

INSTITUT ZA RUDARSTVO I METALURGIJU BOR



Cu

UDC 669.3
ISSN 0351-0212

Broj 2 Volumen 42 2017

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, tehnologije, 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 Biserka Trumić, *naučni savetnik*
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor
E-mail: biserka.trumic@irmbor.co.rs
Tel. 030/454-272

Urednik

Vesna Marjanović, *dipl.inž.*

Prevodilac

Nevenka Vukašinović, *prof.*

Tehnički urednik

Suzana Cvetković, *teh.*

Priprema za štampu

Vesna Simić, *teh.*

Štampa

Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

Tiraž: 30 primeraka

Internet adresa

www.irmbor.co.rs

Izdavanje časopisa finansijski podržavaju

Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja 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 Mile Bugarin, *naučni savetnik*
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor
Prof. dr Milan Antonijević, *red. prof.*
Tehnički fakultet Bor
Prof. dr Tatjana Volkov Husović, *vanr. prof.*
Tehnološko-metalički fakultet Beograd
Doc. dr Milica Gvozdenović, *docent*
Tehnološko-metalički fakultet Beograd
Doc. dr Mile Dimitrijević, *docent*
Tehnički fakultet Bor
Dr Silvana Dimitrijević, *naučni saradnik*
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor
Dr Ana Kostov, *naučni savetnik*
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor
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 Minić, *red. prof.*
Fakultet tehničkih nauka Kosovska Mitrovica
Dr Milanče Mitovski
RTB - Bor Grupa
Dr Miroslav Sokić, *naučni savetnik*
Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina Beograd
Dr Jasmina Stevanović, *naučni savetnik*
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju Beograd
Dr Srećko Stopić
RWTH Aachen, IME Aachen, Nemačka
Dr Nadežda Talijan, *naučni savetnik*
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju Beograd
Dr Viša Tasić, *viši 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-metalički 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 informatics, 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. Biserka Trumic, *Principal Research Fellow*
Mining and Metallurgy Institute Bor
E-mail: biserka.trumic@irmbor.co.rs
Phone: +38130/454-272

Editor

Vesna Marjanović, *B.Eng.*

English Translation

Nevenka Vukašinović

Technical Editor

Suzana Cvetković

Preprinting

Vesna Simić

Printed in

Mining and Metallurgy Institute Bor

Circulation: 30 copies

Web site

www.irmbor.co.rs

COPPER is financially supported by

The Ministry of Education, Science and Technological Development 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. Mile Bugarin, *Principal Research Fellow*
Mining and Metallurgy Institute Bor
Prof.Ph.D. Milan Antonijević,
Technical Faculty 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
Ph.D. Silvana Dimitrijević, *Research Associate*
Mining and Metallurgy Institute Bor
Ph.D. Ana Kostov, *Principal Research Fellow*
Mining and Metallurgy Institute Bor
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, *Principal Research Fellow*
Institute for Technology of Nuclear and Other Raw Materials Beograd
Ph.D. Jasmina Stevanović, *Principal Research Fellow*
Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy Belgrade
Prof.D. Srećko Stopić
RWTH Aachen, IME Aachen, Germany
Ph.D. Nadežda Talijan, *Principal Research Fellow*
Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy Belgrade
Ph.D. Višnja Tasić, *Senior 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

BAKAR 42 (2017) 2 COPPER

UDK: 549.3(045)=163.41

ORIGINALNI STRUČNI RAD

Oblast: Minerologija

MINERALOŠKA KARAKTERIZACIJA EFLORESCENTNIH SULFATNIH SOLI IZ DOLINE BORSKE REKE

MINERALOGICAL CHARACTERIZATION OF EFFLORESCENT SULFATE SALTS FROM THE BOR RIVER VALLEY

Stefan Đordjevski

Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, Zeleni Bulevar 35, 19210 Bor, Srbija,
e-mail: stefan.djordjevski@irmbor.co.rs

Izvod

Eflorescentne soli nastaju isparavanjem rastvora bogatog rastvorenim solima metala pri čemu soli kristališu i formiraju oblogu na površini materijala. Ove soli se javljaju u sušnom periodu godine na obalama Borske reke i pored ispusta otpadnih voda bogatih rastvorenim sulfatima metala. U uzorcima eflorescentnih sulfatnih soli iz doline Borske reke identifikovani su seldeči minerali: epsomit ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), melanterit ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), kalkantit ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), halotrichit ($FeAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$), gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) i heksahidrit ($MgSO_4 \cdot 6H_2O$). Nakon prve kiše ove soli se lako rastvaraju i hidrolizuju u kišnici. Na taj način se metali i kiselost ponovo vraćaju u Borskiju reku.

Ključne reči: Borska reka, eflorescentne sulfatne soli, metali, minerali, XRD

Abstract

Efflorescent salts are formed by evaporation of the solution rich in dissolved metal salts and subsequent crystallization and formation of coating on the surface of the material. Those salts emerge in dry period of the year on the banks of Bor River and near the wastewater effluents rich in dissolved metal sulfates. In the samples of efflorescent sulfate salts from the valley of Bor River, following minerals were identified: epsomite ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), melanterite ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), chalcanthite ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), halotrichite ($FeAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$), gypsum ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) and hexahydrite ($MgSO_4 \cdot 6H_2O$). After the first rainfall, those salts are easily dissolved and hydrolyzed in rainwater. In that way, metals and acidity are returned into Bor River.

Keywords: Bor River, Efflorescent sulfate salts, Metals, Minerals, XRD

UVOD

Eflorescentne soli nastaju isparavanjem rastvora bogatog rastvorenim solima metala pri čemu soli kristališu i formiraju oblogu na površini materijala. Eflorescentne soli mogu biti problem u građevinarstvu npr. kada voda rastvor soli iz betona, zatim dobijeni rastvor migrira na površinu i ispari ostavljajući belu skramu. Eflorescenciju ne treba mešati sa fluorescencijom koja predstavlja jedan vid emitovanja svetlosti od strane materijala.

Kisele rudničke vode sadrže visoke koncentracije rastvorenih sulfata metala. U sušnom periodu godine kada je temperatura vazduha najviša, isparavanjem kiselih rudničkih voda mogu nastati eflorescentne sulfatne soli na zemljištu u okolini ovih voda. Nakon prve kiše, ove soli se lako rastvaraju u kišnici i na taj način eflorescentne soli ponovo dospevaju u rastvoreno stanje. Rastvaranjem ove soli hidrolizuju pri čemu se snižava pH vrednost vode i oslobađa se kiselost koja je bila vezana u ovim solima tokom sušnog perioda. Na primer, hidroliza gvožđe(II)-sulfata i nastajanje vodonikovih jona (H^+) može se prikazati sledećom povratnom reakcijom:



U okolini borskih rudnika bakra i metalurških postrojenja postoje mnogi ispušti otpadnih voda bogatih solima metala. Te vode se mogu svrstati u dve grupe: 1) kisele rudničke vode koje nastaju oksidacijom sulfidnih minerala u jalovini u prisustvu vode i kiseonika, i 2) industrijske (metalurške) otpadne vode koje nastaju preradom rude bakra. Opis lokacija na kojima se ove vode ispuštaju i hemijski sastav ovih otpadnih voda može se naći u literaturi [1-6]. Na primer, koncentracija bakra u vodi Borske reke je u opsegu od 1,5 mg/l do 27 mg/l, koncentracija gvožđa je u opštu od 1,1 mg/l do 130 mg/l, a koncentracija sulfata je u opštu od 0,7 g/l do 1,2 g/l [1]. Eflorescentne sulfatne soli koje nastaju u sušnom periodu na obali Borske reke prikazane su na slici 1. Cilj ovog rada je da prikaže koji se minerali javljaju u eflorescentnim sulfatnim solima koje nastaju pored otpadnih voda Rudarsko-topioničarskog basena Bor.



Sl. 1. Eflorescentne sulfatne soli pored Borske reke. a) Borska reka neposredno ispod ispusta komunalnih otpadnih voda grada Bora i metalurških otpadnih voda RTB-a. b) Borska reka neposredno pre ušća sa Kriveljском rekom, nizvodno od sela Slatina

MATERIJAL I METODE

Uzorkovanje eflorescentnih sulfatnih soli izvršeno je 08.08.2017. Oznake uzoraka, opis mesta uzorkovanja i koordinate mesta sa kojih su uzeti uzorci prikazani su u tabeli 1. Fotografije mesta sa kojih su uzeti uzorci prikazane su na slici 2. Uzorci ES1, ES2 i ES3 su uzeti pored obale Borske reke u blizini

ispusta metalurških otpadnih voda i komunalnih otpadnih voda grada Bora (ispod pruge na putu od Bora prema selu Oštrelj). Uzorak ES4 uzet je pored obale jezera Robule. Uzorak ES5 uzet je pored izlaza kolektora Saraka potoka (pritoka Kriveljske reke), na mestu gde izbijaju kisele rudničke vode u podnožju deponije raskrivke površinskog kopa Veliki Krivelj.



Sl. 2. Fotografije koje prikazuju mesta sa kojih su uzorkovane eflorescentne sulfatne soli. a) uzorak ES1 (pored Borske reke). b) uzorci ES2 i ES3 (pored Borske reke). c) uzorak ES4 (pored jezera Robule). d) uzorak ES5 (pored kolektora Saraka potoka)

Tabela 1. Opis mesta uzorkovanja eflorescentnih sulfatnih soli

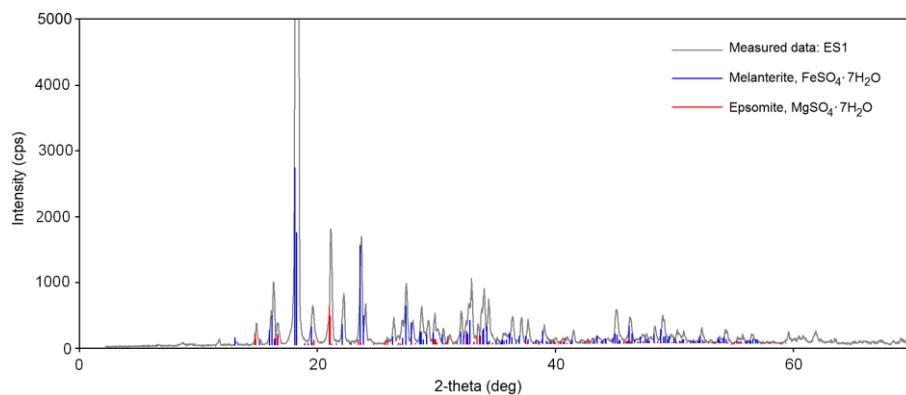
Oznaka uzorka	Opis mesta uzorkovanja	Koordinate
ES1	Pored Borske reke u blizini ispusta metalurških otpadnih voda i komunalnih otpadnih voda grada Bora	N:44,06175; E:22,13180
ES2		N:44,06113; E:22,13229
ES3		N:44,06116; E:22,13230
ES4	Pored jezera Robule	N:44,06327; E:22,13659
ES5	Pored izlaza kolektora Saraka potoka	N:44,11007; E:22,12526

Uzorci su samleveni u ahatnom avanu i snimljeni na rendgenskom difraktometru za kristalni prah MiniFlex II koji je opremljen rendgenskom cevi sa bakarnom anodom i sekundarnim monohromatorom. Snimanja su vršena u oblasti 2θ od 2° do 70° , sa korakom od $0,02^\circ$. Identifikacija minerala (kvalitativna XRD analiza) vršena je upoređivanjem snimljenih difraktograma sa podacima iz baze podataka u softveru PDXL.

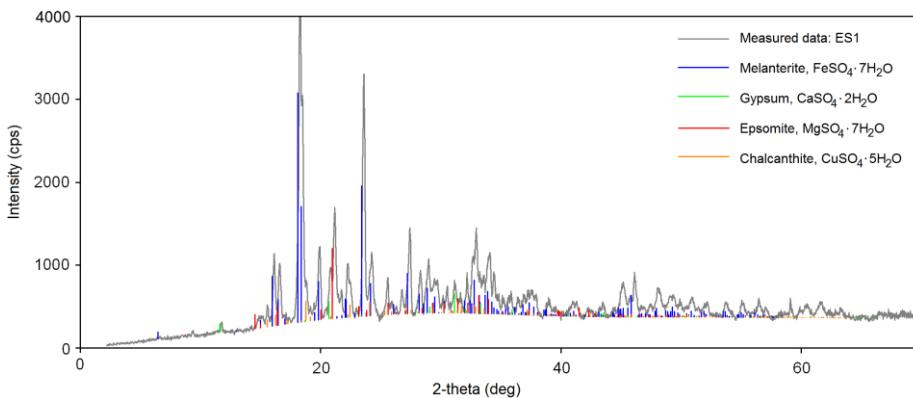
REZULTATI I DISKUSIJA

Difraktogrami dobijeni rendgensko-difrakcionom (XRD) analizom uzoraka eflorescentnih sulfatnih soli prikazani su na slikama 3, 4, 5, 6 i 7. Rezultati identifikacije minerala u uzorcima eflorescentnih sulfatnih soli prikazani su u tabeli 2.

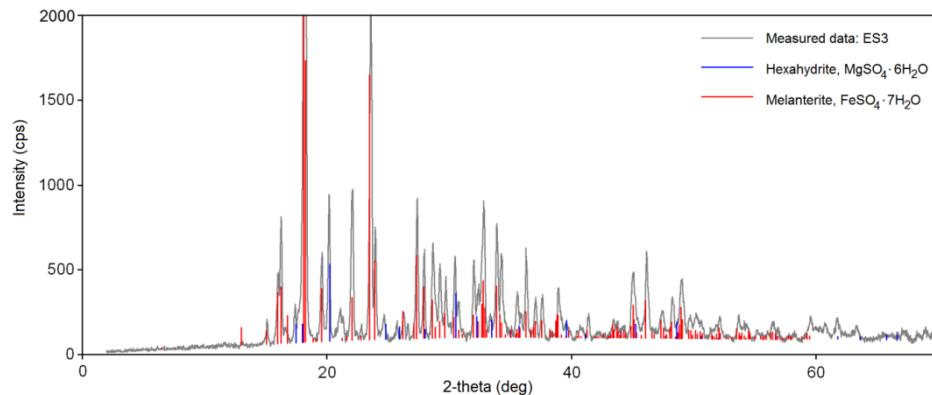
U uzorku ES1 identifikovani su minerali epsomit ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) i melaterit ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$). U uzorku ES2 identifikovani su minerali epsomit ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), melaterit ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), kalkantit ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) i gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). U uzorku ES3 identifikovani su minerali melanterit ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) i heksahidrit ($MgSO_4 \cdot 6H_2O$). U uzorku ES4 identifikovani su minerali epsomit ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), halotrichtit ($FeAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$) i heksahidrit ($MgSO_4 \cdot 6H_2O$). U uzorku ES5 identifikovani su minerali epsomit ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), melanterit ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) i halotrichtit ($FeAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$).



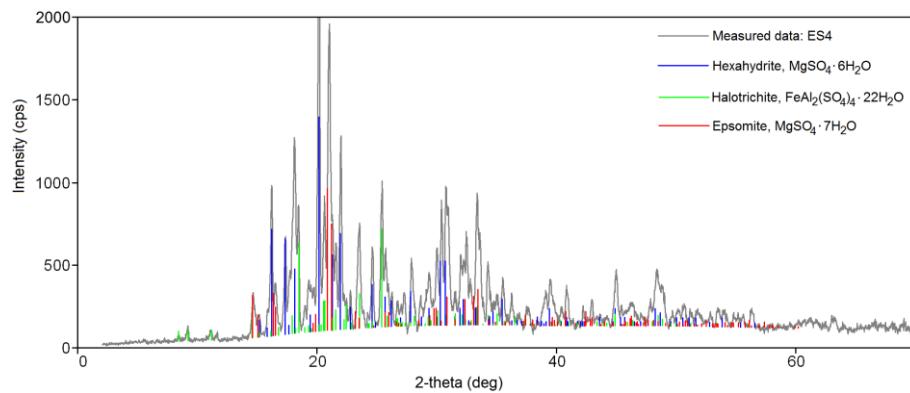
Sl. 3. Difraktogram uzorka eflorescentnih sulfatnih soli ES1



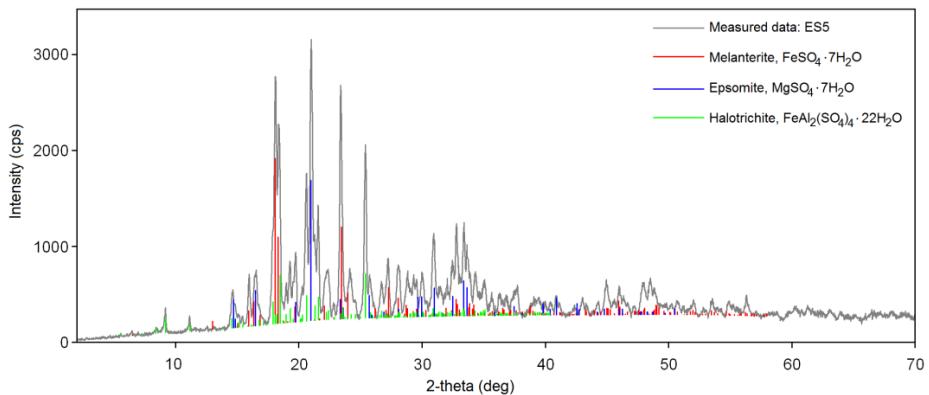
Sl. 4. Difraktogram uzorka eflorescentnih sulfatnih soli ES2



Sl. 5. Difraktogram uzorka eflorescentnih sulfatnih soli ES3



Sl. 6. Difraktogram uzorka eflorescentnih sulfatnih soli ES4



Sl. 7. Difraktogram uzorka eflorescentnih sulfatnih soli ES5

Tabela 2. Rezultati XRD analize eflorescentnih sulfatnih soli

Naziv minerala	Hemijска formula	Oznaka uzorka				
		ES1	ES2	ES3	ES4	ES5
Epsomit	MgSO ₄ ·7H ₂ O	•	•	–	•	•
Melanterit	FeSO ₄ ·7H ₂ O	•	•	•	–	•
Kalkantit	CuSO ₄ ·5H ₂ O	–	•	–	–	–
Halotricit	FeAl ₂ (SO ₄) ₄ ·22H ₂ O	–	–	–	•	•
Gips	CaSO ₄ ·2H ₂ O	–	•	–	–	–
Heksahidrit	MgSO ₄ ·6H ₂ O	–	–	•	•	–

• Mineral je identifikovan u uzorku

– Mineral nije identifikovan u uzorku

Minerali koji su identifikovani u ovim uzorcima predstavljaju hidratisane sulfatne soli magnezijuma, kalcijuma, gvožđa, aluminijuma i bakra. U svim identifikovanim mineralima prisutni su dvovalentni metali, osim u halotricitu gde je gvožđe dvovalentno, a aluminijum trovalentan. Kalkantit pripada trikliničnom, melanterit, halotricit, gips i heksahidrit pripadaju monokliničnom, a epsomit pripada ortorombičnom kristalnom sistemu.

Hemijске formule identifikovanih minerala koje su prikazane u tabeli 2 ne trebaju se uzimati striktno pošto se dvovalentni metali koji ulaze u njihov sastav izomorfno zamenjuju i grade čvrste rastvore sa drugim dvovalentnim metalima. Magnezijum u epsomitu se može u potpunosti zameniti cinkom ili niklom, pri čemu nastaju takođe ortotombični minerali goslarit (ZnSO₄·7H₂O) i morenosit (NiSO₄·7H₂O), respektivno [7]. Sva tri minerala (epsomit, goslarit i morenosit) se svrstavaju u grupu epsomita. Postoji mogućnost da je u epsomitu koji je identifikovan u ovim uzorcima izvesan udeo magnezijuma zamenjen cinkom ili niklom. Ipak, XRD analizom nije moguće pouzdano utvrditi udeo ovih metala pošto minerali iz grupe epsomita imaju istu kristalnu strukturu, a samim tim i iste položaje pikova na difraktogramu. Prema tome, ispravnija formula epsomita koji je identifikovan bila bi (Mg,Zn,Ni)SO₄·7H₂O. Gvožđe u melanteritu (FeSO₄·7H₂O) se takođe može zameniti drugim dvovalentnim metalima, ali u ograničenim količinama. Na primer, u seriji Fe-Zn, maksimalan udeo cinka u melanteritu je (Fe_{0,45}Zn_{0,55})SO₄·7H₂O, a u seriji Fe-Mg maksimalan udeo magnezijuma u melanteritu je (Fe_{0,47}Mg_{0,53})SO₄·7H₂O [7]. Takođe i ostali minerali koji su identifikovani u ovim uzorcima mogu u izvesnoj meri da uključuju različite dvovalentne katjone u svoju kristalnu strukturu. Za tačan udeo različitih metala u ovim mineralima neophodno je izvršiti dodatna ispitivanja.

Boja eflorescentnih minerala može da varira u zavisnosti od sadržaja pojedinih katjona u kristalnoj strukturi. Na slici 2b prikazana je fotografija mesta gde su uzorkovane eflorescentne sulfante soli ES2 i ES3. Jedna pored druge nalaze se soli plave (ES2) i belo-zute boje (ES3). Parageneza (redosled formiranja) ovih minerala zavisi od sadržaja vlage, temperature i pH vrdnosti okoline [7]. Plava boja uzorka ES2 potiče od minerala kalkantita ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) koji je identifikovan u ovom uzorku. Kalkantit je takođe poznat po trivijalnim imenima plavi kamen ili plava galica. Plava boja može da potiče i od drugih minerala koji u svojoj kristalnoj strukturi sadrže bakar, a zelena boja može da potiče od dvovalentnog gvožđa.

ZAKLJUČAK

Na obalama Borske reke i pored ispusta otpadnih voda bogatih rastvorenim solima metala, u sušnom periodu godine kristališu eflorescentne sulfatne soli. U uzorcima eflorescentnih sulfatnih soli koji su ispitivani u ovom radu identifikovani su seldeći minerali: epsomit ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), melanterit ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), kalkantit ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), halotriticit ($\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$), gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) i heksahidrit ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Ove soli predstavljaju hidratisane sulfate magnezijuma, kalcijuma, gvožđa, aluminijuma i bakra. U sušnom periodu godine se u ovim solima vezuju metali i kiselost (aciditet) prelazom ovih soli iz rastvorene faze (iz otpadne i rečne vode) u čvrstu kristalnu fazu (na obale reka i pored ispusta otpadnih voda). Nakon prve kiše ove soli se lako rastvaraju u kišnici i hidrolizuju u vodi pri čemu se kiselost i metali iz ovih soli ponovo vraćaju u Borskiju reku.

ZAHVALNOST

Autor ovog rada se zahvaljuje na finansijskoj podršci projektu Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije TR37001 „Uticaj rudarskog otpada iz RTB-a Bor na zagadjenje vodotokova sa predlogom mera i postupaka za smanjenje štetnog dejstva na životnu sredinu“, i međunarodnom projektu E³ „Istraživanje sistema integracije prostorne analize životne sredine i naprednog iskorišćenja teških metala za osiguranje održivog razvoja resursa“ koje finansiraju Japanska agencija za međunarodnu saradnju (JICA) i Japanska agencija za nauku i tehnologiju (JST).

LITERATURA

- [1] Z. Stevanović, L. Obradović, R. Marković, R. Jonović, L. Avramović, M. Bugarin, J. Stevanović, Mine Waste Water Management in the Bor Municipality in Order to Protect the Bor River Water. In: García Einschlag FS (ed) Waste Water – Treatment Technologies and Recent Analytical Developments, InTech (2013) str. 41–62.
- [2] D. Ishiyama, H. Kawaraya, H. Sato, L. Obradović, B. Blagojević, J. Petrovic, V. Gardic, Z. Stevanovic, A. Shibayama, N. Masuda, Y. Takasaki, Scientific and Technical Reports of Graduate School of Engineering and Resource Science, Akita University, 33 (2012) 41–49.
- [3] V. R. Gardić, J. V. Petrović, L. V. Đurđevac-Ignjatović, S. R. Kolaković, S. R. Vujović Hem. Ind. 69(2) (2015) 165–174.
- [4] S. Šerbula, V. Stanković, D. Živković, Ž. Kamberović, M. Gorgievski, T. Kalinović, Mine Water Environ. 35 (2016) 480–485.
- [5] M. Korać, Ž. Kamberović, Metalurgija 13(1) (2007) 41–51.
- [6] S. Stanković, B. Vasiljević, S. Jeremić, V. Cvetković, I. Morić, Botanica Serbica 41(1) (2017) 17–54.
- [7] J. L. Jambor, D. K. Nordstrom, C. N. Alpers, Reviews in Mineralogy and Geochemistry 40(1) (2000) 303–350.

