalne primene [2]. Lignoceluloza predstavlja biokompozitni materijal u čiju osnovnu strukturnu građu ulaze celuloza, lignin i hemiceluloza. Lignoceluloza se lako može modifikovati reakcijama kalemljenja sa vinil monomerima, a dodatkom različitih metalnih prahova dobijaju se novi savremeni kompozitni materijali sa specifičnim finalnim svojstvima [2]. Presentovan rad obuhvata eksperimentalne rezultate strukturnih ispitivanja, određivanja gustine i poroznosti, kao i određivanja elektroprovodnih karakteristika kompozitnih materijala dobijenih metodom presovanja sa različitim udelom elektrohemijski dobijenog bakarnog praha dispergovanog u lignoceluloznoj (LC) matrici.

EKSPERIMENTALNI DEO

Jedan od najdostupnijih izvora lignoceluloze predstavlja kukuruzni oklasak. U eksperimentalnom delu rada za sintezu ispitivanih kompozita korišćena je lignoceluloza proizvedena u *Institutu za kukuruz "Zemun Polje"* [16]. Korišćena je frakcija celgran C sa veličinom čestica manjom od 88 μm . Određivanje veličine i distribucije čestica polaznih konstituenata vršeno je na uređaju Malvern Instruments laser difraktometer Mastersizer 2000 sa Sirocco 2000 modulom.

Distribucija veličine čestica lignocelulozne matrice korišćene u eksperimentima je prikazana histogramom na slici 1.



Sl. 1. Histogram raspodele veličine čestica lignocelulozne matrice

Hemijski sastav frakcije celgrana C: sadržaj vlage, pepela, ulja, proteina i bezazotnih ekstraktivnih materija, prikazan je u Tabeli 1.

Tabela 1. Hemijski sastav frakcije celgrana C [16]

Frakcija	Vlaga (%)	Pepeo (%)	Ulje (%)	Protein (%)	NFE (%)
C	11,20	1,21	0,06	4,31	65,10
LSD 0,01	0,314	0,314	0,314	0,314	0,314

NFE - bezazotne ekstraktivne materije

Sastav lingoceluloznog kompleksa dat je u Tabeli 2.

Tabela 2. Lignocelulozni kompleks frakcije oklaska [16]

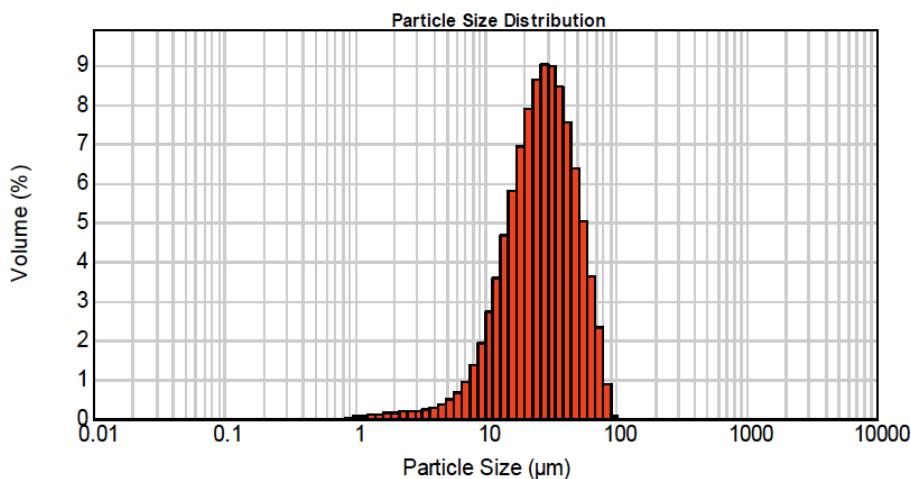
Frakcija	Celuloza (%)	Hemiceluloza (%)	Lignin (%)	NDF (%)	ADF (%)
C	29,40	39,70	6,60	79,4	39,7
LSD 0,01	0,444	0,314	0,314	0,544	0,314

NDF - neutralna deterdžentska vlakna

ADF -kisela deterdžentska vlakna

Podaci iz tabela 1 i 2 su statistički obrađeni, a analiza varijanse (LSD), urađena je po slučajnom blok sistemu za jednofaktorijalne ogledе [16].

Bakarni prah korišćen u ovom radu dobijen je elektrohemijским putem, programiranim strujno-naponskim režimom - reversnom strujom [1,17,18]. Amplitudna gustina struje je imala vrednost 3600 A/m². Vreme katodnog taloženja je iznosilo 40 s, a vreme anodnog rastvaranja 0.2s. Vreme narastanja praha $\tau_r=15$ min, protok elektrolita, $Q=0.11$ dm³/min, temperatura elektrolita, $t=(50\pm 2)^\circ\text{C}$, koncentracija bakra, $C(\text{Cu}^{+2}) = 15$ g/dm³ i koncentracija sumporne kiseline, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 140$ g/dm³. Bakarni prah je stabilizovan rastvorom pogodne površinski aktivne materije [19]. Veličina čestica dobijenog bakarnog praha posle sejanja je bila ispod 88 μm . Histogram distribucije veličine čestica elektrohemijски dobijenog bakarnog praha posle sejanja je prikazan na slici 2.



Sl. 2. Histogram veličine čestica elektrohemijски dobijenog bakarnog praha

Morfološka analiza konstituentata, lignoceluloze i bakarnog praha vršena je skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM).

Ispitivani su kompoziti sa udelom bakarnog praha u lignoceluloznoj matrici u opsegu od 2 vol% - 30 vol%, sa posebnim osvrtom na perkolacioni prag, a kao referentne vrednosti uzeti su čista lignoceluloza i bakarni prah. Ispitni uzorci kompozita su pripremljeni umešavanjem lignoceluloze i bakarnog praha u homogenizatoru i presovani u tablete prečnika 16 mm pri pritiscima od 10, 20 i 27 MPa. Morfologija ispitivanih kompozita je praćena i ilustrovana makroskopskim snimcima dobijenim digitalnom kamerom.

Teorijska vrednost gustine kompozita ρ_t izračunata je prema realiciji [1,3,20]:

$$\rho_t = (1 - V_p)\rho_m + V_p\rho_p \quad (1)$$

gde je:

V - zapreminski udeo,

ρ - gustina, a indeksi

p i m oznaćavaju punioc (bakarni prah) i matricu (lignoceluloza).

Poroznost ispitivanih kompozita τ je odrećena prema formuli [1,20]:

$$\tau = \left(\frac{\rho_t - \rho_e}{\rho_t} \right) \times 100 \quad (2)$$

gde je;

ρ_e - eksperimentalno dobijena vrednost gustine kompozita.

Merenja elektrićne provodljivosti vršeno je metodom snimanja U/I karakteristika uzoraka sa jednosmernim signalom na urećaju Digital Multimeter, Model 464, Simpson Elec. Company. Kontakti urećaja (prstenovi) su tako konstruisani da je uticaj ivićnih efekata minimizovan tj. moće se smatrati da ne postoji. Elektrićna provodljivost je odrećivana prema formuli [1]:

$$\sigma = \frac{I \cdot l}{U \cdot S} \quad (3)$$

gde su:

σ - elektrićna provodljivost,

I - jaćina struje,

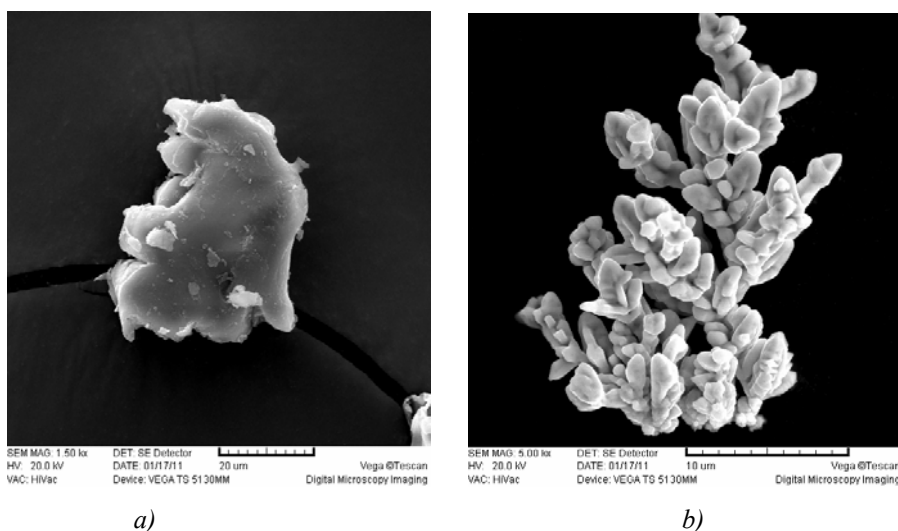
U - napon,

l - dućina i

S - površina poprećnog preseka uzorka.

REZULTATI I DISKUSIJA

SEM snimci polaznih konstituenata lignoceluloze i bakarnog praha dati su na slici 3. Detaljna morfološka ispitivanja su pokazala da je struktura čestica lignoceluloze (slika 3.a) slojevita što ukazuje na veliku specifičnu površinu koja je poželjna sa stanovišta primene u različitim fizičko–hemijским procesima.



Sl. 3. SEM snimci čistih konstituenata a) lignoceluloza i b) bakarni prah

Istovremeno, ovakva struktura omogućava ostvarivanje boljeg kontakta sa česticama drugih materijala u različitim tipovima kompozita, utičući na poboljšanje mehaničkih i drugih funkcionalnih svojstava. SEM snimak bakarnog praha (slika 3.b) ukazuje na dendritski oblik čestica. Treba napomenuti da sekundarne i tercijarne grane dendrita nisu razvijene zbog primenjenog režima elektrolize, što se može uočiti na uvećanom snimku čestice bakarnog praha.

Makroskopski snimci ispitivanih kompozita pripremljenih kompaktiranjem polaznih konstituenata sa različitim udelom bakarnog praha u matrici od lignoceluloze prikazani su na slici 4.

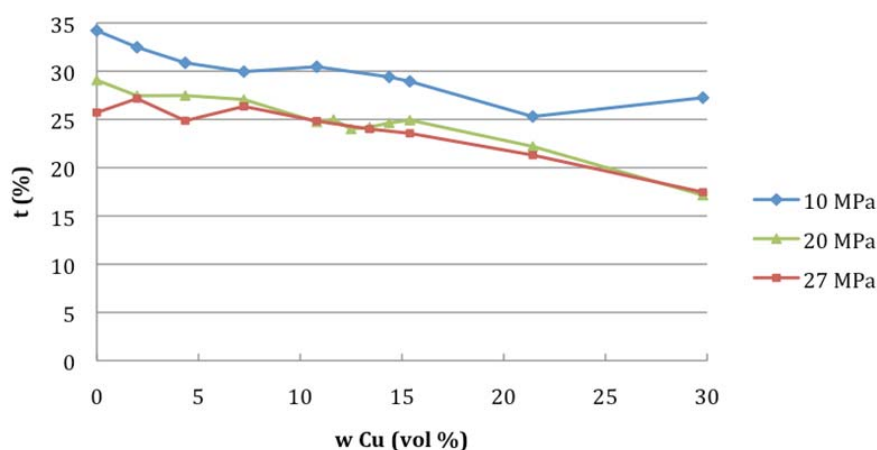
Sa makroskopskih snimaka za sve ispitivane kompozite (slika 4.) može se uočiti da je i pored znatne razlike u obliku i posebno u veličini i gustini čestica konstituenata ($Cu < 88 \mu m$; $\rho_{Cu} = 8.25 \text{ g/cm}^3$ i $LC < 88 \mu m$; $\rho_{LC} = 1.5 \text{ g/cm}^3$), postignuta zadovoljavajuća disperzija bakarnog praha u lignoceluloznoj matrici, odnosno zadovoljavajuća homogenost dobijenih kompozita.

		
100% LC	1.98 vol% Cu	4.34 vol% Cu
		
7.23 vol% Cu	10.81 vol% Cu	15.38 vol% Cu
		
21.43 vol% Cu	29.79 vol% Cu	100% Cu

Sl. 4. Makroskopski snimci kompaktiranih uzoraka polaznih konstituenata i ispitivanih kompozita (pritisak 10 MPa)

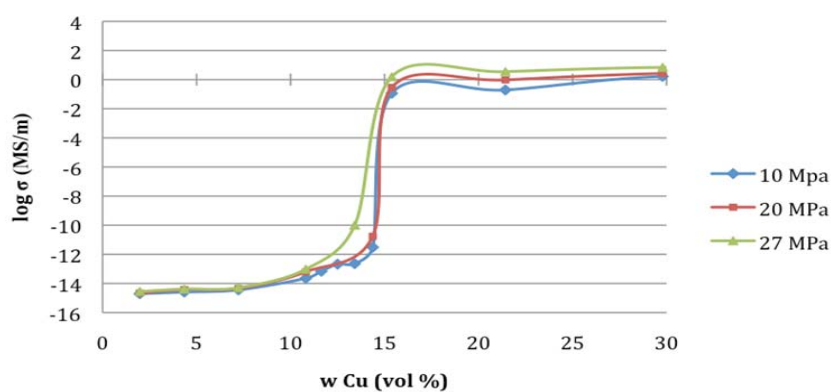
Promena eksperimentalno određene poroznosti kompozita izračunate prema jednačinama (1) i (2), sa udelom bakarnog praha u opsegu od 2-30 vol%,

prikazana je grafički na slici 5. Dobijena kriva promene poroznosti ukazuje da se sa povećanjem udela bakarnog praha u lignoceluloznoj matrici smanjuje poroznost, što je pre svega posledica boljeg međusobnog pakovanja čestica konstituenata, jer se smanjuje uticaj njihove raznorodnosti. Takođe krive pokazuju da sa povećanjem pritiska dolazi do smanjenja poroznosti.



Sl. 5. Kriva promene poroznosti u zavisnosti od udela bakarnog praha u kompozitu

Rezultati merenja električne provodljivosti (σ) ispitivanih kompozita sa promenom udela bakarnog praha, grafički su prikazani na slici 6.



Sl. 6. Zavisnost električne provodljivosti $\log \sigma$ od udela bakarnog praha u ispitivanim kompozitima

Dobijeni eksperimentalni rezultati pokazuju da električna provodljivost materijala raste sa porastom masenog udela bakarnog praha u kompozitu. Kompoziti se nalaze u prelaznom provodnom regionu pri udelu bakarne frakcije između 13.4 i 14.4 vol%, a ponašaju se kao provodnici sa $\sigma \geq 0.935$ MS/m sa udelom bakarne frakcije iznad 15.4 vol%. U ispitivanom opsegu sadržaja bakarnog praha u kompozitu, uočljiv je značajan porast električne provodljivosti, čak i za nekoliko redova veličine. Porast električne provodljivosti je u skladu sa povećanjem gustine odnosno smanjenjem poroznosti kompozita sa povećanim udelom bakarnog praha u lignoceluloznoj matrici. Takođe je primetno da kompoziti dobijeni pri većem pritisku ranije dostižu perkolacioni prag, što se objašnjava činjenicom da se kontakt između dve provodne čestice brže ostvaruje pri većim pritiscima.

ZAKLJUČAK

Prezentovan rad predstavlja deo sveobuhvatnijih eksperimentalnih ispitivanja svojstava kompozitnih materijala na bazi bakarnog praha dispergovanog u matrici od linoceluloze (LC). Ispitan je uticaj udela bakarnog praha u opsegu 2-30 vol% na poroznost i električnu provodljivost istraživanih kompozita dobijenih metodom presovanja.

Za sve ispitivane kompozite može se uočiti da je i pored znatne razlike u obliku i posebno veličini i gustini čestica konstituenata, postignuta zadovoljavajuća disperzija bakarnog praha u lignoceluloznoj matrici.

Imajući u vidu veliku razliku u gustini konstituenata, uočljivo je da se sa povećanjem udela bakarnog praha u lignoceluloznoj matrici, izračunate vrednosti poroznosti smanjuju, što se može smatrati kao posledica boljeg i lakšeg međusobnog pakovanja čestica konstituenata, Uticaja njihove raznorodnosti na svojstva istraživanih kompozita još je vidljiviji sa povećanjem pritiska.

U ispitivanom opsegu sadržaja bakarnog praha, sa povećanjem njegovog udela u kompozitima, uočljiv je značajan porast električne provodljivosti čak i za nekoliko redova veličine. Porast električne provodljivosti je u skladu sa smanjenjem poroznosti kompozita sa povećanim udelom bakarnog praha u lignoceluloznoj matrici.

NAPOMENA

Rad je urađen u okviru projekata ON 172037 i ON 172046 koje finansira Ministarstvo prosvete i nauke, Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] M. M. Pavlović, V. Čosović, M. G. Pavlović, N. Talić, V. Bojanić, *Int. J. Electrochem. Sci* 30 (2011) 3812-3829
- [2] V. Bojanić, *Hem. ind.* 64(6) (2010) 529-535
- [3] G. Pinto, A.K. Maaroufi, *J. Appl. Polymer. Sci.*, 96 (2005) 2011-2015
- [4] M. Thakur, *Macromolecules*, 21 (1988) 661-664
- [5] H.S. Son, H.J. Lee, Y.J. Park, J.H. Kim, *Polym.Int.*, 46 (1998) 308-312
- [6] J. Bouchet, C. Carrot, J. Guillet, *J. Polym. Eng. Sci.*, 40 (2000) 36-45
- [7] L. Flanding, A. Chang, S. Nazarenko, A. Hiltner, E. Baer, *J. Appl. Polymer. Sci.*, 76 (2000) 894-905
- [8] S. Kamel, *Express Polymer Letters*, 1 (2007) 546-575
- [9] E.A. Stefanescu, C. Daranga, C. Stefanescu, *Materials*, 2 (2009) 2095-2153
- [10] J. Delmonte, *Metal/Polymer Composites*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990
- [11] P. Lafuente, A. Fontecha, J.M. Diaz, A. Escalona Munoz, *Rev. Plast. Mod.*, 447 (1993) 257
- [12] V.E. Gul', *Structure and Properties of Conducting Polymer Composites*, VSP: New York, 1996.
- [13] X.S. Yi, G. Wu, Y. Pan, *Polym. Int.*, 44 (1997) 117-124
- [14] B.C. Munoz, G. Steinthal, S. Sunshine, *Sens. Rev.*, 19, (1999) 300-305
- [15] B.D. Mottahed, *Polym. Eng. Sci.*, 40, (2000) 61-69
- [16] I. Božović, M. Radosavljević, R. Jovanović, S. Žilić, V. Bekrić, D. Terzić, *J. Sci. Agric. Research*, 63 (2002/3-4) 37 223-224
- [17] M.G. Pavlović, Lj.J. Pavlović, N.D. Nikolić, K.I. Popov, *Mat. Sci. Forum*, 352 (2000) 65-72
- [18] K.I. Popov, Lj.J. Pavlović, E.R. Ivanović, V. Radmilović, M.G. Pavlović, *J. Serb. Chem. Soc.*, 67 (2002) 61-67
- [19] M.G. Pavlović, Lj.J. Pavlović, I.D. Doroslovački, N.D. Nikolić, *Hydrometallurgy*, 73 (2004) 155-162
- [20] A. Maaroufi, K. Haboubi, A. El Amarti, F. Carmona, *J. Mater. Sci.*, 39 (2004) 265-270

UDK: 621.992(045)=861

STRUČNI RAD

Oblast: *Primenjena informatika*

**PRIMENA KONTROLERA SIEMENS S7-1200 KOD MAŠINE ZA
NAREZIVANJE ZAVRTNJEVA**

**APPLICATION OF THE CONTROLLER SIEMENS S7-1200 IN
MACHINE FOR THREADING SCREWS**

Stanko Stankov¹

¹Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet, Niš

Izvod

Rad je nastao kao rezultat praktične realizacije projekta automatskog upravljanja mašinom za narezivanje navoja zavrtnjeva, koja je instalirana u fabrici "MIN Svrlijig" u Svrlijigu. Upravljačka jedinica je industrijski kontroler modularnog tipa Siemens S7-1200 u sprezi sa operatorskim panelom Siemens KTP600. Sistem za nadzor i upravljanje omogućava ručni i automatski mod rada, što se bira preko operatorskog panela. Na panelu su konfigurisani komandni elementi (prekidači i tasteri), pomoću kojih operater upravlja mašinom. Primenom ove upravljačke logike obezbeđen je pouzdan rad mašine, minimizirana su vremenska zadržavanja čime je povećana efikasnost. Statusi prekidačkih elemenata i izvršnih organa, prikazi elemenata signalizacije, alarmi kao i broj narezanih zavrtnjeva vidljivi su na panelu, čime je značajno olakšan rad operatera.

Ključne reči: *zavrtanj, narezivanje navoja, upravljanje, plc, operator panel, režim rada*

Abstract

The work is a result of practical implementation of project of automatic control screws threading machine, which was installed in the "MIN Svrlijig factory" in Svrlijig town. The control unit is an industrial controller of modular type Siemens S7-1200 in connection with operator panel Siemens KTP600. The system for monitoring and control allows manual and automatic mode, which is selected via an operator panel. The panel elements (switches and buttons) are configured, by which the operator controls the machine. This control logic provides a reliable machine operation and minimizes the time delays and increases efficiency. The statuses of switching elements and the actuators, signaling elements views, alarms and the number of threaded screws are visible on the panel, which considerably facilitates operator work.

Keywords: *screw, threading, control, PLC, operator panel, mode*

¹ E-mail: stanko.stankov@elfak.ni.ac.rs

1. UVOD

Na automatskoj mašini za narezivanje navoja zavrtnjeva proizvođača „Streicher“, tip - T30, izvršena je rekonstrukcija upravljačke jedinice „Westing House“, stare više decenija, koja nije bila u funkciji [1]. Zahtev investitora bio je da se fizionomija komandne table zadrži zbog navike operatera za rad sa starim sistemom.

Imajući u vidu pomenuti zahtev pribeglo se savremenoj koncepciji upravljanja, primenom industrijskog kontrolera Siemens S7-1200 i operatorskog panela (touch screen – a) Siemens KTP600 [2-8]. Prethodni dizajn komandne table je zadržan tako što su na ekranu panela simbolički predstavljeni komandno – signalni elementi (prekidači, tasteri, potenciometri, signalne sijalice). Ostali su u funkciji kontaktori preko kojih se uključuju motori (motor mešača koša, motor za pokretanje nareznih burgija, motor pumpe za ulje, elektromagnetni ventil za dovod vazduha i elektromagnetni ventili za pneumatske cilindre), kao i prekostrujna zaštita motora i induktivni senzori koji detektuju krajnje položaje pneumatskih cilindara.

2. TEHNOLOŠKI POSTUPAK NAREZIVANJA NAVOJA ZAVRTNJEVA

U sastav mašine za narezivanje zavrtnjeva (*sl. 1.*) ulaze sledeći elementi: koš s mešačem koga pokreće elektro motor M1, dva šaržera u koje se potiskuju zavrtnjevi pomoću pneumatskih cilindara (prvi cilindar (I) i drugi cilindar (II) – uključuju se preko elektromagnetnih ventila Y1 i Y2, elektro motor M2 za pokretanje burgija, motor pumpe za ulje M3, induktivni senzori za detekciju prednjeg i zadnjeg položaja cilindara (S4.0, S4.1, S8.0, S8.1).

Nenarezani zavrtnjevi sipaju se u koš s mešačem. Mešanjem zavrtnjeva ostvaruje se njihovo šaržiranje u vertikalno postavljena dva šaržera. Pogon motora šaržera po potrebi je stalan ili intermitentan.



Sl. 1. Fotografija mašine za narezivanje zavrtnjeva

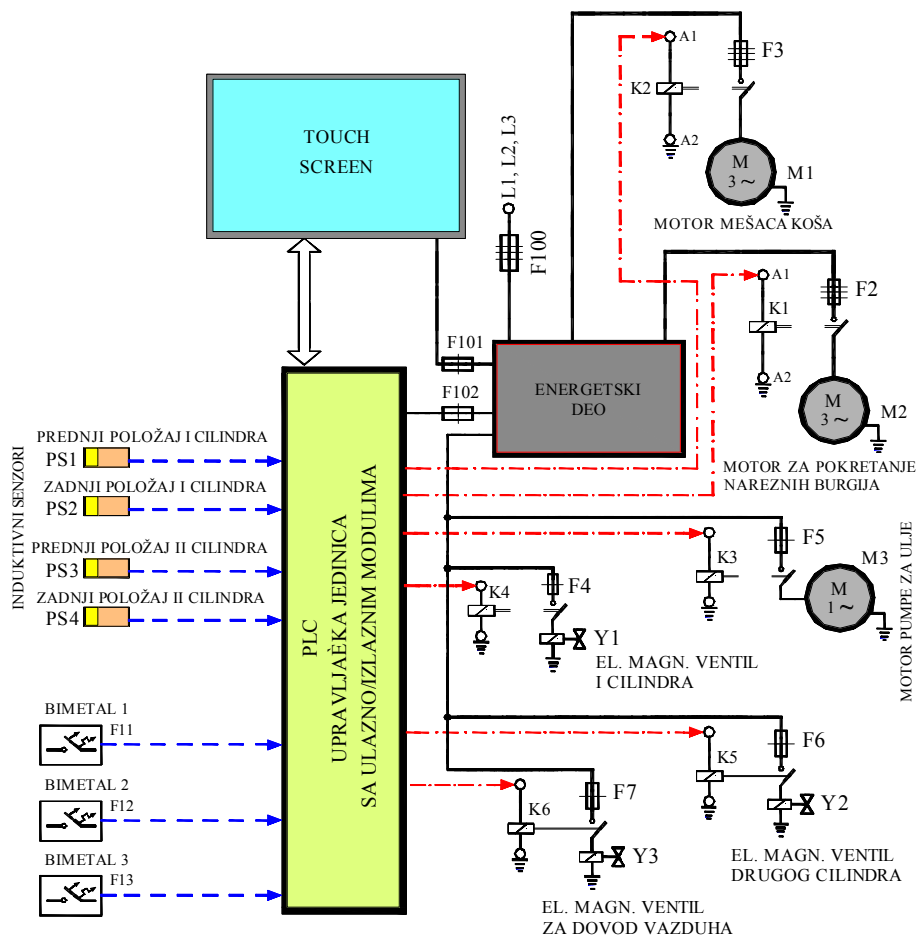
Burgije za narezivanje stalno se okreću pomoću motora M2, a pomoću pneumatskih cilindara zavrtnjevi se potiskuju do momenta zahvata burgija. Dalje njihovo kontinualno pomeranje duž burgija ostvaruje se samim procesom narezivanja navoja.