BAKAR 42 (2017) 2 COPPER

UDK: 612.017:546.56:541.183:546.56:612.017(045)=163.41

PREGLEDNI RAD

Oblast: Hemijska tehnologija

TOKSIČNOST Cu⁺² JONA I UTICAJ RAZLIČITIH ADSORBENASA NA NJIHOVO IZDVAJANJE IZ OTPADNIH VODA

TOXICITY OF Cu⁺² IONS AND EFFECT OF VARIOUS ADSORBENTS ON THEIR SEPARATION FROM WASTEWATER

Branka Pešovski, Vesna Krstić, Tamara Urošević,
Lidija Gomidželović, Biserka Trumić, Vesna Marjanović

Institut za rударство и металургију, Зелени Булевар 35, 19210 Бор, Србија

Izvod

Prisutni polutatnti se iz otpadnih voda uklanaju na različite načine. Jedna od tehnika za uklanjanje teških metala iz vode je adsorpcija, a posebnu pažnju u poslednje vreme privlači biosorpcija. U poređenju sa konvencionalnim metodama, adsorpcija danas predstavlja najpogodniju metodu za uklanjanje zagadivača iz otpadnih voda. Proces adsorpcije na prirodnim adsorbensima je relativno noviji proces koji je našao veliku primenu u uklanjanju teških metala, boja, fenola i ostalih organskih zagadivača iz otpadnih voda. Adsorpcija na prirodnim adsorbensima je postala potencijalna alternativa postojećim tehnologijama za efikasno uklanjanje niskih koncentracija Cu⁺² iz otpadnih voda. Karakterišu je jednostavnost, isplativost i visok kapacitet uklanjanja kako organskih tako i neorganskih zagadivača vode. Rezultati su pokazali da se mnogi poljoprivredni nusproizvodi, kao i otpadni materijali iz prehrambene i drvene industrije, koji imaju nisku ili gotovo nikakvu ekonomsku vrednost, mogu koristiti kao adsorbensi za adsorpciju Cu⁺² jona iz otpadnih voda.

Ključne reči: adsorpcija, biosorpcija, prirodni adsorbensi, poljoprivredni nusproizvodi

Abstract

The present pollutants are removed from wastewater in different ways. One of the techniques for removal the heavy metals from water is adsorption, and a biosorption has recently attracted a special attention. Compared to the conventional methods, adsorption is today the most suitable method for removal of pollutants from wastewater. The adsorption process on natural adsorbents is a relatively recent process that has found a great application in the removal of heavy metals, paints, phenols and other organic pollutants from wastewater. Adsorption on natural adsorbents has become a potential alternative to the existing technologies for the effective removal of low concentrations of Cu⁺² from wastewater. It is characterized by a simplicity, cost-effectiveness and high capacity of removal both the organic and inorganic water pollutants. The results have shown that many agricultural by-products, as well as the waste materials from the food and wood industry, having a low or almost no economic value, can be used as adsorbents for adsorption of Cu⁺² ions from wastewater.

Keywords: adsorption, biosorption, natural adsorbents, agricultural by-products

UVOD

Zagađenje životne sredine teškim metalima predstavlja ozbiljnu pretnju ljudskom zdravlju zbog hemitoksičnosti. Za razliku od organskih zagađivača, teški metali nisu biorazgradivi i imaju osobinu da mogu da se akumuliraju u živim organizmima, kao toksični ili kancerogeni. Istraživanja su pokazala da su metali jedan od najčešćih uzroka bolesti koje se javljaju u živim organizmima, te se sve više obraća pažnja na njihovo određivanje i uklanjanje iz kontaminiranih otpadnih voda. Dozvoljena donja granica njihove koncentracije u vodama, hrani i drugim materijama koje imaju dodira sa živim svetom, snižava se iz godine u godinu [1].

Uklanjanje jona teških metala iz otpadnih voda može se postići različitim hemijskim i fiziko-hemijskim metodama ili njihovim kombinovanjem: precipitacijom, membranskim postupcima, jonskom izmenom, adsorpcijom, elektrohemijskim procesima i dr. Urbanizacija i ubrzan razvoj industrije, kao i rudarska aktivnost su potencijalno najopasniji zagađivači životne sredine. Metali i metaloidi, kao što su Cu, Cd, Al, Cr, Zn, Fe, Hg, As i Pb, često se oslobođaju u velikim količinama tokom ili nakon rudarske aktivnosti i mogu dovesti do destrukcije vodenih ekosistema. Iako je većina teških elemenata u relativno nedostupnim oblicima, u interakciji jalovišta sa mikroorganizmima ili kompleksirajućim agensima, metali mogu da budu mobilisani u životnu sredinu. U blizini izvora zagađenja, koncentracija metala može biti višestruko veća, a pH može opasti za nekoliko jedinica, u poređenju sa prirodnim vrednostima [2].

Nove metode koje se razvijaju za uklanjanje Cu^{+2} jona i jona teških metala iz otpadnih voda korišćenjem prirodnih adsorbenasa, pokazale su se efikasnijim, imajući u vidu tehnološku opravdanost i ekonomsku isplativost [3-8].

Sve veća industrializacija ukazuje na aktuelnost problema prečišćavanja otpadnih voda i potrebu za razvojem efikasnih, jeftinih i ekološki prihvatljivih metoda za uklanjanje zagađujućih materija.

Aktivni ugalj, zbog svoje porozne strukture, velike specifične površine i termostabilnosti, vrlo je efikasan u uklanjanju polutanata iz vazduha, prečišćavanju iskorišćenih rastvarača, prečišćavanju otpadnih voda [9]. Visoka cena njegove proizvodnje, regeneracije i operativnih troškova primene na industrijskom nivou doveli su do potrebe za pronalaskom novih i jeftinijih adsorbenasa. Aktivni ugalj se alternativno može proizvesti iz jeftinih materijala dostupnih u velikim količinama.

Novija istraživanja su pokazala da se pored konvencionalnih, mnogi drugi materijali mogu koristiti za pripremu aktivnog uglja, kao što su: slama kukuruza [10], kukuruzne rese [11], kokosova ljuska [12], šišarke bora [13], kora palme [14,15], bambus [16], te da bi se oni mogli uspešno primenjivati za uklanjanje Cu^{+2} jona i teških metala.

Toksičnost bakra je povezana sa povećanjem ili smanjenjem koncentracije Cu⁺² jona u živim organizmima u odnosu na optimalnu koncentraciju. Izbor najpogodnijeg postupka za tretman otpadnih voda zavisi od osnovnih parametara kao što su: pH, početna koncentracija metala, specifičnosti primjenjene tretmane u odnosu na druge tehnologije, uticaja na životnu sredinu, ekonomskih parametara kao što su kapitalne investicije i operativni troškovi. Takođe, tehnička primenljivost, jednostavnost i ekonomičnost rada su ključni faktori u izboru optimalne tehnologije. U ovom radu je izložen pregled uticaja različitih adsorbenasa za uklanjanje Cu⁺² jona iz vodenih rastvora. Proces adsorpcije, odnosno biosorpcija, na prirodnim adsorbensima, biosorbentima, je relativno noviji proces koji se pokazao izuzetno pogodnim za uklanjanje Cu⁺² jona iz vodenih rastvora.

2. OSNOVNE KARAKTERISTIKE METALA I SORBENATA

2.1. Fizičko-hemijske karakteristike

Fizičko-hemijski faktori poput pH, prisustva anjona i katjona, rastvorljivosti polutanta i temperature, imaju uticaj na sam proces biosorpcije [17]. Vrsta i priroda biomase može biti veoma važna u procesu adsorpcije. Fizički i hemijski tretmani, npr. tretman ključalom vodom, sušenje ili tretiranje u autoklavu, značajno utiču na sposobnost vezivanja. Hemijski tretmani, kao što je alkalni tretman, često poboljšavaju kapacitet usvajanja metala. Pri šaržnom biosorpcionom procesu najčešće se prate pH rastvora, temperatura, jonska jačina i koegzistencija više polutanata, početna koncentracija polutanta, količina i veličina čestica biosorbenta, kao i brzina mešanja [18].

2.2. Teški metali u otpadnim vodama i njihova biološka aktivnost i toksičnost

Nagli razvoj industrije, veštačkih đubriva, industrije baterija, elektronske industrije, industrije papira, farmaceutske industrije, uključujući i fitofarmaceutiku, itd., doveo je do toga da se otpadne vode, koje sadrže teške metale, direktno ili indirektno ispuštaju u životnu sredinu. Veliki broj kontaminirajućih elemenata spada u ovu kategoriju, ali su: Cu, As, Cd, Hg, Pb, Ni, Zn i Cr od posebnog značaja za zaštitu životne sredine.

Tabela 1. Toksičnost i MDK standardi za najštetnije teške metale [1]

Teški metal	Toksičnost	MDK (mg/dm ³)
Arsen	Kožne manifestacije, visceralni kanceri, vaskularni poremećaji	0,050
Kadmijum	Oštećenje bubrega, kancerogena materija	0,01
Hrom	Glavobolja, dijareja, mučnina, povraćanje, kancerogen	0,05
Bakar	Oštećenje jetre, Vilsonova bolest, nesanica	0,25
Nikal	Dermatitis, mučnina, hronična astma, kašalj, kancerogen	0,20
Cink	Depresija, letargija, neurološki simptomi i povećana žed	0,80
Olovo	Oštećuju fetalni mozak, oboljenja bubrega, krvotoka i nervnog sistema	0,006
Živa	Reumatoidni artritis i oboljenja bubrega, krvotoka i nervnog sistema	0,00003

Uspostavljeni su propisi za smanjenje koncentracije štetnih hemikalija u otpadnim vodama u cilju zaštite čoveka i životne sredine. Ovo uključuje ograničenja koja se odnose na vrste i koncentracije teških metala koje mogu biti prisutne u ispuštenim otpadnim vodama. Toksičnost i standardi maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) za Cu i karakteristične teške metale, koji su utvrđeni od strane USEPA prikazani su u Tabelama 1 i 2, takođe su date MDK za Cu kako u zemljištu, tako i u komunalnim vodama i otpadnim površinskim i podzemnim vodama [1].

Tabela 2. Maksimalno dozvoljene koncentracije štetnih i opasnih materija

Hemijski elementi	MDK u zemljištu mg/kg	MDK u vodi mg/l	MDK ^a u otpadnim vodama, mg/l	MDK ^b u otpadnim vodama, mg/l
Cd	3	0,01	0,1	0,0
Pb	100	0,1	0,5	0,2
Hg	2	0,001	0,0	0,005
As	25	0,05	0,1	0,0
Cr	100	0,5	0,5	0,5
Ni	50	0,1	1,0	0,5
Cu	100	0,1	1,0	0,1
Zn	300	1,0	2,0	1,0

^a u otpadnim vodama koje se mogu ispuštati u javnu kanalizaciju

^b u otpadnim vodama koje se mogu ispuštati u recipijent (površinske i podzemne vode)

Istraživanja su pokazala da su metali jedan od najčešćih uzroka bolesti koje se javljaju u živim organizmima, te se sve više obraća pažnja na njihovo određivanje i uklanjanje iz kontaminiranih otpadnih voda. Mehanizam toksičnosti metala može biti različit.

Metali mogu da blokiraju različite biološke funkcije određenih grupa biomolekula (npr. proteina ili enzima), da zamenjuju esencijalne metalne jone kod biomolekula, ili da modifikuju aktivnu formu biomolekula. Elektron-donori koji su najčešće dostupni za vezivanje sa metalima su amino-, karboksilna- i sulfidna grupa.

Procena ekološkog uticaja metala izvodi se u oblasti posmatranja vodenih sistema koji primaju vodu iz industrijskih otpada ili muljeva sa visokim sadržajem metala kojima se pripisuje toksičnost. Podela toksičnosti metala koja je klasifikovana od strane Agbabe [19] je na: klasu A, međuklasu i klasu B. Klasa B (Cu⁺, Tl⁺, Ag⁺, Pd⁺², Bi⁺³, Hg⁺²) ima najširi spektar mehanizama toksičnosti. Tako na primer, zajedno sa nekim od graničnih jona, metali iz klase B mogu formirati lipofilna organometalna jedinjenja uključujući Hg, As, Sn, Tl i Pb, sposobna da prođu kroz ćelijsku membranu i akumuliraju se u ćeliji ili organelama. Neki od njih su redoks aktivni u metaloproteinima, kao na primer Cu²⁺/Cu⁺, što može da dovede do njihovih strukturnih i funkcionalnih promena. Toksičnost klase A (Li⁺, Co⁺², Bo⁺², Mg⁺², Al⁺³, Be⁺², K⁺) je u vezi sa zamenom endogenih jona klase A drugim nestabilnim jonom iz iste klase [19].

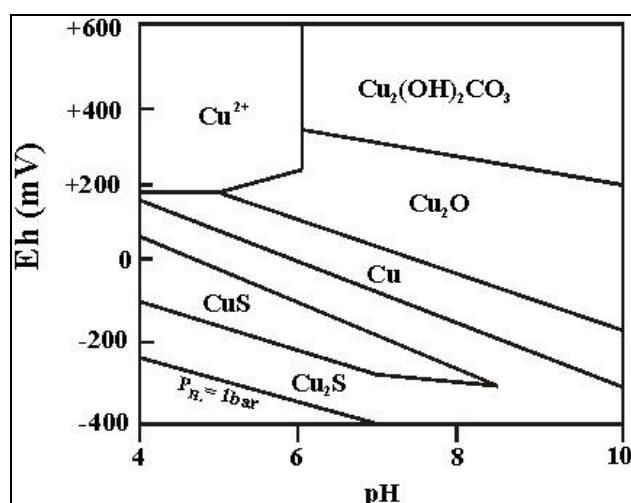
Ovo je dovoljan pokazatelj da je uklanjanje jona teških metala jedan od najvažnijih problema prečišćavanja otpadnih voda. Joni teških metala su toksični, a neki i kancerogeni. Toksično delovanje Cu vezano je za oštećenje jetre, Vilsonovu bolest i poremećaj sna.

Zagađenje voda izazvano teškim metalima i Cu⁺² katjonima, naročito je opasno po živi svet. Medutim, treba imati u vidu i činjenicu da teški metali u određenom hemijskom obliku i dozi predstavljaju nutrijente, neophodne za pravilno funkcionisanje organizma, a u prvom redu se to odnosi na bakar.

2.3. Toksičnost bakra

Bakar obavlja važnu funkciju u metabolizmu živih sistema. Međutim, pretečena koncentracija bakra u organizmu dovodi do ozbiljnih toksikoloških problema, kao što su povraćanje, grčevi, konvulzije, te je u takvim uslovima neophodno pratiti njegovu koncentraciju u ishrani biljnog i životinjskog sveta. Bakar se u ljudskom organizmu najčešće nalazi u jetri, mišićima i kostima. Bakar(II) joni su rastvorljivi u vodi, što se vidi sa Eh-pH dijagrama za sistem Cu-O-H na slici 1 [20]. U malim koncentracijama joni bakra deluju anti-bakterijski, fungicidno i često se koriste kao konzervansi drveta.

Bakar se adsorbuje u crevima, a zatim se transportuje do jetre i veže za albumin. Unosi se u organizam putem plazma-proteina koji se zove ceruloplazmin gde se kontroliše njegov mehanizam i izlučuje putem žuči [21]. Zbog svoje katalitičke uloge u olakšanom uzimanju gvožđa, nedostatak bakra može da dovede do simptoma sličnih anemiji, neutropeniji, abnormalnosti u koštanom sistemu, hipopigmantaciji, poremećaja u rastu, padu imuniteta, osteoporosi i abnormalnosti u metabolizmu glukoze i holesterola. Odgovarajuća količina soli bakra koja je toksična kod životinja je 30 mg/kg. Hronično trovanje bakrom se ne dešava kod ljudi često zbog njegovog lakog transportnog sistema u organizmu i regulisane adsorpcije i izlučivanja. Autosomatske mutacije transportnih proteina bakra mogu da onemoguće ove sisteme i dovedu do akumulacije Cu (Vilsonova bolest) i ciroze jetre.



Sl. 1. Purbeov dijagram bakra u vodi na 25°C [20]

Proteini koji imaju bakar u sebi imaju različitu ulogu u organizmu i transportu elektrona i kiseonika, za procese koji se baziraju na lakom prelazu Cu⁺ u Cu⁺². Biološka upotreba bakra se, prema tome, vezuje za pojavu kiseonika. Protein hemocijanin je nosilac kiseonika. Bakar je takođe sastavni deo proteina koji su povezani sa hemizmom i transferom kiseonika u organizmu. Ljudsko telo sadrži nivo bakra od 1,4 do 2,1 mg po kilogramu telesne težine. Drugaćije rečeno, minimalno dnevno unošenje bakra za normalno funkcionisanje organizma je 0,97 mg/dnevno [21].

3. ADSORPCIJA NA NOVIM ADSORBENSIMA

Nedavno, adsorpcija je postala jedna od tehnika alternativnog tretmana za otpadne vode kontaminirane teškim metalima. U osnovi, adsorpcija je proces prenosa mase kojim supstanca/zagađivač prelazi iz tečne faze na površinu čvrste faze i veže se za nju fizičkim i/ili hemijske interakcijama. Različiti jeftini adsorbensi, nastali od poljoprivrednog otpada, industrijskih nusproizvoda, prirodnih materijala ili modifikovanih biopolimerima, proučavaju se u zadnje vreme i primenjuju za uklanjanje teških metala iz metal-kontaminiranih otpadnih voda [22-26]. Tehnička primenljivost i isplativost su ključni faktori koji imaju odlučujuću ulogu u izboru najpogodnijeg adsorbensa za prečišćavanje neorganskih efluenata, u ovom slučaju zagađenih otpadnih voda. Prilagođavanje pH vrednosti rastvora (pH 9-11) je glavni parametar koji značajno poboljšava uklanjanje teških metala hemijskom precipitacijom. Kreč i krečnjak su najčešće korišćeni agensi za precipitaciju, zbog svoje dostupnosti i niske cene u većini zemalja [27, 28]. Taloženje krečom se koristi za efikasano prečišćavanje neorganskih otpadnih voda sa koncentracijom metala većom od 1000 mg/l. Druge prednosti korišćenja ovog postupka su: jednostavnost procesa, jeftina potrebna oprema i sigurno rukovanje. Međutim, hemijska precipitacija zahteva veliku količinu hemikalija kako bi se koncentracija metala smanjila do prihvatljivog nivoa za ispuštanje u recipijent. Drugi nedostaci su, kao što je istaknuto [28]: prekomerna proizvodnja muljeva iz rudarske industrije koji zahtevaju dalji tretman, spora reakcija precipitacije metala, agregacija metalnih taloga i dugoročan negativni uticaj mulja na životnu sredinu.

Treba posebno naglasiti da se u zavisnosti od koncentracije pojedinih kontaminanata u otpadnim vodama, primenjuju odgovarajuće tehnologije, od manjih ka većim koncentracijama, kao što su: adsorpcija i jonska izmena, zatim biosorpcija, membranski procesi, nanotehnologije, dok u sličnom opsegu koncentracija kontaminanata, slede solventna ekstrakcija i flotacija.

3.1. Adsorpcija na modifikovanim prirodnim materijalima

Prirodni zeoliti postaju sve značajniji adsorbensi jer poseduju sposobnost jonske izmene. Pokazano je da je među najčešće proučavanim prirodnim zeolitima klinoptilolit pokazao visoku selektivnost za adsorpciju Cu⁺² jona i teških metala. Sposobnost katjonske razmene klinoptilolita zavisi od načina

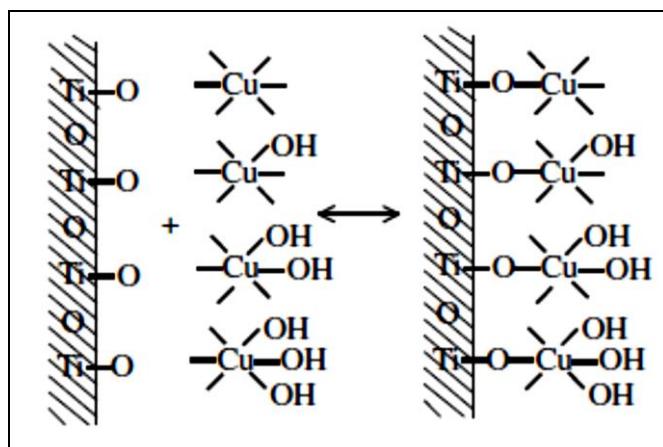
pretretmana, jer kondicioniranje poboljšava njegove jonoizmenjivačke sposobnost i efikasnost uklanjanja teških metala [1, 29, 30]. Nedavno je ispitivana sposobnost različitih vrsta sintetičkih zeolita za uklanjanje teških metala. Uloga pH vrednosti je veoma važna za selektivnu adsorpciju različitih jona teških metala [31]. Barakat [32] je objavio da se joni Cu^{+2} adsorbuju na neutralnoj i alkalnoj pH. Prirodni minerali gline mogu biti modifikovani kao PILC's materijali (Pillared Interlayer Clays) interakcijom katjona prisutnih u interlamenarnom sloju prirodnog bentonita sa neorganskim polioksokationima ili sa polimernim materijalom [33], tako da ova modifikacija značajno poboljšava njihovu sposobnost uklanjanja teških metala iz vodenih rastvora. Ovakvi adsorbensi nazvani su glina-polimerskim adsorbensima. Različiti fosfati kao što su: kalcinisani fosfat na 900 °C, aktivirani fosfat (sa azotnom kiselinom) i cirkonijum fosfat korišćeni su kao novi adsorbensi za uklanjanje teških metala iz rastvora [34]. Tabela 3. daje adsorpacione kapacitete za Cu na jeftinim adsorbensima iz različitih modifikovanih prirodnih materijala.

Tabela 3. Adsorpacioni kapacitet modifikovanih prirodnih materijala za Cu

Adsorbens	Adsorpacioni kapacitet Cu^{+2} (mg/g)	Reference
Zeolit, klinoptilolit	1,64	[1]
HCl-tretirana gлина	83,3	[35]
Gлина/poli(metoksietil) akrilamid	29,8	[35]

3.2. Adsorpcija na industrijskim nusproizvodima

Industrijski nusproizvodi kao što su: pepeo [30], otpadci gvožđa, šljaka, hidratisani titanijum oksid i sl. mogu biti hemijski modifikovani kako bi im se poboljšale performanse za uklanjanje metala iz otpadnih voda. Feng i saradnici [36] istraživali su uklanjanje Cu^{+2} korišćenjem otpadaka i muljeva od gvožđa. Opseg pH od 3,5 do 8,5 za Cu^{+2} je utvrđen kao optimalan. Pepeo je takođe ispitivan kao adsorbens za uklanjanje toksičnih metala. Alinnor [37] je koristio pepeo uglja za uklanjanje Cu^{+2} jona. Barakat [38] je objavio da se adsorbovane Cu^{+2} hidratisane čestice mogu podvrgnuti površinskoj reakciji hidrolize kad pH raste. Ovo daje niz površinskih Cu^{+2} kompleksa poput TiO-CuOH^+ , TiO-Cu(OH)_2 i TiO-Cu(OH)_3^- vrste. Formiranje površinskih metalnih kompleksa prikazano je na slici 2. [38].



Sl. 2. Mehanizam adsorpcije Cu⁺² na hidratisanom TiO₂ [38]

3.3. Adsorpcija na modifikovanom poljoprivrednom i biološkom otpadu (biosorpcija)

Veliko interesovanje u istraživanju za uklanjanje teških metala iz industrijskih otpadnih voda fokusirano je na korišćenju poljoprivrednih sporednih proizvoda ili otpada kao adsorbenasa u procesima biosorpcije. Ovi postupci koriste neaktivnu (neživu) mikrobiološku biomasu, za koju se vezuju i koncentrišu teški metali iz otpadnih voda, čisto fizičko-hemiskim putem (uglavnom formiranjem helatnih jedinjenja i adsorpcijom).

Novi resursi kao što su: ljske lešnika, pirinačani otpadci, ljske oraha, otpatci voća, oguljeni kukuruzni klipovi ili ostaci, mogu se koristiti kao adsorbensi za uklanjanje teških metala nakon hemijske modifikacije, ili konverzijom zagrevanjem sa aktiviranim ugljem. Tabela 4. prikazuje adsorpcione kapacitete različitih biosorbenata za adsorpciju Cu [35,39].

Tabela 4. Adsorpcioni kapaciteti nekih poljoprivrednih i bioloških otpada za Cu

Adsorbens	Adsorpcioni kapacitet Cu ²⁺ (mg/g)	Reference
Aktivni ugalj kore pecan oraha	31,7	[39]
Aktivni ugalj	21,5	[35]

Aman je sa saradnicima [40] ispitivao uklanjanje Cu^{2+} iz realnih otpadnih voda korišćenjem uglja krompirove kore. Ahmady-Asbchin i ostali [41] ispitivali su biosorpciju Cu^{+2} iz vodenih rastvora koristeći morskou algu *fucus serratus* i pojasnili njen sorpcioni mehanizam.

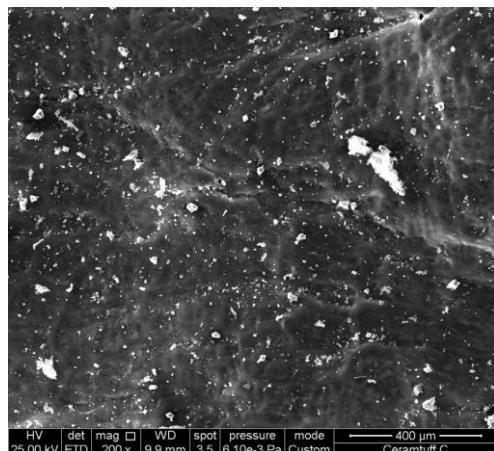
3.3.1. Podela biosorbenata

U Tabeli 5 su sistematizovane vrste biomasa koja se mogu primeniti kao biosorbenti za adsorpciju Cu^{+2} jona. Različiti istraživači su koristili različite bakterije, gljive, alge, industrijski otpad, poljoprivredni otpad, otpad iz životne sredine [18,42,43], kao i lignocelulozne materijale [44,45] i itd.

Upotreba gljiva kao biomase ima prednost jer one poseduju veliki procenat materijala čelijskog zida, koji je pokazao odlične osobine vezivanja metala. Mogu se dobiti iz prehrambene industrije i industrije antibiotika, a ova metoda uklanjanja teških metala predstavlja "eco-friendly—tehnologiju" zbog svoje ekonomičnosti, efikasnosti, minimizacije hemijskog ili biološkog mulja i mogućnosti regeneracije i izdvajanja metala sa biosorbenata [42].

Tabela 5. Pregled adsorpcionih kapaciteta Cu^{+2} katjona mikrobne biomase i nekih lignoceluloznih materijala

Vrsta	Biomasa	q_m (mg/g)	Reference
Bakterije	Bacillus sp.	16,3	[43]
	Escherichia coli	5,86	[44]
	Pseudomonas putida	8,0	[43]
Gljive	Aspegillusniger	26,0	[42]
	Rhizopusoryzae	19,4	[44]
	Mucorrouxii	52,2	
Alge	Spirogyra (zelena alga)	133	[46]
	Ecklonia maxima – morska alga	90	[47]
Lignocelulozni materijal	Ljuska pirinča	10,9	[44]
	Ljuska lešnika	0,0635	[44]
	Kora pomorandže	86,73	
	OP (<i>orange peel</i> , kora pomorandže)	44,28	[45]
	OPAA (modifikovana kora pomorandže)	289,0	



Sl. 3. SEM snimak hemijski modifikovane kore pomorandže [45]

Feng i saradnici [45] ispitivali su adsorpciju Cu⁺² korišćenjem hemijski modifikovane kore pomorandže. Hemijski modifikovana kora pomorandže pripremljena je hidrolizom dopovanog kopolimera, a zatim sintetisana hemijskom unakrsnom vezom metil akrilata sa pomorandžinom korom. Otkriveno je da ovako modifikovana biomasa poseduje visoki adsorpcioni kapacitet i visok stepen brzine adsorpcije Cu⁺² jona. Takođe je utvrđeno da je ovakav adsorbens iskorišćen za uklanjanje Cu⁺² iz otpadnih voda galvanizacije pogodan za ponovnu upotrebu u više od četiri nova ciklusa.

5. ZAKLJUČAK

Bakar igra važnu ulogu u metabolizmu živih organizama. Prečišćavanje otpadnih voda od teških metala i Cu⁺² jona jedan od najvećih problema koji se javlja kao posledica urbanizacije i ubrzanih razvoja industrije, što uzrokuje zagađeće životne sredine.

Konvencionalne tehnologije korišćene za prečišćavanje otpadnih voda nisu zadovoljile tehnološki i zakonski definisane uslove, pre svega zbog visokih operativnih troškova. Adsorpcija na prirodnim adsorbensima je jedna od potencijalnih alternativa postojećim tehnologijama za efikasno uklanjanje niskih koncentracija toksičnih Cu jona iz vodenih rastvora i otpadnih voda. Biosorbenti, kao što su poljoprivredni i industrijski otpad, poslednjih godina su predmet ispitivanja pre svega zbog dobre efikasnosti adsorpcije, dostupnosti u velikim količinama, pristupačnih cena, a time i mogućnosti primene u prečišćavanju industrijskih otpadnih voda. Velika prednost ovih materijala je u

tome što se oni kao otpadni materijali mogu iskoristiti za tretman otpadnih voda kao ekološki adsorbensi, što je vrlo povoljno sa stanovišta upravljanja otpadom i principima održivog razvoja.

Rad na novim, tzv. zelenim tehnologijama, baziranim na ekološki prihvatljivim standardima zauzima značajno mesto u radu istraživačkih timova u svim granama privrede. Najnovija istraživanja su usmerena na upotrebu svih raspoloživih izvora agro-baziranih jeftinih adsorbenasa, a njihova primenljivost za uklanjanje Cu i teških metala zahteva detaljno izučavanje.

ZAHVALNICA

Autori se zahvaljuju Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije za finansiranje projekata № 34004 i 34029.

LITERATURA

- [1] S. Babel, T.A. Kurniawan, J. Hazard. Mater. B97 (2003) 219–243.
- [2] P. Gundersen, E. Steinnes, Water Res. 37 (2) (2003) 307-318.
- [3] R.M. Ali, H.A. Hamad, M.M. Hussein, G.F. Malash, Ecological Eng. 91 (2016) 317–332.
- [4] S.S. Ahluwalia, D. Goyal, Eng. Life Sci. 5(2) (2005) 158–162.
- [5] X. Gao, Y. Dai, Y. Zhang, F. Fu, J. Phys. Chem. Solids 102 (2017) 142–150.
- [6] Z. Zhang, X. Luo, Y. Liu, P. Zhou, G. Ma, Z. Lei, L. Lei, J. Taiwan Institute Chem. Eng. 49 (2015) 206-211.
- [7] H.A. Hegazi, Housing and Building National Research Center, HBRC J. 9 (2013) 276-282.
- [8] F.S. Teodoro, O.F. Herrera Adarme, L.F. Gil, L.V. Alves Gurgel, J. Colloid Interface Sci. 487 (2017) 266–280.
- [9] F. Fu, Q. Wang, J. Environ. Manage. 92 (2011) 407-418.
- [10] X. Chen, G. Chen, L. Chen, Y. Chen, J. Lehmann, M.B. McBride, A.G. Hay, Bioresour. Technol. 102 (2011) 8877-8884.
- [11] O.F. Olorundare, R.W.M. Krause, J.O. Okonkwo, B.B. Mamba, Phys. Chem. Earth Parts A/B/C 50-52 (2012) 104-110.
- [12] E. Bernard, A. Jimoh, J. O. Odigure, Res. J. Chem. Sci. 3 (8) (2013) 3-9.
- [13] J.C. Moreno-Pirajána, L. Giraldo, J. Anal. Appl. Pyrolysis 90 (2011) 42-47.
- [14] Y. B. Onundi, A.A. Mamun, M.F. Al Khatib, Y.M. Ahmed, Int. J. Environ. Sci. Technol. 7 (4) (2010) 751-758.

- [15] S. Kushwahaa , H. Sonib , B. Sreedharc , P. Padmajab, J. Env. Chem. Eng. 5 (2017) 2480–2487.
- [16] S.-F. Lo, S.-Y. Wang, M.-J. Tsai, L.-D. Lin, Chem. Eng. Res. Des. 90, (2012) 1397-1406.
- [17] G.M. Gadd, J. Chem. Technol. Biotechnol. 84 (2009) 13-28.
- [18] D. Park, Y. Yun, J.M. Park, Biotechnol. Bioprocess Eng. 15 (2010) 86-102.
- [19] <http://www.cecra.dh.pmf.uns.ac.rs/pdf/drugiseminar/AgbabaeKotoksicnost%20metala-1.pdf> (pristup 08. 11. 2017. 2017.)
- [20] N. Toakeno, Atlas of Ph-pH diagrams, Intercomparison of thermodynamic databases, Geological Survey of Japan open File Report No. 419, National Institute of Advanced Science and Technology, Research Center for Deep Geological Environments (2005).
- [21] V.S. Munagapati, V. Yarramuthi, S.K. Nadavala, S.R. Alla, K. Abburi, Chem. Eng. J. 157(2-3) (2010) 357-365.
- [22] M. Anjum, R. Miandad, M. Waqas, F. Gehany, M.A. Barakat, Arabian J. Chem., (2016) <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.10.004> (in press).
- [23] A.M. Azzam, S.T. El-wakeel, B.B. Mostafa, M.F. El-Shahat, J. Environ. Chem. Eng. 4 (2016) 2196–2206.
- [24] Q.Q. Zhong, Q.Y. Yue, Q. Li, B.Y., Gao, X. Xu, Cabohydr. Polym. 11 (2014) 788–796.
- [25] Z. Modrzejewska, G. Rogacki, W. Sujka, R. Zarzycki, Chem. Eng. Process. Process Intensif. 109 (2016) 104–113.
- [26] N.T. Yogeshwar, S. Satish, K.J. Arun, Chem. Eng. Process. 109 (2016) 51–58.
- [27] S.A. Mirbagherp, S.N. Hosseini, Desalination 171 (2004) 85–93.
- [28] H.A. Aziz, M.N. Adlan, K.S. Ariffin, Bioresour. Technol. 99 (2008) 1578–1583.
- [29] C. Blanco, V. Krstić, C. Pesquera, A. Perdigon, F. González, Stud. Surf. Sci. Catal. 174B (2008) 1343-1346.
- [30] K.Z. Elwakeel, A.A. El-Binary, E.Y. Kouta, Eric Guibal, Chem. Eng. J. 332, (2018) 727-736.
- [31] C.A. Rios, C.D. Williams, C.L. Roberts, J. Hazard. Mater. 156 (1–3) (2008) 23–35.
- [32] M.A. Barakat, Res. J. Environ. Sci. 2(1) (2008) 13–22.
- [33] C. Blanco Delgado, V.R. Krstić, C. Pesquera Gonzalez, F. González Martinez, Chem. Ind. 65 (1) (2011) 37-42.

- [34] T. Vengris, R. Binkiene, A. Sveikauskaite, *Appl. Clay Sci.* 18 (2001) 183–190.
- [35] G. Crini, *Prog. Polym. Sci.* 30 (2005) 38–70.
- [36] D. Feng, J.S.J. Van Deventer, C. Aldrich, *Sep. Purif. Technol.* 40(1) (2004) 61–67.
- [37] J. Alinnor, *Fuel* 86 (2007) 853–857.
- [38] M.A. Barakat, *J. Colloid Interface Sci.* 291 (2005) 345–352.
- [39] P.R. Bansode, J.N. Losso, W.E. Marshall, R.M. Rao, R.J. Portier, *Bioresour. Technol.* 89 (2003) 115–119.
- [40] T. Aman, A.A. Kazi, M.U. Sabri, Q. Bano, *Colloids Surf. B: Biointerfaces* 63 (2008) 116–121.
- [41] S. Ahmady-Asbchin, Y. Andres, C. Gerente, P. Le Cloirec, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 6150–6155.
- [42] R.K. Gautam, A. Mudhoo, G. Lofrano, M.C. Chattopadhyaya, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 239–259.
- [43] M. Salman, M. Athar, U. Farooq, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 14 (2) (2015) 211–228.
- [44] M. Bilal, J. Ali Shah, T. Ashfaq, S.M.H. Gardazi, A.A. Tahir, A. Pervez, H. Haroon, Q. Mahmood, *J. Hazard. Mater.* 263 (2013) 322–333.
- [45] N. Feng, X. Guo, S. Liang, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 1286–1292.
- [46] V.K. Gupta, A. Rastogi, V.K. Saini, N. Jain, *J. Colloid Interface Sci.* 296 (2006) 59–63.
- [47] D. Feng, C. Aldrich, *Hydrometallurgy* 73 (2004) 1–10.

BAKAR 42 (2017) 2 COPPER

UDK: 669.231'234'235'236(045)=163.41

PREGLEDNI RAD

Oblast: Materijali i hemijske tehnologije

LEGURE PLATINE: PLATINA – RODIJUM – PALADIJUM – RUTENIJUM (Pt-Rh-Pd-Ru)

PLATINUM ALLOYS WITH RHODIUM, PALLADIUM AND RUTHENIUM (Pt-Rh-Pd-Ru)

Biserka Trumić¹, Ljubica Radović², Vesna Krstić¹, Branka Pešovski¹

¹Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, Srbija

²Vojnotehnički institut Beograd

Izvod

U radu su predstavljeni rezultati višegodišnjeg istraživanja otpornosti na visokim temperaturama platine i njenih dvojnih, trojnih i četvorokomponentnih legura. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da u sistemu Pt-Pd-Ru, na svim ispitivanim temperaturama, otpor puzanju se smanjuje na strani Pt-Pd.

Dalje, uvođenjem u leguru Pt 10–25% paladijuma, rutenijuma ili rodijuma, tj. elementa sa višom tačkom topljenja od platine, dovodi do povećanja otpora klizanju.

Legurom budućnosti smatra se legura sastava PtRh(5–10)Ru(2–4). Legiranje platine sa 1–3% Rh i 3–6% Ru ili samo sa 7% Rh takođe povećava otpor klizanju.

Visoki otpor klizanju primećen je i kod četvorokomponentnih legura sistema Pt-Pd-Rh-Ru (Pt sa 10–25% Pd, 7–10% Rh i 1–3% Ru).

Ključne reči: platina, legure platine, visoko temperaturna otpornost

Abstract

This paper presents the results of a long-term investigation the resistance at the high temperatures of platinum and its double, triple and quadruple alloys. On the basis of the obtained results, it can be concluded that in the Pt-Pd-Ru system at all investigated temperatures, a creep resistance decreases on the Pt-Pd side.

Further, introduction of palladium, ruthenium or rhodium into the Pt 10-25% alloy, i.e. the element with a higher melting point of platinum, leads to an increase in slip resistance.

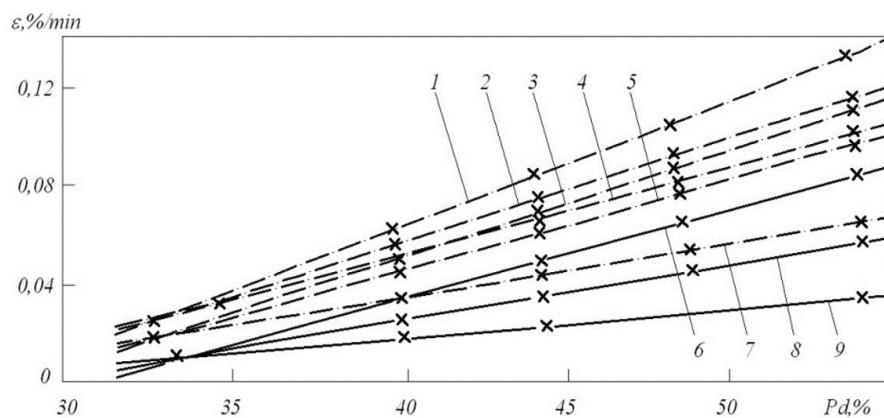
The alloy of future is the PtRh alloy(5-10)Ru(2-4). Platinum alloying with 1-3% Rh and 3-6% Ru or only with 7% Rh also increases the slip resistance.

High slip resistance was also observed in the quadruple alloys of the Pt-Pd-Rh-Ru system (Pt with 10-25% Pd, 7-10% Rh and 1-3% Ru).

Keywords: platinum, platinum alloys, high temperature resistance

REZULTATI I DISKUSIJA

Otpornost na visokim temperaturama legura sistema Pt-Rh-Pd-Ru sa sadržajem od 10 do 15% Rh, 30-55% Pd i 0,5-4,5% Ru ispitivana je metodom istezanja na vazduhu na 1.400°C i pritisku od 5 MPa. Dobijeni rezultati u vidu krivih zavisnosti brzine puzanja od sadržaja paladijuma prikazani su na slici 1.



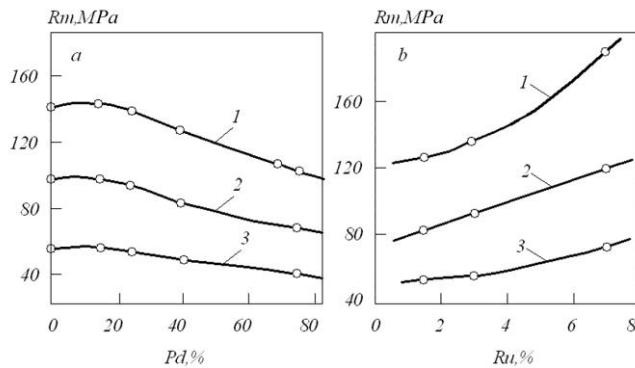
Sl. 1. Zavisnost brzine puzanja od sastava legura Pt-Rh-Pd-Ru:

- 1- PtRh10Ru4,5 ; 2- PtRh10Ru2,5 ; 3- PtRh12,5Ru4,5 ; 4- PtRh10Ru0,5 ;
- 5- PtRh12,5Ru2,5 ; 6- PtRh15Ru4,5 ; 7- PtRh12,5Ru2,5 ; 8- PtRh15Ru2,5 ;
- 9- PtRh15Ru0,5 (sadržaj Pd 30-55%)

Za ispitivane uslove je uočljivo linearno povećanje brzine puzanja sa povećanjem sadržaja paladijuma, što je posledica uvođenja manje teškotopivog metala od platine. Suprotan efekat je primećen pri visokim koncentracijama rutenijuma, minimalnu brzinu puzanja ima legura sa 15% Rh. Otpornost na visokim temperaturama ovih legura smanjuje se dodatkom paladijuma.

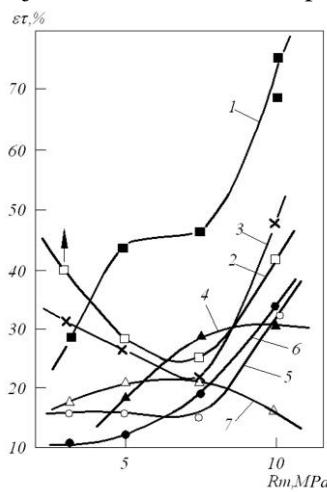
Ispitivana je čvrstoća pri trenutnom istezanju na temperaturama 1.000 , 1.200 i 1.400°C legure PtRh10Ru3,5, uz dodatak paladijuma od 0 do 75% , kao i legure PtPd25Rh10 uz dodatak rutenijuma od $1,5$ do 7% . Odgovarajuće koncentracione zavisnosti trenutne čvrstoće na visokim temperaturama prikazane su na slici 2.

Kao i u drugim slučajevima, u ispitivanim uslovima legiranje paladijumom snižava, a legiranje rutenijumom povećava otpornost na visokim temperaturama.



Sl. 2. Uticaj (a) legirajućeg elementa paladijuma na kratkovremenu tvrdoću legure Pt-Rh10Ru3,5 i (b) legirajućeg elementa rutenijuma na kratkovremenu tvrdoću legure PtRh10Pd25 na temperaturi od: 1 - 1.000°C; 2 - 1.200°C; 3 - 1.400°C

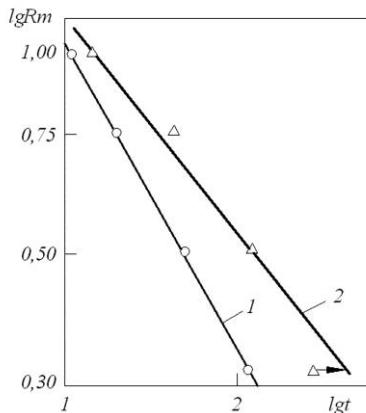
Kao kriterijum plastičnosti legura poslužila je deformacija do kidanja pri klizanju uzoraka. Ispitivanja su vršena metodom istezanja u vakuumu na temperaturi 1.370°C i pritiscima 3,2; 5, 7,5 i 10 MPa. Rezultati su prikazani na slici 3 u vidu zavisnosti deformacije iskidanih uzoraka od pritiska.



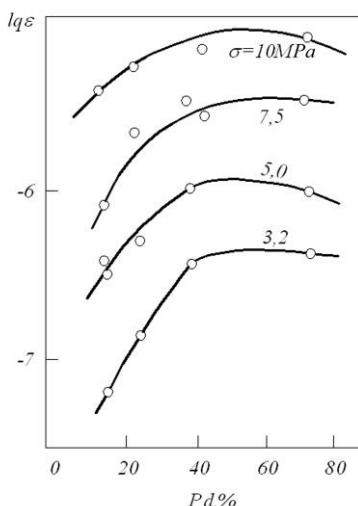
Sl. 3. Zavisnost deformacije do kidanja od naprezanja za leguru Pt-Rh-Ru-Pd: 1- PtRh7; 2- PtRh10; 3- PtPd25Rh10Ru1,5; 4- PtPd75Rh10Ru3;
5- PtPd15Rh10Ru3; 6- PtPd25Rh10Ru3; 7- PtPd40Rh10Ru3

Najveću plastičnost u datim uslovima imaju dvojne legure sa rodijumom, a najmanju - legura složenog sastava PtRh10Pd40Ru3. Zavisnost vremena do kidanja od pritiska za dve legure složenog sastava, predstavljena je na slici 4. a

zavisnost brzine klizanja legura PtRh10Ru3PdX (X-sadržaj Pd 10-80%) na 1.370°C i raznih pritisaka od sadržaja paladijuma - na slici 5.



Sl. 4. Zavisnost vremena do kidanja od pritiska za legure PtPd25Rh10Ru3 (kriva 1); PtPd25Rh10Ru1,5 (kriva 2)



Sl. 5. Uticaj sadržaja paladijuma u legurama PtRh10Ru3PdX (X - sadržaj Pd) na brzinu puzanja pri različitim naprezanjima

Kao i u slučaju trenutne visokotemperaturne čvrstoće, otpor klizanju složenih legura smanjuje se sa povećanjem sadržaja paladijuma. Vreme kidanja legure PtRh10Pd25Ru3 je kraće od vremena kidanja analognih legura sa manjim sadržajem rutenijuma (1,5%).

Pomoću metoda matematičkog planiranja eksperimentata ispitivano je visokotemperaturno puzanje na temperaturama 1.300, 1.400 i 1.500°C i pritisku od 5 MPa, kod legura sistema Pt-Pd-Ru-Rh. Dobijeni rezultati dati su u tabeli 1.