Sve vreme tokom procesa narezivanja, burgije se „umivaju“ uljem zbog hlađenja i spiranja strugotina sa njih. Ulje se ubrizgava hidrauličnom pumpom. Pokretanje cilindara vrši se komprimovanim vazduhom koji se dovodi u mašinu preko pomenutih elektromagnetnih ventila Y1 i Y2.

3. UPRAVLJANJE MAŠINOM

Blok šema upravljanja mašinom za narezivanje navoja zavrtnjeva data je na *sl. 2*. Ovde su ukratko date najznačajnije osobine primenjenog PLC (programmable logic controller) Siemens S7 1200, koji ima modularnu strukturu (izgled prikazan na *sl. 3*). U pogledu memorijske koncepcije, adresiranja, jezika za programiranje, repertoara naredbi i strukture podataka ima mnogo sličnosti s poznatim S7-300 kontrolerom. Ipak, S7 1200 je nižeg ranga i skromnijih karakteristika. Jedinica S7 1200 ima mogućnost serijske komunikacije preko

protokola RS – 232 i RS – 485, korišćenjem dodatnih modula. Može se koristiti i MODBUS protokol (preko modula RS – 485) kao i USS protokol (Universal Serial Interface Protocol) za komunikaciju sa Simensovim frekvencijskim pretvaračima koji podržavaju ovaj protokol.

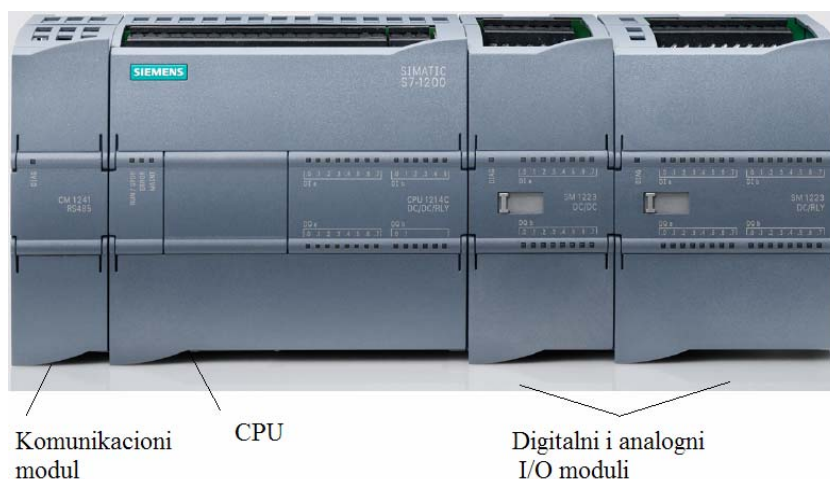


Sl. 2. Blok šema upravljanja mašinom za narezivanje

Ova upravljačka jedinica ima i PROFINET (jedna vrsta otvorenog Ethernet standarda) priključak što joj omogućuje povezivanje s drugim elementima automatizacije i sistemima koje poseduju ovaj priključak. Zahvaljujući ovome moguće je povezivanje više PLC-ova i operatorskih panela preko protokola komunikacije koji se zasnivaju na ethernet i TCP/IP (Transport Control Protocol/Internet Protocol) protokolima. Pri izradi projekta relativno lako i brzo se

konfiguriše PROFINET komunikacija na relaciji PLC – operator panel. Kreiranje i konfiguracija tagova (simboličkih imena ulaza i izlaza) ista je i za upravljački program PLC – a i nadzorno – upravljačku aplikaciju operatorskog panela.

Zadavanje i pregled parametara mašine vrši se na operatorskom kolor panelu KTP600, koji povezan s PLC – om čini upravljački sistem, pod čijim nadzorom su prekidački elementi, senzori i izvršni organi. Konfiguracija i programiranje jedinice S7 1200 i razvoj nadzorno – upravljačkog programa za operatorski panel vrši se pomoću programskog paketa TIA Portal koji ima integrisan STEP 7 Basic za kontroler i WINCC za vizuelizaciju preko panela KTP. Koncipiranje upravljačke logike sa S7–1200 vrši se izborom i spajanjem različitih modula. Na centralnu procesorsku jedinicu (*Central Processing Unit–CPU*), prema zahtevima procesa kojim se želi upravljati dodaju se različite vrste signalnih i komunikacijskih modula.



Sl. 3. Hardverska konfiguracija kontrolera Siemens S7 1200

Kreiranje aplikacije u *TIA Portalu* odvija se u nekoliko koraka: koncipiranje projekta; planiranje konfiguracije PLC – a, ulaznih, izlaznih i drugih modula, izrada i konfigurisanje mrežnih veza između uređaja, pisanje upravljačkog programa za PLC, pisanje programa za operator panel, učitavanje napisanih aplikacija u PLC i panel, provera rada i otklanjanje grešaka u aplikacijama. Nakon kreiranja novog projekta bira se u *Devices & Networks* meniju opcija *Add new device*, čime se u projekt ubacuju odgovarajući PLC i operator panel. U zavisnosti od izbora dalje se radi u alatu *STEP 7 Basic* ako je odabran *SIMATIC PLC*, odnosno sa alatom *WINCC* ako je odabran operator panel. Procesor pose-

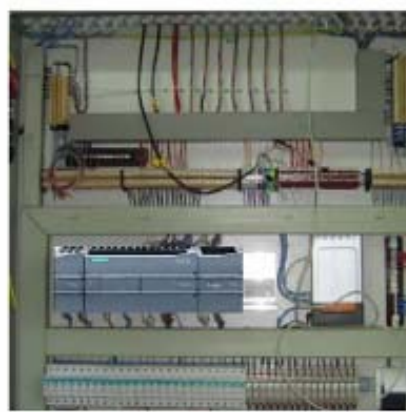
duje korisničku i sistemsku memoriju. Korisnička memorija se sastoji iz memorije za učitavanje (ROM – read only memory), koja je neizbrisiva (non-volatile) memorija i radne memorije (RAM – random access memory), koja je izbrisiva (volatile) jer se po nestanku napajanja brišu podaci.

Aplikativni program i parametri za konfiguraciju kontrolera unose se u ROM memoriju, koja je integrisana u centralnoj procesorskoj jedinici - CPU (central processing unit). Tokom prelaza procesora iz stanja STOP u stanje RUN, kopiraju se iz ROM – a u RAM programi i podaci potrebni za izvršavanje programa. U sklopu CPU jedinice je i sistemka memorija u kojoj se nalaze adrese promenljivih. Adresna područja memorije su: ulazi (I), izlazi (Q), bit memorijski prostor (M), prostor za blokove podataka (DB) i lokalna (privremena) memorija (L).

Upravljačka logika smeštena je u ormar, koji je prikazan na *sl. 4.b*). Slika starog komandnog ormara data je na *sl. 4.a*).



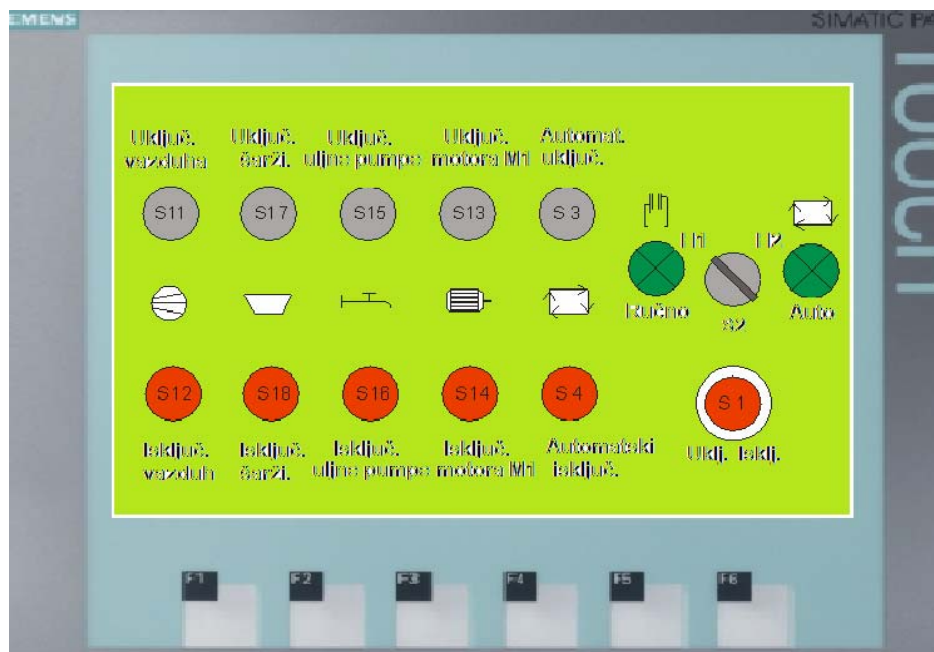
a)



b)

Sl. 4. Unutrašnjost razvodnog ormara – a) starog, b) novog

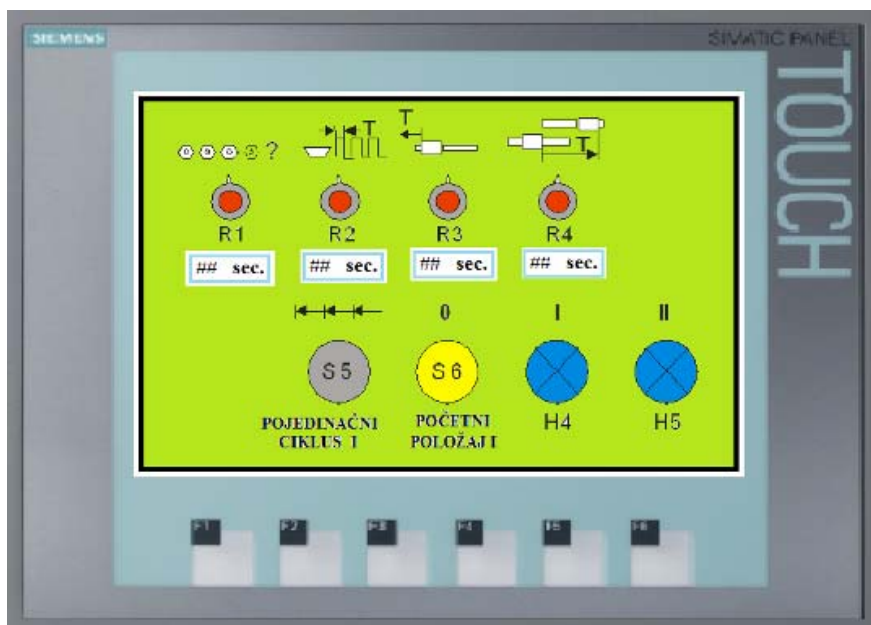
Na nekoliko ekrana operatorskog panela preko kreiranih tastera, prekidača, potencijometara, senzora i signalnih sijalica upravlja se mašinom. Fotografije dva ekrana operator panela date su na *sl. 5.* i *sl. 6.*



Sl. 5. Izgled jednog ekrana operatorskog panela s komandnim i signalnim elementima

Na ekranima operator panela kreirani su sledeći komandni i signalni elementi:

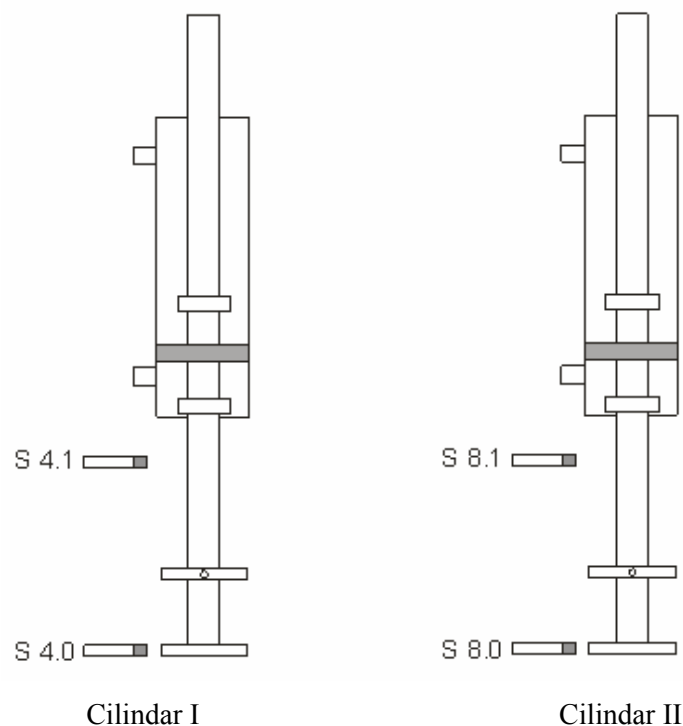
- S2 - Dvopoložajni prekidač kojim se bira „Ručni“ odnosno „Automatski“ režim rada
- S11 - Zeleni taster – Uključenje ventila za dovod vazduha pod pritiskom
- S12 - Crveni taster – Isključenje ventila za dovod vazduha pod pritiskom
- S17 - Zeleni taster – Uključenje motora za mešač koša
- S18 - Crveni taster – Isključenje motora za mešač koša



Sl. 6. Zadavanje vremena za rad pneumatskih cilindara

- S15 - Zeleni taster – Uključenje pumpe za ulje
- S16 - Crveni taster – Isključenje pumpe za ulje
- S13 - Zeleni taster – Uključenje motora za pokretanje ureznih burgija
- S14 - Crveni taster – Isključenje motora za pokretanje ureznih burgija
- S3 - Crveni taster – Uključenje/isključenje režima automatsko upravljanje
- S4 - Plavi taster – pokretanje levog cilindra
- S21 - Plavi taster – pokretanje desnog cilindra
- S22 - Žuti taster – zaustavljanje levog cilindra
- S23 - Žuti taster – zaustavljanje desnog cilindra
- Plava sijalica – I cilindar uključen napred
- Plava sijalica – II cilindar uključen napred
- Žuta sijalica – trepćuće svetlo: „Havarijsko isključenje“
- Potenciometar R1 – zadavanje kontrolnog vremena prelaska cilindra iz zadnjeg u prednji položaj
- Potenciometar R2 – zadavanje vremena rada mešača koša: šaržiranje/pauza
- Potenciometar R3 – zadavanje vremena zadržke cilindra u zadnjem položaju
- Potenciometar R4 – zadavanje vremena kašnjenja starta II cilindra u odnosu na start napred I cilindra

Za detekciju krajnjih položaja pneumatskih cilindara instalirana su četiri induktivna senzora I cilindar nazad – S4.0; I cilindar napred – S4.1; II cilindar nazad – S8.0; II cilindar napred – S8.1, što je prikazano na *sl. 7*. Proces narezivanja počinje sipanjem ručno zavrtnjeva u koš, u kome se nalazi mešač za šaržiranje. Na operatorskom panelu bira se preklopnikom (S2) ručni ili automatski režim rada (*sl. 5*). Normalan režim rada mašine je automatski. Ručni režim ima ulogu kod servisiranja i podešavanja mašine.



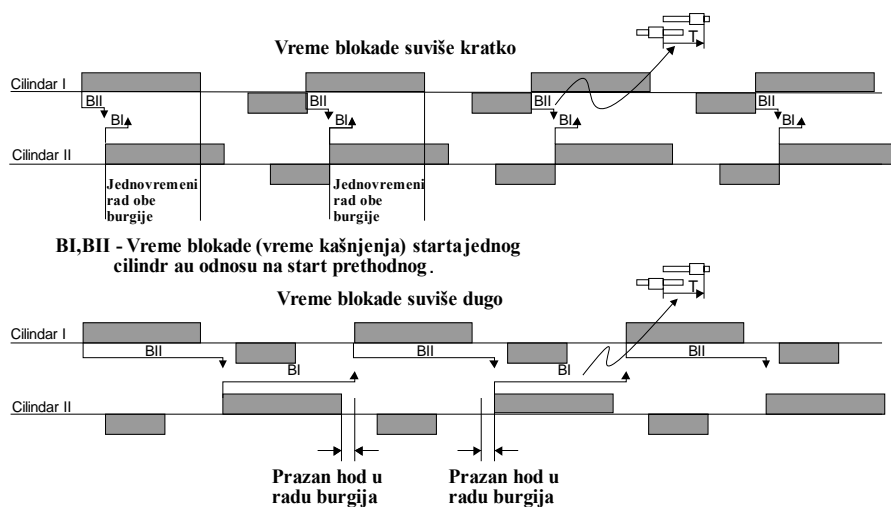
Sl. 7. Pozicija induktivnih senzora za registrovanje položaja pneumatskih cilindara

4. AUTOMATSKI REŽIM RADA

Pritiskom na taster „Automatski mod“ (S3) mašina počinje s radom u automatskom režimu. Uključuje se: glavni ventil za dovoz vazduha (Y3), pumpa za ulje (M3) i motor mešača koša (M2), koji radi u intermitentnom pogonu. Motor M2 je vođen takterom sa jednakim vremenima trajanja impulsa i pauze. Vreme se zadaje potenciometrom R2 na panelu. U vreme trajanja

impulsa motor mešača se uključuje i puni šaržer, a za vreme pauze isključuje se, pri čemu nastaje pražnjenje šaržera. Postoje dva šaržera i dva gnezda za rezanje. Takt mešača radi uvek sa impulsom pri uključanju. Ukoliko se pritisne taster „Uključenje šaržiranja“ (S17), motor šaržera koša radiće neprekidno, i obrnuto ukoliko se pritisne taster „Isključenje šaržiranja“ (S18) motor šaržera koša u automatskom režimu radiće sa pauzama. Vremenski dijagram procesa narezivanja zavrtneja prikazan je na *sl. 8*.

Burgije pokreće glavni motor, pri čemu pneumatski cilindri potiskuju zavrtneje do urezne burgije sve do momenta sigurnog zahvata zavrtnja. Tada se aktivira induktivni senzor prednjeg položaja cilindra, kada se cilindar isključuje nakon nekog vremena, koje je određeno potencijetrom R3. Onda dolazi do vraćanja cilindra u zadnji položaj, gde se aktivira senzor zadnjeg položaja. U zadnjem položaju cilindar miruje neko zadato vreme, definisano potencijetrom R4 – vreme kašnjenja starta napred tog cilindra u odnosu na prethodni, i nakon toga kreće napred, a ciklus se ponavlja. Drugi cilindar kasni određeno zadato vreme nakon uključanja prethodnog cilindra (oko 1÷2 sec.). On doseže prednji položaj za vreme koje definišu pneumatske karakteristike cilindra, sam tehnološki proces narezivanja i dodatno vreme zadato potencijetrom R3, koje se meri od momenta registrovanja prednjeg položaja induktivnim senzorima S4.1 i S8.1.



Sl. 8. Vremenski dijagram rada pneumatskih cilindara i burgija za narezivanje

Ukoliko cilindar dostigne prednji položaj za kraće vreme od vremena predviđenog za narezivanje (manje od 2 sec.), koje se definiše potencijetrom R1, mašina se isključuje pri čemu se uključuje trepćuće svetlo H6 i zvučni

signal, što ukazuje na neregularnost procesa – „nedostatak zavrtnja“. Na ekranu panela se ispisuje odgovarajuća alarmna poruka. U tom slučaju se isključuju svi motori i pneumatika. Ovo vreme se meri od momenta napuštanja osnovnog položaja cilindra (senzori S4.0 i S8.0) do zauzimanja prednjeg položaja (senzori S4.1. i S8.1.).

Ukoliko cilindar ne može da dostigne prednji položaj i nakon punog ciklusa njegovog pratećeg cilindra, mašina se isključuje, pri čemu se uključuje trepćuće svetlo, što ukazuje na neregularnost – „lom burgije“ ili „zaglavljene zavrtnje“. I u ovom slučaju isključuju se svi motori, isključuje se pneumatika i ispisuje se alarmna poruka na ekranu. Na mašini postoji i taster za nužno isključenje „Emergency stop“ (S1), čijim se pritiskom mašina isključuje i pri tome se isključuju: glavni motor (M1), motor mešača zavrtnjeva (M2), glavni ventil za komprimovani vazduh (Y3), motor pumpe za ulje (M3) i uključuje se trepćuće svetlo (H6), uz ispisivanje alarmne poruke na ekranu.

5. RUČNI REŽIM RADA

Praktični razlozi nameću da se operateru omogući i ručni mod rada. U ovom režimu moguće su sledeće manipulacije: dvostrukim pritiskom na taster S5 ili S7 ostvaruje se pomeranje cilindra I odnosno II u prednji položaj. Ukoliko se isti taster pritisne i treći put cilindar će se vratiti nazad. Vraćanje cilindra u početni položaj moguće je i pritiskom na poseban taster (S6) ili (S8). Ručni režim omogućuje da se pojedinačno uključe sledeći elementi: glavni ventil za dovod vazduha, mešač koša, pumpa za ulje i glavni motor, s tim da njihovo uključivanje nije uslov za ručno pokretanje pneumatskih cilindra. Po prebacivanju preklopnika (S2) sa „ručnog“ na „automatski“ režim rada ne isključuje se ni jedna od datih komandi.

6. ZAKLJUČAK

U radu je prikazana rekonstrukcija upravljačke logike mašine za narezivanje zavrtnjeva, pri čemu su uzeti u obzir i ispunjeni svi tehnički zahtevi investitora. Primenjena je savremena konfiguracija na bazi PLC i touch panela, koja omogućava konforan rad operatera i doprinosi povećanju efikasnosti mašine. Zadavanje i pregled parametara procesa narezivanja zavrtnjeva obavlja se preko nekoliko intuitivnih ekrana operatorskog panela, na kojima su kreirani komandni elementi (prekidači, tasteri, potencijometri i signalni elementi) čime je prevaziđena potreba za klasičnim preklopnim elementima i signalizacijom.

LITERATURA

- [1] S. Stankov, D. Mitić, Projekat automatskog upravljanja mašinom za narezivanje zavrtnjeva u Fabrici MIN Svrljig, Elektronski fakultet Niš, 2011.
- [2] H. Berger, Automating with STEP 7 in LAD and FBD, 3rd revised edition, Publicis Corporate Publishing, Berlin and Munich, 2005.
- [3] H. Berger, Automating with SIMATIC, 3rd revised edition, Publicis Corporate Publishing, Berlin and Munich, 2006.
- [4] Siemens, SIMATIC S7-1200 Programmable controller, System manual, 2009.
- [5] Siemens, SIMATIC TIA Portal STEP 7 Basic v10.5, Getting started, 2009.
- [6] Siemens, S7-1200 Easy Book – Manual, A5E02486774-01, Siemens AG Industry Sector, NÜRNBERG – GERMANY, 11/2009
- [7] Siemens, SIMATIC HMI “WinCC flexible 2008 Compact/Standard/Advanced, User’s Manual“, Edition 07/2008
- [8] Siemens, SIMATIC S7-1200 - Getting started with S7-1200, A5E02486791-01, Siemens AG Industry Sector, NÜRNBERG – GERMANY 11/2009

UDK: 693.97:66.013:541.13(045)=861

ORIGINALNI NAUČNI RAD

Oblast: Elektrohemija

**PROJEKTOVANJE UVEĆANOG LABORATORIJSKOG POSTROJENJA
ZA ELEKTROHEMIJSKA ISPITIVANJA**

**DESIGN OF ENLARGED LABORATORY PLANT FOR
ELECTROCHEMICAL INVESTIGATIONS**

Sandra Filipović¹, Jelena Stanković¹, Silvana Dimitrijević¹,
Radmila Marković¹, Gordana Slavković¹

¹Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

Izvod

U ovom radu prikazani su opšti principi projektovanja korišćenjem TOWER Rad Impex-ovog paketa i rada uvećanog laboratorijskog postrojenja za elektrohemijska istraživanja. Postrojenje je dimenzionisano na osnovu zahteva za preradu cca 50 dm³ rastvora od odbakrivanja anodnog mulja. Postrojenje je testirano na 50 dm³ rastvora od odbakrivanja anodnog mulja sa sadržajem metala od: 0,0045 g/dm³ Pt; 0,014 g/dm³ Pd; 1,65 g/dm³ Rh i 46,00 g/dm³ Cu. U toku procesa odbakrivanja postignuto je iskorišćenje metala od 99% a sadržaj metala u rastvoru smanjen na: <0,001g/dm³ Pt; <0,001g/dm³ ; 0,009 g/dm³ Rh i 0,047 g/dm³ Cu. Testiranjem projektovanog postrojenja potvrđeni su projektovani parametri.

Ključne reči: projektovanje postrojenja, elektrohemijsko odbakrivanje, platinski metali

Abstract

This paper presents the general principles of design and operation of the enlarged laboratory plant for electrochemical research. The plant is designed using the Rad TOWER Impex's package. Plant was dimensioned based on the requirements for the processing of aprox. 50 dm³ solution from decopperisation anode slime. Testing was performed by decopperised solution with contents of metals: 0.0045 g/dm³ Pt; 0.014 g/dm³ Pd, 1.65 g/dm³ Rh and 46.00 g/dm³ Cu. In the decopperisation process metal degree of efficiency of 99% was achieved. A metal content in solution decreased to: < 0.001 g/dm³ Pt; < 0.001 g/dm³ Pd; 0.009 g/dm³ Rh and 0.047 g/dm³ Cu. Testing confirmed the designed parameters.

Keywords: plant design, electrochemical decoppeasation, PGMs

¹E-mail: sandra.filipovic@irmbor.co.rs

1. UVOD

Grupi platinskih metala (PGMs) pripada šest prelaznih elemenata koji se u periodnom sistemu elemenata nalaze u petoj i šestoj periodi neposredno ispred srebra i zlata. To su rutenijum (Ru), rodijum (Rh), paladijum (Pd), osmijum (Os), iridijum (Ir) i platina (Pt). Platinski metali imaju slične hemijske osobine, zajednička osobina im je velika otpornost na delovanje većine hemijskih sredstava. Otporni su na habanje i gubitak sjaja što ih čini (pogotovo platinu) pogodnim za izradu nakita, imaju odlične visoko-temperaturne karakteristike i stabilna električna svojstva [1].