Tabela 1. Vrednosti brzine puzanja legura Pt-Pd-Ru-Rh

Sastav legura, %	$\varepsilon \times 10^{-3}$, %/min na t °C		
	1.300	1.400	1.500
Pt	17,0	17,0	770,0
PtPd15	111,0	760	1.625
PtRu5	5,8	13,7	58,0
PtRh7,5	5,8	11,8	12,0
PtRu3,3Rh7,5	2,0	4,9	30,0
PtRu5Rh7,5	3,3	7,0	7,5
PtPd10Ru3,3	1,7	27,0	69,0
PtPd10Rh5	3,6	47,3	96,0
PtPd15Ru5	5,4	20,5	56,0
PtPd15Rh7,5	13,0	10,8	24,0
PtPd10Ru3,3Rh5	3,3	5,0	9,0

Na osnovu izloženog može se zaključiti da u sistemu Pt-Pd-Ru, na svim ispitivanim temperaturama, otpor puzanju se smanjuje na strani Pt-Pd. Na 1.300°C vratoporne legure su u oblasti 3–6% Ru, 4–6% Pd i ostatak Pt. Na 1.400 i 1.500°C najveći otpor klizanju pokazuje legura sastava PtRu10. Dodatak paladijuma pri pomenutoj koncentraciji Ru pogoršava svojstva legure i to posebno na 1.500°C.

Na tako visokim temperaturama ispitivanja i relativno niskim pritiscima osnovni faktor u kontrolisanju procesa klizanja je difuzija komponenata legura. U uslovima legiranja teško topivim metalom sa temperaturom topljenja nižom od osnovnog metala-platine (u ovom slučaju paladijumom) dovodi do povećanja difuzionog kretanja u sistemu, tj. smanjenja otpornosti ka klizanju.

Nasuprot ovome, uvođenjem u leguru Pt 10–25% paladijuma, rutenijuma ili rodijuma, tj. elementa sa višom tačkom topljenja od platine, dovodi do povećanja otpora klizanju.

U sistemu Pt-Pd-Rh u ispitivanim koncentracionim intervalima najveći otpor klizanju poseduje legura PtRh15. Mala brzina klizanja primećena je kod legura platine sa 5–7% Rh i 15% Pd.

Perspektivnom legurom se smatra legura sastava PtRh(5–10)Ru(2–4). Legiranje platine sa 1–3% Rh i 3–6% Ru ili samo sa 7% Rh takođe povećava otpor klizanju.

Karakteristična osobina sistema Pt-Rh-Ru je relativno slaba temperaturna zavisnost brzine klizanja.

Visoki otpor klizanju primećen je i kod četvorokomponentnih legura sistema Pt-Pd-Rh-Ru (Pt sa 10–25% Pd, 7–10% Rh i 1–3% Ru).

Srednja vrednost brzine puzanja pomenutih legura na pritisku od 5 MPa i temperaturi od 1.300°C iznosi $(2–7) \times 10^{-3}$, na 1.400°C je brzina puzanja $(4–10) \times 10^{-3}$ i na 1.500°C je $(5–15) \times 10^{-3}$ %/min.

Brzina puzanja industrijske visokotemperaturne legure PtRh10 na pritisku od 5 MPa i temperaturi 1.500°C iznosi 6×10^{-3} %/min, što je u rangu brzine puzanja četvorokomponentnih legura.

Zamena jednog dela platine znatno jeftinijim Pd čini ovu leguru veoma perspektivnom u ekonomskom smislu.

ZAHVALNICA

Ovaj rad je pisan u okviru projekata Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije TR34029, na čemu se autori zahvaljuju.

LITERATURA

- [1] B. Trumić, L. Gomidželović, V. Trujić, V. Krstić, D. Stanković, Hem. Ind. 66 (3) (2012) 395.
- [2] B. Trumić, L. Gomidželović, S. Marjanović, V. Krstić, A. Ivanović, S. Dimitrijević, Materials Testing 55(1) (2013) 38.
- [3] V. Krstić, L. Gomidželović, M. Milivojević, V. Janošević, T. Urošević, R. Đalović, Bakar, 38 (1) (2013) 17.
- [4] B. Trumić, A. Ivanović, S. Marjanović, L. Gomidželović, V. Krstić, S. Dimitrijević, V. Marjanović, 45th International October Conference on Mining and Metallurgy, October 2013, Bor Lake, Serbia, Proceedings pp. 491.
- [5] B. Trumić, A. Ivanović, S. Marjanović, L. Gomidželović, S. Dimitrijević, V. Krstić, 44th International October Conference on Mining and Metallurgy, October 2012, Bor, Serbia, Proceedings pp. 415.
- [6] B. Trumić, A. Ivanović, D. Stanković, S. Dimitrijević, S. Marjanović, L. Gomidželović, 44th International October Conference on Mining and Metallurgy, October 2012, Bor, Serbia, Proceedings pp. 423.
- [7] B. Trumić, D. Stanković, S. Marjanović, D. Stanković, Lj. Mladenović, 11th Internaciona Multidisciplinary Scientific GeoConference, Bulgaria, 20-25 jun 2011. 695.
- [8] B. Trumić, A. Ivanović, D. Stanković, S. Dimitrijević, S. Marjanović, V. Krstić, (2012). 44th International October Conference on mining and metallurgy, IOC2012., 1–3 October 2012, Proceedings, pp. 419.
- [9] B. Trumić, D. Stanković, D. Stanković, R. Đalović, 15th International Reasearch/Expert Conference "Trends in th development of machinery and associated technology", Istanbul, Turkey, 2011, 189.
- [10] S. Marjanović, B. Trumić, D. Stanković, L. Gomidzelović, A. Ivanović, V. Krstić, 43th International October Conference on Mining and Metallurgy, 2011, Proceedings, pp. 609.

BAKAR 42 (2017) 2 COPPER

UDK: 628.4(045)=163.41

PREGLEDNI RAD

Oblast: Zaštita životne sredine

UPRAVLJANJE OTPADOM NA PRIMERU OPŠTINE KRAGUJEVAC

WASTE MANAGEMENT ON THE EXAMPLE OF THE MUNICIPALITY OF KRAGUJEVAC

Vesna Krstić¹, Jane Paunković², Marko Radotić², Violeta Jovanović²

¹Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, Zeleni bulevar 35, 19210 Bor, Srbija,
e-mail: vesna.krstic@irmbor.co.rs

²Fakultet za menadžment Zaječar, Univerzitet "Džon Nezbit" Beograd,
Park šuma Kraljevica bb, 19000 Zaječar

Izvod

Adekvatno upravljanje otpadom predstavlja jedan od najvećih izazova u sprovođenju politike zaštite životne sredine. Izrada planova upravljanja otpadom na nacionalnom, regionalnom i lokalnom nivou je jedan od najznačajnijih elemenata politike EU u oblasti upravljanja otpadom. Poseban značaj ima grad Kragujevac, kao najveći urbani centar centralne Srbije i seoska područja koja pripadaju njegovoj gradskoj teritoriji. Analizom problema divljih deponija, u opštini Kragujevac za period od 2012. do 2015. god., ispitani su realni doprinosi upravljanja otpadom na seoskim područjima grada Kragujevca, koji je u tom periodu uspostavljen. Rezultati pokazuju da je neophodno uotpuniti sistem formiranjem potrebnog broja skupljačkih stanica koje će biti adekvatno opremljene i postavljene.

Ključne reči: Upravljanje otpadom, zaštita životna sredina, divlje deponije, opština Kragujevac

Abstract

Adequate waste management is one of the biggest challenges in the implementation of environmental policy. Development of the waste management plans at the national, regional and local level is one of the most important elements of the EU waste management policy. The city of Kragujevac has a particular importance as the largest urban center of the central Serbia and the rural areas belonging to its city territory. Analyzing the problem of wild dumps, in the municipality of Kragujevac for the period from 2012 to 2015, the real contributions to the waste management in the rural areas of the city of Kragujevac were examined, which were established in that period. The results show that it is necessary to complete the system forming the necessary number of collecting stations that will be adequately equipped and installed.

Keywords: waste management, environmental protection, wild landfills, Kragujevac Municipality

1. UVOD

Kako efekat globalnog zagrevanja postaje primetan iz dana u dan, da bi se izbegla ekološka katastrofa, i osnovne mere predostrožnosti postaju obaveza. U današnje vreme, vladine i civilne organizacije su u obavezi da smanje emisiju ugljjenioksida u atmosferu, kao i da kontrolišu kretanje otpada. Upravljanje otpadom može da se definiše kao „aktivnost prikupljanja, transporta, prerade, recikliranja, odlaganja i monitoringa otpada na način koji minimalizuje štetu na Zemlji“ [1]. Prevelike količine otpada izazivaju i povećanje efekata staklene bašte, čime doprinose globalnom zagrevanju Zemlje [2]. Jedan od globalnih trendova je nula otpad [3]. Nula otpad je filozofija koja ima za cilj da eliminiše količinu otpada putem recikliranja ili odlaganja na predviđena područja [4]. Poznato je da u poslednjoj dekadi, čvrsti otpad nije analiziran kao problem globalnog zagrevanja i posebna pažnja se danas obraća na to [5].

Nesistematično i neadekvatno postupanje sa otpadom predstavlja jedan od najvećih problema politike životne sredine u Srbiji. Ovakvo stanje je prevashodno posledica neizgrađenog stava društva prema otpadu, nerazumevanja zašto je bitno upravljati otpadom i neshvatanja pozitivnih efekata ovog procesa.

Visok nivo zaštite životne sredine je obaveza i cilj Republike Srbije u procesu Sporazuma o pridruživanju EU. Ovo predstavlja ogroman izazov i podrazumeva prilagođavanje, harmonizaciju strateških dokumenata i usklađivanje sa politikama i propisima EU kojima se definisu specifični ciljevi i rokovi za njihovo ostvarivanje. Najveći izazovi se ogledaju u delu razvoja odgovarajuće komunalne infrastrukture.

Uvođenje regionalnog koncepta upravljanja otpadom je od velike važnosti, jer podrazumeva objedinjen, efikasan sistem upravljanja otpadom. Prostorni plan Republike Srbije za period od 2012. do 2020. godina utvrđuje posebnu ulogu gradova, lokalnih uprava kao nosioce razvoja uključivanjem svojih teritorijalnih potencijala, vrednosti i resursa u skladu sa regionalnim specifičnostima i realnim kapacitetima na održiv način. Funkcionalna područja oko većih urbanih centara, obuhvatajući seoska naselja, imaju posebnu ulogu u jačanju regionalnog razvoja Republike Srbije.

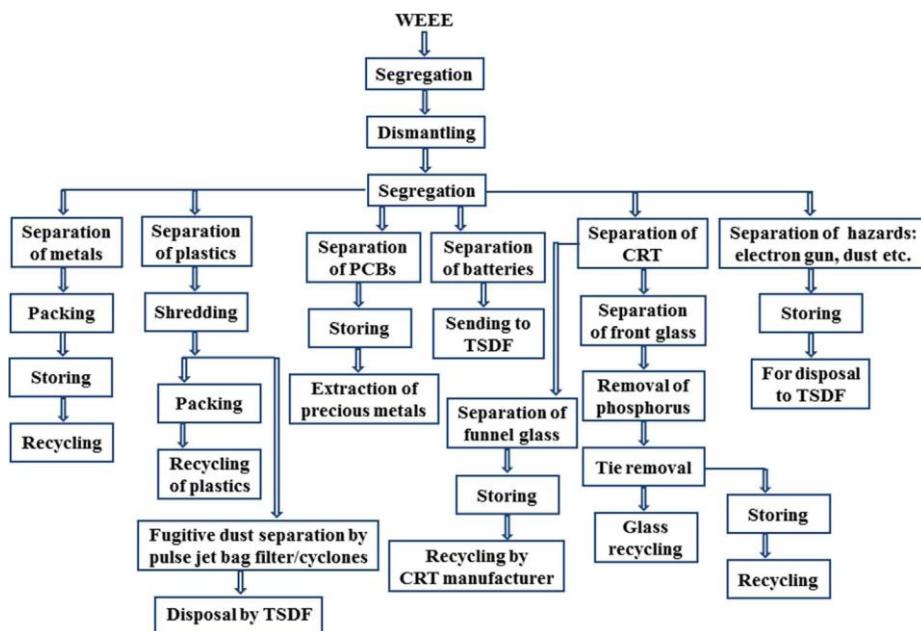
Veoma važna prostorna celina sa karakterističnim geografskim, funkcionalnim, privrednim, ekonomskim, agrarnim, poljoprivrednim, sociološkim i istorijskim vrednostima je grad Kragujevac, kao najveći urbani centar centralne Srbije, kao i seoska područja koja pripadaju njegovoj gradskoj teritoriji. Ovo područje ima kapacitete i preduslove da postane ekonomski razvijeno sa poljoprivrednom proizvodnjom, posebno organske hrane u očuvanoj, zdravoj životnoj sredini. Opremanjem seoskih naselja savremenom komunalnom infrastrukturom stvaraju se uslovi za održivi razvoj i unapređenje kvaliteta života stanovništva [6-10].

U radu je prikazan realan doprinos upravljanja otpadom na seoskim područjima grada Kragujevca. Analizirane su karakteristike seoskih područja grada Kragujevca koje mogu da utiču na upravljanje otpadom na seoskim područjima Kragujevca, i razmatrana je problematika uklanjanja i saniranja divljih deponija na navedenim područjima.

2. KLASIFIKACIJA OTPADA I PROBLEM DIVLJIH DEONIJA

2.1. Klasifikacija otpada

Pod otpadom se podrazumeva svaki materijal ili predmet koji nastaje u toku obavljanja proizvodne, uslužne ili druge delatnosti, predmeti isključeni iz upotrebe, kao i otpadne materije koje nastaju u potrošnji i koje sa aspekta proizvođača, odnosno potrošača nisu za dalje korišćenje i moraju se odbaciti. On se prvi put javio u periodu ubrzane industrijalizacije zemlje, koga je pratila realna opasnost od iscrpljivanja nekih strateških resursa u vrlo kratkom vremenskom periodu i progresivni rast ukupne količine svih vrsta čvrstog otpada. Ta dešavanja nije pratila odgovarajuća politika zaštite životne sredine [11]. Jedan od tokova procesa reciklaže električnog i elektronskog otpada (WEEE), koji je usvojen i primenjuje se u Indiji [12], predstavljen je na slici 1.



Sl. 1. Opšti tok procesa reciklaže električnog i elektronskog otpada [12]

Podela otpada može se izvršiti na nekoliko načina. Najčešće se, kao kriterijum uzima vrsta materijala od kojeg je odbačeni predmet sačinjen (lim, hartija, staklo, organski materijal, voda itd.), što je pogodno i za razvrstavanje u cilju reciklaže. Takođe, kriterijum može biti i izvor otpada (npr. domaćinstvo, fabrika, prerađivačka industrija, bolnica,...), jer se na taj način može uvideti potencijalna opasnost od odbačenog materijala u cilju bezbednijeg odlaganja [13,14]. Otpad se generalno može podeliti na: opasan otpad, komunalni otpad, komercijalni otpad, ambalažni otpad i industrijski otpad.

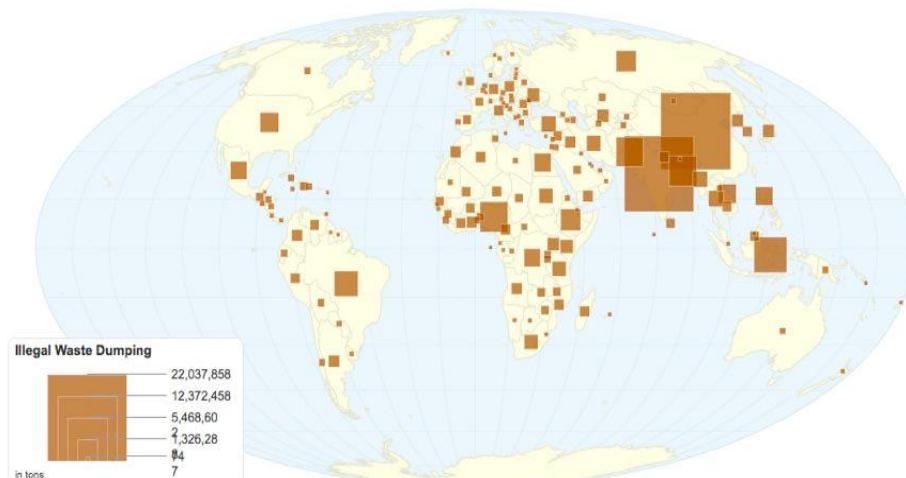
2.2 Problem divljih deponija

Divlje deponije su nelegalna odlagališta koja zauzimaju prostor u prirodi i sadrže ograničene količine otpada, a najčešće se formiraju neposredno uz put u blizini naseljenog mjesta, a vrlo čest je slučaj da se otpadni materijal deponuje uz korito reke, kao i na zemljištu koje nije u privatnom vlasništvu. One ugrožavaju lokalni prirodni biodverzitet kao i zdravlje ljudi, zagađenjem vazduha, vode i zemljišta. Zdravstveni i sigurnosni rizik je u mogućem širenju bolesti i infekcija zbog prisustva prenosnika zaraze (muva, glodara, ptica, životinja, itd.) na divljim deponijama. Mogući zdravstveni rizik za ljude je znatan, posebno kod stanovništva koji žive u blizini divljih deponija, tj. kontaminacija lokalnog stanovništva vodom, vazduhom i hranom [15,16].

Divlje deponije su potencijalni zagadivači vazduha, vode (površinske i podzemne) i zemljišta [17]. Ilegalno odlaganje otpada predstavlja veliki globalni problem. Na slici 2 je dat prikaz ilegalnih deponija na svetskom nivou, izražen na godišnjem nivou u tonama. Zemlje u kojima ilegalno odlaganje otpada predstavljaju najveći problem su [18]:

1. Kina - 22.037.858 t/god.
2. Indija - 21.441.270 t/god.
3. Indonezija - 4.660.850 t/god.
4. Bangladeš - 3.307.773 t/god.
5. Pakistan - 3.121.958 t/god.

Jedan od ključnih problema zaštite životne sredine u Srbiji su divlje deponije. Na osnovu ocene Evropske unije, situacija u sferi zaštite životne sredine u Srbiji nije na zadovoljavajućem nivou. Zaštita životne sredine je jedna od ključnih oblasti evropskih integracija i najizazovnija u procesu pridruživanja EU, jer se jedna trećina celokupnog zakonodavstva EU odnosi na oblast upravljanja otpadom.



Sl. 2. Prikaz nelegalnog odlaganja otpada na divljim deponijama u svetu [18]

U Srbiji organizovanim sakupljanjem otpada pokriveno je samo 60% stanovništva, dok su seoske oblasti nedovoljno pokrivene organizovanim sakupljanjem otpada [19]. Probleme divljih deponija ima skoro svaka opština u Srbiji, a razlozi nastanka takvih smetišta su nepostojanje zaokruženog sistema upravljanja otpadom, nedovoljan broj sanitarnih deponija, izbegavanje nesavesnih kompanija i građana da svoj otpad, građevinski materijal i komunalni otpad, odlažu na regularne deponije kako bi izbegli plaćanje naknada, kao i izostanak svesti građana o značaju zaštite životne sredine [20]. Problemi upravljanja otpadom nisu jednako i ravnomerno izraženi u svim lokalnim samoupravama, a sprovođenje aktivnosti na uvođenju integralnog sistema zavisi prvenstveno od ekonomski strukture pojedine opštine [21].

3. METODOLOGIJA - EKSPERIMENTALNO RAZMATRANJE

U istraživanju je primenjen standardni metodološki postupak koji se sastoji od deskriptivnog metoda, analize i sinteze. Integralno upravljanje otpadom podrazumeva sagledavanje otpada od njegovog nastajanja, minimizacije, preko sakupljanja, transporta, tretmana do odlaganja. Ukoliko se želi održivi sistem upravljanja otpadom, neophodno je sagledati sve opcije tretmana otpada.

Odluka o izboru najpogodnije opcije za tretman se donosi kroz analizu životnog ciklusa otpada, koji sadrži i karakteristike sredine i lokacije na kojoj otpad nastaje.

Integralno upravljanje otpadom predstavlja sistem upravljanja koji obuhvata sve tokove otpada u svim njihovim fazama od nastanka, preko sakupljanja, selekcije i reciklaže, tretmana do konačnog odlaganja [22].

U Srbiji je praktično jedini način upravljanja otpadom, odlaganje na lokalne deponije koje, sa veoma malo izuzetaka, ne zadovoljavaju ni osnovne higijenske i tehničko-tehnološke uslove, a pored svega neka od postojećih odlagališta su praktično popunjena. U Srbiji je, prema postojećem stanju, vrlo malo deponija koje se mogu uključiti u sanitарне deponije.

4 REZULTATI I DISKUSIJA

Područje Kragujevca raspolaže značajnim poljoprivrednim potencijalima: plodno zemljište, uslovi i kapaciteti za razvoj stočarske proizvodnje i velike površine pod voćnim zasadima. Važno je istaći da postoje uslovi za proizvodnju zdrave hrane, jer je u velikoj meri očuvana nezagadlena prirodna sredina.

Razvojni potencijal i prostorna koncepcija grada Kragujevaca (koja se odnosi na seoska područja), zasniva se na značajnim površinama obradivog poljoprivrednog zemljišta. Od ukupne površine grada Kragujevca (83.500 ha) poljoprivredne površine zauzimaju 64,7% ili 54.031 ha teritorije grada. Preko 60% poljoprivredne površine čini područje koje je pogodno za razvoj ratarstva, voćarstva i vinogradarske proizvodnje [23]. Struktura ukupnih poljoprivrednih površina prema Lokalnom ekološkom akcionom planu (LEAP) grada Kragujevca, za period od 2010. do 2014. iznosi:

- oranice i baštne - 71,7%
- voćnjaci - 15,3%
- vinograđi - 1,5%
- livade i pašnjaci - 11,5%

Poljoprivredne površine se odlikuju relativno visokom zastupljenosti oraničnih površina, tako da na njive i vrtove otpada 32.694 ha (60,5%) obradivih površina. Voćnjaci i vinograđi su na površini od 7.326 ha (13,5%), livade na 7.188 ha (22%), a pašnjaci na 6.804 ha (21%). Od kultura najzastupljenije je žito sa 19.057 ha (58,3%) oranica, zatim krmno bilje sa 8.508 ha (26%) i povrtno bilje sa 2.993 ha (9,1%) [23].

Strukturu poljoprivredne proizvodnje karakteriše izuzetna heterogenost, prisustvo svih vidova proizvodnje najvećim delom za potrebe samog domaćinstva. Dominiraju sitni, nespecijalizovani poljoprivredni proizvođači. Najveći broj poljoprivrednih domaćinstava nije registrovan. Stočarstvo predstavlja značajnu granu poljoprivrede, po obimu i značaju, za grad Kragujevac, s obzirom da postoji razvijena tradicija uzgoja stoke. Sve ovo utiče na formiranje nekontrolisanih deponija i daje opštu sliku o otpadu na seoskim gazdinstvima. U tabeli 1 je dat prikaz uzgoja stoke prema vrstima, na određenim poljoprivrednim površinama, za definisani period, na teritoriji opštine Kragujevac.

Tabela 1. Uzgoj stoke na teritoriji Kragujevca (LEAP, 2010)

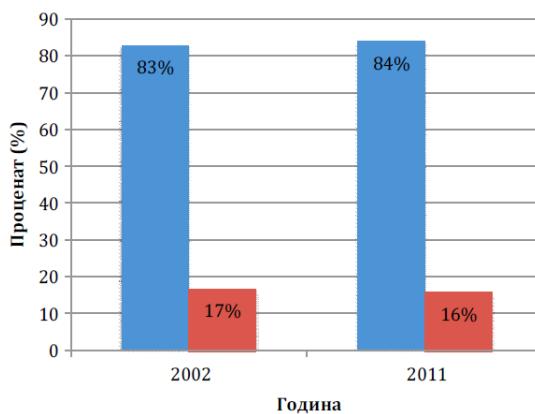
Područje	Godina	Goveda	Svinje	Ovce	Živila	Br. grla /100 ha poljoprivredne površine		
						Goveda	Svinje	Ovce
Grad Kragujevac	2002.	12284	31407	28492	184572	25	92	53
	2003.	14325	29655	36535	159945	29	87	68
	2004.	13054	27021	36445	147156	26	79	67
	2005.	13997	23462	41139	159042	30	76	76

Generalno, analiza stanja i trendova u sektoru poljoprivrede ukazuje na nekoliko zaključaka o poljoprivredi grada Kragujevca: dovoljan potencijal, mala produktivnost, zavisnost proizvodnje od spoljnih faktora, nužnost preorientacije (od kvantiteta ka kvalitetu), nedovoljna akumulacija kapitala i nedostatak investicija, mala veličina poseda i staračka domaćinstva.

Prema lokalnom plan upravljanja otpadom grada Kragujevca iz 2012. god., u tabeli 2. je dat pregled korišćene opreme u svrhu razvrstavanja i sakupljanja otpada, postavljenih na određenim mestima u selima do 500 stanovnika.

Tabela 2. Elementi sakupljačke stanice u selima do 500 stanovnika

Vrsta otpada	Vrsta i zapremina kontejnera
Plastična (PET) ambalaža	Kontejneri 1,1 ili 5 m ³
Ostali otpad	Kante 140L, kontejneri 5 m ³
Plato za kabasti otpad, građevinski šut otpad posebnih tokova	Ograđeni plato, nasut lomljenim kamenom ili betoniran, površine 100 m ²



Sl. 3. Odnos između urbanog i ruralnog stanovništva na području Kragujevca prema popisu iz 2002. i 2011. god.

Prema Republičkom zavodu za statistiku, na slici 3 je prikazan odnos između urbanog i ruralnog stanovništva na području opštine Kragujevac, prema popisu iz 2002. i 2011. godine.

U tabeli 3. je dat sumarni prikaz podataka o broju lokacija i zapremini otpada na divljim deponijama na gradskom području grada Kragujevca, prigradskom području i seoskim područjima u periodu od 2012. do 2015. godine.

Tabela 3. *Sumarni podaci o broju lokacija i zapremini otpada na divljim deponijama na gradskom području, prigradskom području i seoskim područjima Kragujevca u periodu*

Godina	2012.		2014.		2015.	
	Naziv	Broj lokacija	Zapremina (m³)	Broj lokacija	Zapremina (m³)	Broj lokacija
Gradsko područje	29	4599,5	2	608,6	9	740
Prigradsko područje	61	7525	9	620,2	19	3804
Seoska područja	152	9619	85	8783,8	51	2866
Ukupno	242	21743,5	96	10012,6	79	7410

U tabeli 4 je dat sumarni prikaz broja divljih deponija u odnosu na veličinu seoskih naselja u periodu od 2012. do 2015. godine. Broj divljih deponija je takođe izražen u zapremini prema broju stanovnika.

Tabela 4. *Sumarni prikaz broja divljih deponija u odnosu na veličinu seoskih naselja*

Sela sa br. stanovnika	Broj sela	Broj stanov. 2011.	Br. deponija 2012.	Zapr. (m³) 2012.	Br. deponija 2014.	Zapr. (m³) 2014.	Br. deponija 2015.	Zapr. (m³) 2014.
do 500 stanovnika	32	8181	83	3319	36	3729,23	24	708
od 500 do 1000	18	12550	46	2985	32	3229,95	16	1942
Više od 1000	6	7999	22	3315	17	1824,65	11	216

Broj divljih deponija se smanjuje u svakoj od kategorija podele sela prema broju stanovnika. U periodu 2012.-2014. u naseljima u kojima živi manje od 500 stanovnika (32 naselja) broj deponija se znatno smanjuje (56,6%) u odnosu na početno stanje, dok se ukupna zapremina odloženog otpada povećava sa 3319 m³ na 3729 m³, odnosno 12,4% u odnosu na početno stanje. To se događa i u selima od 500 do 1000 stanovnika (18 naselja).

Takvo kretanje povećanja zapremina otpada na smanjenom broju divljih deponija ukazuje da sistem prikupljanja i odvoženja otpada sa seoskim područja nije u potpunosti efikasan. Prikupljanje otpada samo u kese od 140 L u selima

do 500, a naručito u selima od 500 do 1000 stanovnika, ne može da zadovolji ukupne potrebe seoskih domaćinstava.

5. ZAKLJUČAK

Prema Nacionalnoj strategiji upravljanja otpadom od 2010. do 2019. godine predviđeno je zatvaranje i rekultivacija svih postojećih deponija i smetlišta, kao i izgradnja 26 regionalnih centara za upravljanje komunalnim otpadom. Međutim, da bi se problem divljih deponija rešio nisu dovoljna samo ulaganja u infrastrukturu ili oštira kaznena politika. Jedan od najvažnijih problema je promena navika ponašanja i edukacija stanovništa.

Uvođenje integralnog sistema upravljanja otpadom se ne odvija istim intenzitetom u lokalnim samoupravama, što zavisi od njihovih mogućnosti i problema u upravljanju otpadom koji su u lokalnim sredinama različiti i neravnomerno izraženi.

Donošenjem Strategije upravljanja otpadom, usvajanje Zakona o upravljanju otpadom i velikog broja podzakonskih akata na nivou Republike Srbije, jedan je od ključnih stavki uspostavljanja sistema integrisanog upravljanja otpadom.

ZAHVALNICA

Ovaj rad je pisan u okviru projekata Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije N^o 34029, na čemu se autori zahvaljuju.

LITERATURA

- [1] A. Demirbas, Energy. Convers. Manag., 52 (2011) 1280-1287.
- [2] S. Kumar, A. Mondal, S. Gaikwad, S. Devotta, R. Singh. Atmos. Environ., 38 (29) (2004) 4921-4929.
- [3] E. C. Gentil, D. Gallo, T.H. Christensen, Waste Manag., 31 (12) (2011) 2371-9.
- [4] T. Curran, I. Williams, J. Hazard Mater., 207 (2012) 3-7.
- [5] O. Buenrostro, G. Bocco, S. Cram, Resour. Conserv. Recycl., 32 (1) (2001) 29-41.
- [6] J. Paunkovic, V. Jovanovic, D. Mihajlovic, Intern. J. Business Econ. Strat. (IJBES), 2 (1) (2014).
- [7] B. Ilić, D. Mihajlović, Min. Metall. Eng. Bor, 1 (2014) 85-95.
- [8] B. Ilić, D. Stojanović, V. Jovanović, D. Mihajlović, J. Agricult. Sci. Tech. B, 2 (12A) (2012) 49-59.

-
- [9] S. Miletić, D. Bogdanović, J. Paunković, Min. Metall. Eng. Bor, 2 (2015) 181-192.
 - [10] S. Miletić, D. Bogdanović, D. Milanović, Min. Metall. Eng. Bor, 3 (2016) 71-82.
 - [11] Agencija za zaštitu životne sredine. (2013). Otpad i upravljanje otpadom. Retrieved from <http://www.sepa.gov.rs/index.php?menu=207&id=202&akcija=showXlinked>
 - [12] P. Pathak, R. R. Srivastava, Ojasvi, Renew. Sustain. Energy Rev., 78 (2017) 220-232.
 - [13] Environmental Protection Angency. (2002). European waste catalogue and hazardous waste list. Environmental Protection Agency, Ireland.
 - [14] Branković R., Marjanović Z. Reciklaža kao element zaštite životne sredine, 2006.
 - [15] A. Lamasanu, M. F. Constantin; The Illegal Dumping of Waste in Forest Areas - Evidence from Rural Territory. International Conference Integrated Management of Environmental Resources - Suceava, 4 (6) (2011).
 - [16] D. N. Pellow, Qualit. Soci., 27 (4) (2004) 511–525.
 - [17] J. Sachs, (2015). The age of sustainable development. New York: Columbia University Press.
 - [18] ChartsBin, (2011). Global Illegal Waste Dumping by Country.
 - [19] Beogradska otvorena škola. (2011). Nova politika za razvijanje javne svesti o upravljanju otpadom na lokalnom nivou - od razumevanja do potrebe. Centar za evropske integracije.
 - [20] Privredna komora Srbije. (2014). Deponije u Srbiji - uzrok ili rešenje problema (Vol. 1). Beograd: Central European Development Forum.
 - [21] D. Todić, M. Ignjatić, M. Katić, P. Plavšić, (2012). Nadležnost i kapacitet lokalne samouprave i organizacija civilnog društva za primenu evropskih standarda u oblas životne sredine. Evropski pokret u Srbiji.
 - [22] H. Stevanović, J. Stepanov, D. Prokić, L. Ćurčić, N. Žugić, A. Mihajlov, Reciklaža i održivi razvoj, 6 (7) (2013).
 - [23] Univerzitet u Kragujevcu. (2014). Strateški master plan održivog razvoja planine Rudnik od 2014. do 2024. god. Univerzitet u Kragujevcu.

BAKAR 42 (2017) 2 COPPER

UDK: 621.391:665.6(045)=163.41

STRUČNI RAD

Oblast: Elektronika

UPRAVLJAČKO-NADZORNI SISTEM SKLADIŠTA SIROVOG ULJA U POGONU ZA PROIZVODNJU BIODIZELA

CONTROL AND SUPERVISION SYSTEM OF RAW OIL STORAGE IN THE BIODIESEL PRODUCTION PLANT

Stanko Stankov

Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet, A. Medvedeva 14, Niš, Srbija,
e-mail: stanko.stankov@elfak.ni.ac.rs

Izvod

U radu je prikazana konfiguracija upravljačko-nadzornog sistema skladišta sirovog ulja koje je sastavni deo složenog tehničko – tehnološkog kompleksa za proizvodnju biodizela. Izvršava se upravljanje u realnom vremenu, pri čemu se mere relevantne procesne veličine i parametari, vrše se određena podešavanja regulatora i prenos podataka. Informacioni sistem omogućava predikciju određenih događaja putem akvizicije, obrade i analize podataka čime se obezbeđuje optimalan rad postrojenja. Generišu se alarmni signali u slučaju odstupanja parametara od zadatih graničnih vrednosti, arhiviraju se određeni podaci, daje se vizuelna slika upravljanog objekta i grafičku i/ili tabelarna prezentacija podataka u konkretnom trenutku ili vremenskom intervalu. SCADA sistem, na osnovu senzora u polju, vrši detekciju kvarova, prikuplja informacije o radnim uslovima i stanju uređaja i opreme, i šalje signale o mestu kvara i poruke o eventualnom uzroku, što omogućava brzu reakciju operatera i službe održavanja kako bi se rešio nastali problem (npr. pucanje cevovoda, električni i/ili mehanički kvarovi ili veće havarijske situacije).

Ključne reči: sirovo ulje, protok, upravljanje, nadzor

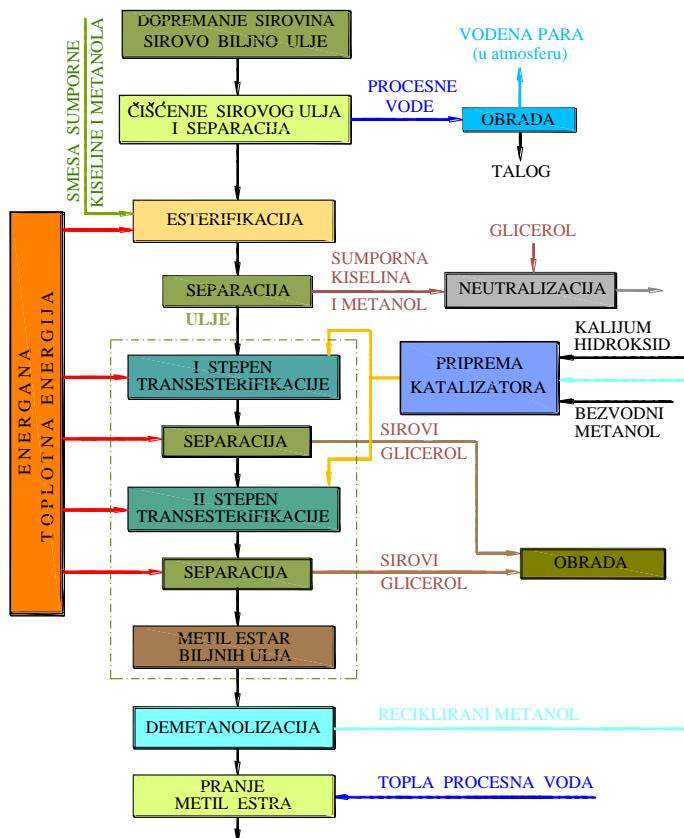
Abstract

The paper presents the configuration of the control and monitoring system of the raw oil warehouse, which is an integral part of the complex technical and technological biodiesel production plant. Control is performed in real-time with relevant process sizes and parameter measurements and certain regulator settings and data transfer are performed. The information system enables prediction of certain events through acquisition, processing and analysis of data, which ensures optimal operation of the plant. Alarm signals are generated in case of deviation of parameters from the specified limit values, certain data are archived, visual image of the managed object is provided and graphical and/or tabular presentation of data at a specific time or time interval. SCADA system, based on field sensors, detects faults, collects information about operating conditions and state of devices and equipment, sends signals about the fault location and message about a possible cause, which enables a quick reaction of the operator and maintenance service in order to solve the problem (for example pipeline cracking, electrical and/or mechanical failures or a major hazard situation).

Keywords: raw oil, flow rate, control, monitoring

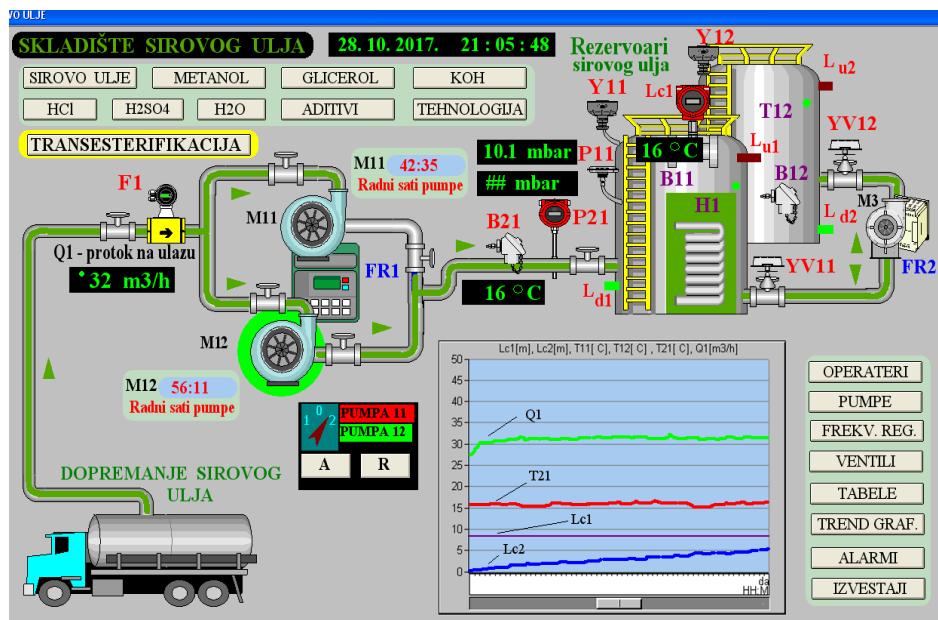
1. UVOD

Metil estar biljnih ulja (MEBU) čiji je komercijalni naziv biodizel dobija se u složenom procesu transesterifikacije triglycerida masnih kiselina u metil estre. Triglyceridi se nalaze u sirovim biljnim uljima i otpadnom jestivom ulju [1, 2]. Pre ovog procesa vrši se rafinacija sirovog ulja (faza neutralizacije i faza hidratacije). Najčešće korišćena su ulja repice, soje, ricinusa, suncokreta i sl. Ubrzanje hemijske reakcije transesterifikacije se postiže dodavanjem katalizatora kao što su natrijum - hidroksid (NaOH) ili kalijum - hidroksid (KOH) kojima se dodaje bezvodni metanol (metil - alkohol) - CH_3OH , pri čemu se rastvaranjem alkalnih hidroksida obrazuje natrijum - metilat (NaOCH_3), odnosno kalijum metilat (KOCH_3) [4, 5]. Na slici 1 je prikazana uprošćena blok šema proizvodnje biodizela. Nakon transesterifikacije slede postupci demetanolizacije, ekstrakcije sapuna, filtriranja, aditiviranja, sušenja i skladištenja biodizela [6].



Sl. 1. Uprošćena blok šema proizvodnje biodizela iz biljnog ulja

Sirova biljna ulja se dopremaju do skladišta auto ili železničkim cisternama. Rad skladišta je automatizovan i sinhronizovan s procesom proizvodnje biodizela. Upravljanje je realizovano pomoću lokalnog PLC-a koji je u sprezi s touch panelom i lokalnim SCADA računaram. Jedan SCADA ekran skladišta sirovog ulja je dat na *slici 2* na kojoj su prikazani sastavni delovi skladišta i karakteristične procesne veličine i parametri. Istakanje ulja iz cisterni se obavlja preko istakačke ruke i pomoću zupčaste pumpe (u konkretnom slučaju kapaciteta 25-50 m³/h). Instalirane su dve pumpe – radna i rezervna (M11, M12) čiji se kapacitet kontroliše frekvencijskom regulacijom brzine motora (FR1).



Sl. 2. SCADA ekran skladišta sirovog ulja

Uloge pumpi, koje mogu raditi u ručnom ili automatskom režimu, menjaju se prema definisanim vremenima. Ove pumpe se ne koriste i za eventualno pretakanje ulja iz jednog u drugi rezervoar, s obzirom na veliku udaljenost pretakališta (pumpi) od rezervoara. Potreba za ovom manipulacijom se javlja prilikom održavanja instalacije i mernih uređaja ili pri eventualnoj opravci nekog od rezervoara, kao i pri mešanju različitih biljnih ulja u rezervoaru pre proizvodnje. Pretakanje sirovog ulja iz rezervoara u rezervoar vrši se pumpom M3 s frekvencijski regulisanom brzinom (regulator FR3). Sirovo ulje se preusmerava u slučaju neke intervencije pomoću elektropneumatskih ventila YV1, YV2 na ispusnim vodovima rezervoara, koji se inače pri redovnom radu koriste za izbor rezervoara tokom proizvodnje. Pomenuti ventili se pokreću

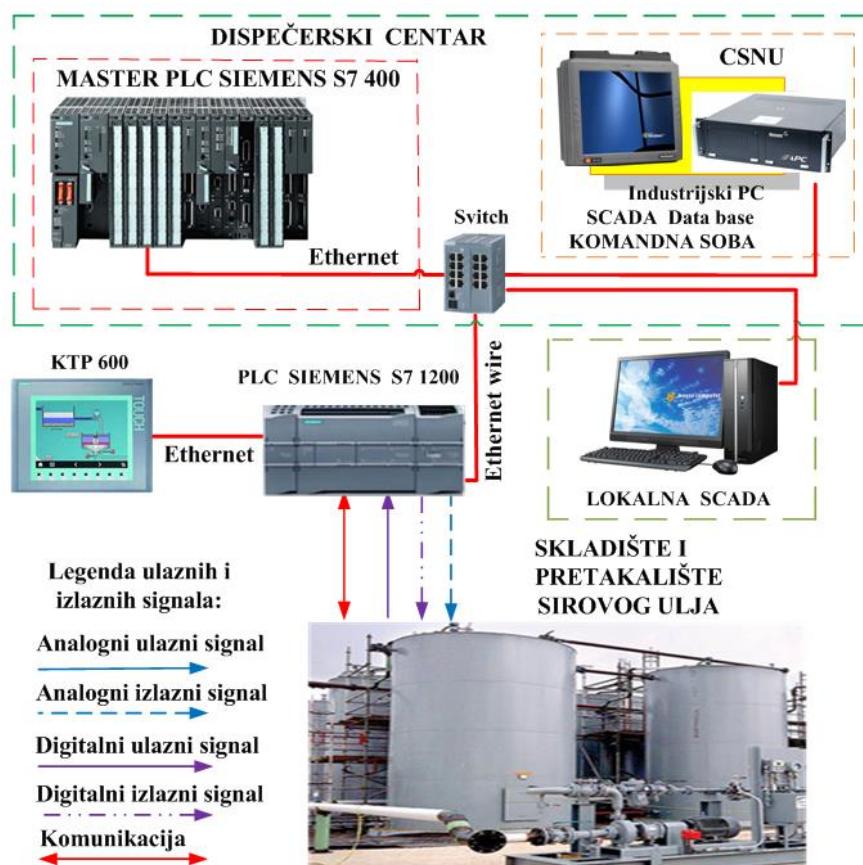
sušenim komprimovanim azotom (inertan gas koji ne mrzne do -40 °C). Spiralni toplovodni grejači (H1, H2) omogućavaju zagrevanje ulja u rezervoarima. Monitoring događaja pri manipulaciji tokom prijema i istakanja sirovog ulja iz cisterne, kao i pretakanja iz rezervoara u rezervoar, odvija se paralelno na lokalnom računaru i centralnom SCADA sistemu u komandnoj sobi proizvodne hale. Usisni cevovodi sa armaturom su DN 125, čime se pri kapacitetu pumpe 25 m³/h postiže brzina strujanja sirovog ulja u usisnom cevovodu 0,6 m/s, a pri kapacitetu pumpe 50 m³/h brzina strujanja ulja u cevovodu je 1,2 m/s. Ovo je optimalna brzina za ovako viskozan fluid (naročito u zimskim uslovima). Potisni cevovodi sa armaturom DN 100 omogućavaju brzinu strujanja sirovog ulja 0,9 m/s pri kapacitetu pumpe 25 m³/h, a kod kapaciteta 50 m³/h brzina strujanja ulja je 1,8 m/s što je maksimalna brzina strujanja s obzirom na viskoznost ulja. Ventilima se upravlja automatski preko pneumatskih ostrva - razvodnika, koji su smešteni u posebnoj prostoriji, u neposrednoj blizini istakačko - utakačke stanice za sirovo ulje i metil estar. Merenje količine sirovog ulja pri istakanju iz cisterne se vrši pomoću masenog merača protoka Q1 (koji poseduje lokalni displej) pri čemu se kontinualno prate i memorišu: maseni protok ulja $m(t)$, trenutna gustina $\rho(t)$, temperatura ulja $T(t)$, dijagnostika ispravnosti uređaja. Maseni merač protoka je baždaren kao "vaga za tržišne namene" i služi za proveru isporučenih - istočenih količina sirovog ulja koje se softverski prate, zapisuju i obraduju u "istoriji podataka skladištenja".

2. UPRAVLJAČKO - NADZORNI SISTEM

2.1. Upravljanje

Radom skladišta sirovog ulja upravlja lokalni kontroler PLC Siemens S7 1200 povezan s panelom KTP 600 i lokalnim PC SCADA računarom. Arhitektura upravljačko - nadzornog sistema skladišta prikazana je na *slici 3*. Centralnoj procesorskoj jedinici PLC-a dodati su digitalni i analogni ulazni i izlazni moduli koji omogućavaju akviziciju podataka sa mernih i signalnih davača, kao i slanje upravljačkih signala do izvršnih organa. Programska platforma je TIA PORTAL, koja ima integrisane: STEP 7 – namenjen za programiranje S7 familije kontrolera i WINCC – za kreiranje SCADA sistema i programiranje touch panela. Kontroler je u komunikaciji s master PLC-om [6, 8]. Statusi prekidačkih elemenata (glavni prekidači i osigurači ormara, osigurači motora, prekostrujna zaštita motora, merači graničnih nivoa ulja, kontaktni manometri, presostati) vode se na digitalne ulazne module. Signali sa senzora nivoa ulja, pritiska, temperature, protoka, pozicije regulacionih ventila su povezani na ulaze analognih modula. Preko digitalnih i analognih izlaza šalju se komande izvršnim organima (pumpe, elektromagnetski i elektropneumatski

on/off i regulacioni ventili, frekvencijski regulatori). Sa digitalnih izlaza se uključuju: pumpe M1, M2, M3, elektromagnetični (Y1, Y2) i regulacioni elektro-pneumatski ventili (YV1, YV2). Sa analognih izlaza se pozicioniraju regulacioni elektropneumatski ventili i vode se referentni signali za regulatore FR1, FR2 (4 \div 20mA). Frekvencijski regulatori i merač protoka su povezani sa upravljačkom jedinicom i preko komunikacije [6, 7]. Integrисани Ethernet interfejs povezuje upravljačku jedinicu sa *touch* panelom, PC radnom stanicom i master PLC-om. Protokom podataka u lokalnoj mreži upravlja Ethernet *switch*. Zadavanje referentnih vrednosti i praćenje tekućih vrednosti karakterističnih veličina vrši se na kolor panelu (i na lokalnom SCADA računaru ili preko centralnog SCADA sistema).