Platinski metali imaju široku primenu u elektronskoj industriji, hemijskoj industriji, galvanizaciji, industriji automobila, medicini i juvelirstvu [2].

Razvoj industrije u svetu doveo je do povećanja količina sekundarnih sirovina koje se u novije vreme sve više koriste kao polazna sirovina za dobijanje metala. Razvoj i primena savremenih tehnologija za preradu sekundarnih sirovina i dobijanje visokočistih metala omogućava znatno smanjenje količina otpadnih materijala, smanjenje količina otpadnih voda i gasova i samnjenje potrošnje energije [2].

U Institutu za rudarstvo i metalurgiju u Boru poslednjih godina razvijeno je više postupaka za preradu sekundarnih sirovina različitog porekla i sastava u cilju dobijanja visokočistih metala i proizvoda od njih.

Usvojena tehnologija za preradu sekundarnih sirovina sa niskim sadržajem platinskih metala (do 1%) predstavlja kombinaciju pirometalurških, elektrometalurških i hemijskih postupaka.

Prva faza prerade je topljenje sirovina sa bakrom pri čemu se vrši kupelacija platinskih metala. Topljenjem se dobijaju anode sa sadržajem PGMs do 2%. U toku druge faze procesa-elektrolitičke rafinacije bakarnih anoda dobija se anodni mulj sa sadržajem PGMs do 20%.

Prerada anodnog mulja do finalnog proizvoda-čistih platinskih metala odvija se u više faza. Prva faza prerade anodnog mulja je proces odbakrivanja. Anodni mulj koji se dobija pri elektrolitičkoj rafinaciji sadrži 50-70% bakra. Ovako visok sadržaj bakra u anodnom mulju onemogućava dobijanje visokočistih platinskih metala. Odbakrivanje mulja može se vršiti u različitim hemijskim agensima u kojima se rastvara bakar, a ne rastvaraju se platinski metali. Najbolji rezultati postignuti su rastvaranjem u razblaženoj sumpornoj kiselini (5-10%) uz uvođenje kiseonika. Na osnovu teorijskih saznanja platinski metali se ne rastvaraju u razblaženoj sumpornoj kiselini. Laboratorijska istraživanja pokazala su da se tokom procesa odbakrivanja platina i paladijum vrlo malo rastvaraju (obično do koncentracije od 0,001-0,015 g/dm³), dok

rodijum dostiže koncentraciju od 2 g/dm^3 [3]. U cilju smanjenja gubitaka platinskih metala i bakra ispod 1% rastvor od odbakrivanja anodnog mulja mora se tretirati. Bez ovog postupka gubici (najviše na rodijumu) dostižu 10%.

Kao najefikasniji postupak regeneracije bakra i platinskih metala iz rastvora od odbakrivanja anodnog mulja pokazao se postupak elektrolitičkog taloženja na bakarnim katodama uz korišćenje nerastvornih olovnih anoda [4].

U radu [5] prikazani su uslovi rada elektrohemijaskog taloženja bakra i platinskih metala pri kojima je postignuto iskorišćenje metala preko 99%. Ovi uslovi su poslužili kao podloga za proračun uređaja za elektrohemijasko odbakrivanje sumporno kiselih rastvora koji sadrže platinske metale.

U ovom radu dat je proračun uvećanog laboratorijskog postrojenja za elektrohemijasko taloženje bakra i platinskih metala uz maksimalno iskorišćenje metala u toku procesa. Cilj istraživanja bio je da se na osnovu određenih optimalnih uslova elektrohemijaskog taloženja (Cu, Rh, Pt i Pd) uradi proračun uvećanog laboratorijskog postrojenja za tretiranje rastvora od odbakrivanja anodnih muljeva. Postrojenje za elektrolitičko odbakrivanje sadrži: elektrohemijasku ćeliju u kojoj su smeštene anode i katode, napojni sud i komercijal. Konstrukcija sistema za odbakrivanje mora da bude takva da omogući konstantnu cirkulaciju elektrolita koja se delom obezbeđuje pumpom koja je sastavni deo sistema a delom slobodnim padom. Elektrolitička ćelija u kojoj su smeštene bakarne katode i nerastvorne olovne anode smeštena je u središnjem delu uređaja. Ćelija se slobodnim padom napaja elektrolitom iz napojnog suda koji se nalazi na vrhu sistema. Preliv iz ćelije (višak elektrolita), takođe slobodnim padom odlazi u komercijal. Elektrolit iz komercijala pumpom se transportuje u napojni sud. Komercijal mora biti konstruisan tako da se u njega mogu smestiti potapajuća pumpa i grejači. Svi ovi parametri poslužili su kao osnova za proračun uvećanog laboratorijskog postrojenja za elektrohemijasko odbakrivanje rastvora od odbakrivanja anodnih muljeva sumpornom kiselinom.

2. TEHNIČKI OPIS KONSTRUKCIJE

Konstrukcija uvećanog laboratorijskog postrojenja za elektrohemijasko taloženje bakra i platinskih metala uz maksimalno iskorišćenje metala u toku procesa je sastavljena od cevastih čeličnih profila, vrsta čelika Č.0361, prečnika cevi $D=18 \text{ mm}$ i debljinom zidova cevi $t=1 \text{ mm}$.

Sama konstrukcija se sastoji od četiri vertikalna nosača od cevastih čeličnih profila, koji su povezani horizontalnim elementima, takođe od cevastih čeličnih profila, na horizontalnim rastojanjima od 800 mm, koji imaju ulogu da pridržavaju elektrolitičku ćeliju, napojni sud i komercijal.

Elektrolitička ćelija, napojni sud i komercijal predstavljaju čelične posude plastificirane sa unutrašnje strane kako bi se izbegla hemijska reakcija između elektolita koji kroz njih cirkuliše i čelika.

Veza između svih elemenata u konstrukciji se ostvaruje zavarivanjem, debljina šava je 3 mm.

Opterećenje na konstrukciju je od sopstvene težine čitave konstrukcije, sopstvene težine posuda (elektrolitička posuda, napojni sud, komercijal), sopstvene težine elektrolita koji učestvuje u procesu i težine elektromotora koji ispušava elektolite od elektrolitičke posude do napojnog suda.

Proračun uticaja u elementima, kao i dimenzionisanje izvršeno je za realna opterećenja prema važećim standardima u programu TOWER Rad Impex-ovog paketa.

Lista opterećenja (koja su korišćena za proračun):

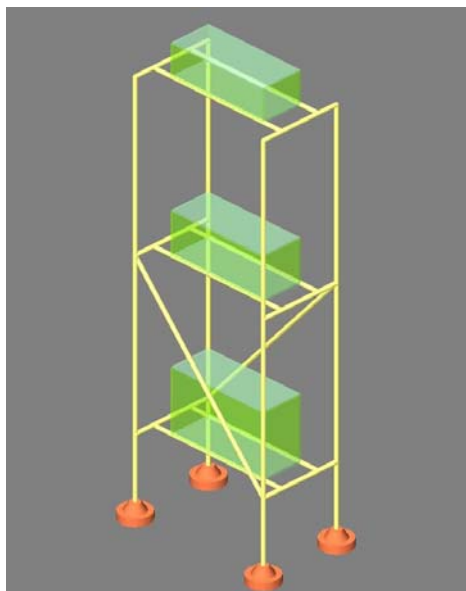
1. Sopstvena težina (G)
2. Korisno opterećenje
3. Pumpa
4. Komb. I+II+III
5. Komb. I+III

Prostorna stabilnost konstrukcije se ostvaruje kosim ukrućenjima takođe od cevastih profila koji se zavaruju za konstrukciju. Ovi kosi elementi ukrućuju konstrukciju u procesu montaže i eksploatacije i leže u frontalnim ravnima konstrukcije.

Način oslanjanja konstrukcije na pod je preko gumenih oslonaca, konstrukcija je mobilna.

4. MODALNA ANALIZA

Na slici 1. prikazan je model konstrukcije uvećanog laboratorijskog postrojenja za elektrohemijska istraživanja dobijen modalnom analizom.



Sl. 1. Model konstrukcije

Ulazni podaci za konstrukciju koji su korišćeni u proračunu prikazani su u: tabeli 1- Materijal, tabeli 2-Setovi elemenata i tabeli 3-Predmer materijala. Podaci su dobijeni korišćenjem programa TOWER Rad Impex-ovog paketa na osnovu polaznih parametara a na osnovu zahteva projektanata. Osnovni zahtevi su: materijal-čelik Č.0361; profili poprečnog preseka-cevasti sa prečnikom $D=18$ mm i debljinom zidova $t=1$ mm.

Ulazni podaci - Konstrukcija

Tabela 1. Tabela materijala

No	Naziv materijala	E[kN/m ²]	μ	γ [kN/m ³]	α_t [1/C]
1	Čelik	2.100e+8	0.30	78.50	1.000e-5

Tabela 2. Setovi elemenata

Set: 1 Presek: D=18/1mm, Fiktivna ekscentričnost						
Materijal	A ₁	A ₂	A ₃	I ₁	I ₂	I ₃
Čelik	5.341e-5	2.827e-5	2.827e-5	3.872e-9	1.936e-9	1.936e-9

Na slici 2 prikazan je poprečni profil karakterističnog elementa konstrukcije.

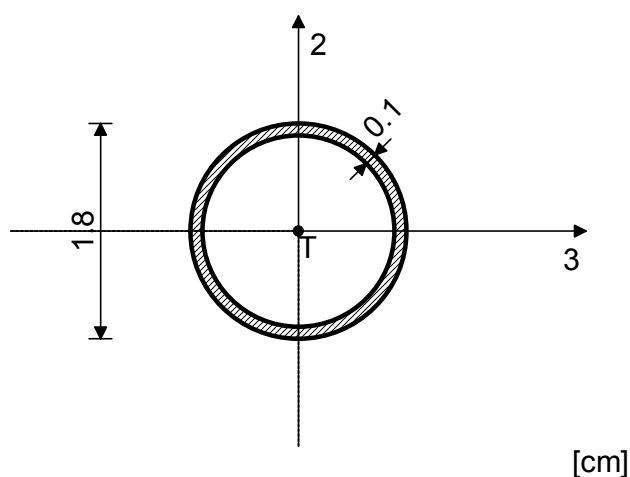
Sl. 2. Presek $D=18/1mm$

Tabela 3. Predmer materijala

Ploče - predmer					
Set	Debljina zida/Materijal	γ [kN/m ³]	P [m ²]	V [m ³]	m [T]
1	t=0.010 / Čelik	78.500	1.510	0.015	0.121
Grede - predmer po setovima					
Set	Poprečni presek/Materijal	γ [kN/m ³]	L [m]	V [m ³]	m [T]
1	D=18/1mm / Čelik	78.500	16.326	0.001	0.007

Dimenzionisanje (čelik)

U tabeli 4 prikazano je merodavno opterećenje, za svako pojedinačno opterećenje prikazan je tip opterećenja, a za kombinacije opterećenja prikazani su koeficijenti sigurnosti v (za kombinaciju osnovno+dopunsko opterećenje usvojeni koeficijent sigurnosti je $v=1.333$, dok je za kombinaciju osnovnih opterećenja koeficijent sigurnosti $v=1.50$), u tabeli 5 kontrola napona a u tabeli 6 dimenzionisanje i kontrola napona za karakterističan element.

Tabela 4. Merodavno opterećenje

No	Slučajevi opterećenja	Tip
1	Sopstvena težina (g)	osnovno
2	Korisno opterećenje	dopunsko
3	Pumpa	osnovno

No	Kombinacije opterećenja	v
4	Komb.I+II+III	1.333
5	Komb.I+III	1.500

Tabela 5. Kontrola napona

Opis Set 1: D=1.8/0.1	LC	σ [kN/cm ²]	τ [kN/cm ²]	σ_u [kN/cm ²]
(3 - 51)	4	9.721	0.856	9.833
(6 - 72)	4	9.612	0.857	9.726
(45 - 82)	4	7.192	0.863	7.324
(2 - 10)	4	5.872	0.862	6.059
(75 - 135)	4	5.929	0.550	6.005
(65 - 117)	4	5.922	0.551	5.998
(136 - 176)	4	5.075	0.443	5.132
(124 - 168)	4	5.067	0.444	5.125
(106 - 140)	4	4.089	0.558	4.202
(163 - 178)	4	3.906	0.447	3.980
(115 - 142)	4	3.862	0.447	3.937
(46 - 83)	4	3.817	0.555	3.936
(142 - 4)	4	3.730	0.079	3.733
(115 - 1)	4	3.714	0.079	3.716
(178 - 57)	4	3.626	0.056	3.628
(163 - 17)	4	3.397	0.052	3.398
(46 - 45)	4	1.255	0.017	1.255

Tabela 6. Dimenzionisanje i kontrola napona za karakterističan element

ŠTAP 51-3 POPREČNI PRESEK : Cevasti SRPS		ŠTAP IZLOŽEN ZATEZANJU I SAVIJANJU	
GEOMETRIJSKE KARAKTERISTIKE PRESEKA		Normalni napon	$\sigma_{max} = 9.721 \frac{\text{kN/cm}^2}$
		Dopušteni napon	$\sigma_{dop} = 18.000 \frac{\text{kN/cm}^2}$
$A_x = 0.534 \text{ cm}^2$ $A_y = 0.283 \text{ cm}^2$ $A_z = 0.283 \text{ cm}^2$ $I_z = 0.194 \text{ cm}^4$ $I_y = 0.194 \text{ cm}^4$ $I_x = 0.387 \text{ cm}^4$ $W_z = 0.215 \text{ cm}^3$		Kontrola napona: $\sigma_{max} \leq \sigma_{dop}$	
		KONTROLA UPOREDNOG NAPONA	
		Normalni napon	$\sigma = 9.721 \frac{\text{kN/cm}^2}$
		Smičući napon	$\tau = 0.854 \frac{\text{kN/cm}^2}$
		Maksimalni uporedni napon	$\sigma_{up} = 9.833 \frac{\text{kN/cm}^2}$
		Dopušteni napon	$\sigma_{dop} = 18.000 \frac{\text{kN/cm}^2}$
		Kontrola napona: $\sigma_{up} \leq \sigma_{dop}$	
FAKTORI ISKORIŠĆENJA PO KOMBINACIJAMA OPTEREĆENJA 4. $\gamma=0.55$ 5. $\gamma=0.39$		SLUČAJ OPTEREĆENJA: 4 FAKTOR SIGURNOSTI : 1.33 DOPUŠTENI NAPON : 18.00 MERODAVNI UTICAJI (kraj štapa)	
KONTROLA DEFORMACIJA		Računska normalna sila	
Maksimalni ugib štapa		$u = 0.490 \text{ mm}$	$N = 0.011 \text{ kN}$
(slučaj opterećenja 4, na 60.0 cm od početka štapa)			$M_z = 0.003 \text{ kNm}$
SLUČAJ OPTEREĆENJA: 4 FAKTOR SIGURNOSTI : 1.33 DOPUŠTENI NAPON : 18.00 MERODAVNI UTICAJI (na 60.0 cm od početka štapa)		Momenat savijanja oko z ose	
Računska normalna sila		$N = 0.011 \text{ kN}$	Transverzalna sila u y pravcu
Momenat savijanja oko z ose		$M_z = 0.021 \text{ kNm}$	$T_y = 0.242 \text{ kN}$
Transverzalna sila u y pravcu		$T_y = 0.242 \text{ kN}$	Sistemska dužina štapa
Sistemska dužina štapa		$L = 70.000 \text{ cm}$	
		Smičući napon	
		$\tau = 0.856 \frac{\text{kN/cm}^2}$	
		Dopušteni smičući napon	
		$\tau_{dop} = 10.392 \frac{\text{kN/cm}^2}$	
		Kontrola napona: $\tau \leq \tau_{dop}$	

5. PREDMER I PREDRAČUN RADOVA

Procena cene koštanja konstrukcije uvećanog labaratorijskog postrojenja za elektrohemijska ispitivanja urađena je na osnovu količine utrošenog materijala. U tabeli 7 je prikazana procena cene koštanja konstrukcije uvećanog labaratorijskog postrojenja za elektrohemijska ispitivnja.

Tabela 7. Cena konstrukcije

	Materijal	količina(kg)	cena po j.m(din/kg)	Ukupno(din)
1.	Čelik	128,00	210,00	26.880,00
2.	Čelik(dodatak za šavove(3%))	4,00	210,00	840,00
Ukupno:				27.720,00

Projektovano uvećano postrojenje za elektrohemijška istraživanja napravljeno je od polipropilena zbog mnogo manje cene. Testiranjem postrojenja na isto opterećenje na koje je izveden proračun za čeličnu konstrukciju potvrđeno je da nosivost polipropilena može da zadovolji projektovanu nosivost postrojenja uz mnogo manju cenu koštanja cele konstrukcije.

6. PROVERA PROJEKTOVANIH PARAMETARA

Projektovani parametri potvrđeni su eksperimentalno, odbakrivanjem 50 dm³ rastvora dobijenog rastvaranjem anodnog mulja u razblaženoj sumpornoj kiselini uz uvođenje kiseonika. Rastvor od odbakrivanja anodnog mulja sadrži: 0,0045 g/dm³ Pt; 0,014 g/dm³; 1,65 g/dm³ Rh i 46,00 g/dm³ Cu.

Ze elektrolitičko odbakrivanje korišćeno je 7 bakarnih katoda i 6 olovnih anoda. Proces je trajao 90 h. Organizacija elektroda u ćelijama je: k-a-k-a-k. Međuelektrodno rastojanje iznosilo je 30 mm, cirkulacija elektrolita: jedna izmena zapremine ćelije na 3 h. Gustina struje održavana je u opsegu 180-200 A/dm², temperatura elektrolita u granicama 55-60⁰C, koncentracija bakra se u toku procesa smanjivala a rasla je koncentracija sumporne kiseline. Nakon završenog procesa odbakrivanja dobijen je rastvor koji sadrži: <0,001g/dm³ Pt; <0,001g/dm³; 0,009 g/dm³ Rh i 0,047 g/dm³ Cu. Hemijski sastav rastvora u toku procesa odbakrivanja određivan je ICP metodom, na atomskom emisionom spektrometru sa induktovano kuplovanom plazmom, model SPECTRO CIROS VISION i praćen je na 4 h. U toku procesa postignuto je iskorišćenje metala od 99%. Eksperimentalna istraživanja potvrdila su projektovane parametre.

ZAKLJUČAK

Prethodnim proračunom uvećanog laboratorijskog postrojenja za elektrohemijška ispitivanja se došlo do statičkih uticaja na samu konstrukciju usled realnog opterećenja na osnovu kojih je utvrđeno da je za izvođenje ovakvog jednog postrojenja dovoljno koristiti material sa mnogo manjom dozvoljenom nosivošću od čelika. U cilju što manjeg koštanja same konstrukcije a sa postizanjem potrebne nosivosti, kao material za izradu ovog postrojenja korišćen je polipropilen. Eksperimentalna istraživanja su potvrdila projektovane parametre.

ZAHVALNICA

Ovaj rad je proistekao iz Projekta broj TR 34024 : "Razvoj tehnologija za reciklažu plemenitih, retkih i pratećih metala iz čvrstog otpada Srbije do visokokvalitetnih proizvoda" Projekta broj TR 37001 „Uticaj rudarskog otpada iz RTB-a na zagađenje vodotokova sa predlogom mera i postupaka za smanjenje štetnog dejstva na životnu sredinu“ koji je finansiran od strane Ministarstva za prosvetu i nauku Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] <http://sh.wikipedia.org/wiki/Platina>
- [2] R. Marković, S. Dimitrijević, O. Dimitrijević, Prerada sekundarnih sirovina na bazi plemenitih metala, Rudarski radovi, Br. 3, 2011, str. 153-160.
- [3] S. Dragulović, Z. Ljubomirović, Z. Stanojević-Šimšić, V. Conić, S. Dimitrijević, V. Cvetkovski, V. Trujić, Recovery of Rhodium from Secondary Raw Materials for Usage in Electronic Devices, Optoelectronics and Advanced Materials - Rapid Communications, Vol. 5, No. 12, pp. 1370-1375.
- [4] V. Trujić, Z. Ljubomirović, Z. Stanojević Šimšić, S. Dragulović, S. Dimitrijević, V. Conić, Plating Bath Preparation Using Rhodium from Secondary Raw Materials, Bakar, Vol.36, No.2, 2011, pp. 25-30.
- [5] V. Trujić, S. Dragulović, S. Dimitrijević, Z. Ljubomirović, D. Simonović, Electrochemical Deposition of Cu, Pt, Pd and Rh from Waste Sulphur Acidic Solution Obtained in Anode Slime Decopperization, Metalurgia International, No. 2, 2012, pp. 11-15.
- [6] B. Zarić, B. Stipanić, D. Buđevac, Čelične konstrukcije u građevinarstvu, Građevinska knjiga, Beograd, 1990.
- [7] D. Buđevac, Čelične konstrukcije u građevinarstvu, Medifarm i Građevinska knjiga, Beograd, 1992.
- [8] D. Veličković, S. Živković, Priručnik za čelične konstrukcija, Univerzitet u Nišu, Građevinsko-arhitektonski fakultet, Niš, 2002.

UDK: 622.51:66.094.3/8:669.332.3(045)=861

STRUČNI RAD

Oblast: Hidrometalurgija

KISELE RUDNIČKE VODE

ACID MINE DRAINAGE

M. D. Dimitrijević¹

¹Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, VJ 12, Bor, Srbija

Izvod

U radu su opisane kisele rudničke vode koje nastaju oksidacijom piritu i drugih sulfidnih minerala pod dejstvom vazduha i vode tokom rudarskih radova. Njihovo dejstvo ima jako negativan uticaj na životnu sredinu i ispoljava se dugo nakon prestanka rada rudnika. Karakteristične niska pH vrednost (obično između 2 i 4), visoke koncentracije sulfata i toksične koncentracije metala i metaloida. U ovom radu detaljno su prikazane reakcije oksidacije piritu i pratećih minerala koje dovode do nastajanja kiselih rudničkih voda. Pored toga prikazane su i reakcije neutralizacije kiseline karbonatnim i silikatnim mineralima. Hemijski, fizički i biološki faktori koji dovode do nastajanja rudničkih voda takođe su komentarisani.

Ključne reči: *kisele rudničke vode, pirit, oksidacija, neutralizacija*

Abstract

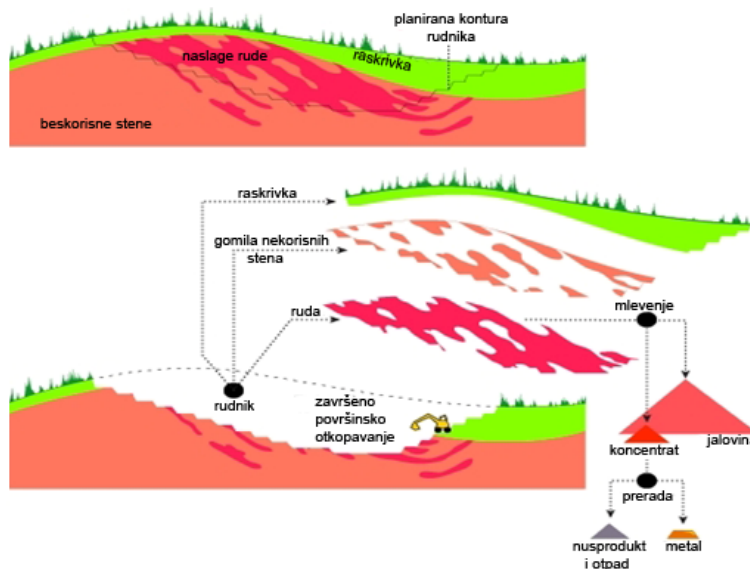
This paper describes the acidic mine waters produced by oxidation of pyrite and other sulphide minerals under the influence of air and water during mining operations. Their influence has a negative impact on the environment and manifests itself long after the cessation of mining. They are characterized by low pH value (usually between 2 and 4), high concentrations of sulfate and toxic concentrations of metals and metalloids. This paper presents in detail the oxidation of pyrite and associated minerals that lead to the formation of acid mine waters. The reactions of acid neutralizing carbonate and silicate minerals are shown here. Chemical, physical and biological factors that lead to the formation of the mine waters are also discussed.

Keywords: *acid mine drainage, pyrite, oxidation, neutralization*

¹E-mail: mdimitrijevic@tf.bor.ac.rs

NASTAJANJE KISELIH RUDNIČKIH VODA

Eksploatacija pojedinih minerala u cilju dobijanja Au, Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Cd, U i uglja povezana je sa problemima odvodnjavanja kiselih rastvora koji mogu da izazovu dugoročno oštećenje vodotokova i biodiverziteta. Nastajanje kiselih rudničkih voda (AMD) se obično (ali ne i isključivo) javlja u gvožđe-sulfidnimagregatnim stenama odnosno tamo gde ima pirita. Ovaj proces dešava se i prirodno, na neoštećenim stenama, ali malom brzinom i prirodne vode su često u stanju da puferišu nastajanje kiseline. Međutim, eksploatacija minerala podstiče nastajanje AMD-a jednostavno kroz povećanu izloženost sulfida vodi i vazduhu. Zbog toga su ekološke posledice ljudskih aktivnosti mnogo primetnije od onih koje su rezultat prirodnih procesa. Naime, pri podzemnoj ili površinskoj eksploataciji u rudnicima je najčešće prisutna voda. U rudnicima sa jamskom eksploatacijom ona je poreklom od površinskih ili podzemnih voda, dok je u površinskim kopovima poreklom od površinskih i atmosferskih voda. Te vode nazivaju se rudničkim vodama i one su u svakom pogledu suvišne pa se neprekidno izbacuju (ispumpavaju) ili same otiču u obližnje vodotokove ili bazene. Ove vode obstrujavaju rudno telo koje sadrži sulfide, tako da su na taj način sulfidi u direktnom kontaktu sa rudničkom vodom i kiseonikom rastvorenim u njoj. Tako dolazi do oksidacije pirita i drugih sulfida i stvaranja sumporne kiseline koja zakišeljava rudničke vode, usled čega one poprimaju karakter kiselih rudničkih voda. Kada voda dostigne određeni stepen kiselosti, prirodno prisutne bakterije (rodovi *Thiobacillus*, *Leptospirillum* i dr.) ubrzavaju proces oksidacije i acidifikacije, čime dolazi do snižavanja pH vrednosti, kao i do rastvaranja veće količine teških i drugih metala iz rudnog tela. Time dolazi do povećanja koncentracije toksičnih jona metala i jona sulfata u rudničkim vodama. Površinskim oticanjem i podzemnim cirkulisanjem voda, nastala kiselina i rastvoreni metali, sa lokaliteta rudnika, dospevaju u obližnje potoke, reke, jezera, izvorišta podzemne vode i okolno zemljište, čime se narušava životna sredina. Nakon završetka rudarskih radova, kako prikazuje i slika 1, značajne količine sulfida metala zaostaju u samom ležištu ali takođe i u jalovini (rudničkoj i flotacijskoj) i oksidacija i izluživanje ovih sulfida može da se odvija jako dugo posle završetka eksploatacije (ako nije urađena sanacija rudnika, što je najčešći slučaj) [1,2].



SI. 1. Površinska eksploatacija jednog rudnog ležišta

Rudničke vode zagađene teškim metalima ugrožavaju vodne resurse, zemljište, ljude i građevine koji se nalaze na ugroženom području. Glavni problemi izazvani ovom vrstom zagađenja a koji se direktno odnose na kvalitet života/zdravlja i sigurnost su:

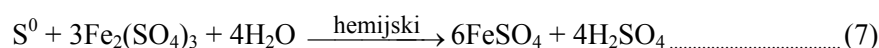
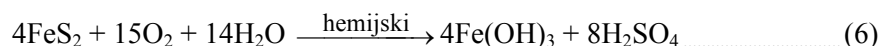
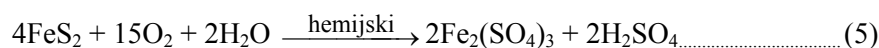
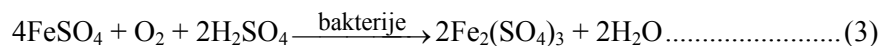
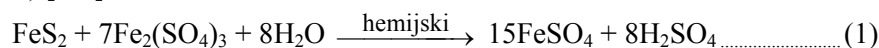
- opasnosti po zdravlje povezani sa prisustvom toksičnih metala u vodama,
- opasnosti po zdravlje koji su rezultat neizvršene rehabilitacije rudničkih lokaliteta, a povezani su sa udisanjem i gutanjem prašine nošene vetrom sa rudničkog lokaliteta koja u sebi sadrži kadmijum, olovo, živu, srebro, arsen itd.,
- estetsko zagađenje vodotoka povezano sa promenom boje vode uzrokovano unošenjem hidroksidnih soli gvožđa, aluminijuma ili arsena, te vezano sa tim, uništenje akvatičnog života i onemogućavanje upotrebe takvih vodotoka za vodosnabdevanje i rekreaciju,
- opasnosti po zdravlje prouzrokovane nesrećama velikih razmera kao posledica trenutnog ispuštanja velikih količina otpadnih rudničkih voda,
- opasnosti izazvane korišćenjem ovako zagađene vode i tla u poljoprivredne svrhe i
- izazivanje ubrzane korozije opreme, građevina i betonskih konstrukcija [2].

Svaki rudnik je jedinstven u pogledu svog AMD potencijala. Ne postoje standardizovane metode za rangiranje, merenje i smanjenje rizika od AMD-a. Ekološka svest i zakonodavstvo prisiljavaju rudarske kompanije i državne agencije da se udruže u borbi protiv AMD-a da bi ona bila efikasnija ili da se bar smanji uticaj AMD-a na okruženje. Međutim, efikasnije delovanje protiv AMD-a može se sprovesti samo ako se rudničke vode sveobuhvatno posmatraju i u potpunosti razume mehanizam njihovog nastajanja

HEMIJA KISELIH RUDNIČKIH VODA

Oksidacija sulfidnih minerala i nastajanje sumporne kiseline

Kisele rudničke vode koje danas najviše ugrožavaju vodene ekosisteme širom sveta rezultat su oksidacije sulfidnih minerala, posebno pirita koji je najzastupljeniji i najvažniji mineral uključen u nastajanje AMD-a. Shodno tome biohemijska osnova reakcija luženja pirita je predmet intezivnog istraživanja u poslednje dve decenije. Formiranje AMD-a iz pirita obično se opisuje sledećim reakcijama (koje mogu neznatno da se razlikuju u zavisnosti od literaturnih izvora) [3-5]:



Od prikazanih reakcija treba obratiti pažnju na reakcije 5 i 6 koje pokazuju da od količina prisutnih prirodnih voda zavisi u kom obliku će gvožđe(III) biti prisutno u AMD-u, a pored toga može se videti da je reakcija 6 veći izvor kiselosti (stehiometrijski nastaje četiri puta više kiseline). Pored ovoga, treba naglasiti da većina prikazanih reakcija uključuje u sebi različite podreakcije kojima se pirit oksiduje do intermedijara koji se ne pojavljuju kao krajnji produkti oksidacije pirita. Sve je ovo povezano sa složenim reakcionim mehanizmima koji još uvek nisu u potpunosti razjašnjeni. Prikazane reakcije oksidaciju pirita u prirodi treba posmatrati kao bakteriohemijski proces koji u sebi uključuje hemijske, mikrobiološke i elektrohemijske reakcije koje zavise od specifičnih ambijentalnih uslova na pojedinim lokacijama. Ključna uloga bakterija je oksidacija

gvožđa(II) do gvožđa(III) po reakciji (3) odnosno regeneracija oksidansa. Gvožđe(III) je jak oksidans koji može oksidisati pirit (reakcija (1)) i druge sulfidne minerale čak i pri odnosu Fe^{3+}/Fe^{2+} od 1:1.000.000. Međutim, oksidacioni i redukcionni procesi koji uključuju sumporne vrste imaju tendenciju da budu spori osim ako nisu posredovani mikroorganizmima. Nađeno je da bakterije značajno ubrzavaju oksidaciju sulfidnih minerala čak za faktor 10^6 mada je realano katalitički efekat znatno niži (10 do 100 puta) za većinu praktičnih situacija na terenu.

Ako se pogledaju reakcije (1) – (7) za formiranje AMD neophodno je prisustvo četiri činioca i to:

- pirita, FeS_2 (sulfidnih minerala)
- kiseonika, O_2
- vode, H_2O i
- bakterija (obično *Thiobacillus ferrooxidans*).

Uspešna procena i predviđanje nastanka AMD-a zahteva poznavanje ovih činioca, a značajan faktor je i temperatura koja ima direktan uticaj na odvijanje ovih reakcija. Ovo je ono što se može zaključiti samo na osnovu prikazanih reakcija. Realno broj faktora koji kontrolišu brzinu oksidacije pirita i drugih prisutnih sulfidnih minerala (tabela 1), pa samimi tim i AMD-a, je neuporedivo veći. Ovi faktori mogu se klasifikovati na hemijske, fizičke i biološke mada je činjenica da oni ne deluju samostalno već povezano i da se njihov uticaj prepliće i da je veoma kompleksan.

Najvažniji hemijski i fizički faktori koji regulišu brzinu oksidacije sulfidnih minerala su sledeći [6]:

- sulfidni mineral (vrsta minerala, površina, otvorenost površine, kristalizacija, morfologija, sastav),
- ambijentalno okruženje (pH vrednost, redoks potencijal, temperatura, poreklo vode),
- oksidans (tip oksidansa, kiseonik, gvožđe(III), dostupnost oksidansa).

Tabela 1. Uobičajeni sulfidni minerali koji generišu kiselinu kad se oksiduju

Mineral	Formula
Uobičajeni sulfidi koji generišu kiselinu sa kiseonikom kao oksidansom	
Pirit, markazit	FeS_2
Pirotin	$Fe_{1-x}S$
Bornit	Cu_5FeS_4
Arsenopirit	$FeAsS_4$
Enargit/famanitit	Cu_3AsS_4/Cu_3SbS_4
Tenantit/tetraedrit	$(Cu,Fe,Zn)_{12}As_4S_{13}/(Cu,Fe,Zn)_{12}Sb_4S_{13}$

Realgar	AsS
Orpiment	As ₂ S ₃
Stibnit	Sb ₂ S ₃
Uobičajeni sulfidi koji generišu kiselinu sa gvoždem(III) kao oksidansom	
Svi minerali prikazani iznad plus:	
Sfalerit	ZnS
Galenit	PbS
Halkopirit	CuFeS ₂
Kovelin	CuS
Cinobarit	HgS
Milerit	NiS
Pentlandit	(FeNi) ₉ S ₈
Grinokit	CdS

Od bioloških faktora pomenućemo one za bakterije *Acidithiobacillus* vrste (ranije nazvane *Thiobacillus*) jer su one od posebnog značaja za oksidaciju sulfidnih minerala. Gustina populacije bakterija i njihov rast zavisi od sledećih faktora:

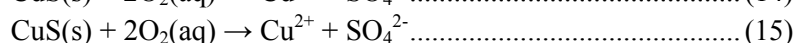
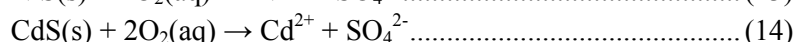
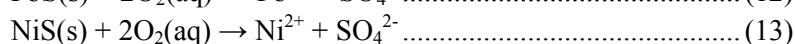
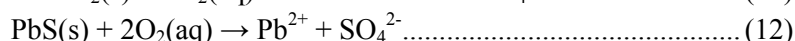
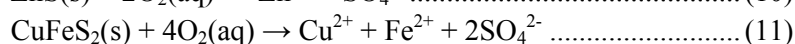
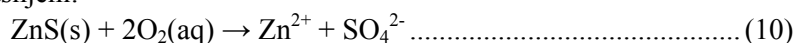
- dostupnosti ugljenika (u obliku CO₂),
- donora elektrona (gvožđe(III) ili sumpora),
- dostupnosti hranljivih materija (tj. azota i fosfora za proizvodnju biomase),
- kiseonika (podstiče rast aerobnih bakterija i akceptor je elektrona, ubija samo anaerobne bakterije),
- temperature (većina bakterija pokazuje optimalan rast ispod ~ 70°C).

Oksidacija pirita odvija se u nekoliko stadijuma koji uključuju oksidaciju pirita, sumpora i gvožđa(II) i hidrolizu i taloženjemetastabilnih sekundarnih produkata. Ovi produkti su sastavljeni od gvožđe(III)-oksida/oksihidroksida (tj. getita - FeO(OH) ili - α -FeOOH, ferihidrita - Fe₃HO₈·4H₂O ili 5Fe₂O₃·9H₂O) i gvožđe(III)-sulfata (tj. švertmanita¹ između - Fe₈O₈(OH)₆SO₄ i - Fe₁₆O₁₆(OH)₁₀(SO₄)₃ i mnogo stabilnijeg jarozita KFe₃(SO₄)₂(OH)₆) u zavisnosti od pH-E_h uslova i dostupnosti ključnih elemenata kao što su kalijum i sumpor. Jarozit, švertmanit i ferihidrit su metastabilni u odnosu na getit. Hidroliza i taloženje hidroksida gvožđa po reakciji (8), (i u manjoj meri jarozita (reakcija (9)) proizvodiće najviše kiseline pri oksidaciji pirita. Većina autora se slaže da je ispod pH ~3,5 taloženje gvožđa(III) vrlo sporo odnosno da je malo ili nimalo Fe(OH)₃ prisutno u rastvoru zbog njegove nestabilnosti, tako da gvožđe(III) ostaje u rastvoru[5].

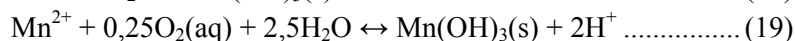
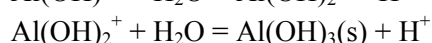
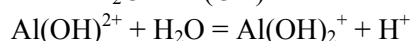
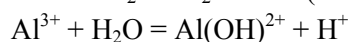
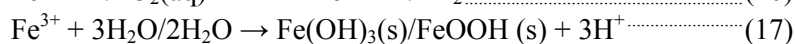
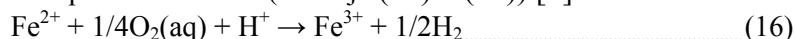
¹Engleski *schwertmannite*, Fe₁₆O₁₆(OH)_y(SO₄)_z·nH₂O



Pored pirita čijom se oksidacijom oslobađa najviše kiseline i ostali sulfidni minerali doprinose zakiseljavanju rudničkih voda i procednih voda sa rudničkih deponija – rudničkih i flotacijskih jalovišta. Ako se pogledaju reakcije od (10) - (15) može se videti da pojedini sulfidi mogu oslobađati jone metala u rastvor ne generišući kiselinu, kada se oksiduju kiseonikom. Razlozi za ovo nisu objašnjeni.



Ipak, ako se pogleda tabela 1 vidi se da svi prikazani minerali sa gvoždem(III) kao oksidansom generišu kiselinu. Ovo samo pokazuje kakva je uloga oksidacije pirita u nastajanju kiselih procednih voda budući da je pirit glavni izvor gvožđa(II), koje se bakterijama oksiduje do gvožđa(III), a ovaj oksidans dalje rastvara minerale uz nastajanje kiseline ili hidrolizuje i taloži se, takođe uz nastajanje kiseline. Pošto AMD pored jona gvožđa sadrži i druge jone metala, a najviše jone aluminijuma i mangana, to njihovo taloženje takođe doprinosi porastu kiselosti (reakcije (16) – (19)) [7].



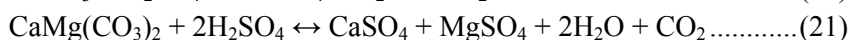
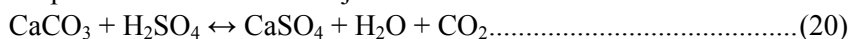
Do sada je bilo reči o mineralima koji prvenstveno pri oksidaciji, ali i naknadnim reakcijama hidrolize, precipitacije i formiranja sekundarnih minerala, dovode do stvaranja kiseline. Pošto se ovi procesi odvijaju pod dejstvom vode i vazduha to nastaju kisele rudničke-procedne vode, kako u rudnicima tako i na rudničkim i flotacijskim jalovištima. Za nastajanje kiseline prvenstveno je odgovoran pirit (markazit) i eventualno pirotin. Kiselina koja nastaje u svim gore prikazanim procesima može da dovede da pH procednih voda (pH vode u porama) u rudničkoj jalovini bude u opsegu od 1,5 – 4. Ova

kiselina zajedno sa jonima gvožđa(III) na svom putu rastvara i druge minerale i mobilize elemente u jalovini. Postoje značajne razlike u ponašanju sulfidnih minerala pri oksidaciji u vodenim rastvorima i zato je potrebno tačno znati koji su minerali sadržani u otpadnim stenama i jalovištima jer je to od ključnog značaja za adekvatnu kiselo-baznu procenu nastajanja procednih voda.

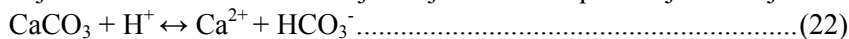
Rastvaranje alkalnih minerala - neutralizacija kiselina

Pored minerala sposobnih da proizvedu kiselinu postoje i minerali kao što su karbonati i silikati, koji su u stanju da neutrališu kiselinu u rudničkom otpadu. Reakcije neutralizacije igraju ključnu ulogu u određivanju sastva i kakrakteristika procednih voda koje potiču od oksidacije sulfida. Reakcije neutralizacije kiselina dovode do povećanja pH jer se kiselina troši na rastvaranje karbonatnih i silikatnih minerala.

Većina karbonatnih minerala se brzo rastvara i to ih čini efikasnim potrošačima kiselina. Rastvaranje kalcita i dolomita sumpornom kiselinom može se prikazati sledećim reakcijama:

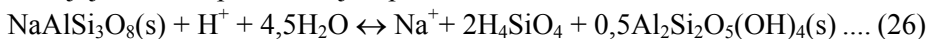


Kalcit je najčešći karbonatni mineral i ujedno najreaktivniji. Njegova rastvorljivost zavisi od koncentracije H^+ -jona kao što prikazuju reakcije:



Reakciji (22) će puferovati pH na 6,5-7 dok se u kiselijoj sredini odvija reakcija (23). Na pH 7, HCO_3^- je dominantna vrsta i za neutralizaciju jednog mola H^+ neophodan je jedan mol kalcita (slika 2). Većina kiselo-baznih proračuna uzima u obzir H_2CO_3 kao dominantnu vrstu (reakcija (20)/(23)) što udvostručuje kapacitet neutralizacije kalcita. Ovo može dovesti do preceñjivanja neutralizacionog potencijala na neutralnoj pH vrednosti. Porast pH vrednosti tokom neutralizacije može dovesti do taloženja kalcita kao sekundarnog minerala.

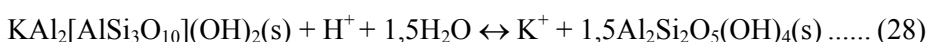
grupe feldspata (reakcije (26) i (27)) i liskuna (reakcije (28) i (29)) kojima se smanjuje kiselost prikazano je ispod.



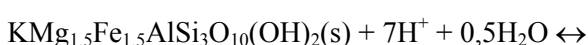
Albit kaolinit



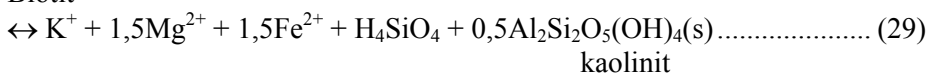
Anortit kaolinit



Muskovit kaolinit



Biotit



kaolinit

Svakako da je odnos minerala koji generišu kiselinu i onih koji je neutrališu jedan od glavnih faktora koji utiče na to da li će procedne vode na jalovištima i rudničke vode koje obstrujavaju rudno telo biti kisele ili ne. Karbonatni minerali imaju značajno veći neutralizacioni potencijal od silikatnih minerala i takođe imaju tendenciju da puferuju na većim pH vrednostima. Efektivna neutralizacija u praksi je stoga, generalno gledano, u direktnoj vezi sa obiljem karbonatnih minerala (izuzimajući Fe i Mn karbonate) [6].

Brojni faktori koji utiču na nastajanje i migraciju AMD mogu se svrstati u tri grupe:

- faktori koji upravljaju brzinom oksidacije sulfida,
- faktori koji menjaju sastav rudničke vode u rudniku i procesnoj jalovini, i
- faktori koji menjaju sastav rudničke vode nakon izlaska izvan rudnika ili procesne jalovine.

Faktori koji su direktno uključeni u brzinu oksidacije sulfida su već ranije pomenuti. Faktori koji modifikuju AMD u rudničkom okruženju i izvan njega su brojni i takođe se mogu razvrstati na hemijske, fizičke i biološke. Od hemijskih faktora svakako je najznačajnija pH vrednost AMD-a jer utiče i na mobilnost metala ali i na sam sastav AMD-a. Pored pH treba pomenuti redoks uslove, hemijski sastav rudničke vode, formiranje sekundarnih minerala, sorpciju, reakcije neutralizacije i fotohemijske reakcije. U fizičke faktore spadaju: klimatski uslovi, taložni procesi, kretanje vode i temperatura. Dok hemijski faktori prvenstveno kontrolišu brzinu oksidacije sulfidnih minerala dotle fizički faktori upravljaju transportom reakcionih produkata i efikasnošću reakcija koje se odvijaju duž toka AMD-a. Biološki faktori koji mogu da menjaju sastav rudničke vode tokom transporta u rudniku/jalovini i izvan rudničkog okruženja su: ekologija mikroorganizama i kinetika mikrobiološkog rasta.

Svi pobrojani faktori su međusobno zavisni i njihovo dejstvo se međusobno prepliće ali je pH rudničke vode jedan od najznačajnijih. Primera radi, neke vrste bakterija rastu i razmnožavaju se samo pri određenim vrednostima pH (u određenom opsegu) mada na to utiče i temperatura, prisustvo kiseonika, supstrat i dr.

Na kraju, kisele rudničke vode prima okruženje ili receptori/recipienti. Okruženje ima izvesnu sposobnost da više ili manje uspori širenje uticaja AMD-a na životnu sredinu npr. putem prirodne neutralizacije ili razblaživanja. Međutim, već jednom nastala AMD (koju okruženje ne može ni na koji način da apsorbira i koja se pojavljuje kao potocić ili rečica) mora da se podvrgne odgovarajućem tretmanu nebi li se sprečio ili bar smanjio negativan uticaj AMD-a na nivo koji je održiv sa stanovišta prijema u životnu sredinu.

ZAKLJUČAK

Glavni izvori AMD-a su rudnici i procesna jalovina, ruda i rudarski radovi vezani za ekstrakciju rude. Glavni put za oslobađanje kiselosti, metala i metaloida u životnu sredinu je voda. Po opštem konsenzusu AMD je najkritičniji ekološki problem prouzrokovan rudarenjem. Kisela rudnička voda je jedinstvena među industrijskim zagađivačima zbog svog kapaciteta luženja koji se uvećava aktivnošću bakterija i samoodržava. Drugačije rečeno, večnost AMD-a je jedan od najozbiljnijih i potencijalno trajnih ekoloških problema u rudarskoj industriji jer su ekonomske obaveze i tehnički izazovi ogromni. Ostaviti AMD bez kontrole može dovesti do takvih opsežnih uticaja na kvalitet vode da ova industrija može biti najštetnije neekološko nasleđe za budućnost.

I ako ne postoji globalna procena uticaja postojećih AMD-a na životnu sredinu procenjeno je da ukupni obavezni troškovi zbog potencijalnog stvaranja kiseline iz otpada u rudarskim oblastima iznose: 530 miliona dolara u Australiji, 1,2 – 20,6 biliona dolara u SAD i 1,3 – 3,3 biliona dolara u Kanadi. Efikasno postupanje sa AMD-om bilo je i nastavlja da bude težak izazov za koji trenutno ne postoji globalno rešenje.

Procenjeno je da će bez preventivnih mera rudnik Richmond Mine u Kaliforniji (Iron Mountain) proizvoditi AMD sa $\text{pH} < 1$ i sadržajem od nekoliko g/L rastvorenih metala u narednih 3000 godina. Za mali rudnik cinka i bakra u severozapadnom Ontariju (Kanada) procenjeno je, na osnovu brzine oksidacije izvedene za uzorke porne vode jalovišta, da će stvarati AMD 1000 do 35.000 godina. Za oblast centralnog jalovišta rudnika Inco Ltd. Copper Cliff u Sudbury (Ontario) procenjeno je da će oslobađanje oksidacionih produkata sulfida dostići svoj maksimum 50 godina nakon prestanak korišćenja odlagališta, a da će visoke koncentracije oksidacionih produkata trajati 400 godina od prestanka rada. Ovo mogu biti ekstremni primeri, ali nije neuobičajeno da rudnici baznih metala i njihovi otpadni produkti proizvode kiselinu duže od 100 godina. Prema

drugim izvorima, maksimalan negativan uticaj AMD-a dostiže se 5-10 godina nakon zatvaranja rudnika, a zatim opada tokom narednih 20 do 40 godina (raspadanje otpada iz rudnik uglja traje iznad 50 godina) [7-10].

Pretpostavlja se da u Evropi postoji 10.000 aktivnih, zatvorenih i napuštenih rudnika iz kojih ističe 5 do 10 milijardi m³ zagađene rudničke vode u evropske vodotoke. Koliko su kisele rudničke vode veliki i značajan svetski problem govore i podaci da je više od polovine rudnika u okviru Evropske Unije do sada zatvoreno, a skoro svi rudnici metala i uglja [2,11].

LITERATURA

- [1] A. Akcil, S. Koldas, Acid Mine Drainage (AMD): Causes, Treatment and Case Studies, Review article, Journal of Cleaner Production 14 (2006) 1139-1145.
- [2] www.coor.ba (Rudničke vode i okoliš – Centar za ekološko održivi razvoj BiH)
- [3] Best Practice Guideline - G4: Impact Prediction - December 2008.
- [4] R. B. Herbert Jr., MiMi – Sulfide Oxidation in Mine Waste Deposits, A Preview with Emphasis on Dysoxic Weathering, MiMi 1999:1.
- [5] B. Dold: Basic Concepts in Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-waste, XXIV Curso, Latinoamericano de Metalogenia, UNESCO-SEG, Lima, Peru, 2005.
- [6] http://www.gardguide.com/index.php/Chapter_2
- [7] C. Costello, Acid Mine Drainage: Innovative Treatment Technologies, U.S. EPE, October 2003.
- [8] P. Ziemkiewicz, J. Renton and T. Rymer, "Prediction and Control of Acid Mine Drainage: Effect of Rock Type and Amendment," in Proceedings Twelfth Annual West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, April 3-4, 1991, Morgantown, West Virginia.
- [9] M. Kalin, A. Fyson and W.N. Wheeler, The Chemistry of Conventional and Alternative Treatment Systems for the Neutralisation of Acid Mine, National Meeting of the American Society of Mining and Reclamation, June 19-23, 2005.
- [10] Management and Treatment of Water from Hard Rock Mines, Engineering Issue, U.S. EPA, NSCEP, EPA/625/R-06/014.
- [11] BRGM/RP-50319-FR: Management of Mining, Quarrying and Ore-processing Waste in the European Union, December 2001.

UDK: 622.51:66.094.8:546.41(045)=861

STRUČNI RAD

Oblast: Hidrometalurgija

OBRADA KISELIH RUDNIČKIH VODA KREČOM

THE LIME TREATMENT OF ACID MINE DRAINAGE

M. D. Dimitrijević¹, M. M. Nujkić¹, S. M. Milić¹

¹Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, VJ 12, Bor, Srbija

Izvod

Neutralizacija kiselih rudničkih voda krečom je najšire primenjivana metoda obrade. U radu su prikazani procesi koji su najzastupljeniji u rudarskim oblastima širom sveta. To su tradicionalni proces obrade u bazenima – taložnicima i savremeni procesi kojima se dobija mulj visoke gustine (HDS proces i Geco proces). Ovi savremeni procesi naročito su pogodni za obradu kiselih rudničkih voda sa visokim koncentracijama metala i velikim protokom.

Ključne reči: kreč, obrada, bazeni-taložnici, HDS proces

Abstract

Neutralization of acid mine waters with lime is the most widely applied technology. This paper presents the processes which are most common in the mining areas around the world. They are: traditional processing in the settling pond and modern sedimentation processes which produce a high density sludge (HDS process and the Geco process). These modern processes are particularly suitable for the treatment of acid mine waters with high concentrations of metals and high flow.