Sl. 3. Konfiguracija upravljačko - nadzornog sistema skladišta sirovog ulja

Operativni sistem omogućava pokretanje Runtime SCADA softvera s korisnički definisanom hijerarhijskom strukturom radnih ekrana, preko kojih se ostvaruje praćenje i upravljanje skladištem.

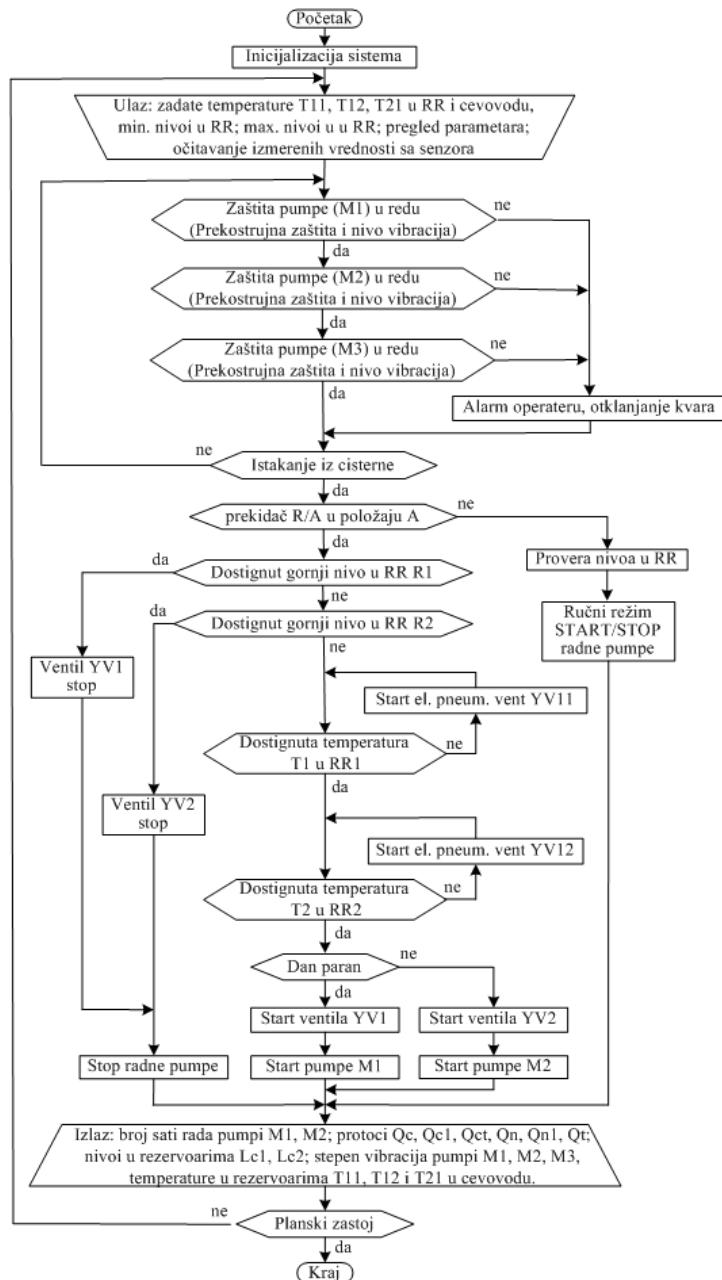
Desnim klikom na SCADA računaru ili dodirom touch panela, ulazi se u menije i podmenije u kojima se vrši pregled i zadavanje parametara. Pojava alarma zahteva potvrdu od strane operatera, koji može da isključi zvučni alarm. Svetlosno upozorenje ostaje do eliminacije uzroka nastajanja alarma.

Praćenje parametara sirovog ulja koji su bitni za nadzor i upravljanje u toku manipulacije i skladištenja, omogućavaju instalirani merni instrumenti:

- radarski merači nivoa ulja u rezervoarima (oznaka Lc1, Lc2 na SCADA-i),
- granični merači nivoa u rezervoarima (L_d – donji nivo i L_u – gornji nivo),
- kontinualni merači temperature: u rezervoarima – B11, B12, u cevovodu – B21,
- kontinualni merač pritiska u cevovodu – P21,
- granični merači pritiska gasne faze u duplim plaštovima rezervoara (kontaktni manometri P11, P12 koji ukazuju da je pritisak azota u duplom plaštu ispod predviđene granične vrednosti). Uprošćeni dijagram toka rada skladišta je prikazan na slici 4.

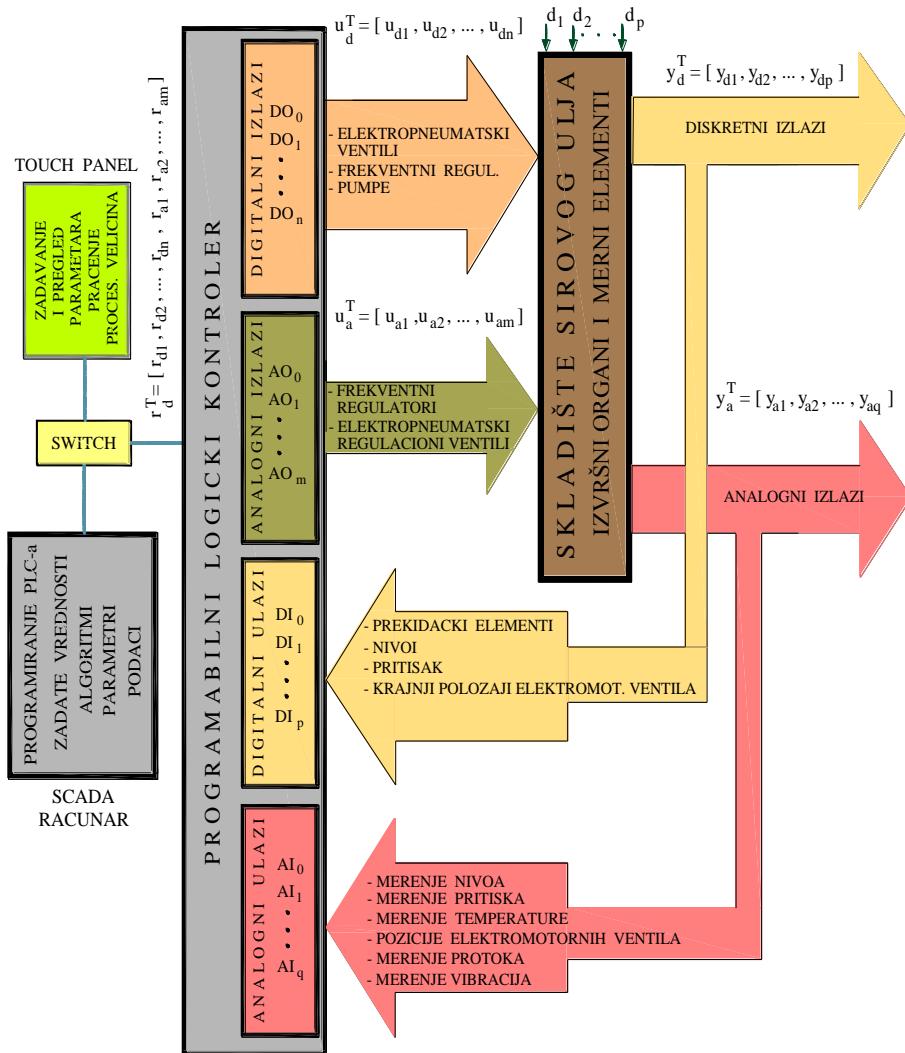
Inertizacija gasne faze sirovog ulja, koja je potrebna za bezbednost pri skladištenju i manipulaciji i za održavanje stelnog nadpritiska u gasnoj fazi koji je značajan za smanjenje emisija u atmosferu, koriste se sledeći merno-regulacioni instrumenti:

- regulatori pritiska azota (redukcija pritiska od 600 kPa na 10 mbar i automatsko uvođenje azota u rezervoar pri svakom padu pritiska gasne faze sirovog ulja ispod 10 mbar),
- regulatori pritiska gasne faze - “odušni ventili” – Y1, Y2 (ispuštanje gasne faze sirovog ulja u atmosferu pri svakom porastu pritiska iznad 15 mbar).



Sl. 4. Algoritam rada skladišta sirovog ulja

Skladište sirovog ulja se posmatra kao multivarijabilni sistem (struktura upravljačko-nadzornog sistema prikazana na slici 5) gde je:



SI 5. Struktura upravljačko-nadzornog sistema skladišta ulja

$r^T = [T_1, T_2, T_3, L_{u1}, L_{u2}, L_{d1}, L_{d2}, I_{TS1}, I_{TS2}, P_{g1}, P_{g2}, D_g]$ - vektor ulaza (zadatih vrednosti), pri čemu: T_1, T_2, T_3 su zadate temperature rezervoara T_{11} , T_{12} i cevovoda respektivno; L_{d1}, L_{d2} , su nivoi pri čemu dostizanje vrednosti L_d (donji nivo ulja u rezervoaru – opasnost od rada pumpe na suvo), i L_{u1} (gornji

nivo ulja - preliv) izazivaju nastajanje alarma (prekoračenja graničnih vrednosti nivoa ulja u rezervoarima), I_{TS1} , I_{TS2} , I_{TS3} - prekostrujna zaštita motora pumpi M1, M2, M3, pri čijem dostizanju dolazi do neplaniranog isključenja pumpnih agregata – alarmno stanje, P_{g1} , P_{g2} , - granični pritisci gasne faze u rezervoarima, D_g detekcija uzemljenja,

$e^T = [\pm dL_{u1}, \pm dL_{d1}, \pm dL_{u2}, \pm dL_{d2}, \pm dP_{g1}, \pm dP_{g2}, \pm dI_{T11}, \pm dI_{T12}, \pm dI_{T21}]$ - vektor odstupanja (greški),

$y^T = [y_{d1}, y_{d2}, y_{d3}, y_{d4}, y_{d5}, y_{d6}, y_{d7}, y_{d8}, y_{d9}, y_{d10}, y_{d11}, y_{d12}, y_{d13}, y_{d14}, y_{a1}, y_{a2}, y_{a3}, y_{a4}, y_{a5}, y_{a6}, y_{a7}, y_{a7}]$ - vektor izlaza, pri čemu je: diskretni izlazi - donji nivoi sirovog ulja L_{d1} , L_{d2} ; gornji nivoi L_{u1} , L_{u2} ; krajnji levi položaj ventila YV1, krajnji desni položaj ventila YV2; I_{TS1} , I_{TS2} , I_{TS3} , prekostrujna zaštita motora pumpi M1, M2, M3; V_1 , V_2 , V_3 – signali sa merača vibracija pumpnih agregata i analogni izlazi: trenutne pozicije ventila YV1, YV2; trenutni nivoi ulja u rezervoarima L_{c1} i L_{c2} , protok ulja Q_1 ; trenutne vrednosti temperature u rezervoarima (T_{c1} , T_{c2}) i cevovodu (T_{c3}),

$u^T = [u_{d1}, u_{d2}, u_{d3}, u_{d4}, u_{d5}, u_{d6}, u_{d7}, u_{a1}, u_{a2}, u_{a3}, u_{a4}]$ - vektor upravljanja (diskrete i analogue vrednosti), pri čemu su diskretnim signalima uključuju pumpni agregati M1, M2 M3, frekvencijski regulatori FR1, FR2 i elektropneumatski regulacioni ventili YV1, YV2, a analogni signali su reference za frekvencijske regulatore FR1, FR2, odnosno regulacione ventile YV1, YV2,

$d^T = [d_1, d_2, \dots, d_l]$ – vektor poremećaja.

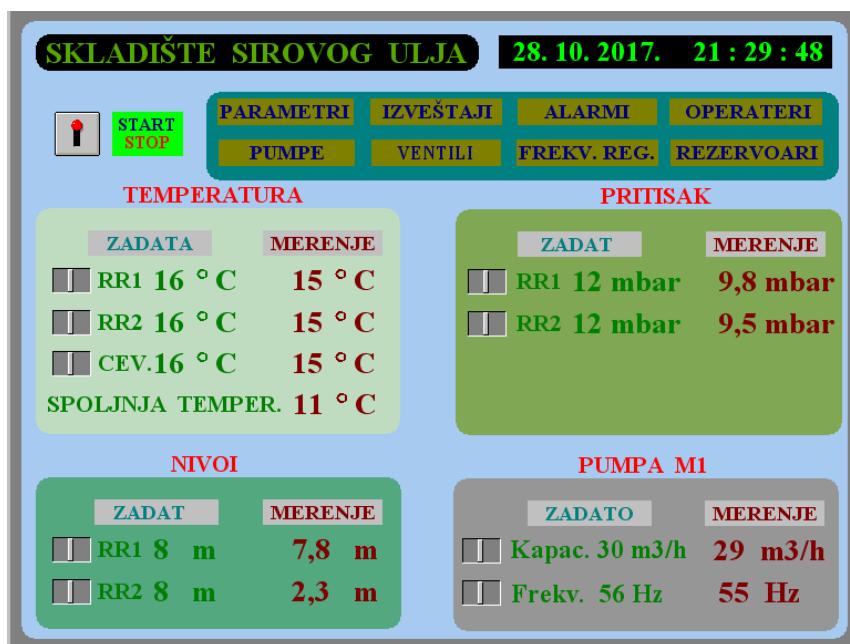
Skladište može raditi u režimima: lokalno ručno, lokalno automatski, daljinski ručno i daljinski automatski. Lokalni ručni režim rada namenjen je za servisiranje i remont. Rad je bez regulacije nivoa ulja u rezervoarima, ali sa odgovarajućim zaštitama (zaštita pumpe od rada na suvo, asimetrije i nestanka faznog napona). Upravljanje se vrši preko touch panela. U lokalnom automatskom režimu skladištem upravlja PLC. Daljinski ručni režim omogućava upravljanje iz dispečerskog centra, pri čemu se pojedinačno mogu uključivati npr. pumpe, elektromagnetni ventili ili elektropneumatski pogoni ventila. Normalni režim rada je automatski daljinski, kada se rad odvija programski preko PLC-a i pod nadzorom SCADA sistema [6, 7].

2.3. Nadzor

Nadgledanje rada skladišta vrši SCADA računarski sistem koji služi za praćenje i akviziciju podataka u realnom vremenu, skladištenje i obradu podataka, upoređivanje radnih parametara sa zadatim graničnim vrednostima i automatsko podešavanje parametara. Ovim se omogućava praćenje tehničkog stanja instaliranih uređaja i opreme, i pravovremena eliminacija potencijalnih problema. SCADA omogućava operateru prikaz informacija o događajima u objektima koji se nadgledaju. Prikaz zavisi od tipa objekta i njegove složenosti. SCADA prikaz skladišta sirovog ulja ima tri dela: jedan sa električnim, drugi s hidrauličkim, treći s termičkim parametrima. Od parametara koji se prikazuju na električnoj šemi ističu se: parametri motora pumpi (struja–srednja vrednost faznih struja), aktivna snaga (zbir faznih snaga), reaktivna (zbir faznih snaga), prividna snaga, $\cos \varphi$, frekvencija. Pojedina polja se boje određenom bojom kada se menja vrednost nekog parametra. U slučaju da je npr. ako je asimetrija po fazama veća od neke unapred zadate vrednosti polje se boji žuto a kada npr. nestane jedan napon ili pregori osigurač, polje se boji crveno i daje se opis uzroka kvara. Kod promene nominalnih parametara motora (npr. kada se desi preopterećenje do 5% simbol kojim je predstavljen motor boji se žuto, a ako preopterećenje postane veće onda se ovaj simbol boji crveno). Data je mogućnost da se desnim klikom na bilo koji od motora otvara meni kojim se nude brojne opcije, kao što su: broj uključenja/isključenja (u toku tekućeg dana, meseca, odnosno godine), pregled uključenja/isključenja (pregled po danima i mesecima), broj sati rada (za izabrani interval), utrošena električna energija (aktivna i reaktivna), prate se i beleže i informacije o remontima.

Od hidrauličkih parametara prikazuju se nivoi u rezervoarima (RR). Potopljeni senzori se boje zeleno (*slika 2*), dok senzor koji je između poslednjeg potopljenog i narednog boji se narandžasto uz blinkanje. Dostizanje graničnih (sigurnosnih) nivoa, koji su praktično alarmni označava se crvenom bojom senzora. Po ovome je operateru jasno šta se događa u određenom RR, a ovaj prikaz se otvara kada operater pozicionira RR. S druge strane, bitan je i prikaz punjenja, odnosno pražnjenja RR. Kada se mišem pozicionira neki RR, desni klik nudi opcije kao što su: dijagram promene nivoa ulja u RR, dnevni maksimumi i minimumi, dostizanje graničnih vrednosti, neregularna stanja (npr. preliv, pražnjenje RR ispod donjeg graničnog nivoa, nepostojanje informacija o stanju u RR u dužem vremenskom intervalu, pri čemu se se korisniku daju i informacije o najverovatnijem uzroku pojave neregularnog stanja). Prikaz termičkih parametara grafički i/ili tabelarno daje sliku o temperaturi ulja, plašta rezervoara i cevovoda [6].

Kreiran je određen broj SCADA ekrana (klijent računari u dispečerskom centru – jedan ekran je dat na *slici 2*) i ekrana touch panela (*slika 6* prikazuje zadate i izmerene vrednosti određenih karakterističnih veličina skladišta).



Sl. 6. Ekran touch panela

3. ZAKLJUČAK

Opisan je upravljačko - nadzorni sistem skladišta sirovog ulja, koje je deo kompleksnog pogona za proizvodnju biodizela. Upravljačka jedinica je PLC S7 1200, a lokalni pregled i zadavanje parametara vrši se na touch panelu KTP 600. Korišćen je standardni PC kao lokalni SCADA računar. Ovaj računar, na kome se vrši arhiviranje relevantnih podataka, je ethernet komunikacijom povezan s centralnim sistemom nadzora i upravljanja u komandnoj sobi Fabrike biodizela. SCADA je organizovana u vidu menija i podmenija, pri čemu se prikazuje funkcionalnost sistema uz određene animacije (npr. rad pumpi, elektromagnetskih i elektropneumatskih ventila, dinamika rezervoara), daje se prikaz promene neke veličine u realnom vremenu u vidu trend grafa ili u digitalnom obliku (vrednosti nivoa, protoka, brzina proticanja ulja, temperatura itd.), dostizanje graničnih vrednosti se signalizira kao alarmna poruka uz zvučnu i svetlosnu signalizaciju.

LITERATURA

- [1] V. J. Gerpen, Biodiesel processing and production, University of Idaho, Moscow, Fuel Processing Technology, 2005., str. 1097 – 1107.
- [2] E. Ahm, M. A. Koncer, Low – Waste proces for the Production of Biodiesel, Separation science and technology, 30, Graz, Austria, (1995) 2021 – 2033.
- [3] H. B. Patterson, Handling and storage of oilseeds, oils, fats and meal. Elsevier applied science, London and New York, 1989.
- [4] W. Körbitz, New Trends in Developing Biodiesel World – Wide, Evaluating & Exploiting the Comercial Uses of Ethanol, Fuel Alcohol & Biodiesel, Singapore, 2002.
- [5] D. Bockey, Situation and Development Potential for the Production of Biodiesel - An International Study, Union zur Förderung von Oel-und Proteinflanzan Germany, 2002.
- [6] S. Stankov, Glavni elektro projekat energetike i automatike Pogona za proizvodnju metil estra biljnih ulja (MEBU) u fabrici FAM ad Kruševac, 2008.
- [7] S. Stankov, Z. Stajić, S. Perić, Centralni sistem za nadzor i upravljanje u JKP ‘NAISSUS, Niš, 31. Stručno - naučni skup s međunarodnim učešćem, Vodovod i kanalizacija 2010, Zbornik radova, Divčibare, (2010) 129 – 138.
- [8] S. Stankov, Primena kontrolera Siemens S7–1200 kod mašine za narezivanje zavrtnjeva, časopis “Bakar”, Volume 37, No. 1 (str. 11 – 22), Izdavač: Institut za rударство i metalurgiju, Bor, 2012.

BAKAR 42 (2017) 2 COPPER

UDK: 628.31:661.664(045)=163.41

PREGLEDNI RAD

Oblast: Zaštita životne sredine

TEHNOLOGIJE ZA UKLANJANJE CIJANIDA IZ OTPADNIH VODA, I deo

TECHNOLOGIES FOR CYANIDE REMOVAL FROM WASTEWATERS, Part I

Danijela Simonović, Vesna Marjanović, Branka Pešovski

Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, Zeleni Bulevar 35, 19210 Bor

Izvod

Za tretman cijanida u otpadnim vodama dostupan je veliki broj tehnologija od kojih su neke već odavno u komercijalnoj primeni dok se druge intenzivno ispituju. U radu su opisane najčešće korišćene metode oksidacije na sobnoj temperaturi, koje se koriste za razgradnju cijanida: Inco vazduh/SO₂ proces, alkalno hlorisanje, oksidacija ozonom i vodonik peroksidom, elektrohemisika i fotokatalitička oksidacija.

Ključne reči: *uklanjanje cijanida, otpadna voda, oksidacione tehnologije*

Abstract

For the treatment of cyanide in wastewater there is available an array of technologies, some of which have been in commercial practice, while others have been extensively evaluated. The most widely used ambient temperature oxidation technologies for the destruction of cyanide are described in this paper: INCO's Air/SO₂ process, ambient temperature alkaline chlorination, oxidation with ozone and hydrogen peroxide, electrochemical oxidation and photocatalytic oxidation.

Keywords: *cyanide removal, waste water, oxidation technologies*

1. UVOD

Brz industrijski razvoj poslednjih stotinak godina, doneo je čovečanstvu bolji i udobniji život, ali i problem odlaganja velikih količina čvrstog i tečnog industrijskog otpada. Zagadenje zemljišta, površinskih i podzemnih voda izazvano ispuštanjem toksičnih hemikalija ugrozilo bi brojne žive organizme ukoliko bi se njihovo ispuštanje vršilo bez odgovarajućeg tretmana.

Cijanidi su važna industrijska sirovina te se stoga proizvode i troše u velikim količinama. Godišnja proizvodnja cijanida premašuje 2,6 miliona tona (podatak iz 2001. godine). Najviše se proizvodi HCN i to putem katalitičke sinteze iz amonijaka i metana. Cijanovodonična kiselina dalje služi kao polazna komponenta za dobijanje drugih cijano-jedinjenja. Manji deo proizvedenog HCN (8-20%) se koristi za dobijanje natrijum-cijanida, NaCN, koji se prime-

njuje u hidrometalurškom dobijanju zlata iz ruda postupkom cijanidnog luženja kao i za cijanidna kupatila u galvanizaciji. Više od 80% proizvedenog HCN troši se u hemijskoj industriji što uključuje proizvodnju sintetičkih vlakana i plastike, insekticida, herbicida i fumiganata za poljoprivredu, boja i pigmenata, suplemenata za stočnu ishranu, helacionih agenasa za tretman voda kao i specijalnih hemikalija i lekova [1].