Keywords: lime, treatment, settling pond, HDS process

UVOD

Kisele rudničke vode (AMD) su prirodna posledica rudarskih aktivnosti gde iskopavanje mineralnih naslaga (ležišta metala ili uglja), ispod prirodnog nivoa podzemnih voda, izlaže minerale koji sadrže sumpor, kiseoniku i vodi. Ovo u velikoj meri ubrzava raspadanje reaktivnih sulfida jer je velika površina

¹E-mail: mdimitrijevic@tf.bor.ac.rs

sulfidnih ruda (slojeva) izložena dejstvu vada i vode što povećava brzinu stvaranja kiseline. U oblastima gde stene imaju nizak puferni kapacitet stvaraju se jako kiseli toksični rastvori (kisele rudničke vode). Njihovo oticanje iz (obično napuštenih) rudnika metala ili uglja, sa kiselošću obično između 2 i 4, i toksičnim koncentracijama metala i elemenata štetno je za mnoge vodene ekosisteme. Najizraženija karakteristika kiselih rudničkih voda je njihova svetlo narandžasta ili crvena boja izazvana taloženjem gvožđa. Kisele rudničke vode javljaju se u oko 70% rudarskih oblasti u svetu. Ove vode zahtevaju odgovarajući tretman da bi im se kvalitet doveo na nivo koji neće imati negativan uticaj na recipijent u koji se ispuštaju.

Iako postoji mnogo različitih bioloških i hemijskih tehnologije za obradu kiselih rudničkih voda, neutralizacija krečom je i dalje najšire primenjivana metoda obrade. Ovo je u velikoj meri uslovljeno visokom efikasnošću u uklanjanju rastvorenih teških metala kao i zbog činjenice da su troškovi primene kreča niski u poređenju sa drugim alternativnim metodama. Tretman krečom suštinski se sastoji u dovođenju pH vrednosti neobrađene vode do vrednosti na kojoj su metali - zagađivači nerastvorni. Ovi dovodi do toga da se ovi metali talože u obliku čestica minijaturnih veličine. Nakon toga vrši se separacija ovih taloga kako bi se dobila prečišćena otpadna voda koja zadovoljava regionalne kriterijume ispuštanja u recipijent. Separacija čvrsto/tečno formira mulj, koji u zavisnosti od primenjenog procesa može sadržati od 1 do 30 % čvrste materije. Ovaj mulj mora biti odložen van sistema na ekološki prihvatljiv način [1].

Upotreba kreča ima odgovarajuće prednosti:

- to je proverena i testirana tehnologija,
- efikasna je za tretman izuzetno kiselih voda,
- tehnologija je u većoj meri jednostavna,
- zahteva relativno otvorenu operaciju,
- dekantovana voda iz taložnog mulja je dovoljno kvalitetna da može biti ispuštena direktno u recipijent, i
- proces se može prilagoditi promenama kvaliteta vode ili njene količine relativno lakim podešavanjima osnovnih parametara operacije.

Međutim, postoje i brojni nedostaci ovog tretmana, i to sledeći:

- troškovi održavanja su relativno visoki,
- visoka pH vrednost koja je neophodna za odstranjivanje metala kao što je mangan, može uzrokovati ometanje taloženja drugih hidroksida metala, kao što je recimo aluminijum,
- mulj je hemijski kompleksan i nestabilan što predstavlja problem prilikom njegovog odlaganja,

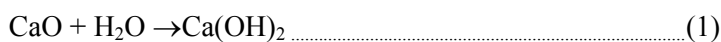
- muljevi imaju malu gustinu i želatinozni su što dodatno utiče na teško i skupo upravljanje i odlaganje i
- muljevi generalno nemaju komercijalnu vrednost.

OSNOVNE OPERACIJE PRI TRETMANU KREČOM

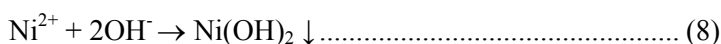
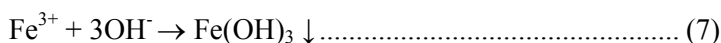
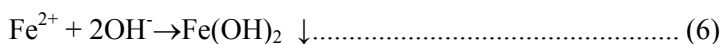
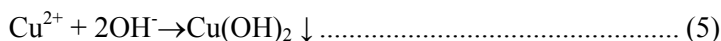
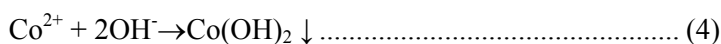
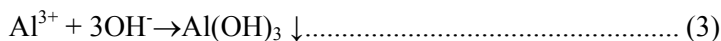
Neutralizacija i taloženje

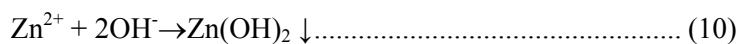
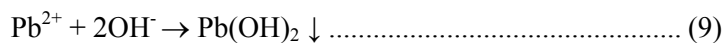
Suština neutralizacije kiselih rudničkih voda primenom kreča leži u nerastvorljivosti teških metala u alkalnim uslovima. Kontrolišući pH do zadate vrednosti od 9,5, talože se metali kao što su gvožđe, cink i bakar. Ostali metali, kao što su recimo mangan ili kadmijum, zahtevaju veću pH vrednost u opsegu od 10,5 do 11, kako bi se efektno istaložili kao hidroksidi. Talozni se individualno mogu formirati kao sićušne čestice veličine manje od 1 μm . U izrazito gustom mulju (HDS proces), talozni se formiraju od postojećih čestica recikliranih unutar samog procesa. Čestice su krupnije i imaju veću gustinu tako da se mogu taložiti i sabijati bolje od uobičajenih taloga. Ovo suštinski definiše najveću razliku između samih procesa obrade pomoću kreča, a to je metod taloženja i separacije čvrstih materija tj. formiranog mulja. Efluenti koji se dobijaju na kraju su sličnog hemijskog sastava kod svih procesa [2].

Rastvaranje kreča je prvi korak u procesu neutralizacije. Za veće sisteme upotrebljava se živi (negašeni) kreč. Ovaj kreč prvo mora da bude hidratisan (ugašen) i kao takav se dodaje u proces, u obliku krečnog mleka (obično suspenzija sa 10-15 % kreča). Hidratirani kreč se potom rastvara što povećava pH vrednost kiselih voda, što je prilazano reakcijama:



Povećana pH vrednost omogućava reakcije između jona metala prisutnih u rudničkim vodama i hidroksidnih jona čime dolazi do formiranja taloga hidroksida po reakcijama:





Svaki metal u rastvoru doprinosi određenoj kiselosti AMD, a pored toga svaki metal taloži se na određenoj pH vrednosti (tabela 1). Mnogi metali imaju amfoterne osobine i rastvorljivost im opada porastom pH do određene granične vrednosti iznad koje im rastvorljivost ponovo raste, zbog formiranja rastvorljivih kompleksa [3]. Iz tabele 1 se vidi da većina metalnih katjona, prisutnih u kiseloj rudničkoj vodi, mogu biti staloženi ako se pH ovih voda poveća na pH oko 9,5.

Tabela 1. Teorijska vredost pH na kojoj je minimalna rastvorljivost hidroksida metala

Katjoni metala koji se talože kao hidroksidi	pH vrednost koja odgovara minimalnoj rastvorljivosti hidroksida metala/L
Fe^{3+}	~ 3,5
Sb^{2+}	~ 4,2
Al^{3+}	~ 4,5
Pb^{2+}	~ 6,5
Cu^{2+}	~ 7,0
Fe^{2+}	~ 8,0
Zn^{2+}	~ 8,5
Ni^{2+}	~ 9,3
Cd^{2+}	~ 10,0
Mn^{2+}	~ 10,6

Treba napomenuti da se za neutralizaciju kiselih rudničkih voda, pored kreča, primenjuju i druga alkalna jedinjenja (tabela 2) i pojedini otpadni materijali (šljaka, leteći pepeo), a izbor zavisi od brojnih faktora na relaciji ekologija – ekonomija [4].

Tabela 2. Alkalna jedinjenja (reagensi) koja se često primenjuju za neutralizaciju AMD-a

Trivijalni (trgovački) naziv	Hemijski naziv	Formula	Konverzioni faktor ¹	Efikasnost neutralizacije ²
Krečnjak	Kalcijum-karbonat	CaCO ₃	1,00	30%
Hidratirani (gašeni) kreč	Kalcijum-hidroksid	Ca(OH) ₂	0,74	90%
Negašeni (živi) kreč	Kalcijum-oksidi	CaO	0,56	90%
Soda (kalcinisana)	Natrijum-karbonat	Na ₂ CO ₃	1,06	60%
Živa (kaustična) soda	Natrijum-hidroksid	NaOH	0,80	100%
Amonijak	Bezvodni amonijak	NH ₃	0,34	100%

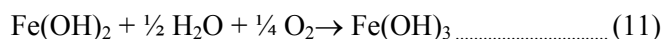
¹ Konverzioni faktor se izračunava kao odnos između mase reagensa za neutralizaciju (izrežene u odnosu na ekvivalentnu količinu krečnjaka) i mase kiseline koju treba neutralisati: (tona CaCO₃(eq) godišnje/toni kiseline godišnje).

² Efikasnost neutralizacije je iskorišćenje reagensa pri neutralizaciji kiselosti rudničkih voda (npr. masa Ca(OH)₂ potrebna za neutralizaciju 100 t kiseline iz AMD-a je 82 t, a ova vrednost je dobijena kao $100 \times 0,74/0,90 = 82$)

Aeracija/oksidacija

Često je glavni zagadivač u AMD-u gvožđe(II). Samo se oko 10 mg/L O₂ može rastvoriti u vodi tako da ako AMD sadrži više od ~50 mg/L gvožđa(II), treba izvršiti aeraciju. Čak i pri nižim koncentracijama gvožđa(II) aeracija povećava nivo rastvorenog O₂ i podstiče oksidaciju Fe i Mn, povećavajući efikasnost hemijskog tretmana i smanjujući troškove. Aeracijom se takođe uklanja rastvoreni CO₂ koji je najčešće prisutan u rudničkim vodama, koje potiču iz rudnika sa podzemnom eksploatacijom. Ovo povećanje pH vrednosti može značajno smanjiti korišćenje reagenasa [3].

Gvožđe(II)-hidroksid nije tako stabilan kao gvožđe(III)-hidroksid kada je mulj izložen kiselim vodama ili prirodnom taloženju. Baš iz tog razloga proces aeracije se često primenjuje za oksidaciju gvožđa do stabilnog oblika, a to se može prikazati sledećom jednačinom:



Gvožđe(II)-hidroksid se uglavnom ne taloži tako dobro kao gvožđe(III)-hidroksid koji stvara izrazito viskoznan mulj. Aeracija se može izvesti pre ili tokom tretmana AMD-a koristeći gravitacione ili mehaničke uređaje za mešanje (aeratore).

Uspešan tretman moguće je izvesti i bez aeracije odnosno bez potpune oksidacije gvožđa. Nepotpuna oksidacija nema mnogo uticaja na mulj niske gustine (low-density sludge - LDS) kao što ima na nizak sadržaj čvrstih materija koje uzrokuju veoma malu viskoznost. U LDS sistemima povećanje pH vrednosti iznad one u aerisanim sistemima može biti neophodno jer se gvožđe(II)-hidroksid taloži na višim pH vrednostima. Na toj većoj pH vrednosti, efikasnost obrade može biti prihvatljiva. Postoje mnoge oblasti koje ne zahtevaju aeraciju za oksidaciju gvožđe(II)-jona. Aeratori zahtevaju dovoljan protok vazduha što utiče na utrošak značajne količine električne energije.

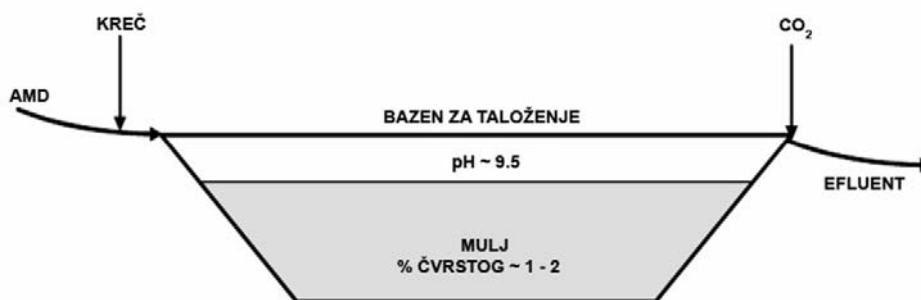
PROCESI OBRADE KISELIH VODA RUDNIKA KREČOM

Svaki proces ima svoje prednosti i nedostatke. Oni su poređani od najjednostavnijih pa sve do najsloženijih i savremenih sistema. Starije metode upotrebljavaju kreč manje efikasno i ne dozvoljavaju dobru kontrolu sistema za obradu. Mnogi savremeni procesi zahtevaju ogromna kapitalna ulaganja, ali su znatno efikasniji kada je reč o upotrebi kreča i proizvodnji otpada. Metalni talozi koji nastaju u svim procesima obrade krečom predstavljaju otpad, poznatiji kao otpadni mulj. Ovaj mulj, kako je i ranije rečeno, mora biti odložen van sistema na ekološki prihvatljiv način. S obzirom da troškovi oko odlaganja muljeva mogu biti značajni, najuspešniji procesi minimiziraju zapreminu stvarajući mulj veće gustine.

Obrada kiselih rudničkih voda u bazenima (taložnicima)

Ovaj tretman podrazumeva dodavanje kreča direktno u AMD pre ulaska u bazen u kome se vrši taloženje čestica mulja. Bazen je obično podeljen na primarnu i sekundarnu sekciju. Primarna sekcija služi za akumulaciju istaloženog mulja i on može biti brzo ispunjen. Ovo traži da se ovaj mulj jednom godišnje vadi bagerom što onda zahteva skladišni prostor. Sekundarna sekcija je veća i zahteva dugo vreme zadržavanja u laminarnim uslovima kako bi se dobio čist efluent. Obrada AMD-a u bazenima se najčešće primenjuje zbog njihove jednostavnosti i niskih kapitalnih ulaganja kada je dovoljno prostora na raspolaganju. Upotrebljava se za obradu jako brzih tokova drenažnih voda sa znatnim koncentracijama metala, ali zahteva veliku površinu terena za rad. Na slici 1 šematski je prikazan tretman kisele rudničke vode u bazenu. Obrada ovih voda

u bazenu ne dozvoljava kontrolu samog sistema tako da mogu da nastanu veći problemi u odnosu na druge tipove tretmana. Tako npr. teško je izvršiti oksidaciju gvožđe(II) jona do gvožđe(III) jona, zato što aeracija zahteva odgovarajuće mešanje i određeno vreme kontakta. Drugi problem je što se brzina protoka ne kontroliše za vreme tretiranja. Sistemi su obično dizajnirani da koriste prirodne depresije predela duž tokova AMD. Da bi se uspešno kontrolisala brzina protoka rudničkih voda neophodno je instalirati sistem za ispuštanje ili ulazni sistem. Ovo naravno povećava kapitalne troškove i smanjuje prednosti samog sistema. Bez adekvatne kontrole brzine protoka na samom ulazu, kisele rudničke vode nastavljaju da ulaze u bazen čak iako ne mogu da se obrade, što može dovesti do potpunog nereda u bazenu i neusaglašenosti pražnjenja. Pored ovoga, pošto je sistem otvoren, u vreme jakih vetrova može doći do turbulencije u sekciji sa laminarnim protokom što uzrokuje resuspenziju mulja i/ili ometanje taloženja novog (svežeg) mulja.



Sl. 1. Obrada AMD-a u bazenu-taložniku

Verovatno je najveća mana ovog tretmana mala efikasnost kreča. Sistem koji koristi dodatak kreča bez nekog mehaničkog mešanja može imati efikasnost manju od 50% zbog slabog rastvaranja kreča. Upotrebom agitatora i pH kontrolnog sistema, efikasnost upotrebe kreča se značajno povećava. Međutim, i pored toga, ovi sistemi se ne mogu porediti sa drugim sistemima gde se mulj reciklira i gde će neizreagovali kreč biti ponovo upotrebljen za obradu drenažnih voda.

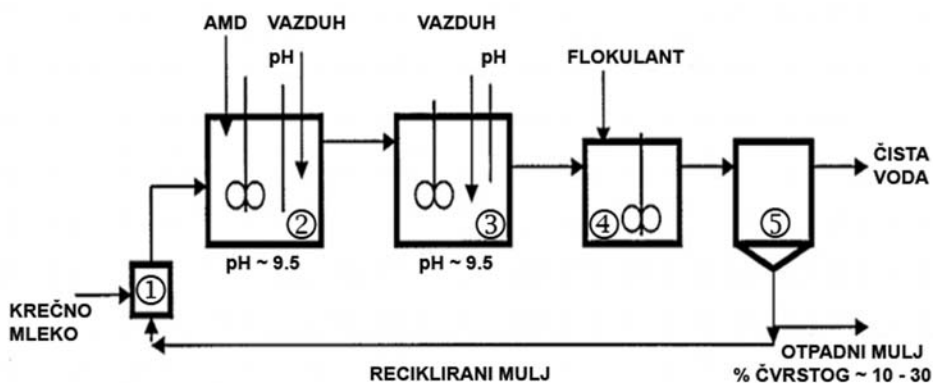
Da bi se osigurao zadovoljavajući tretman u bazenu, zadata pH vrednost često je mnogo veća nego što je potrebno za ciljani metal. Zbog toga, a da bi se zadovoljili lokalni propisi o otpadnim vodama, pH vrednost efluenta se mora smanjiti pre njegovog konačnog ispuštanja iz sistema. Ovo se najčešće postiže

dodatkom CO₂, mada se koristi i sumporna kiselina. Da bi se poboljšala efikasnost kreča i efikasnost obrade uopšte neophodno je instalirati sistem za reciklažu mulja. Mnoga ispitivanja govore da bi reciklaža mulja automatizovanim bagerom smanjila ukupne troškove tretmana. Skoro polovinu mulja čini kreč što znači da će sama proizvodnja mulja biti značajno smanjena. Mada još nije dokazano, teorijski, reciklaža povećava gustinu mulja čime se dodatno smanjuju troškovi bagerovanja.

Pored ovog procesa sličan princip se primenjuje kada u blizini aktivnog kopa postoji zatvoreni površinski kop. Kisele rudničke vode iz aktivnog kopa mešaju se sa krečom a onda odvođe u napušteni kop, gde se vrši taloženje. Bistra voda se plivajućom pumpom izbacuje van kopa, a mulj se taloži na dnu pri čemu je kapacitet ovakvog tretmana neuporedivo veći od obrade u bazenima, a postoji i mogućnost obustave ispuštanja efluenta.

HDS proces

HDS (High Density Sludge) proces je standardni proces industrijskog tretmana AMD-a, u današnje vreme (slika 2) [5]. Umesto direktnog kontakta kreča sa ovim vodama, kao kod prethodno opisanog procesa, ovaj sistem omogućava kontakt recikliranog mulja i krečnog mleka za proces neutralizacije. Da bi se ostvario ovaj kontakt neophodno je ispumpavati mulj sa dna zgušnjivača do rezervoara 1 u kome se mulj meša sa dovoljnom količinom kreča, do postizanja zahtevane pH vrednosti za neutralizaciju AMD-a. Intenzivan kontakt između čestica podstiče koagulaciju čestica kreča na recikliranom talogu (česticama mulja). Ova smeša se zatim odvodi u rezervoar 2 gde se odvija brzo mešanje i gde se ujedno vrši kontrola pH vrednosti. Neutralisana smeša (suspenzija) potom ide u krečni reaktor 3, gde se reakcije taloženja završavaju. U ovom reaktoru se najčešće primenjuje proces aeracije za oksidaciju gvožđe(II)-do gvožđe(III)-jona, mada slika 2 pokazuje da se aeracija vrši i u rezervoaru 2. Suspenzija iz preliva ovog reaktora ide u rezervoar 4 gde se ostvaruje kontakt čestica sa flokulantom čime se ostvaruje ukрупnjavanje svih taloga i povećava efikasnost taloženja u zgušnjivaču - 5. Preliv iz zgušnjivača može biti direktno ispušten ili nakon dopunskog prečišćavanja.



Sl. 2. Tehnološka šema HDS procesa

Sušтина ovog procesa leži u mešanju kreča i mulja pre procesa neutralizacije. Činjenica je da mešanje hidratisanog kreča i recikliranih čestica dovodi do reakcija taloženja koje se najčešće odvijaju na površini postojećih čestica, povećavajući na taj način njihovu veličinu i gustinu. Talozi koji nastaju u ovom procesu se razlikuju od onih koji nastaju u prethodno opisanom procesu. HDS proces sadrži rezervoar gde se odvija brzo mešanje i rezervoar gde se ostvaruje kontakt sa flokulantom. Ovaj proces se primenjuje u brojnim rudarskim oblastima širom sveta. Postoji i varijanta HDS procesa sa identičnom koncepcijom koja obezbeđuje iste fizičke i hemijske prednosti HDS procesa, ali sa manjim brojem reaktora. Sa današnjim naprednim kontrolnim sistemima, reaktor u kome se odvija brzo mešanje nije neophodan za kontrolu pH vrednosti. Mnoga ispitivanja govore da primena ovog reaktora ne predstavlja nikakvu prednost. To isto važi i za reaktor u kome se ostvaruje kontakt flokulanta i čestica koje se nalaze u prelivu i taj reaktor se takođe može ukloniti. Pomenuti kontakt se može ostvariti i direktnim dodavanjem flokulanta u cevovod koji vodi od krečnog reaktora do zgušnjivača. Pri tome treba obezbediti turbulentno kretanje radi boljeg kontakta čestica sa flokulantom. Čest je slučaj da se flokulant dodaje u zgušnjivač čak i kad postrojenje sadrži rezervoar sa flokulantom.

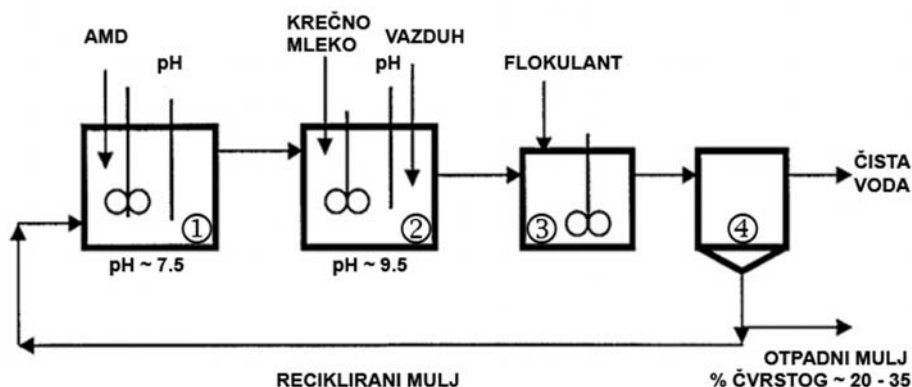
Jedan od nedostataka HDS procesa je da je mešavina kreča i mulja veoma viskozna pa može da se hvata za zidove reaktora i blokira njegov rad. Viskoznost nastaje kao posledica formiranja gipsa. Gips nastaje reakcijom jona kalcijuma iz kreča sa rastvorenim sulfatima iz tečnog dela mulja. Čestice gipsa pomešane sa muljem čine vrlo viskoznu mešavinu. Problem može biti rešen ugradnjom efikasnih agitatora za viskozne tečnosti.

HDS proces je standardni proces za tretman AMD-a koji obezbeđuje recik-

lažu mulja i dobijanje mulja visoke gustine. U svetu se primenjuju brojne varijante ovog procesa koje su unapređene ili izmenjene zbog konkretnih potreba odgovarajućih rudarskih područja. Pored Geco procesa koji je prikazan u radu treba pomenuti Cominco proces, Tetra (Doyon) proces i proces stupnjevite neutralizacije.

Geco proces

Geco proces predstavlja novi sistem za tretman AMD-a, a prvo postrojenje konstruisano je 1995. godine u jednoj od najvećih rudarsko-metalurških kompanija Noranda Inc. U ovom procesu ne primenjuju se tradicionalne metode neutralizacije. U Geco procesu nema rezervoara za mešanje kreča i mulja kao kod HDS procesa. Zgusnuti mulj se reciklira do prvog reaktora – 1 gde se direktno dovodi u kontakt sa AMD-om (slika 3). Vreme zadržavanja u ovom reaktoru je najmanje 30 minuta kako bi došlo do delimičnog rastvaranja mulja i taloženja metala iz AMD-a. Kontrola pH vrednosti se vrši se direktnim dodavanjem kreča u reaktoru 2. U reaktoru 2 vreme zadržavanja je oko 40 minuta, a potrebno je za odvijanje reakcija taloženja i za oksidaciju gvožđa(II) u gvožđe(III), što se postiže aeracijom. Nakon toga suspenziji se dodaje odgovarajući flokulant u rezervoaru 3 i ona se odvodi u zgušnjivač 4, gde se odvija separacija čvrsto/tečno (slika 3). I u ovom procesu može se izostaviti rezervoar za flokulant.



Sl. 3. Tehnološka šema uprošćenog Geco procesa

U prvoj godini rada ovog postrojenja utvrđeno je da nastali mulj sadrži preko 30% čvrste faze. Istraživanjem kvaliteta mulja takođe je utvrđeno da je to

jedini mulj koji sadrži kristalni talog gvožđa. Talози gvožđa iz svih drugih uzorkovanih muljeva (iz drugih procesa), bilo da su velike gustine ili ne, bili su potpuno amorfni. Geco mulj je takođe pokazao najniži neutralizacioni potencijal. Ovo može izgledati kao nedostatak za dugoročnu stabilnost mulja ali takođe znači i da je efikasnost kreča veća u ovom procesu. Visok potencijal neutralizacije ukazuje ili na prisustvo neizreagovalog kreča ili na formiranje viška CaCO_3 u sistemu. Dovođenjem mulja direktno u kontakt sa AMD-om, u Geco procesu, nereagovali kreč se troši a karbonati rastvaraju. Takođe, uprkos niskog neutralizacionog potencijala mulja iz Geco procesa, utvrđeno je da ovaj mulj spada u veoma stabilne taloge.

Razlog zašto se u Geco procesu formira mulj visoke gustine sličan je onom u HDS procesu. Reciklirani mulj u reaktoru1 povećava pH vrednost do neutralne sredine rastvarajući karbonate, magnezijum-hidroksid i eventualno zaostali kreč u mulju. Pošto se pH vrednost povećava usled delimičnog rastvaranja mulja, reakcije se odvijaju na površini postojećih taloga. Rastvor iz reaktora 1 takođe pokazuje da se svi prisutni teški metali u AMD-u talože skoro potpuno (preko 95%) u ovom prvom stadijumu. Budući da se sve reakcije dešavaju na česticama one imaju tendenciju rasta pri svakom narednom kontaktu sa AMD-om, čime se povećava njihova gustina i veličina. Ovo je razlog što se formiraju muljevi koji sadrže više od 20% čvrste faze obzirom da se čestice veće gustine mnogo efikasnije sabijaju [2,5].

ZAKLJUČAK

Poređenjem Geco i HDS procesa utvrđeno je da Geco proces koristi manje kreča ali HDS proces proizvodi mulj sa većim kapacitetom neutralizacije. Izbor između ova dva procesa zato zavisi od potreba određene rudarske oblasti. Ako AMD sadrži najviše gvožđa i niže koncentracije Zn, Ni, Cd, stabilnost mulja neće imati značajnijeg uticaja i trebalo bi izabrati manje skup Geco proces. Ako mulj sadrži značajnije koncentracije više rastvorljivih teških metala i mora se skladištiti u "osetljivoj" oblasti, bolje je primeniti HDS proces. Ako je bitna stabilnost mulja kreč se može dodavati mulju kada se upumpava u prostor za skladištenje.

Savremeni procesi za obradu kiselih rudničkih voda (HDS, GECO...) zahtevaju kapitalne investicije što može predstavljati problem. Zato kada su na raspolaganju velike površine za tretman AMD-a najbolja opcija može biti obrada u bazenima – taložnicima. U posebnim slučajevima kada je na raspolaganju površinski kop koji se ne koristi obrada AMD-a u njemu može biti najjeftinija opcija.

LITERATURA

- [1] B. Aubé, J. Zinck, Lime Treatment of Acid Mine Drainage in Canada, Presented and published at “Brazil-Canada Seminar on Mine Rehabilitation”, Florianópolis, Brazil, December 1-3, 2003.
- [2] http://www.robertsongeoconsultants.com/rgc_enviromine/publicat/treatment%20science.pdf
- [3] http://www.gardguide.com/index.php/Chapter_7
- [4] Management and Treatment of Water from Hard Rock Mines, Engineering Issue, U.S. EPA, NSCEP, EPA/625/R-06/014.
- [5] IMPLEMENTATION OF A HIGH DENSITY SLUDGE “HDS - *Boliden*, N. Kuyucak, M. Lindvall, T. Sundqvist and H. Sturk, Implementation of a High Density Sludge “HDS” Treatment Process at the Kristineberg Mine Site.

UDK: 622.51:66.094.8:546.41(045)=861

STRUČNI RAD

Oblast: Hidrometalurgija

PASIVNI TRETMAN KISELIH RUDNIČKIH VODA

PASSIVE TREATMENT OF ACID MINE DRAINAGE

M. D. Dimitrijević¹, S. Č. Alagić¹

¹Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, VJ 12, Bor, Srbija

Izvod

U radu su prikazani pasivni sistemi za tretman kiselih rudničkih voda koji imaju najveću primenu. To su u suštini izgrađene močvare u kojima se fizičkim, hemijskim i biološkim procesima popravlja kvalitet rudničkih voda. U ovom radu opisane su sledeće pasivne remedijacione tehnike: aerobna mokra polja, anaerobna mokra polja, mokra polja sa horizontalnim podzemnim tokom, otvoreni krečnjački kanali i mokra polja sa vertikalnim podzemnim tokom.

Cljučne reči: sistemi pasivnog tretmana, izgrađena mokra polja

Abstract

This paper presents passive treatment systems for acid mine drainage which has the greatest application. These are essentially constructed wetlands in which the physical, chemical and biological processes improve the quality of mine water. This paper gives an account of the following passive remediation techniques: aerobic wetlands, anaerobic wetlands, anoxic limestone drain, open limestone channel and vertical flow wetlands.

Keywords: passive treatment systems, constructed wetlands

UVOD

Obimna degradacija vodenih resursa otpadnim vodama iz napuštenih rudnika i rudničkog otpada učinila je tretman otpadnih voda imperativom za mnoge rudarske oblasti širom sveta. Postoje dve različite strategije za obradu odnosno uklanjanje toksičnih koncentracija metala i kiselosti iz AMD-a (kiselih rudničkih voda). Konvencionalno rešenje je da se zakiseljene otpadne vode sakupe i hemijski tretiraju (neutralizacija i precipitacija) u centralnom

¹E-mail: mdimitrijevic@tf.bor.ac.rs

postrojenju za tretman. Alternativno, otpadne vode mogu da se usmeravaju kroz prirodne ili izgrađene močvare u kojima mikrobne zajednice obavljaju istu funkciju. U skladu sa ovim tretman AMD-a može da ima dva osnovna oblika. To su aktivni i pasivni sistemi tretmana. Osnovna razlika među njima je što aktivni sistemi, kao što im ime sugeriše, zahtevaju konstantno održavanje sistema, snabdevanje (npr. krečom za neutralizaciju), potrošnju struje i transport otpada daleko od lokacije gde se primenjuju. Pasivni sistemi dizajnirani su kao zatvoreni ekološki sistemi koji su samoodrživi sa malom ili nikakvom potrebom za održavanjem. Oni su ekonomičniji, ne zagađuju okolinu i ne stvaraju sekundarni otpad. Sistemi aktivnih tretmana se nazivaju i tradicionalni, a sistemi pasivnih tretmana se nazivaju inovativni. Sistemi pasivnih tretmana su relativno nove tehnologije koje se zasnivaju pre svega na korišćenju bakterija koje redukuju sulfate, ili na upotrebi krečnjaka (ili bakterija i krečnjaka), radi neutralizacije kiselosti i precipitacije metala. Oni se često, jednostavno, nazivaju mokrim poljima (eng. wetland), ali i bioreaktorima. Praktično, pasivni tretmani se zasnivaju na procesima biološke, geohemijske i gravitacione prirode u uslovima kontrolisanog okruženja.

PASIVNI TRETMAN KISELIH RUDNIČKIH VODA

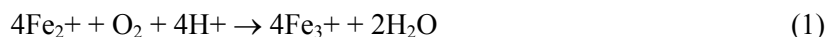
Pasivni sistemi za tretman AMD-a imaju za cilj da obnove i poboljšaju kvalitet voda koje prolaze kroz njih. Ova kategorija tretmana je uglavnom ograničena na korišćenje mokrih polja (močvara) za remedijaciju rudničkih voda. Postoje mnogi primeri gde rudničke vode prolaze kroz prirodno nastale močvare, a iz njih ističu "poboljšane" sa nižim sadržajem metala i smanjenom kiselošću, bez vidljivog pogoršanja stanja močvara. Zanimljivo kod močvara je da su bakterije, koje se prirodno javljaju u sedimentu, sposobne da u kiseloj sredini redukuju sulfate (H_2SO_4) do H_2S -a koji može reagovati sa metalima i graditi sulfidne minerale metala od kojih je prvobitno i nastala AMD. Prirodne močvare poslužile su kao modela za projektovanje i izgradnju mokrih polja (veštačkih močvara) sa modifikacijama koje teže specifičnim ciljevima tretmana.

Najkritičniji korak u projektovanju pasivnog tretmana je karakterizacija voda koje treba tretirati. Ona se može uraditi merenjem ispuštanja, ili protoka ovih voda, kao i merenjem koncentracija konstituenata koji određuju kvalitet voda, u toku produženog perioda vremena – najidealnije u toku jedne godine, jer ovi parametri variraju sezonski. Informacije o zapreminskom protoku i koncentraciji elemenata u AMD-u koja će biti tretirana kao i poznavanje namene sistema (npr. da li će se koristiti sam ili u kombinaciji sa drugim sistemima obrade) predstavljaju osnovne parametre projektovanja. Na projektovanje pasivnog tretmana takođe utiču karakteristike samog mesta, a posebno pristupačnost terena. Biljne vrste koje se mogu koristiti u postupcima

pasivnog tretmana su različite vodene biljke (hidrofite): submerzne (biljke potpuno potopljene u vodi), emerzne (amfibijske, vazdušno-vodene biljke) i flotantne (biljke koje plivaju na vodi). Najčešće su ipak u upotrebi različite vrste ševara (*Typha*), šaševa (*Scirpus*) i trske (*Phragmites*) [1,2].

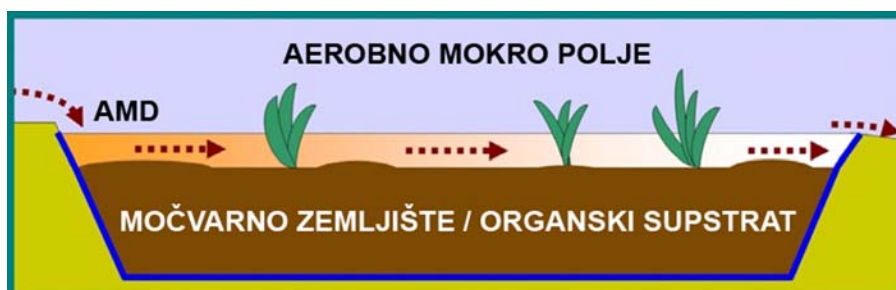
Aerobna mokra polja

Aerobna mokra polja su najjednostavniji tip sistema pasivnih tretmana, ali su ograničena u odnosu na vrste voda koje se njima mogu efikasno tretirati. Aerobna mokra polja koriste se za tretiranje srednje kiselih i slabo baznih voda koje sadrže povećane koncentracije Fe. Ona imaju ograničen kapacitet za neutralizaciju kiselosti. Primarna funkcija ovih sistema je da omoguće aeraciju rudničkih voda dok protiču između vegetacije uz istovremeno usporavanje toka. To rastvorenom gvožđu omogućava da oksidiše i obezbeđuje mu vreme zadržavanja potrebno za taloženje produkata oksidacije. Kako taloženje gvožđa dovodi do stvaranja jona H^+ voda koja napušta aerobna mokra polja može imati niže vrednosti pH od ulazne vode, dok su koncentracije gvožđa svedene na minimum (jednačine (1) i (2)).



Tamo gde su ulazne vode slabo alkalne i u rastvoru nema gvožđa u značajnim koncentracijama, aerobna mokra polja su pogodna za uklanjanje mangana. Međutim, uklanjanje Mn je ograničeno sa više faktora. Uklanjanje Mn se odvija po mehanizmu koji je sličan uklanjanju Fe, ali je mnogo sporiji. Rastvoreni Mn može da oksiduje do forme čvrste faze, kao što je mangan-dioksid (MnO_2), ali je proces jako spor kada je $pH < 8$ i kao i kod oksidacije gvožđa, generiše se kiselost. Kao i kod gvožđa, oksidacija mangana se odvija hemijski i mikrobiološki. Ipak, oksidacija Fe je proces koji je primaran, tako da oksidacija Mn ne postoji kao značajan proces sve dok oksidacija Fe ne bude pri kraju. Zbog toga, da bi uklanjanje Mn bilo što efikasnije, neophodne su dodatne ćelije u strukturi mokrog polja.

Tipičan sistem aerobnog mokrog polja je plitko mokro polje sa površinskim tokom zasadenom ševarom (*Typha* sp.), kako je prikazano na slici 1. Depresija (uvala, ulegnuće tla) koja drži odnosno ograničava mokro polje, može, ali ne mora da bude obložena glinom ili sintetičkim materijalom kao barijerom. Zavisno od uslova na terenu, obloga - barijera treba da sačuva tretiranu vodu od proceđivanja kroz zidove depresije ili da spreči ulazak okolnih voda u sistem, kako ne bi došlo do razblaženja vode koju treba tretirati.



SI. 1. Uprošćeni izgled aerobno mokrog polja (poprečni presek)

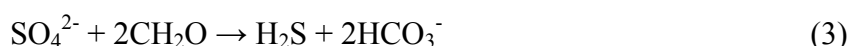
Supstrati variraju od prirodnih zemljišta do kompostirane organske materije. Plitkoća vode (10-30 cm) pogoduje aerobnim procesima i omogućava rast vodenih biljaka koje poboljšavaju performanse mokrog polja. Konstrukcija sistema sa promenljivom dubinom (od 10-30 cm) podržava diverzitet biljnih zajednica. Biljke služe kao fizičke prepreke koje pomažu da se spreči "kanalisani tok", stanje koje se javlja kada su tekuće vode skoncentrisane unutar ulaza i izlaza koji se nalaze na kratkom rastojanju. Osim toga, biljke služe da raspodele odnosno rašire tok vode kroz celo mokro polje, radi efikasnijeg tretmana. Rašireni tok dovodi do usporenog kretanja vode što omogućava da se oksidacija odvija duže i pomaže fizičku filtraciju i sedimentaciju sitnih čestica. Biljne vrste kao što su ševari, translociraju kiseonik iz atmosfere, pa kroz korenov sistem, što takođe potpomaže oksidaciju. Iako će većina vodenih biljaka ukloniti neke metale iz "vodenog stuba", njihov kapacitet je jako ograničen u odnosu na ukupan sadržaj metala koji ovakvi sistemi obično primaju. Iz ovih razloga, usvajanje metala od strane biljaka kod ovakvih sistema igra samo minornu ulogu.

Aerobna mokra polja često su dizajnirana u nizu sa malim bazenom za sedimentaciju koji uopšte ne sadrži biljke. Vode koje se tretiraju mogu proticati kroz sedimentacioni bazen pre nego što uđu u aerobno mokro polje što dozvoljava suspendovanim sedimentima i lako hidrolizujućem gvožđu(III) da se istalože izvan mokrog polja. Bazeni za pre-tretman su dizajnirani da produže vek trajanja aerobnih mokrih polja akumulirajući čestice koje bi se inače staložile u sistemu samog mokrog polja.

Anaerobna mokra polja

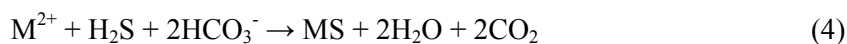
Modifikacijom aerobnih mokrih polja dodatkom alkalija ovi sistemi osposobljeni su da efikasnije tretiraju potpuno kisele vode (slika 2). Praktično, ovo uključuje dodavanje sloja krečnjaka na dnu (korita - depresije), odvojeno ili u kombinaciji sa organskim supstratom, koji poboljšava stvaranje alkalnog

okruženja, u vidu bikarbonata (HCO_3^-). Redukcija sulfata je mikrobn proces koji se odvija u uslovima smanjene koncentracije kiseonika. Bakterije koje redukuju sulfata koriste kiseonik iz sulfata (SO_4^{2-}) (jedini dostupni oblik kiseonika u uslovima okruženja siromašnog kiseonikom) za metaboličku preradu biorazgradivih organskih materija, transformišući asocirani sumpor u sulfid (kao gas H_2S ili u vidu čvrste sulfidne faze). Najčešće se redukcijom sulfata formira H_2S i HCO_3^- alkalitet:



Sl. 2. Uprošćeni izgled anaerobnog mokrog polja (poprečni presek)

Redukcija sulfata koja je zajednička i prirodnim i izgrađenim mokrim poljima često može da se detektuje preko karakterističnog mirisa na pokvarena jaja od prisutnog H_2S gasa koji u obliku vidljivih mehurića izlazi iz supstrata na površinu vode. Kada su kiselo-rastvorni metali prisutni u rastvoru (u obliku M^{2+} tj. Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} ...), oni reaguju sa produktima iz reakcije (3) formirajući čvrste sulfide metala kao alternativni krajnji produkt, čime se metali uklanjaju iz rastvora i deponuju u supstratu [1,3,4]:



Kod gvožđa je moguće formiranje ne samo piratina već i pirita:



Drugi značajan proces koji generiše alkalnost jeste rastvaranje krečnjaka unutar ili ispod organskog supstrata:



Bikarbonati (hidrogenkarbonati) su izvor alkalnosti i mogu da neutrališu jone H^+ i podignu pH što poboljšava taloženje kiselo-rastvornih metala:



Krečnjaci sa visokim sadržajem Ca (> 90% CaCO₃) bolji su za primenu u ovom pasivnom tretmanu, jer se bolje rastvoraju od nečistih krečnjaka koji sadrže veći procenat ukupnih karbonata kao MgCO₃ (dolomitski krečnjaci). Krečnjak se postavlja tako da voda mora prvo da se kreće kroz organski supstrat pre nego što dođe u kontakt sa njim. To omogućava bakterijama iz organskog materijala da uklone kiseonik iz vode koja se proceduje kroz supstrat, a to pomaže u sprečavanju "armiranja" krečnjaka. Ovaj termin odnosi se na oblaganje površine krečnjaka gvožđem i drugim neutralisanim materijalima i/ili gipsom, što je proces koji čini ovu površinu manje reaktivnom.

Anaerobna mokra polja imaju sposobnost da uklone kiselo rastvorne metale, posebno Fe i Al i da generišu alkalnost. Međutim, njihova efikasnost je ograničena usporenim mešanjem alkalne supstratne vode sa kiselim vodom blizu površine. Zbog toga, ovi sistemi uobičajeno zahtevaju velike, prostrane površine i dugo vreme zadržavanja. Kao i kod ostalih pasivnih tretmana, njihova efikasnost u uklanjanju Mn je ograničena, osim ukoliko se radi o veoma velikim površinama.

Istraživanja pokazuju da su supstratni procesi, generisanje alkalnosti radi stimulacije oksidacije i hidrolize i formiranje sulfida metala, glavni pokretači obnove kvaliteta vode tokom vremena tretiranja. Na početku rada ovih sistema, mehanizmi kao što su usvajanje od strane biljaka i sorpcija na organskom materijalu, u početku doprinose uklanjanju metala, ali njihovi kapaciteti se ubrzo iscrpljuju sa popunjavanjem mesta apsorpcije.

Generalna uputstva za konstrukciju anaerobnih mokrih polja preporučuju upotrebu sloja organske materije debljine 30-60 cm koji dolazi preko sloja od krečnjaka debljine 15-30 cm. Ponekad se upotrebljava mešavina organskog materijala i krečnjaka debljine od 50-100 cm. Organski materijal mora biti propustljiv za vodu i biorazgradiv (kompost od otpadnih gljiva, npr.). Ševari i druge vodene biljke mogu se zasaditi širom mokrog polja da bi obezbedile dodatni organski materijal za bakterije koje koriste kiseonik i da podstaknu oksidaciju metala oslobađanjem kiseonika iz njihovih korenovih sistema.

Ukoliko su sedimenti ili lako hidrolizujuće Fe prisutni u vodi koju treba tretirati, u projektovani sistem treba uključiti i pre-tretirajući bazen. Primenjena dubina vode preko mešavine organski materijal/krečnjak može da varira. U nekim sistemima anaerobnih mokrih polja dubina vode je od 10-30 cm da bi se održala vodena vegetacija kao preventiva kanalisanim toku i ujedno kao dodatni izvor novih količina svežeg organskog materijala u supstratu. Neki drugi sistemi koriste dublju vodu i ne podržavaju razvoj vegetacije, podrazumevajući da translokacija kiseonika u supstrat kroz korenje biljnih vrsta ometa funkcije supstrata koje su od ključne važnosti za izvođenje tretmana, koji zahteva anaerobne uslove. Kada biljke nisu prisutne, mogu se postaviti fizičke

barijere kako bi se sprečio kanalisani tok, a dodavanje svežeg organskog materijala izvodi se ručno.

Mokra polja sa horizontalnim podzemnim tokom (ALDs)

ALDs* se takođe koriste za tretman kiselih voda. To su rovovi ispunjeni krečnjakom u koje se usmerava kisela rudnička voda, te tako krečnjak može da proizvodi bikarbonatnu alkalnost putem rastvaranja po jednačini (6). ALDs su prekriveni glinom ili sabijenom zemljom, ponekad i slojem plastike, da bi se sprečio kontakt AMD-a sa kiseonikom. Efluent se prihvata u taložnom bazenu da bi se omogućilo podešavanje pH i taloženje metala, pre ispuštanja u prirodne vodotokove ili u druge sisteme za pasivan tretman (slika 3).



Sl. 3. Uprošćeni izgled mokrog polja sa horizontalnim podzemnim tokom (poprečni presek)

Kada je primenjiv, ALD postupak može regenerisati vode mnogo efektivnije nego sistemi bazirani na mokrim poljima sa slobodnom vodenom površinom. Ipak, ALDs nisu pogodni za tretiranje svih AMD-a. Velike koncentracije O_2 , Al i Fe^{3+} u vodi mogu prouzrokovati zapušenje ALD-a metalnim hidroksidima na pH vrednostima $\geq 4,5$. Kada je u AMD-u gvožđe(III) prisutano u višku ili se može formirati oksidacijom gvožđa(II) prisutnim kiseonikom, može doći do taloženja hidroksida gvožđa unutar ALD. Zato je jako važno održavati niske koncentracije O_2 u krečnjačkom kanalu jer rastvoreno gvožđe ostaje u redukovanom obliku i izbegava se taloženje hidroksida. Pored toga, kisele rudničke vode treba uvoditi direktno u ALDs što je moguće bliže mestu njihovog nastajanja da bi se izbegla značajnija aeracija/oksidacija. Talozenje aluminijuma u kontaktu sa krečnjakom, u obliku $Al(OH)_3 \cdot 3H_2O$, može se javiti ukoliko poraste pH čak i bez prisustva O_2 . Ukoliko postoji značajno taloženje metala unutar ALD, formirani gel (hidrolizovana čvrsta faza metalnih taloga) zapušiće pore u krečnjaku ALD-a i

* Na engleskom ovaj tretman nosi naziv "Anoxic Limestone Drains" (ALDs) što bi moglo da se prevede kao anaerobni krečnjački odvodni/podzemni kanali (drenaže).

smanjiti brzinu rastvaranja krečnjaka, otežavajući kretanje vode kroz sistem i umanjujući funkciju ALD-a. Kada u jednom trenutku ALD postane zapušten talozima, postaje nefunkcionalan i mora se zameniti, popraviti ili napustiti.

Da bi se izbeglo zapušenje ALD-a, ulazne vode ne bi smele da sadrže više od po 1 mg/L Fe^{3+} , Al i rastvorenog O_2 . Iako je zapušenje ALD izvesno u jednom trenutku, ovaj postupak ipak pruža jeftin tretman voda u poređenju sa ostalim pasivnim tretmanima. ALD je daleko jeftiniji za izgradnju od anaerobnih ili vertikalnih mokrih polja i može pružiti jeftiniji tretman dok je u upotrebi čak iako je periodična, ali retka, popravka i zamena neophodna.

Otvoreni krečnjački kanali

Ovi kanali ispunjeni krečnjakom i u direktnom kontaktu sa vazduhom su otvoreni analozi ALDs-u. Ovi sistemi se koriste kada se AMD mora odvoditi na izvesnu razdaljinu pre ili tokom tretiranja. Otvoreni krečnjački kanali su jednostavni za konstrukciju i upravljanje, ukoliko je teren podesan. Odvođenje AMD-a otvorenim kanalima je trasirano krečnjakom sa visokim sadržajem kalcijuma. Iako krečnjak obično postaje armiran gvožđem, on ipak zadržava izvesnu efikasnost. Krečnjački kanali su efikasniji ukoliko su smešteni na nagibima većim od 20% ili kada primaju samo periodično visoke tokove. Ovo je zbog toga što abrazivno dejstvo, usled brzog kretanja vode i suspendovanih čestica, teži da ukloni gvozdeni sloj sa krečnjaka, osvežavajući tj. obnavljajući površinu krečnjaka za efikasan tretman. Otvoreni krečnjački kanali mogu da budu efikasni kao jedan od elemenata sistema nekog pasivnog tretmana i obično se ne primenjuju kao samostalni AMD tretman.

Mokra polja sa vertikalnim podzemnim tokom

Sistemi vertikalnog podzemnog toka kombinuju tehnike anaerobnih mokrih polja i mokrih polja sa horizontalnim podzemnim tokom u pokušaju da kompenzuju ograničenja oba ova postupka. Ovi sistemi poznati su i kao SAPS ("successive alkalinity producing systems", sistem sukcesivne alkalizacije) i RAPS ("reducing and alkalinity producing systems", sistem za alkalizaciju i redukciju). Osnovni elementi ovih sistema su slični anaerobnim mokrim poljima, ali je dodat i drenažni sistem, da bi se AMD usmerila na direktni kontakt sa supstratom koji proizvodi alkalnost. Tri glavne komponente sistema su: sistem za drenažu, krečnjački sloj i organski sloj (slika 4). Sistem se konstruiše u okviru nepropusnog vodenog bazena, a drenažni sistem se konstruiše sa hidrantom za kontrolu dubine vode, čime se obezbeđuje (osigurava) potopljenost organskog i krečnjačkog sloja. Pošto AMD vode poniru vertikalno kroz organski sloj, obezbeđene su esencijalne funkcije: rastvoreni kiseonik se uklanja aerobnim bakterijama koristeći biorazgradiva organska jedinjenja kao izvor energije, a bakterije koje redukuju sulfate

generišu alkalnost i vrše izdvajanje metala u obliku sulfida (jednačine 3-6). Organski sloj sposoban da snižava koncentracije rastvorenog kiseonika do <1 mg/L je esencijalan za sprečavanje armiranja krečnjaka i za redukciju sulfata. U sloju krečnjaka, CaCO_3 se rastvara kiselim, anaerobnim vodama, koje se kreću prema drenažnom sistemu, stvarajući dodatnu alkalnost. Konačni efluent se ispušta u taložni bazen radi neutralizacije kiseline i precipitacije metala pre konačnog ispuštanja. Za influente (AMD) koji sadrže značajne količine Fe^{3+} i/ili sedimenta, vertikalni sistemi bi trebali prethodno da budu opremljeni ili taložnim bazenima ili aerobnim mokrim poljima, da bi se ograničila akumulacija čvrstih čestica na površini organskog sloja. Za tretiranje jako kiselih voda, može se konstruisati sistem od nekoliko vertikalnih protočnih ćelija naizmenično odvojenih taložnim bazenima [1,5].