Znatne količine cijanida se oslobođaju kao sporedni proizvod tokom različitih procesa u industriji: topljenje aluminijuma, proizvodnja koksa, gvožđa i čelika, gasifikacija uglja, spaljivanje otpadnog mulja, rafinaciji nafte itd. Velike količine cijanida dospevaju u atmosferu i tokom požara i namernog paljenja biomase. U prošlosti, industrijski otpad koji sadrži cijanide odlagan je bez kontrole što je za posledicu imalo zagadnje zemljišta, a često i podzemnih voda u blizini tih postrojenja. Primeri za ovakvu praksu su pogoni za proizvodnju gasa za grejanje i osvetljavanje koji su radili tokom 19 i prvoj polovini 20 veka u gradovima širom Amerike i Evrope. Iz proizvedenog gasa sulfidi i cijanidi (prvenstveno HCN i amonijum ferocijanid) uklanjani su pomoću feri oksida pomešanog sa drvenim strugotinama, pri čemu je dolazilo do konverzije slobodnih cijanida u čvrsti feri-ferocijanid ili prusko plavo. Odlaganje ovog materijala nakon prečišćavanja gasa i njegovo korišćenje kao ispune, doveo je do kontaminacije zemljišta i podzemnih voda. Drugi primer je nekontrolisano odlaganje istrošenih ugljeničnih obloga iz elektrolizera za proizvodnju aluminijuma u kojima se tokom eksploatacije apsorbuje znatna količina HCN. Do početka 1970-tih ovaj materijal se smatrao inertnim i s toga bezopasnim, da bi danas bio na listi opasnog otpada u SAD (pod oznakom K088) [1].

Lako je zaključiti da se kao posledica industrijske proizvodnje, neodgovarajućeg odlaganja cijanidnog otpada u prošlosti, kao i incidenata većih razmera u rudnicima zlata, značajne količine cijanida ispuštaju u životnu sredinu te se zato cijanidi javljaju kao čest zagadivač u vodama i zemljištu. S obzirom na visoku toksičnost nekih cijanida, pre svega HCN i slobodnog CN⁻, ispuštanje cijanida u životnu sredinu je strogo regulisano, a dozvoljene količine cijanida u vodi i zemljištu izuzetno niske. Na primer, maksimalna dozvoljena koncentracija slobodnih cijanida u piće vodi u SAD i Kanadi je 200 µg/l, odnosno 70 µg/l prema preporuci Svetske zdravstvene organizacije i 50 µg/l u zemljama Evropske unije. Kako bi se zaštitili vodeni organizmi koji su još osetljiviji na dejstvo cijanida, propisane su vrednosti od 22 µg/l i 1,0 µg/l za slobodne cijanide u površinskim odnosno morskoj vodi.

Na raspolaganju je veliki broj tehnologija za tretman cijanida u podzemnim vodama, otpadnoj vodi, muljevima i kontaminiranom zemljištu. Neke od metoda su već odavno potvrđene u praksi dok se druge tek ispituju. Generalno se mogu podeliti na oksidacione (hemijska oksidacija, UV-oksidacija, elektrohemiska oksidacija), separacione (taloženje, adsorpcija, jonska izmena, evaporacija), termičke (insineracija, alkalno hlorisanje na visokim temper-

turama) i biotehnologije (mikrobiološke tehnologije i fitoremediacija). U ovom radu su navedene i ukratko opisane metode oksidacije cijanida koje su i najzastupljenije u industrijskoj praksi.

2. OKSIDACIONE TEHNOLOGIJE ZA TRETMAN CIJANIDA

Hemijačka oksidacija na sobnoj temperaturi je metoda koja se najčešće koristi u tretmanu otpadnih voda koje sadrže cijanide. Oksidacione tehnologije kao što su alkalno hloranje i ozoniranje daju dobre rezultate u razlaganju slobodnih cijanida i slabih cijanidnih kompleksa u vodi, suspenziji zemlje u vodi i mulju. Međutim za oksidaciju jakih cijanidnih kompleksa (kompleksi Fe, Co, Au) u ovim medijumima neophodna je primena fotokatalitičke oksidacije.

Oksidacionim metodama vrši se razaranje trostrukе veze između atoma ugljenika i azota u cijanidu i kao proizvod reakcije dobija se manje toksični cijanat, CNO^- . Oksidacione metode koje se primenjuju u tretmanu cijanida mogu se podeliti na:

- hemijsku oksidaciju,
- elektrohemijsku oksidaciju,
- fotohemijsku oksidaciju.

2.1. Hemijska oksidacija cijanida

Iako hemijska oksidacija zahteva visoke operativne troškove, znatno je brža, efikasnija i pouzdanija metoda u razlaganju cijanida od prirodne razgradnje. Većina postrojenja u svetu koristi upravo kombinaciju ova dva postupka za razlaganje cijanida [2,3].

U tretmanu cijanidnih efluenata hemijskom oksidacijom najviše se koriste H_2O_2 i kombinacija $\text{SO}_2/\text{vazduh}$. Alkalno hloranje je process koji se koristio u prošlosti, danas sve manje. Razlozi su generisanje toksičnih sporednih proizvoda (kao što su hloramini), rizik od ispuštanja jako opasnog, isparljivog međuproizvoda CNCl , kao i opasnost pri rukovanju i lagerovanju hlora. Kao oksidansi pri razlaganju cijanida najčešće se koriste: hlor/hipohlorit, vodonik peroksid, $\text{SO}_2/\text{vazduh}$ (Inco proces), ozon i Karova kiselina (peroksimono sumporna kiselina).

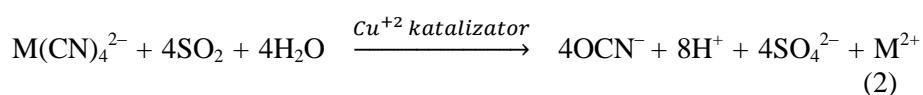
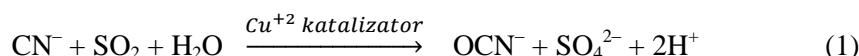
Mogućnost primene ferata (VI) kao oksidacionog sredstva u razlaganju cijanida je, takođe, opisano u daljem tekstu.

2.1.1. Oksidacija cijanida smešom SO_2/O_2 (INCO proces)

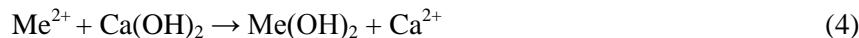
Naziv potiče od kanadske firme INCO, Ltd. koja je razvila i patentirala ovaj postupak 1980-tih. Danas se uspešno praktično primenjuje u više od 100

rudnika zlata širom sveta. Osnovna namena mu je tretman jalovine koja sadrži otpadne cijanidne rastvore, ali se, takođe, primenjuje i za oksidaciju izbistrenih cijanidnih rastvora.

Inco proces se sastoji u oksidaciji slobodnih cijanida i slabih i umereno jakih cijanidnih kompleksa do cijanata korišćenjem smeše sumpor dioksida i vazduha u prisustvu rastvornog Cu⁺² katalizatora, pri kontrolisanoj pH (reakcije 1 i 2) [3,4].



Reakcija se normalno odvija na pH 8 do 9. S obzirom na generisanje kiseline neophodno je dodavanje Ca(OH)₂. Optimalna pH vrednost mora da se odredi eksperimentalno jer se maksimalno uklanjanje metala i cijanida ostvaruje pri različitim pH. Neutralizacija nastale kiseline i taloženje metala prikazano je reakcijama (3) i (4).

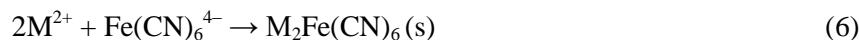


Teorijski utrošak SO₂ iznosi 2,46 g SO₂ po gramu oksidisanih cijanida koji disosuju u slabo kis. uslovima, dok stvarni utrošak obično iznosi 3 do 5 g SO₂. Sumpor dioksid potreban za reakciju može se dodavati u različitim oblicima: kao tečni SO₂, SO₂ gas, gasovi koji se oslobađaju tokom procesa prženja ili sagorevanja elementarnog sumpora kao i u obliku rastvora natrijum-sulfita (Na₂SO₃) ili natrijum-metabisulfita (Na₂S₂O₅). Izbor reagensa zavisi od cene i dostupnosti. Kiseonik neophodan za reakciju dobija se uvođenjem vazduha u reaktor. Da bi postupak bio efikasan neophodno je obezbediti energično mešanje reaktanata. Neophodno vreme za odvijanje reakcije kreće se od 30 minuta do 2 časa. Katalizator se dodaje u obliku rastvora bakar sulfata (CuSO₄·5H₂O) u količini 10 do 20% od polaze količine cijanida koji disosuju u slabo kiselim uslovima. U slučaju da je rastvoreni bakar već prisutan u jalovini ili rastvoru, potrebno je dodati srazmerno manju količinu katalizatora.

Stabilni cijanidni kompleksi gvožđa se prvo redukuju do fero oblika prema reakciji (5) [3,4]:



Fero cijanidni kompleks se zatim uklanja precipitacijom sa bakrom, cinkom ili niklom prema reakciji (6).



Ovim postupkom moguće je samo delimično oksidisati tiocijanate (10 do 20%) prema reakciji (7):



Industrijski proces ima najbolju primenu u tretmanu jalovine sa niskom ili umereno visokom početnom koncentracijom cijanida, kada se zahteva koncentracija cijanida <5 mg/l. U nekim slučajevima rastvori cijanida tretirani ovom metodom mogu da se nakon tretmana ispuste u prihvatni vodotok. Efikasnost ove tehnologije dokazana je u praksi na velikom broju industrijskih postrojenja.

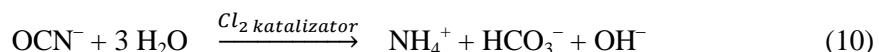
2.1.2. Oksidacija cijanida hlorom (Alkalno hlorisanje)

Alkalno hlorisanje je jedna od najčešće primenjivanih metoda oksidacije cijanida, međutim zbog brojnih nedostataka sve se više napušta i zamjenjuje drugim metodama. Ovom metodom se mogu postići veoma niske koncentracije cijanida, ali su operativni troškovi visoki zbog male selektivnosti hlora i s tim u vezi njegove povećane potrošnje.

Razlaganje cijanida ovom metodom odvija se u dve faze. U prvoj fazi dolazi do konverzije cijanida u cijanogen hlorid (CNCl), u drugoj fazi cijanogen hlorid hidrolizuje do cijanata (reakcije 8 i 9) [2,3,5].



U prisustvu neznatnog viška hlora dolazi do hidrolize cijanata do amonijskog dioksida (reakcija 10):



U višku hlora oksidacija se nastavlja do azota (reakcija 11):



Umesto hlora mogu se koristiti rastvori natrijum ili kalcijum hipohlorita kao i hlor dioksid [8]. Za odigravanje reakcija (8) i (9) neophodno je obezbediti pH 11, jer u manje baznim uslovima ne dolazi do potpune hidrolize CNCl gasa u cijanat. Oksidacija cijanata do azota vrši se na pH 8,5. Za regulaciju pH tokom ovih reakcija dodaje se $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ili NaOH .

Osim oksidacije cijanida, cijanata i amonijaka, hlor oksidiše i tiocijanate prema reakciji (12).



Teorijski utrošak hlora za oksidaciju cijanida do cijanata iznosi 2,73 g Cl₂/g CN⁻, ali se stvarni utrošak kreće od 3 do 8 g Cl₂/g CN⁻. Ovaj postupak ne zahteva katalizator. Nakon oksidacije cijanida metali oslobođeni iz kompleksa (bakar, cink, nikl) se talože u obliku hidroksida [3].

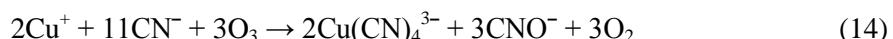
Osnovna namena ovog postupka je tretman otpadnih cijanidnih rastvora, jer bi pri tretmanu jalovine utrošak hlora, zbog male selektivnosti, bio znatno veći. Hlor efikasno oksidiše slobodne cijanide i slabe i umereno jake cijanidne komplekse, izdvajanje Fe cijanida precipitacijom je delimično i zavisi od prisustva metala koji sa Fe cijanidima grade nerastvorne taloge. Ovim postupkom se obično postižu jako niske koncentracije cijanida i metala tako da se otpadni rastvori mogu nakon tretmana ispuštati u prihvatni vodotok. Metoda je pogodna kako za niske tako i za visoke početne koncentracije cijanida. Metoda je jednostavna za izvođenje i potvrđena u praksi na velikom broju postrojenja. Osnovni nedostaci su veliki utrošak reagensa, toksični međuproizvodi i s tim u vezi neophodnost stroge kontrole procesa.

2.1.3. Oksidacija ozonom i vodonik peroksidom

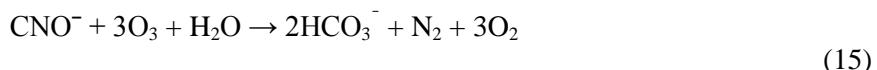
Oksidacija slobodnih i slabih cijanidnih kompleksa u normalnim uslovima moguća je primenom ozona ili vodonik-perokksida u alkalnoj sredini pri pH 9-11. Oksidacija cijanida (CN⁻) u cijanat (CNO⁻) moguća je za samo 10-15 min u prisustvu viška ozona i alkalnim uslovima prema sledećoj reakciji:



Gurol i Bremen [9] su dokazali da je reakcija I reda sa konstantom brzine $2600 \pm 700 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ pri pH 11,2. Utvrđeno je i da prisustvo bakra katališe ovu reakciju prem reakciji (14):



U prisustvu viška ozona, cijanat hidrolizuje do bikarbonata i azota prema reakciji (15):



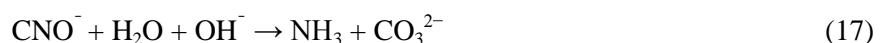
Ova reakcija je znatno sporija od r-je (13) i obično se izvodi pri pH 10 do 12. Korišćenje ultraljubičaste svetlosti koja pospešuje obrazovanje radikala, kao i prisustvo Cu kao katalizatora može značajno da poveća brzinu reakcije.

Cijanidne komplekse kadmijuma, bakra, nikla, srebra i cinka moguće je lako oksidisati ozonom. Dok je za tretman jakih metalo-cijanidnih kompleksa gvožđa i kobalta neophodna modifikacija osnovnog procesa koja uključuje i izlaganje UV zračenju kako bi se izvršila fotodisocijacija ovih kompleksa.

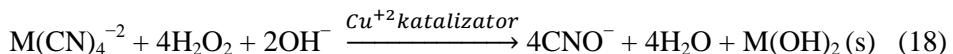
Gural i Holden [10] su pokazali da je moguća oksidacija cijanidnih kompleksa gvožđa samo u prisustvu viška O₃ (pri odnosu ozona prema Fe-cijanidu 30:1) u laboratorijskim uslovima.

Tiocijanati (SCN⁻) se mogu lako oksidisati ozonom na pH>11, pri čemu se kao proizvodi javljaju CNO⁻ i SO₄²⁻

Iako je H₂O₂ slabiji oksidans od O₃ (standardni elektrodni potencijal 0,878 V, u poređenju sa standardnim elektrodnim potencijalom ozona koji iznosi 1,24 V), vodonik-peroksid može da izvrši potpunu oksidaciju cijanida do amonijaka i karbonata u alkalnoj sredini prema sledećim reakcijama:



Za prvu reakciju optimalno je pH 9,5 do 10,5 [11], dok je druga reakcija veoma spora u alkalnim uslovima pa je neophodno smanjiti pH. Brzina oksidacije cijanida zavisi i od koncentracije viška H₂O₂, koncentracije cijanida kao i temperature. Brzina reakcije se može povećati dodatkom katalizatora, kao što je Cu koji sa amonijakom gradi bakar tetraamino kompleks. Razlaganje slabih metalocijanidnih kompleksa vodonik peroksidom u prisustvu bakra kao katalizatora moguće je prema reakcijama:



Da bi se smanjili gubitci usled razlaganja peroksida prema reakciji (20) dodaju se silikati (Degussa SILOX proces) ili sumporna kiselina (nastaje peroksimono sumporna kiselina ili Karova kiselina) [11].



Oksidacija slobodnih cijanida vodonik-peroksidom moguća je uz metale Fe, Al, Ni ili formaldehid kao katalizator što se primenjuje u patentiranom Kaston procesu.

Pomoću O₃ i H₂O₂ moguće je smanjiti koncentraciju slobodnih i slabih cijanidnih kompleksa u otpadnom materijalu na < 0,1 mg/l u zavisnosti od doze oksidacionog sredstva, reakcione pH i vremena reakcije. Prisustvo znatne količine organskih materija ili neorganskih reducenata može znatno da poveća potrebne količine O₃ odnosno H₂O₂. Iz tih razloga, ova metoda je primenljiva na otpadni materijal sa koncentracijom ukupnih cijanida < 40 mg/l i <1% organske materije, i koji ne sadrži jake cijanidne komplekse i visok sadržaj tiocijanata. Tokom procesa oksidacije moguće je generisanje znatne količine hidroksidnog ulja. Takođe, ukoliko je u izlaznom toku znatno prisustvo cijanata, ovo može

zahtevati dodatni tretman pri odlaganju.

Prednosti korišćenja ozona u odnosu na hlor su: 1) viši oksidacioni potencijal, 2) generisanje na mestu primene što smanjuje troškove transporta, skladištenja i rukovanja i 3) eliminacija opasnih hloriranih organskih jedinjenja. Kapitalni i operativni troškovi oksidacionih procesa koji koriste H_2O_2 su manji od onih koji koriste O_3 , ali su zato viši od onih koji postoje u konvencionalnim postrojenjima za alkalno hlorisanje [9].

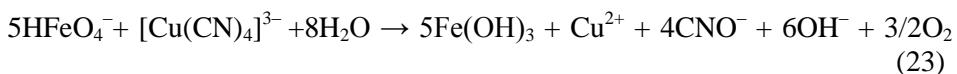
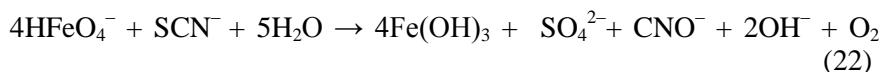
2.1.4. Oksidacija cijanida feratima

Ferati se već duži niz godina ispituje kao moguća alternativa za trenutno najčešće korišćene oksidanse u pogonima za preradu voda, kako pijače tako i otpadnih industrijskih voda. Ferati su jedinjenja heksavalentnog gvožđa i najvažni predstavnici ove grupe jedinjenja su soli natriju ferat (Na_2FeO_4) i kalijum ferat (K_2FeO_4). Ferate karakteriše više jedinstvenih osobina:

- Visok redoks potencijal ($E^\ominus = 2,20$ V u kiseloj sredini, $E^\ominus = 0,72$ V u baznoj sredini), što čini ferat (VI) jačim oksidacionim/dezinfepcionim sredstvom od ozona i hlora.
- Netoksični sporedni proizvod, Fe(III) hidroksid koji ima osobine efikasnog koagulanta i flokulanta.
- Tokom oksidacije feratom nije zabeleženo obrazovanje opasnih dezinfekcionih nusprodukata zbog čega se često označava nazivom „zeleni oksidans” [15,16].

Mnogi autori smatraju da bi istovremena uloga ferata kao oksidansa/dezinficijenta i koagulanta uticala na pojednostavljenje i pojeftinjenje postupka prerade vode zbog objedinjavanja ove dve operacije. U literaturi se tvrdi da je kalijum ferat efikasan u uklanjanju velikog broja otpornih mikrorganizama, može da oksidiše organske i neorganske nečistoće, ukloni suspendovane/koloidne čestice, teške metale i radioaktivne elemente.

Pri ispitivanju mogućnosti oksidacije cijanida, tiocijanata i cijano kompleksa bakra i cinka feratom, ferat se pokazao kao efikasan i selektivan oksidans. Krajnji proizvodi oksidacije cijanida feratom su cijanat i feri hidroksid prema reakcijama [17]:



Brzina oksidacije cijanida (CN^- , SCN^- , $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$) feratom može se izraziti sledećom jednačinom:

$$-\frac{d[\text{Fe(VI)}]}{dt} = k [\text{Fe(VI)}] [\text{C}] \quad (24)$$

gde su: $[\text{Fe(VI)}$] i $[\text{C}]$ koncentracije Fe(VI) i cijanida, a k ukupna konstanta brzine reakcije [17,18].

Reakcija ferata sa cijanidima je prvog reda po svakom od reaktanata, u tabeli 2. su date vrednosti konstante brzine ovih reakcija.

Tabela 2. Konstante brzine za reakciju oksidacije cijanida feratom na 15°C [18]

Zagadivač	Reakcija	$k (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$
Cijanid	$\text{HFeO}_4^- + \text{CN}^-$	$9,49 \pm 0,02 \times 10^2$
	$\text{FeO}_4^{2-} + \text{CN}^-$	$4,37 \pm 0,01 \times 10^2$
Tiocijanat	$\text{HFeO}_4^- + \text{SCN}^-$	$2,06 \pm 0,04 \times 10^3$
Bakar(I) cijanid	$\text{HFeO}_4^- + [\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$	$8,80 \pm 0,09 \times 10^7$
	$\text{FeO}_4^{2-} + [\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$	$0,59 \pm 0,06 \times 10^4$

Može se zaključiti da se ferati mogu uspešno koristiti za smanjenje koncentracije cijanida, tiocijanata i ukupnih cijanida iz otpadnih rastvora, sa poluvremenom reakcije od nekoliko sekundi do nekoliko minuta (što je znatno brže od drugih metoda za tretiranje cijanida), uz istovremeno uklanjanje teških metala.

Neki autori predlažu kombinovanje ferata (VI) i fotokatalize kako bi se dobio ferat (V), koji je znatno reaktivniji od Fe (VI), i na taj način omogućila dalja oksidacija cijanata do karbonata i azota [19].

Međutim, ova saznanja još uvek nisu dovela do praktične primene ferata(VI) u industriji zbog visoke cene čvrste soli i nestabilnosti rastvora ferata. Rešenje za ovaj problem mogla bi biti sinteza rastvora ferata elektrohemiskim postupkom na mestu primene.

2.2. Elektrohemiska oksidacija cijanida

Elektrohemiska oksidacija predstavlja alternativnu metodu za tretman otpadnih cijanidnih rastvora, koja se sastoji u razlaganju cijanida na anodi i istovremenom prikupljanju i redukciji teških metala na katodi. Prednosti elektrohemiske oksidacije u odnosu na hemijsku oksidaciju su:

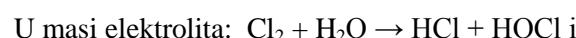
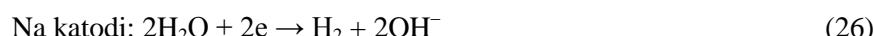
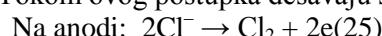
- ne stvara se velika količina otpadnog mulja koji se mora bezbedno odložiti ili naknadno tretirati,
- mogu se tretirati slobodni i cijano kompleksi,
- mogu se tretirati rastvori sa visokom koncentracijom cijanida,
- nema potrebe za unošenjem većih količina dodatnih hemikalija.

Ovaj proces je naročito pogodan za pogone galvanizacije gde se deo opreme može prilagoditi tretiranju otpadnih voda sa cijanidima.

Postoje dve metode u elektrohemijском тretmanu cijanida [2,20,21]: indirektna elektrohemijска oksidacija i direktna elektrohemijска oksidacija.

- 1) **Indirektna elektrohemijска oksidacija** koji se zasniva na *in situ* oslobađanju hipohlorita pri elektrolizi otpadnog cijanidnog rastvora kome je dodat NaCl. Ova tehnika je naročito pogodna za otpadne vode koje sadrže < 500 ppm cijanida.

Tokom ovog postupka dešavaju se sledeće reakcije:



Ukupna reakcija za KCN:



- 2) **Direktna elektrohemijска oksidacija cijanida** je pogodna za razlaganje koncentrovanih rastvora cijanida (> 1000 ppm). Ova metoda predstavlja direktnu oksidaciju cijanidnih jona na anodi do cijanata, koji se dalje razlažu do CO₂ i N₂, NH₃ i CO₃²⁻ ili oksalatnih jona (C₂O₄²⁻) u zavisnosti od pH, prema sledećim reakcijama:

U jako baznoj sredini (pH = 12)



U neutralnoj i blaže alkalnoj sredini (pH = 7-11,7)



U slabo kiseloj sredini (pH = 5,2- 6,8)



Industrijski efluenti najčešće sadrže cijano komplekse teških metala Cu, Zn, Fe, Ni, Cd itd, međutim, mehanizam elektrohemijskog razlaganja ovih kompleksa nije u potpunosti utvrđen, u literaturi se predlažu dva najverovatnija načina [2,20,21, 22]:

- 1) Direktna oksidacija kompleksa do cijanata na anodi



- 2) Hemijska disocijacija kompleksa u rastvoru



Nakon čega dolazi do oksidacije CN^- jona do cijanata na anodi prema gornjim reakcijama.