Sl. 4. Uprošćeni izgled mokrog polja sa vertikalnim podzemnim tokom (poprečni presek)

Dva najvažnija ograničenja za dugoročni rad sistema vertikalnog podzemnog toka su: akumulacija metalnih flokulisanih taloga, pre svega Fe i Al u sloju krečnjaka i propadanje organskog sloja. Radi odlaganja stvaranja metalnih taloga i pojave eventualnog začepjenja, u drenažni sistem se obično ugrađuje i cev za ispiranje sa ispusnim ventilom. Kada se ovaj ventil otvori, drenažne vode se ispuštaju sa manje visine nego pri normalnoj operaciji kad se ispuštaju pomoću hidranta (slika 5). "Visinski" pritisak (potisak) pokreće vodu kroz sistem brzo, ispirajući gelirane taloge Al i Fe koji teže da se akumuliraju u drenažnim cevima i porama krečnjaka. Periodičnim otvaranjem ovog ventila uklanjanju se nevezani, gelirani talozi iz krečnjačkog sloja pražnjenjem u taložni bazen. Da bi se obezbedio adekvatni pritisak vode za ispiranje, preporučuje se dubina vode od 1-2 m ili veća, iznad organskog sloja. Generalno ovi sistemi grade se od krečnjaka bogatog kalcijumom ($>90\%$), sa veličinom komada od 10 – 15 cm i debljinom sloja od 60-100 cm.



Sl. 5. Mokro polje sa vertikalnim podzemnim tokom i dodatom cevi za ispiranje sa ispusnim ventilom, što produžava radni vek ovog sistema, sprečavajući akumulaciju metalnih taloga u krečnjački sloj

Organski sloj je drugi glavni element koji je od ključne važnosti za dugoročno funkcionisanje ovih sistema. Da bi sistem pravilno funkcionisao organski sloj mora biti prilično biorazgradiv da bi omogućio esencijalne funkcije ali takođe mora biti i propustljiv, da bi voda mogla da prolazi kroz njega do krečnjaka. Funkcionalnost ovog sloja opada sa vremenom usled mikrobne biodegradacije i akumulacije taloga u porama. Materijali koji se uspešno koriste za organski sloj su kompost od otpadnih gljiva, kompostirani stajnjak i mešavine kompostiranih materijala sa jeftinijim organskim izvorima, kao što je trulo seno. Preporučuje se da debljina organskog sloja bude od 15-60 cm. Posebnu pažnju treba posvetiti postavljanju organskog sloja. Materijal treba da bude dobro izmešan i nanešen sa ujednačenom debljinom preko cele površine krečnjačkog sloja. Kada se jednom postavi, treba izbegavati svaku aktivnost koja može da poremeti organski sloj, kako bi se izbeglo stvaranje zona primarnog vertikalnog toka koje mogu da uvtlože sistem i smanje efikasnost tretmana.

Sistemi vertikalnog toka su sposobni da neutrališu kiselost i potpomognu taloženje metala i u teškim situacionim tretmanima. Zbog prinudnog kontakta AMD-a sa krečnjakom, neutralizacija kiselosti je ubrzana u ovim sistemima, u odnosu na anaerobna mokra polja. Sistemi vertikalnog toka generalno zahtevaju kraće vreme zadržavanja i manje površine.

Opisani sistemi obično su projektovani da u proseku uklanjaju kiselinu brzinom od 20 g/m²/dan (mada je praktično ova brzina >293 g/m²/dan), sa vremenom zadržavanja ≥ 15 h i za 20-ak godina rada [6].

Ostali tipovi pasivnog tretmana

Iznad su opisani najčešće korišćenih sistema za pasivan tretman kiselih rudničkih voda. Pored njih na raspolaganju je još nekoliko pasivnih tretmana koji se koriste u posebnim situacijama kao što su: krečnjački bazeni, krečnjačka peskovita korita, krečnjački bunari, i dr. Hibridi već gore opisanih sistema su: bioreaktori za redukciju sulfata (koriste biorazgradiv organski materijal unutar anaerobnih uslova radi stimulacije redukcije sulfata) i permeabilne reaktivne barijere.

ZAKLJUČAK

Sistemi pasivnog tretmana mogu da budu sastavni deo AMD strategije. Oni mogu funkcionisati kao samostalni tretman, ili kao pre-tretman radi smanjenja cene koštanja aktivnog tretmana. Performanse sistema pasivnih tretmana variraju značajno između projektovanih sistema, u skladu sa razlikama u uslovima samog mesta izvođenja. Jedan od faktora koji utiče na performanse sistema koji koristi krečnjak je kiselost influenta, jer sistem koji prima veću kiselost često je sposoban da neutrališe kiselost efektivnije. Pojedini pasivni tretmani su efektivni u obnavljanju voda sa niskim pH, velikom kiselošću i visokim koncentracijama kiselo rastvornih metala uključujući Fe i Al. Međutim, njihova efektivnost u uklanjanju Mn je generalno ograničena, osim u slučaju kada su za izvođenje tretmana dostupne prostrane površine. Ipak, pasivni tretmani najpogodniji su za obradu voda sa niskom kiselošću (< 800 mg CaCO₃/L tj. < 100-150 kg CaCO₃/dnevno) i malom brzinom protoka (< 50 L/s), a efluenti iz ovih sistema karakteriše približno neutralna vrednost pH (6-8) i niska koncentracija metala.

LITERATURA

- [1] C. Costello, Acid Mine Drainage: Innovative Treatment Technologies, U.S. EPA, October 2003.
- [2] C. Zipper, J. Skousen and C. Jage, Passive Treatment of Acid-Mine Drainage, Reclamation Guidelines for Surface Mined Land, Rowell River Project, Publication 460-133, 2011.
- [3] <http://www.wvu.edu/~agexten/landrec/passtrt/passtrt.htm>
- [4] G. R. Watzlaf, K. T. Schroeder, R. L. P. Kleinmann, C.L. Kairies and R. W. Nairn, The Passive Treatment of Coal Mine Drainage, DOE/NETL – 2004/1202.
<http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/ewr/water/pdfs/Passive%20Treatment.pdf>
- [5] http://biutec.at/safemanmin/DST/DST_files/SAFEMANMIN/WP3/chapter4/4.6.%20Passive%20biological%20systems.pdf
- [6] J. Taylor, S. Pape and N. Murphy, A Summary of Passive and Active Treatment Technologies for Acid and Metalliferous Drainage (AMD), Fifth Australian Workshop on Acid Drainage 29-31 August 2005, Fremantle, Western Australia

UDK: 669.228:669.3/.22:658.567:546.57(045)=861

STRUČNI RAD

Oblast: Reciklaža metala

**RECIKLAŽA SREBRA I BAKRA IZ ISTROŠENE POSREBRENE
BAKARNE ŽICE**

**RECYCLING SILVER AND COPPER FROM RUB OUT
COPPER WIRE PLATED WITH SILVER**

Silvana Dimitrijević¹, Vlastimir Trujić¹, Suzana Dragulović¹,
Radmila Marković¹, Željko Kamberović², Marija Korac², Nikola Vuković³

¹Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

²Tehnološko-metalurški fakultet Beograd, Univerzitet u Beogradu

³Rudarsko-geološki fakultet Beograd, Univerzitet u Beogradu

Izvod

U novije vreme povećan je interes za recikliranjem metala čime se smanjuje količina otpada kao i troškovi tretiranja otpadnih voda. Cilj ovog rada bio je da se iz istrošene posrebrene bakarne žice valorizuju srebro i bakar, a da se nečistoće, kao što su olovo, kalaj, antimon i kadmijum uklone. Srebro i bakar visoke čistoće (99,99 %) iz istrošene žice dobijeni su kombinacijom pirometalurških, elektrometalurških i hemijskih postupaka u laboratorijama i poluindustrijskim postrojenjima Instituta za rudarstvo i metalurgiju u Boru.

Ključne reči: *istrošena posrebrena bakarna žica, reciklaža, bakar, srebro*

Abstract

Recycling of secondary raw materials recently become more interesting, mainly due to reduced quantities of waste and price of waste water treatment. Aim of this work was recycling and production of copper and silver from rub out copper wire plated with silver. Silver and copper high purity (99,99%) from rub out copper wire realized by combining pyro-metallurgy, electro-metallurgy and chemical treatment in laboratory and pilot production plant in Institute of Mining and Metallurgy Bor.

Keywords: *rub out copper wire plated with silver, recycling, copper, silver*

¹ E-mail: silvana.dimitrijevic@irmbor.co.rs

1. UVOD

Danas poznate rezerve većeg broja metala koje se mogu eksploatirati raspoloživim komercijalnim tehnologijama nedovoljne su da, ako 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].

Recikliranje metala iz otpadnih materijala predstavlja ne samo ekonomski opravdanu potrebu, već i nezaobilaznu nužnost da bi se afirmisao deklarirani Princip održivog razvoja [2]. U recikliranju metala prednjače ekonomski najrazvijenije zemlje. U Zapadnoj Evropi reciklira se 55% bakra, 45% aluminijuma, itd., a u SAD, čak 90% olova. U našoj zemlji sa organizovanim recikliranjem metala počelo se relativno skoro, ali se recikliranju pridaje sve veći značaj zbog očiglednih ekonomskih efekata koji se na taj način mogu ostvariti [3].

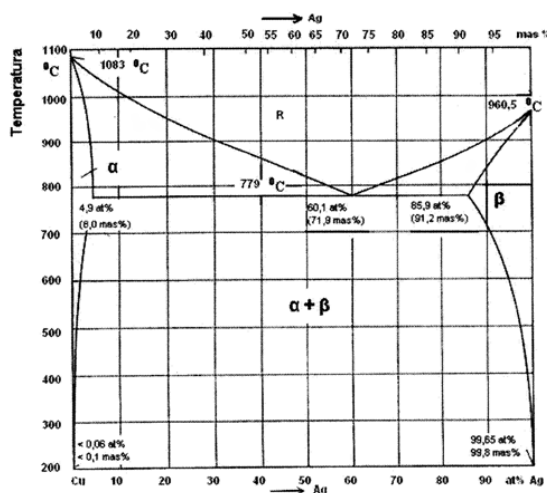
U novije vreme povećan je interes za recikliranjem metala čime se smanjuje količina otpada kao i troškovi tretiranja otpadnih voda. Razvoj industrije u svetu doveo je do povećanja količina sekundarnih sirovina koje su sve interesantnije kao polazna sirovina za proizvodnju mnogih metala. Sekundarni materijali uglavnom sadrže veliki procenat metala, pa se iz tog razloga velika pažnja poklanja razvoju tehnologija za njihovu preradu u cilju dobijanja metala visoke čistoće. Primenom savremenih tehnologija moguće je znatno smanjenje količina otpadnih materijala, smanjenje troškova tretiranja otpadnih voda i gasova, smanjenje potrošnje energije [4]. Veliki broj istraživanja i tehnologija našao je praktičnu primenu u procesima reciklaže. Prerada sekundarnih sirovina u odnosu na proizvodnju metala iz primarnih sirovina ima niz prednosti:

- Mnogo manje investicije u odnosu na preradu primarnih sirovina.
- Proizvodnja metala visoke čistoće uz visok stepen iskorišćenja istih.
- Manja potrošnja energije.
- Očuvanje prirodnih resursa.
- Manji troškovi tretiranja otpadnih voda i gasova. [5]

Reciklaža bakra je proces koji se hiljadama godina unazad primenjuje. Još u srednjem veku bilo je uobičajno da se posle rata bronzani topovi istope, a u ratnim vremenima čak i crkvena zvona su korišćena za proizvodnju topova. Danas se velika pažnja poklanja reciklaži bakra i legura bakra.

U Institutu za rudarstvo i metalurgiju, naročito poslednjih godina razvijen je veliki broj tehnologija za reciklažu plemenitih, retkih i pratećih metala iz sekundarnih sirovina različitog porekla. U ovom radu detaljno je opisana tehnologija za preradu posrebrene bakarne žice.

Sistem srebro–bakar je karakterističan primer dvokomponentne legure eutektičkog tipa, čiji je dijagram stanja prikazan na slici 1 [6].



Sl. 1. Dijagram stanja Cu-Ag

Dijagram stanja ukazuje na to da ovaj sistem pripada tipu sa potpunom rastvorljivošću u tečnom stanju i međusobno ograničenom rastvorljivošću u čvrstom stanju. Rastvorljivost komponenti se smanjuje sa sniženjem temperature. Maksimalna rastvorljivost bakra u srebru na eutektičkoj temperaturi (779°C) iznosi 8,8 mas %. Rastvorljivost srebra u bakru na istoj temperaturi je 8 mas %. Rastvorljivost bakra u srebru na sobnoj temperaturi je 0,2 mas%, a rastvorljivost srebra u bakru je 0,1 mas %. Eutektička tačka odgovara koncentraciji 28,1 mas % Cu i 71,9 mas % Ag [7].

2. EKSPERIMENTALNI DEO

U ovom radu predstavljen je tehnološki postupak prerade 285 kg istrošene posrebrene bakarne žice u cilju dobijanja srebra i bakra visoke čistoće. Posrebrene bakarna žica prerađivana je kombinacijom pirometalurških, elektrometalurških i hemijskih postupaka u laboratorijama i poluindustrijskim postrojenjima Instituta za rudarstvo i metalurgiju Bor.

Hemijski sastav žice, anoda i katodnog bakra određivan je na atomskom

apsorpcionom spektrofotometru, FAAS Perkins & Elmer, Model: 403.

Hemijski sastav elektrolita u toku procesa elektrolize određivan je ICP metodom, na atomskom emisionom spektrometru sa induktovano kuplovanom plazmom, model SPECTRO CIROS VISION.

Posrebrana bakarna žica topljena je u indukcionoj peći. Redukciona atmosfera u peći obezbeđena je topljenjem pod slojem ćumura u cilju sprečavanja oksidacije i isparavanja srebra.

Elektrolitička rafinacija anoda dobijenih topljenjem realizovana je na Novom poluindustrijskom postrojenju za elektrolitičku preradu anoda nestandardnog hemijskog sastava koje je specijalno projektovano za potrebe elektrohemijskih istraživanja [8].

Anodni mulj je prerađivan hemijskim postupcima a hemijski sastav srebra u prahu određivan je skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) sa energetsko-disperzivnom spektrometrijom (EDS). U radu je korišćen skenirajući elektronski mikroskop SEM model: JOEL JSM-6610LV proizvođača JOEL USA.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Određivanje hemijskog sastava posrebrne bakarne žice

Prva faza procesa prerade žice je određivanje hemijskog sastava. Hemijski sastav posrebrne bakarne žice prikazan je u tabeli 1.

Tabela 1. Hemijski sastav posrebrne bakarne žice

Element	Ag	Cu	Pb	Cd
%	1,27	98,71	0,016	0,001

Iz tabele 1 u kojoj je prikazan hemijski sastav posrebrne bakarne žice može se videti da žica pored bakra i srebra sadrži i nečistoće kao što su olovo i kadmijum. Cilj rafinacije je dobijanje bakra i srebra visoke čistoće (99,99 %) i uklanjanje ovih nečistoća.

3.2. Topljenje

Topljenjem je izliveno 12 anoda ukupne mase 282 kg dimenzija 280x400 mm. Hemijski sastav anoda prikazan je u tabeli 2.

Tabela 2. *Hemijski sastav anoda*

Element	Ag	Cu	Pb	Cd
%	1,99	97,99	0,013	0,001

Iz tabele 2 u kojoj je prikazan hemijski sastav anoda može se videti da se sadržaj nečistoća (Pb i Cd) smanjio a sadržaj srebra se povećao u toku procesa topljenja. Deo nečistoća je u toku procesa topljenja isparilo.

3.3. Elektrolitička rafinacija anoda sa povećanim sadržajem srebra

Elektrolitička rafinacija anoda dobijenih topljenjem realizovana je na Novom poluindustrijskom postrojenju za elektrolitičku preradu anoda nestandardnog hemijskog sastava prikazanom na slici 2 [8].



Sl. 2. *Novo poluindustrijsko postrojenje za elektrolitičku preradu bakarnih anoda nestandardnog hemijskog sastava – Linija I*

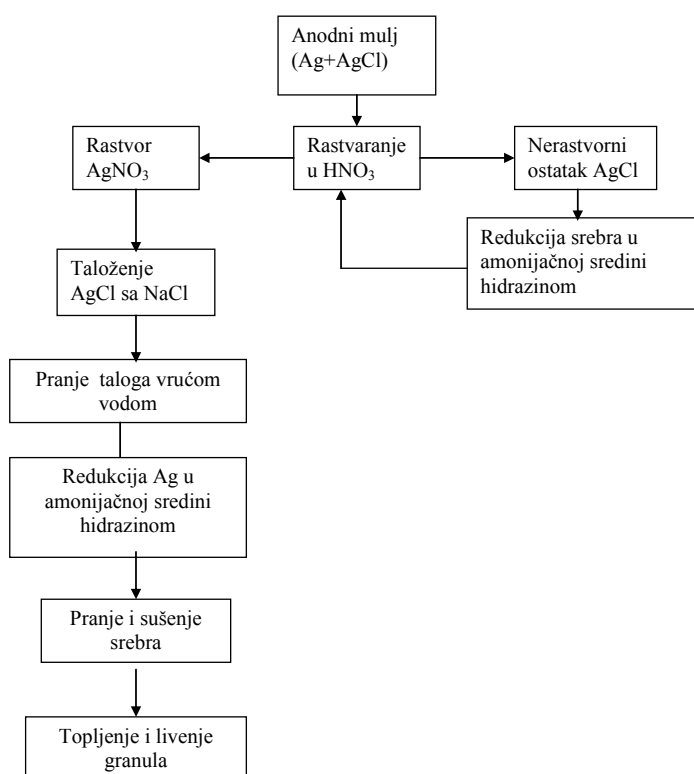
Za elektrolitičku rafinaciju korišćeno je 12 anoda ukupne mase 282 kg (tri ćelije). Proces je trajao 24 dana i to: I katodni period 13 dana i II katodni period 11 dana. Organizacija elektroda u ćelijama je: katoda-anoda-katoda, tako da se u svakoj ćeliji nalazilo po četiri anode. Međuelektrodno rastojanje je 80 mm, cirkulacija elektrolita: jedna izmena zapremine na 2 h. Jačina struje održavana je u opsegu 135-145 A, temperatura elektrolita u granicama 50-55°C, sadržaj bakra u elektrolitu 35-45 g/dm³, koncentracija sumporne kiseline u opsegu 160 do 180 g/dm³, sadržaj koloida: vodeni rastvor želatina i tiouree u 1 dm³ (3g želatina i 3g tiouree)/24 h. Tokom procesa meri se napon na svakoj ćeliji i napon na celom sistemu. Napon na ćeliji 1 kretao se u granicama: 325-350 mV, na ćeliji 2: 320-345 mV i na ćeliji 3: 330-360 mV. U toku procesa elektrolize u

sistem se dodaje 240 ml HCl na dan u cilju obaranja srebra u anodni mulj u obliku srebro-hlorida i sprečavanja elektrodepozicije srebra na katodi.

Elektrolitičkom rafinacijom bakarnih anoda dobijen je katodni bakar čistoće 99,99 % Cu sa sadržajem srebra od 0,0072 %.

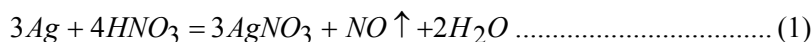
3.4. Prerada anodnog mulja

Anodni mulj sa sadržajem srebra od 55,87 % i sadržajem bakra od 18,89% prerađivan je tehnološkim postupkom prikazanim na slici 3 [9]. Anodni mulj pored bakra sadrži i olovo i kadmijum kao nečistoće. Srebro u anodnom mulju nalazi se delom u obliku elementarnog srebra a delom u obliku srebro-hlorida. Cilj hemijske rafinacije bio je da se dobije srebro čistoće 99,99 %.

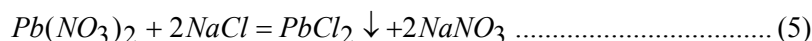


Sl. 3. Tehnološka šema prerade anodnog mulja

Prva faza prerade anodnog mulja je rastvaranje u razblaženoj azotnoj kiselini (1:1), pri čemu, osim srebra u rastvor prelaze i prisutne nečistoće, prema sledećim reakcijama:

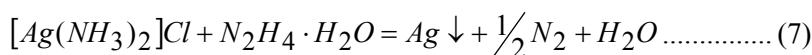
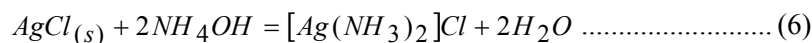


Srebro se od ostalih nečistoća iz nitratnog rastvora odvaja taloženjem natrijum-hloridom, pri čemu se, osim srebra taloži i prisutno olovo u obliku hlorida. Reakcije taloženja srebra i olova u obliku hlorida odvijaju se po sledećim jednačinama:



Dobijeni beli talog, koji predstavlja smešu srebra i olovo hlorida ispira se vrućom vodom do negativne reakcije na Cu^{2+} jon (proba sa NH_4OH) i na Pb^{2+} jon (proba sa SO_4^{2-}).

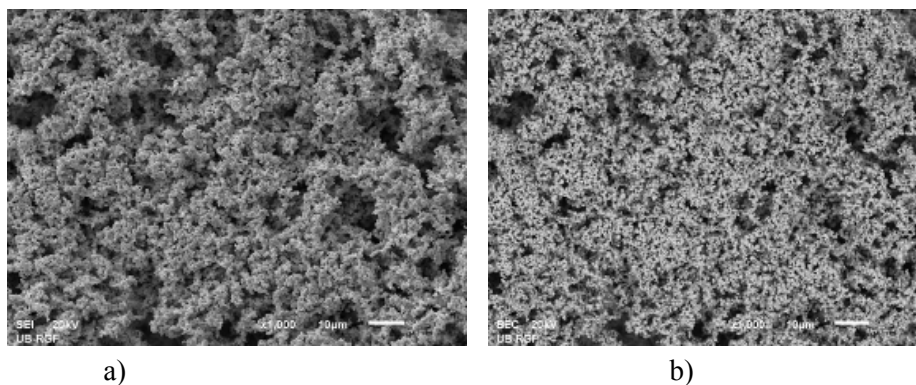
Srebro-hlorid se rastvara uz dodatak amonijum-hidroksida i redukuje do elementarnog srebra hidrazin-hidratom, prema sledećim jednačinama:



Dobijeni prah srebra se filtrira, ispira destilovanom vodom i etil alkoholom i suši na 105^0C .

Nakon sušenja srebro u prahu se analizira skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) sa energetske-disperzivnom spektrometrijom (EDS).

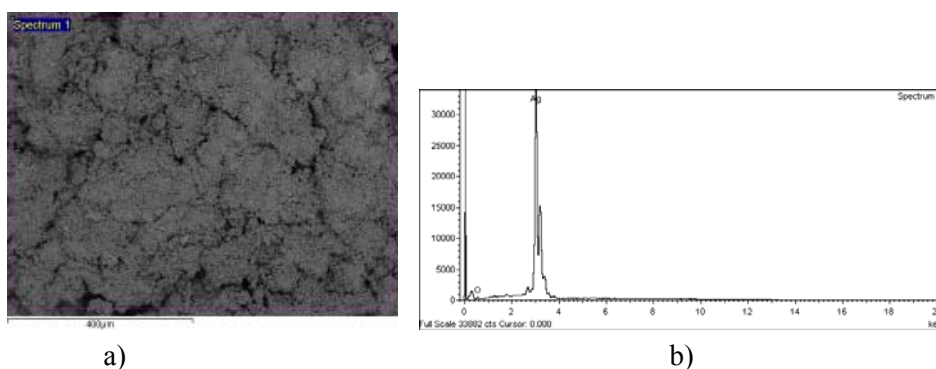
Na slici 4 (a i b) prikazan je SEM snimak: a - snimak dobijen povratno rasutim elektronima (BSE) i b - snimak dobijen sekundarnim elektronima (SE) srebrnog praha, a na slici 5 (a i b) EDS snimak dobijen savremenim energetske-disperzivnim spektrometrom sa EDS spektrom srebra.



a)

b)

SI. 4. SEM snimak srebra u prahu: a) BSE snimak b) SE snimak



a)

b)

SI. 4. EDS snimak sa EDS spektrom srebra u prahu a) EDS slika, b) EDS

Skenirajuća elektronska mikroskopija sa EDS analizom pokazala je sledeće:

- EDS analiza pokazuje čistoću srebra od 100%

Spectrum	In stats.	Ag	Total
Spectrum 1	Yes	100.00	100.00
Mean		100.00	100.00
Std. deviation		0.00	
Max.		100.00	
Min.		100.00	

- SEM snimci pokazuju ravnomernu veličinu zrna srebrnog praha

ZAKLJUČAK

Nakon prerade 285 kg posrebrene bakarne žice u laboratorijama i poluindustrijskim postrojenjima Instituta za rudarstvo i metalurgiju Bor, može se zaključiti sledeće:

- Izabrana kombinacija pirometalurških, elektrometalurških i hemijskih postupaka za preradu žice dala je odlične rezultate
- U procesima topljenja, livenja, elektrolitičke rafinacije i hemijske prerade mulja postignuto je visoko iskoršćenje metala (99,98%)
- Katodni bakar je čistoće 99,99%
- Hemijska analiza pokazala je čistoću srebra od 99,99% a EDS analiza čistoću od 100%

ZAHVALNICA

Ovaj rad je proistekao iz Projekta broj TR 34024 : “Razvoj tehnologija za reciklažu plemenitih, retkih i pratećih metala iz čvrstog otpada Srbije do visokokvalitetnih proizvoda” koji je finansiran od strane Ministarstva za prosvetu i nauku Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] N. Magdalinović, Recikliranje otpadnog materijala i sekundarnih sirovina u funkciji zaštite životne sredine, Beograd, 1995. (77-90)
- [2] A. Vassart, Putting the batteries back, Waste Management World XI-XII, 2003
- [3] 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)
- [4] W.W.Kelloog, J.Metals, 28 (12) 1976, p.p. 29-32
- [5] Kočovski B, Bakar i bakarne legure, Bakar, Bor, 1991.
- [6] K. Dies, Kupfer und Kupferlegierungen in der Technik, Springer-Verlag, Berlin, 1967.

- [7] P. Gertik, Plemeniti metali, GIP „Slobodan Jović“, Beograd, 1997.
- [8] Projektovanje postrojenja za elektrohemijska istraživanja i mini proizvodnju u oblasti proizvodnje bakra, Bakar 33 (1), 2008.
- [9] S. Dragulović, V. Gardić, S. Dimitrijević, A. Ivanović, Z. Stanojević-Šimšić, Reciklaža srebra iz srebrnih kontakata hemijskim postupkom, Zaštita materijala, 49 (3), 2008.

UDK: 669...5:669.715'75'5(045)=861

ORIGINALNI STRUČNI RAD

Oblast: Materijali

**STRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF SOME
ALUMINUM-BASED BINARY ALLOYS**

Ljubiša Balanović¹, Dragana Živković¹, Dragan Manasijević¹,
Ivana Marković¹, Nadežda Talijan², Vladan Čosović², Bata Marjanović¹

¹University of Belgrade, Technical faculty, Bor, Serbia

²University of Belgrade, Institute for chemistry, technology and metallurgy,
Belgrade, Serbia

Abstract

The purpose of this study is to investigate structural and mechanical properties of some aluminum-based alloys. Microstructures of the Al-Sn and Al-Zn binary alloys were examined using optic microscopy. The mechanical properties -Vickers hardness and micro hardness tests were investigated according to standard procedure.

Keywords: aluminum alloys, binary systems, Al-Sn, Al-Zn, structural properties, mechanical properties

1. INTRODUCTION

Aluminum is one of the most adaptable of the common foundry metals and the proportion of company that produced aluminum alloy is growing mostly because of the larger amounts being used for automotive and other application. Due to their good tribological and antifriction properties [1-3], and improvement of mechanical properties with additional alloying elements [4], engineering application of the Al-Me (Me=Sn,Zn) alloys is extensive. These alloys are usually related to plain bearing and smart materials, internal combustion engine pistons, cylinder liners [1, 3, 5, 6], but also as advanced lead-free materials [7].

Concerning the Al-Sn alloys, it should be mentioned that tin as alloying element to aluminum casting alloys have the purpose of reducing friction in bearing and bushing applications [8], because tin phase in those alloys melts at a very low temperature (227.7 °C) and can exude under emergency conditions to provide short-term liquid lubrication to rubbing surfaces if such bearings/bushings severely overheat in service [8,9].

¹E-mail: ljbalanovic@tf.bor.ac.rs

On the other hand, Zn-Al alloys and other Zn-Al-based alloys are promising materials for the development of high temperature solders. The main applications for high-temperature ($T_m \geq 230^\circ\text{C}$) solders within the electronics industry are for advanced packing technologies, e.g. die-attach and BGA (Ball Grid Array) solder spheres, chip-scale package (CSP) and multi-chip modelling (MCM).

The phase diagrams of Al-Zn and Al-Sn are shown in Fig.1, according to Ref. [10].

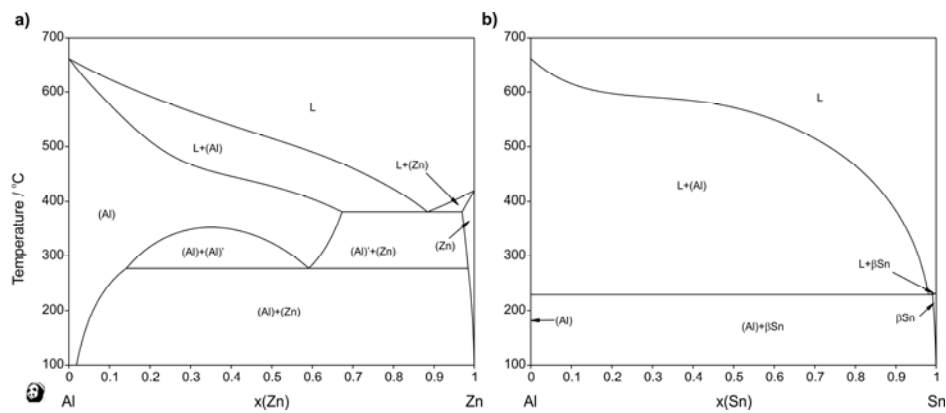


Fig. 1. Phase diagrams of Al-Zn (a) and Al-Sn (b)

The results of structural and mechanical properties investigation for binary Al-Zn and Al-Sn alloys are presented in this paper as a contribution to better knowledge of these aluminum-based materials characteristics.

2. EXPERIMENTAL

The samples were prepared by induction melting of pure metals (purity higher than 99.99%) under protective atmosphere. The alloys were melted and cooled repeatedly to improve homogeneity. The total mass losses of the prepared ingots were less than 1 mass%.

The composition and masses of investigated samples are presented in Table 1.

Table 1. Composition (at. %) and masses (in g) of the investigated samples*a) Al-Sn alloys*

Alloy	xAl	xSn	mAl	mSn	m _{total}
H1	0	1	0	7.3	7.3
H2 (eut)	0.0202	0.9798	0.034	7.208	7.242
H3	0.2	0.8	0.359	6.327	6.687
H4	0.4	0.6	0.785	5.178	5.963
H5	0.6	0.4	1.295	3.798	5.093
H6	0.8	0.2	1.919	2.110	4.030
H7	1	0	2.7	0	2.7

b) Al-Zn alloys

Alloy	xAl	xZn	mAl	mZn	m _{total}
F1	0	1	0	7.14	7.14
F2 (eut)	0.1165	0.8835	0.340	6.242	6.582
F3	0.2	0.8	0.579	5.610	6.188
F4	0.4	0.6	1.137	4.133	5.270
F5	0.6	0.4	1.676	2.708	4.384
F6	0.8	0.2	2.197	1.331	3.528
F7	1	0	2.7	0	2.7

Microscopic analysis of investigated samples was performed by light optical microscopy (LOM), using a Reichert MeF2 microscope with max magnification x500. Before chemical etching by Keller's reagents - 2.5 mL HNO₃, 1.5 mL HCl and 1.0 mL HF, grinding using coarse abrasives and subsequent polishing of the surface using fine abrasives, were done in the frame of standard metallographic procedure.

Hardness measurements were done using standard procedure according to Vickers, with a diamond indenter, in the form of a square-based pyramid with an angle of 136 between the opposite faces at the vertex and load of 10 kg for Al-Zn and 5 kg for Al-Sn alloys. Vickers micro hardness was measured using instrument PTM-3 with 50 grams load force, depending on a phase. The time for the initial application of the force is 2 to 8 seconds, and the test force is maintained for 10 to 15 seconds.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The results of microstructural analysis of investigated Al-Sn and Al-Zn samples (Tab.1), obtained by optical microscopy, are shown in Fig.2 and 3, respectively.

As can be noticed, (Al+ β Sn) eutectic structure is shown in Fig.2 (H2), while structure in Figs.2 (H3-H6) consists of light primary aluminum crystals in gray tin-based reach base, with dark etched tin grain boundaries. Such obtained results are in agreement with phase diagram given in Fig.1b, confirming that crystallization of Al-Sn alloys goes with aluminum crystals formation below liquidus temperatures, forming a mixture consisting of solid aluminum and tin-reach solution.

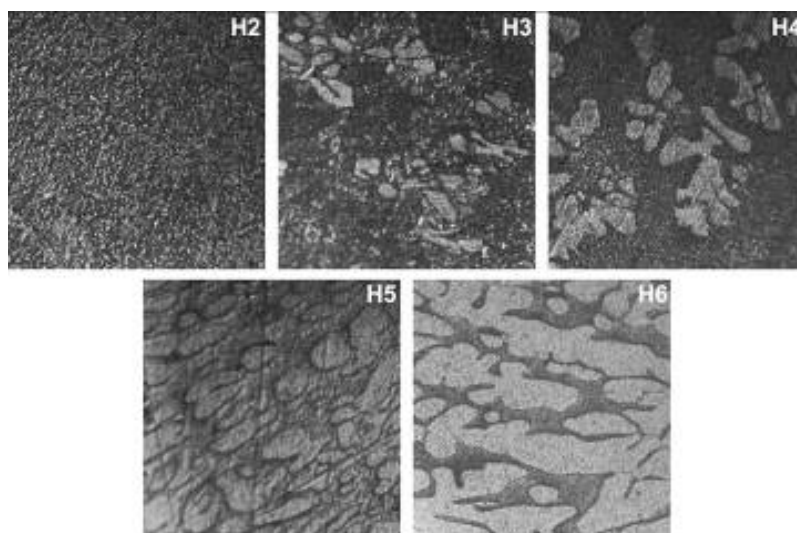


Fig. 2. Characteristic optic microphotographs of Al-Sn alloys:
H2 (eut) ($x_{Al}=0.0202$), H3 ($x_{Al}=0.2$), H4 ($x_{Al}=0.4$), H5 ($x_{Al}=0.6$) and
H6 ($x_{Al}=0.8$) - magnification 500x

Concerning the Al-Zn alloys, typical microstructures of examined alloys are shown in Fig 3 (F3-F6), while in Fig. 3 (F2) characteristic (Al)+(Zn) eutectic structure is shown, which is in accordance with the most recent research of these binary alloys in [11].

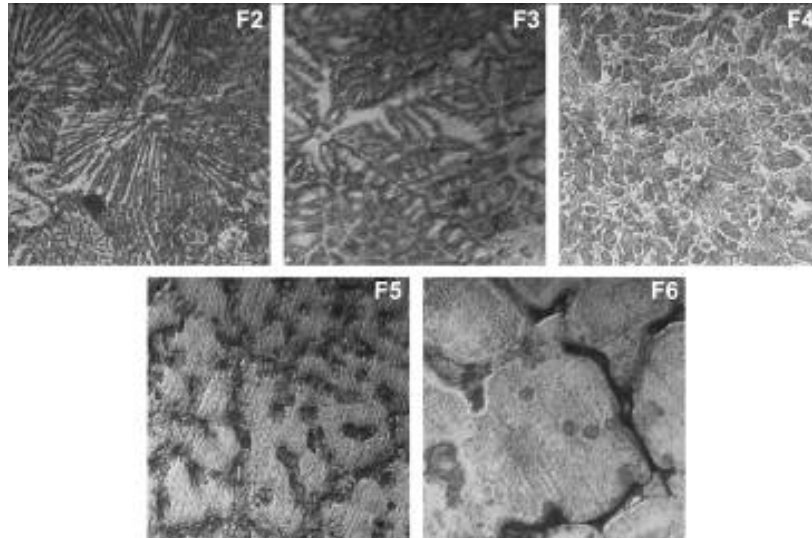


Fig. 3. Characteristic optic microphotographs of Al-Zn alloys:
F2 (eut) ($x_{Al}=0.1165$), F3 ($x_{Al}=0.2$), F4 ($x_{Al}=0.4$), F5 ($x_{Al}=0.6$) and
F6 ($x_{Al}=0.8$) - magnification 500x

The values, measured for hardness and microhardness of investigated Al-Sn and Al-Zn sample, are presented in Tab.2 and in Figs.4 and 5, respectively.

Table 2. Measured values of hardness and microhardness of investigated samples: Al-Sn (a) and Al-Zn (b)

a) Al-Sn alloys

Alloy	x_{Al}	x_{Sn}	$HV_{\square 50}$	HV_5
H1	0	1	/	/
H2 (eut)	0.0202	0.9798	15.68	10.35
H3	0.2	0.8	20.02	13.08
H4	0.4	0.6	19.89	14.78
H5	0.6	0.4	25.73	16.65
H6	0.8	0.2	29.76	19
H7	1	0	/	/

b) Al-Zn alloys

Alloy	xAl	xZn	HV _{□50}	HV ₅
F1	0	1	/	/
F2 (eut)	0.1165	0.8835	94.06	56.58
F3	0.2	0.8	103.44	72.42
F4	0.4	0.6	95.76	75.42
F5	0.6	0.4	96.54	88.32
F6	0.8	0.2	132.03	97.8
F7	1	0	/	/

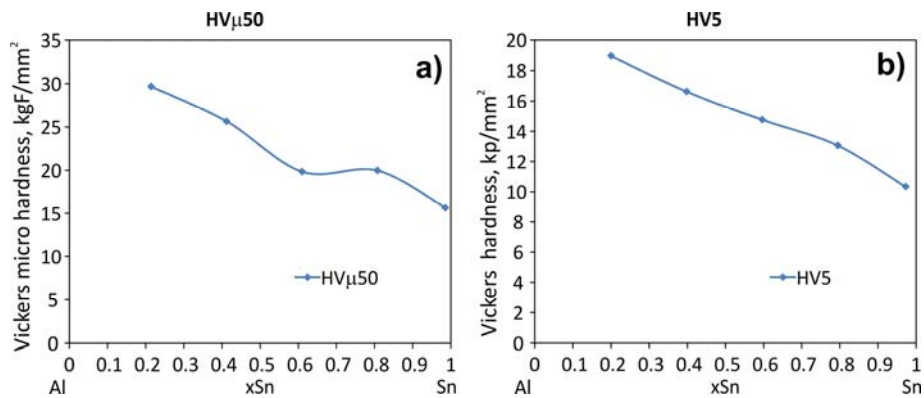


Fig. 4. Graphical presentation of microhardness (a) and hardness (b) measured values for Al-Sn alloys

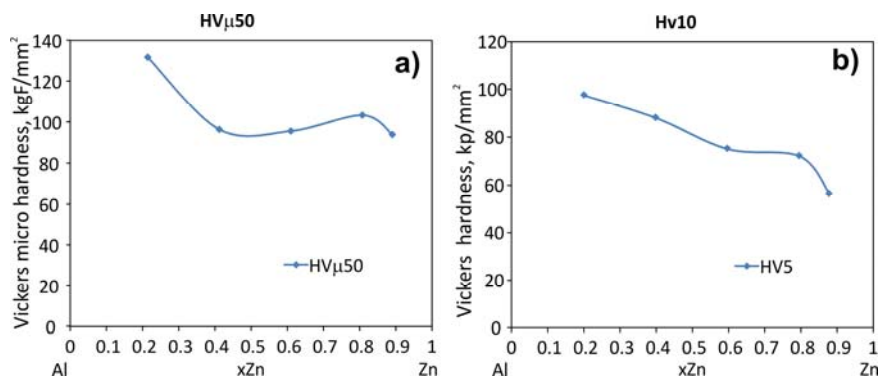


Fig. 4. Graphical presentation of microhardness (a) and hardness (b) measured values for Al-Zn alloys

As can be seen in the case of Al-Sn alloys, obtained values for hardness and microhardness show that both parameters decrease with tin content increase in the alloys, while similar trend can be seen in the case of Al-Zn alloys – decreasing of both examined mechanical properties with increasing of zinc content.

CONCLUSION

The results of metallographic investigations using light optic microscopy, hardness and microhardness investigations for two aluminum-based systems, Al-Sn and Al-Zn, were presented in short in this work.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors are grateful to the Ministry of Education and Science and Protection of the Republic of Serbia - project N^o172037 for financial support. Presented investigations were also done in the frame of COST MP0602 Action.

REFERENCES

- [1] G. Yuan, X. Zhang, Y. Lou, Z. Li, Tribological characteristics of new series of Al-Sn-Si alloys, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 13 (4) (2003), pp. 774-780.
- [2] S. Abis, G. Barucca, P. Mengucci, Electron microscope characterization of Al-Sn metal-metal matrix composites, *J. Alloy & Compd.*, 215 (11) (1994), pp. 309-314.
- [3] S. Abis, G. Onofrio, New bearing aluminum-based alloys, *Proceedings of Advanced Materials, Milano (Italy), 1989*, pp. 511-513.
- [4] R. Schouwenaars, J.A. Torres, V.H. Jacobo, A. Ortiz, Tailoring the Mechanical Properties of Al-Sn-Alloys for Tribological Applications, *Materials Science Forum*, 317 (2007), pp.539-543.
- [5] I. Keijiti, M. Zoshimi, F. Kenichiro (Toyota, Japan), Al-Sn Base bearing alloy and composite, United States Patent 4296183 (<http://www.freepatentsonline.com/4296183.html>)
- [6] A. Milosavljević, A. Kostov, R. Todorović, *Smart Materials: Shape Memory Alloys, Bakar/Copper*, Vol. 36, 1 (2011), pp. 39-44.

- [7] M. Kitajima, T. Shono, Development of Sn-Zn-Al lead-free solder alloys, *Fujitsu Sci.Tech.J.*, 41 (2) (2005), pp. 225-235.
- [8] D. Apelian, *Aluminum Cast Alloys: Enabling Tools for Improved Performance*, North American Die Casting Association, Wheeling, Illinois (USA), 2009.
- [9] Gaber, Mechanical and resistometry studies on Al-Zn alloys, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1 (3)(1990), pp. 137-142.
- [10] A.J. McAlister, in: *Binary Alloy Phase Diagrams*, T.B. Massalski (ed.), Metals Park, Ohio: Am. Soc. Met. 1986.
- [11] Ž. Skoko, S. Popović, G. Štefanić, Microstructure of Al-Zn and Zn-Al alloys, *Croatica Chemica Acta*, 82 (2) (2009), pp. 405-420.

SADRŽAJ
CONTENS

M. M. Pavlović, V. Čosović, N. Talijan, M. G. Pavlović, V. Bojanić STRUKTURA I SVOJSTVA ELEKTROPROVODNIH KOMPOZITANIH MATERIJALA NA BAZI LIGNOCELULOZE I BAKARNOG PRAHA STRUCTURE AND PROPERTIES OF ELECTROCONDUCTIVE COMPOSITE MATERIALS BASED ON LIGNOCELLULOSE AND COPPER POWDER	1
S. Stankov PRIMENA KONTROLERA SIEMENS S7-1200 KOD MAŠINE ZA NAREZIVANJE ZAVRTNJEVA APPLICATION OF THE CONTROLLER SIEMENS S7-1200 IN MACHINE FOR THREADING SCREWS	11
S. Filipović, J. Stanković, S. Dimitrijević, R. Marković, G. Slavković PROJEKTOVANJE UVEĆANOG LABORATORIJSKOG POSTROJENJA ZA ELEKTROHEMIJSKA ISPITIVANJA DESIGN OF ENLARGED LABORATORY PLANT FOR ELECTROCHEMICAL INVESTIGATIONS.....	23
M. D. Dimitrijević KISELE RUDNIČKE VODE ACID MINE DRAINAGE.....	33
M. D. Dimitrijević, M. M. Nujkić, S. M. Milić OBRADA KISELIH RUDNIČKIH VODA KREČOM THE LIME TREATMENT OF ACID MINE DRAINAGE	45
M. D. Dimitrijević, S. Č. Alagić PASIVNI TRETMAN KISELIH RUDNIČKIH VODA PASSIVE TREATMENT OF ACID MINE DRAINAGE.....	57
S. Dimitrijević, V. Trujić, S. Dragulović, R. Marković, Ž. Kamberović, M. Korać, N. Vuković RECIKLAŽA SREBRA I BAKRA IZ ISTROŠENE POSREBRENE BAKARNE ŽICE RECYCLING SILVER AND COPPER FROM RUB OUT COPPER WIRE PLATED WITH SILVER.....	69
Lj. Balanović, D. Živković, D. Manasijević, I. Marković, N. Talijan, V. Čosović, B. Marjanović STRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF SOME ALUMINUM- BASED BINARY ALLOYS.....	79

UPUTSTVO AUTORIMA

Časopis BAKAR izlazi dva puta godišnje i objavljuje naučne, stručne i pregledne radove. Za objavljivanje u časopisu prihvataju se isključivo originalni radovi koji nisu prethodno objavljivani i nisu istovremeno podneti za objavljivanje negde drugde. Radovi se anonimno recenziraju od strane recenzenta posle čega uredništvo donosi odluku o objavljivanju. Rad priložen za objavljivanje treba da bude pripremljen prema dole navedenom uputstvu da bi bio uključen u proceduru recenziranja. Neodgovarajuće pripremljeni rukopisi biće vraćeni autoru na doradu.

Obim i font. Rad treba da je napisan na papiru A4 formata (210x297 mm), margine (leva, desna, gornja i donja) sa po 25 mm, u Microsoft Wordu novije verzije, fontom Times New Roman, veličine 12, sa razmakom 1,5 reda, obostrano poravnat prema levoj i desnoj margini. Preporučuje se da celokupni rukopis ne bude manji od 5 strana i ne veći od 10 strana.

Naslov rada treba da je ispisan velikim slovima, bold, na srpskom i na engleskom jeziku. Ispod naslova rada pišu se imena autora i institucija u kojoj rade. Autor rada zadužen za korespondenciju sa uredništvom mora da navede svoju e-mail adresu za kontakt u fusnoti.

Izvod se nalazi na početku rada i treba biti dužine do 200 reči, da sadrži cilj rada, primenjene metode, glavne rezultate i zaključke. Veličina fonta je 10, italic.

Ključne reči se navode ispod izvoda. Treba da ih bude minimalno 3, a maksimalno 6. Veličina fonta je 10, italic.

Izvod i ključne reči treba da budu date i na engleski jezik.

Osnovni tekst. Radove treba pisati jezgrovito, razumljivim stilom i logičkim redom koji, po pravilu, uključuje uvodni deo s određenjem cilja ili problema rada, opis metodologije, prikaz dobijenih rezultata, kao i diskusiju rezultata sa zaključcima i implikacijama.

Glavni naslovi trebaju biti urađeni sa veličinom fonta 12, bold, sve velika slova i poravnati sa levom marginom.

Podnaslovi se pišu sa veličinom fonta 12, bold, poravnato prema levoj margini, velikim i malim slovima.

Slike i tabele. Svaka ilustracija i tabela moraju biti razumljive i bez čitanja teksta, odnosno, moraju imati redni broj, naslov i legendu (objašnjenje oznaka, šifara, skraćenica i sl.). Tekst se navodi ispod slike, a iznad tabele. Redni brojevi slika i tabela se daju arapskim brojevima.

Reference u tekstu se navode u ugličastim zagradama, na pr. [1,3]. Reference se prilažu na kraju rada na sledeći način:

[1] B.A. Willis, Mineral Processing Technology, Oxford, Pergamon Press, 1979, str. 35. (za poglavlje u knjizi)

[2] H. Ernst, *Research Policy*, 30 (2001) 143–157. (za članak u časopisu)

[3] www: <http://www.vanguard.edu/psychology/apa.pdf> (za web dokument)

Navođenje neobjavljenih radova nije poželjno, a ukoliko je neophodno treba navesti što potpunije podatke o izvoru.

Zahvalnost se daje po potrebi, na kraju rada, a treba da sadrži ime institucije koja je finansirala rezultate koji se daju u radu, sa nazivom i brojem projekta; ili ukoliko rad potiče iz magistarske teze ili doktorske disertacije, treba dati naziv teze/disertacije, mesto, godinu i fakultet na kojem je odbranjena. Veličina fonta 10, italic.

Radovi se šalju prevashodno elektronskom poštom ili u drugom elektronskom obliku.

Adresa uredništva je:

Časopis BAKAR

Institut za rudarstvo i metalurgiju

Zeleni bulevar 35, 19210 Bor

E-mail: nti@irnbor.co.rs ; ana.kostov@irnbor.co.rs

Telefon: 030/454-254; 030/454-108

Svim autorima se zahvaljujemo na saradnji.

INSTRUCTIONS FOR THE AUTHORS

COPPER Journal is published twice a year and publishes the scientific, technical and review paper works. Only original works, not previously published and not simultaneously submitted for publications elsewhere, are accepted for publication in the journal. The papers are anonymously reviewed by the reviewers after that the Editorial decided to publish. The submitted work for publication should be prepared according to the instructions below as to be included in the procedure of reviewing. Inadequate prepared manuscripts will be returned to the author for finishing.

Volume and Font Size. The paper needs to be written on A4 paper (210x297 mm), margins (left, right, top and bottom) with each 25 mm, in the Microsoft Word later version, font Times New Roman, size 12, with 1.5 line spacing, justified to the left and right margins. It is recommended that the entire manuscript cannot be less than 5 pages and not exceed 10 pages.

Title of Paper should be written in capital letters, bold, in Serbian and English. Under the title, the names of authors and their affiliations should be written. Corresponding author must provide his/her e-mail address for contact in a footnote.

Abstract is at the beginning of the paper and should be up to 200 words include the aim of the work, the applied methods, the main results and conclusions. The font size is 10, italic.

Keywords are listed below the abstract. They should be minimum 3 and maximum of 6. The font size is 10, italic.

Abstract and Keywords should be also given in English language.

Basic Text. The papers should be written concisely, in understandable style and logical order that, as a rule, including the introduction part with a definition of the aim or problem of the work, a description of the methodology, presentation of the obtained results as well as a discussion of the results with conclusions and implications.

Main Titles should be done with the font size 12, all capital letters and aligned to the left margin.

Subtitles are written with the font size 12, bold, aligned to the left margin, large and small letters.

Figures and Tables. Each figure and table must be understandable without reading the text, i.e., must have a serial number, title and legend (explanation of marks, codes, abbreviations, etc.). The text is stated below the figure and above the table. Serial numbers of figures and tables are given in Arabic numbers.

References in the text are cited in square brackets, e.g. [1,3]. References are enclosed at the end of the paper as follows:

[1] B.A. Willis, Mineral Processing Technology, Oxford, Pergamon Press, 1979, p. 35. (*for the chapter in a book*)

[2] H. Ernst, *Research Policy*, 30 (2001) 143–157. (*for the article in a journal*)

[3] <http://www.vanguard.edu/psychology/apa.pdf> (*for web document*)

Citation of the unpublished works is not preferable and, if it is necessary, as much as possible completed data source should be listed.

Acknowledgement is given, as needed, at the end of the paper and should include the name of institution that funded the given results in the paper, with the project title and number; or if the work is resulted from the master thesis or doctoral dissertation, it should give the title of thesis/dissertation, place, year and faculty/university where it was defended. Font size is 10, italic.

The manuscripts are primarily sent by e-mail or in other electronic form.

Editorial Address: Journal COPPER
Mining and Metallurgy Institute Bor
35 Zeleni bulevar, 19210 Bor
E-mail: nti@irmbor.co.rs ; ana.kostov@irmbor.co.rs
Telephone: +381 30/454-254; +381 30/454-108

We are thankful for all authors on cooperation.