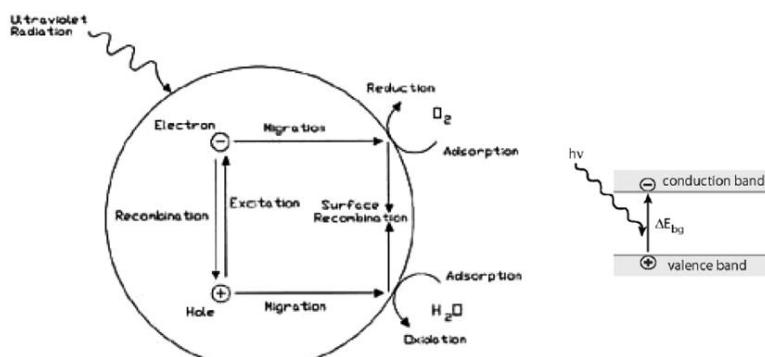
2.3. Fotokatalitička oksidacija

Poslednjih decenija vršena su intenzivna istraživanja na polju heterogene fotokatalize kao metode u tretmanu otpadnih voda, naročito za razlaganje organskih zagadivača. Prema većem broju istraživanja ova metoda bi mogla uspešno da se primeni i na razlaganje cijanida [23,24].

Kao katalizator fotooksidacije koristi se poluprovodnik, najčešće TiO_2 . Poluprovodnici se koriste zbog najbolje kombinacije elektronske strukture, adsorpcionih karakteristika, prenosa naielktrisanja i dužine ekcitovanog stanja. Mehanizam fotokatalitičke reakcije poluprovodnika prikazan je na slici 9. Kada se površina poluprovodnika osvetli fotonom svetlosti ($h\nu$) sa energijom jednakom ili većom od energetskog procepa ΔE_{bg} , elektroni iz valentne ljeske se pobuđuju i mogu preći u provodnu ljesku što izaziva obrazovanje pozitivne šupljine p^+ u valentnoj ljesci i elektrona e^- u provodnoj ljesci [23].



Ovako nastali par $e^- p^+$ može da izazove redoks reakcije obezbeđujući da reakcione vrste budu adsorbovane na površinu poluprovodnika, a zatim da se reakcioni produkti brzo desorbuju.



Sl. 1. Šematski prikaz mehanizma fotokatalize (fotohemijska aktivacija i stvaranje para e^-, p^+) [36]

U literaturi se predlažu tri mehanizma fotooksidacije cijanida u prisustvu TiO_2 .

Prema prvom mehanizmu hidroksil radikali OH^\cdot nastaju redukcijom adsorbovane vode ili adsorbovanog hidroksida pomoću elektronske šupljine u valentnoj ljudsci [24,25,26]:



Prema drugom mehanizmu, OH^\cdot nastaju reakcijom rastvorenog kiseonika sa pobuđenim elektronima pri čemu se dobija superoksid O_2^- kao međuproizvod:



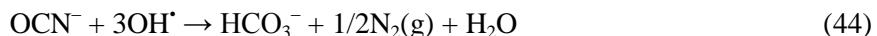
Treći mehanizam prepostavlja redukciju cijanida pomoću elektronskih šupljina i dobijanje cijanil radikala CN^\cdot , prema reakciji (42):



Koji reaguju sa OH^\cdot prema reakciji (43):



Dalje cijanati reaguju sa OH^\cdot i dolazi do odvijanja reakcije:



Najbitniji elementi za uspešnu fotokatalizu jesu [23]:

- katalizator,
- izvor svetlosti i
- oblik reaktora.

Ispitivani su različiti poluprovodnički materijali kao fotokatalizatori: TiO_2 , ZnS , ZnO , CdS , V_2O_5 , SiO_2 , Fe_2O_3 itd. Najčešće se primenjuje TiO_2 zbog visoke aktivnosti, velike stabilnosti prema svetlosti, niske cene i netoksičnosti. Mešavina modifikacija rutila i anataze pod komercijalnim nazivom Degusa P25 (70% anataze i 30% rutila) se u literaturi pominje kao najefikasniji oblik TiO_2 namenjen fotokatalizi, što može da se zaključi i po razlici u specifičnoj površini (anataze $10 \text{ m}^2/\text{g}$, rutil $20 \text{ m}^2/\text{g}$ i Degusa P25 $50 \text{ m}^2/\text{g}$). Uopšteno, što su manje čestice veća je specifična površina, samim tim i veći je broj aktivnih mest za adsorpciju i reakciju sa molekulima zagađivača [23].

Maksimum apsorpcije svetlosti TiO_2 pokazuje u oblasti 320-380 nm. Svetlost može da se obezbedi kao veštačka, putem odgovarajućih lampi, i kao solarno zračenje. Procenjuje se da samo oko 5% od upadnog sunčevog zračenja može da izazove pobudivanje TiO_2 i fotokatalitičku reakciju. Upravo to je glavni limitirajući faktor praktične primene ove metode i polje na kome se vrši

najveći broj istraživanja sa ciljem da se poveća apsorpcija i fotokatalitička aktivnost pod dejstvom solarnog zračenja.

Fotoreaktori se pre svega međusobno razlikuju po tome da li su čestice TiO_2 suspendovane ili imobilisane na površine kao što su: rašigovi prstenovi, šuplje keramičke kugle, staklena vuna, keramičke membrane, da li su u fluidizovanom sloju ili nepokretnom sloju itd. Osim toga različit broj lampi, različito postavljenih koje omogućavaju i različit put svetlosti sammim tim i razlike u geometriji reaktora. Svetlost se može koncentrisati korišćenjem reflektujućih površina što omogućava manje dimenzije reaktora [23].

Efikasniji su fotoreaktori sa suspendovanim česticama od onih sa imobilisanim TiO_2 s obzirom na veću aktivnu površinu. Međutim, veća koncentracija TiO_2 u suspenziji smanjuje efikasnost razgradnje s obzirom da je mogućnost prodiranja UV zračenja znatno manja. Glavni nedostatak ovih reaktora jeste neophodno uvođenje dodatne faze u proces tj. izdvajanje i regeneracija suspendovanih čestica TiO_2 .

Ova metoda ima potencijala za uspešan tretman zagadivača u otpadnim vodama pod uslovom da se obezbedi kombinacija solarnog zračenja i efikasna regeneracija TiO_2 čestica [23].

Slobodni cijanidi, tiocijaniti kao i cijano kompleksi metala mogu se uspešno tretirati homogenom fotolizom tj. kombinacijom UV/ H_2O_2 ili UV/ O_3 . Tokom fotolize, takođe, nastaju hidroksil radikalni prema reakcijama 45 i 46.



Nakon čega dolazi do oksidacije cijanida do cijanata i dalje do bikarbonata i azota. Nedostatak ove metode je što se obično dodaje reagens u višku kako bi se obezbedila potpuna oksidacija. Ovo povećava operativne troškove, ali i zahteva zadržavanje efluenta kako bi se nastali OH^\cdot razložili do kiseonika i vode [2].

ZAKLJUČAK

Hemiska oksidacija na sobnoj temperaturi je metoda koja se najčešće koristi u tretmanu otpadnih voda koje sadrže cijanide. Kao oksidansi pri razlaganju cijanida najčešće se koriste: hlor/hipohlorit, vodonik peroksid, SO_2 /vazduh (Inco proces), ozon i Karova kiselina (peroksimono sumporna kiselina). Ferat (VI) se, takođe, pokazao kao efikasan oksidans za slobodne i cijanidne komplekse prisutne u otpadnim vodama.

Oksidacionim metodama vrši se razaranje trostrukih veza između atoma ugljenika i azota u cijanidu i kao proizvod reakcije dobija se manje toksični ci-

janat, CNO^- . Dalja oksidacija cijanata do CO_2 zahteva duže reakcionalo vreme i veći utrošak oksidansa.

Oksidacione tehnologije kao što su alkalno hlorisanje i ozoniranje daju dobre rezultate u razlaganju slobodnih cijanida i slabih cijanidnih kompleksa u vodi, međutim, za oksidaciju jakih cijanidnih kompleksa (kompleksi Fe, Co, Au) neophodna je primena fotokatalitičke oksidacije.

Elektrohemiska oksidacija se može uspešno primeniti kao metoda za uklanjanje cijanida. Sastoji se u razlaganju cijanida na anodi i istovremenom prikupljanju i redukciji teških metala na katodi. Ima niz prednosti, kao što su: ne stvara se velika količina otpadnog mulja, mogu se tretirati i rastvori sa visokom koncentracijom cijanida, a da se pri tome ne unose veće količine opasnih hemikalija.

ZAHVALNOST

Istraživanje je finansirano od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije u okviru projekta TR34004 "Razvoj ekoloških i energetskih efikasnijih tehnologija za proizvodnju obojenih i plemenitih metala kombinacijom bioluženja solventne ekstrakcije i elektrolitičke rafinacije".

LITERATURA

- [1] D.A. Dzombak, R.S. Ghosh, G.M. Wong-Chong, Cyanide in water and soil, Published by CRC Press, Taylor&Francis Group in 2006.
- [2] C.A. Young, T.S. Jordan, Cyanide remediation: current and past technologies, Proceedings of the 10th Annual Conference on Hazardous Waste Research
- [3] M. Botz, Other Perspectives-VI, Overview of cyanide treatment methods, Originally published as a booklet by The Gold Institute in Avgust 1999.
- [4] T.I. Mudder, M.M. Botz, A. Smith, Chemistry and treatment of cyanidation waste, second edition, Mining Journal Books Ltd. London, 327-333
- [5] www.sgs.com/Mining/Metallurgy-and-Process-Design.aspx
- [6] K. Milena, Deprimiranje minerala pirita cijanidima i fero/feri solima, Podzemni radovi 19 (2011) 67-73
- [7] G.E. Isom, Cyanide, Purdue University Handbook of Hazardous Materials 1993
- [8] J.R. Parga, D.L. Cocke, Oxidation of cyanide in a hydrocyclone reactor by chlorine dioxide, Desalination 140 (2001) 289-296

- [9] M.D. Gurol, W.H. Bremen, Kinetics and mechanism of ozonation of free cyanide species in water, Environ. Sci. Technol., 19 (1985) 804
- [10] M.D. Gurol, T.E. Holden, The effect of copper and iron complexation on removal of cyanide by ozone, Ind. Eng. Chem. Res., 27 (1988) 1157
- [11] U. Kepa, E.S. Mazanek, L. Stepniak, The use of the advanced oxidation process in the ozone+hydrogen peroxide system for the removal of cyanide from water, Desalination 223 (2008) 187-193
- [12] R.R. Dash, A. Gaur, C. Balomajumder, Cyanide in industrial wastewaters and its removal: A review on biotreatment, Journal of Hazardous Materials 163 (2009) 1-11
- [13] A.R. Yeddou, B. Nadjemi, F. Halet, A.Q. Dris, R. Capart, Removal of cyanide in aqueous solution by oxidation with hydrogen peroxide in presence of activated carbon prepared from olive stones, Minerals Engineering 23 (2010) 32-39
- [14] D.B. Donato, O. Nichols, H. Possingham, M. Moore, P.F. Ricci, B.N. Noller, A critical review of the effects of gold cyanide-bearing tailings solutions on wildlife, Environmental International 33 (2007) 974-984
- [15] V.K. Sharma, Destruction of cyanide and thiocyanate by ferrat [Iron(VI)], The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection Vol.3.No.3. (2003) 301-308
- [16] V.K. Sharma, W. Rivera, J. O'Smith, B. O'Brien, Ferrate (VI) oxidation of aqueous cyanide, Environ. Sci. Technol. 32 (1998) 2608-2613
- [17] V.K. Sharma, R.A. Yngard, D.E. Cabelli, J.C. Baum, Ferrate(VI) and ferrate (V) oxidation of cyanide, thiocyanate, and copper(I) cyanide, Radiation Physics and Chemistry 77 (2008) 761-767
- [18] S.M. Lee, D. Tiwari, Application of ferrate(VI) in the treatment of industrial wastes containing metal-complexed cyanides : A green treatment, Journal of Environmental Sciences 21(2009) 1347–1352
- [19] V. Sharma, C. Burnett, R. Yngard, D. Cabelli, Iron(VI) and Iron(V) oxidation of copper (I) cyanide, Environ.Sci.Technol. 39 (2005) 3849-3854
- [20] A.J.B. Dutra, G.P. Rocha, F.R. Pombo, Copper recovery and cyanide oxidation by electrowinning from a spent copper-cyanide electroplating electrolyte, Journal of Hazardous Materials 152 (2008) 648-655
- [21] U.B. Ogutveren, E. Totu, S. Koparal, Removal of cyanide by anodic oxidation for wastewater treatment, Wat. Res. Vol.33,No.8, (1999) 1851-1856

- [22] A. Valiuniene, G. Baltrunas, V. Kersulyte, Z. Margarian, G. Valincius, The degradation of cyanide by anodic electrooxidation using different anode materials, *Process Safety and Environmental Protection* 91 (2013) 269-274
- [23] R. Thiruvenkatachari, S. Vigneswaran, I.S. Moon, A review on UV-TiO₂ photocatalytic oxidation process, *Korean J. Chem. Eng.* 25(1), 64-72 (2008)
- [24] M. Sarla, M. Pandit, D.K. Tyagi, J.C. Kapoor, Oxidation of cyanide in aqueous solution by chemical and photochemical process, *Journal of Hazardous Materials* B116 (2004) 49-56
- [25] J.A.P. Avella, P.A. Pen, J.E.P. Rosas, Photocatalytic oxidation of cyanide on TiO₂: An electrochemical approach, *Catalysis Today* 133–135 (2008) 611–618
- [26] K. Chiang, R. Amal, T. Tran, Photolitic degradation of cyanide using titanium dioxide modified with copper oxide, *Advances in Environmental Research* 6 (2002) 471-485

BAKAR 42 (2017) 2 COPPER

UDK: 628.31:661.664(045)=163.41

PREGLEDNI RAD

Oblast: Zaštita životne sredine

TEHNOLOGIJE ZA UKLANJANJE CIJANIDA IZ OTPADNIH VODA, II deo

TECHNOLOGIES FOR CYANIDE REMOVAL FROM WASTEWATERS, Part II

Danijela Simonović, Vesna Marjanović, Branka Pešovski

Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, Zeleni Bulevar 35, 19210 Bor

Izvod

Izbor odgovarajuće tehnologije za tretman cijanida u otpadnim vodama zavisi od niza faktora: hemijskog sastava, količine otpada koju treba tretirati, zahtevanog nivoa prečišćavanja, cene, itd. Iako se oksidacione tehnologije najčešće primenjuju za razgradnju cijanida u vodi, fizičko-hemijska separacija cijanida predstavlja alternativni pristup, često jeftiniji pristup. U ovom radu su prikazane tehnologije adsorpcije i precipitacije kao i metode za regeneraciju cijanida iz otpadnih voda.

Ključne reči: separacija cijanida, adsorpcija, precipitacija, regeneracija

Abstract

Selection of appropriate technology for treatment of cyanide species in wastewaters depends on various factors: chemical composition, quantity of waste to be treated, required treatment level, cost, etc. While oxidation technologies are employed most commonly for destruction of cyanide species in water, physical-chemical separation of cyanide is an alternative, sometimes less expensive treatment approach. Adsorption and precipitation technologies and methods for cyanide regeneration are described in this paper.

Keywords: cyanide separation, adsorption, precipitation, regeneration

1. UVOD

Pri upravljanju opasnim otpadom treba ispoštovati sledeće mere navedenim redosledom: ne proizvoditi ga, proizvoditi samo minimalne količine, reciklirati ga, tretirati ga i učiniti ga bezopasnim, ako se ne može učiniti bezopasnim, odložiti ga na bezbedan način, nakon odlaganja vršiti stalnu kontrolu izluživanja i drugih neželjenih efekata [1].

Shodno ovome i otpadni cijanidni rastvori se moraju tretirati pre ispuštanja. Postupci za tretman cijanida se mogu podeliti na one koji za cilj imaju razgradnju cijanida do manje toksičnih jedinjenja oksidacijom ili biorazgradnjom i postupke kojima se cijanidi izdvajaju iz rastvora radi regeneracije i vraćanja u proizvodni process. Ukoliko regeneracija nije moguća, izdvojeni cijanidi se mogu odgova-

rajućim hemijskim metodama učiniti nerastvornim i na taj način bezopasnim za životnu sredinu [2].

Treba napomenuti da se najveće količine cijanidnog otpada generiše u rudarstvu tokom cijanidnog luženja i regeneracije zlata i u metalurgiji tj. galvanizaciji i površinskoj obradi čelika. Otpadne cijanidne vode iz ovih industrija sadrže ne samo slobodne cijanide već i različite cijanidne komplekse metala, tiocijanate i cijanate, što još više usložnjava problem njihovog tretmana. Pri selekciji odgovarajućeg postupka u obzir se mora uzeti više faktora:

- hemijski sastav rastvora,
- propisani kvalitet vode pri ispuštanju,
- specifični klimatski uslovi na terenu (temperature, vazdušna strujanja, količina padavina i dr.),
- da se tokom tretmana ne generišu štetni sporedni proizvodi,
- da uz sve nabrojano, kapitalni i operativni troškovi budu što manji [3].

Izboru odgovarajućeg postupka mora da predhodi opsežno laboratorijsko i ispitivanje na pilot postrojenju, kako bi se izvršila praktična provera postupka i optimizacija svih bitnih parametara.

U daljem tekstu opisane su sledeće metode: prirodna razgradnja, izdvajanje cijanida taloženjem, adsorpcija na aktivnom uglju, biooksidacija, kao i metode za regeneraciju cijanida.

1. PRIRODNA RAZGRADNJA

Odavno je poznato da cijanidni rastvori odloženi na jalovišta ili u otvorenim bazenima podležu prirodnoj razgradnji pri čemu se koncentracija cijanida smanjuje zajedničkim delovanjem različitih mehanizama: isparavanjem, oksidacijom, fotolizom, hidrolizom, adsorpcijom, taloženjem i biorazgradnjom. Ova osobina cijanida iskorišćena je za tretiranje otpadnih cijanidnih rastvora iz većine rudnika zlata širom sveta i predstavlja najstariju i najčešće primenjivu metodu [4,5].

Najvažniji mehanizam tokom prirodnog razlaganja je isparavanje, više od 90% slobodnih cijanida gubi se na ovaj način. Isparavanje se intenzivira sa smanjenjem pH, do koga dolazi apsorpcijom CO₂ iz vazduha i usled kiselih kiša, povećanjem temperature i vazdušnih strujanja. Ovo utiče na pomeranje ravnoteže reakcije (1) u smjeru dobijanja nedisosovane HCN nakon čega se izdvaja HCN gas [4,5].



Pri aerobnim uslovima cijanidi oksidišu do cijanata, koji podležu hidrolizi prema reakcijama (2) i (3).



Katalizatori pri konverziji cijanida u cijanate mogu biti solarno UV zračenje, bakterije i neki minerali.

Slobodni kao i cijanidni kompleksi metala se lako mogu adsorbovati na neke vrste glina, feldspate, zeolite, kao i minerale gvožđa, aluminijuma i mangana i organski ugljenik. Zbog adsorbacije se koncentracija cijanida u vodi smanjuje, međutim, prilikom cijanidnog lužeja ova pojava negativno utiče, jer zahteva povećan utrošak cijanida [2,6].

Cijanidi se mogu razložiti do amonijaka pomoću aerobnih mikroorganizama, koji se zatim oksidiše do nitrata. Ovaj proces je moguć pri koncentracijama cijanida manjim od 200 ppm, veće koncentracije su toksične za mikroorganizme. Anaerobna biorazgradnja je manje efikasnja zbog manje brzine i veće osetljivosti anaerobnih mikroorganizama na koncentraciju cijanida veću od 2 ppm [4,7].

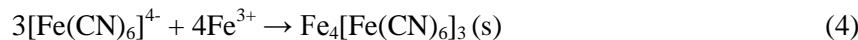
Već je napomenuto da fero- i feričijanidni kompleksi pokazuju izuzetnu stabilost u različitim uslovima osim pod dejstvom UV zračenja kad podležu fotohemijskom razlaganju i oslobađaju CN^- ion. Cijanidni kompleksi gvožđa grade nerastvorne taloge sa Fe, Cu, Ni, Mn, Pb, Zn, Cd, Sn, Ag pri pH 2-12.

Hidrolizom HCN dobija se mravlja kiselina ili amonijum formijat. Iako ova reakcija nije brza ipak je značajna u anaerobnim uslovima [4].

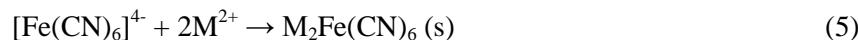
Svi ovi mehanizmi doprinose smanjenju koncentracije cijanida u otpadnim vodama. Međutim, prirodna razgradnja je spor proces koji često zahteva dodatni tretman kako bi se postigle propisane vrednosti koncentracije cijanida. Upravo zbog toga, kao i zbog mogućnosti da usled promene klimatskih uslova ili drugih nepredviđenih događaja dođe do popuštanja nasipa na jalovištima, prirodna razgradnja se sve više zamenjuje drugim postupcima ili ostaje samo kao međufaza pri tretmanu otpadnih cijanidnih rastvora.

2. ODVAJANJE CIJANIDA TALOŽENJEM

Ovaj postupak je u prošlosti bio široko praktično primenjivan radi prevođenja slobodnih i slabih cijanidnih kompleksa u stabilne, manje toksične Fe-cijano komplekse. Postupak se sastojao u dodatku fero (Fe^{2+}) ili feri (Fe^{3+}) jona u otpadni cijanidni rastvor pri čemu nastaju stabilni anjoni $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ heksacijano ferat (II) i $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ heksacijano ferat (III). Nakon otkrića da pod dejstvom UV zračenja ovi kompleksi mogu osloboditi CN^- jone te da ovako tretirane otpadne vode nije bezbedno ispuštati, metoda je usavršena tako što se vrši taloženje ovih jona u obliku slabo rastvornih soli. Na primer $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ jon se taloži kao tzv. prusko plavo dodatkom feri jona prema reakciji [4,2,5]:



Takođe, dodatkom katjona Cu^{2+} , Zn^{2+} i Ni^{2+} moguće je istaložiti $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ jon u obliku $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ i $\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ (reakcija 5).



U ovim postupcima prisustvo tiocijanata nije poželjno jer inhibira kompleksiranje cijanida sa jonima metala. Tokom izvođenja ovi postupci zahtevaju strogu kontrolu pH kako se talozi ne bi naknadno rastvorili, kao i odgovarajuće odvajanje i odlaganje ovih taloga. Iako je u prošlosti ova metoda, pored prirodne razgradnje, često korišćena kao osnovna metoda za uklanjanje cijanida iz otpadnih voda, danas se uglavnom koristi kao završni tretman za smanjenje ukupnih cijanida na nivo 1-5 mg/l.

Optimalna pH vrednost za ovu metodu iznosi 5 do 6, najčešće korišćeni reagens je fero-sulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) u količini 0,5 do 5 mola/molu CN^- u zavisnosti od željenog nivoa prečišćavanja.

3. BIOLOŠKI TRETMAN OTPADNIH CIJANIDNIH RASTVORA

Biorazgradnja cijanida je novija metoda, međutim, već je potvrđena u praksi u nekoliko velikih rudnika u SAD i Kanadi. Ova metoda je jeftinija od većine fizičkih i hemijskih metoda i znatno brža i efikasnija od prirodne razgradnje [8,9].

Tokom biorazgradnje cijanida, bakterije transformišu slobodne i cijano komplekse u amonijak i karbonate, dok se oslobođeni metali adsorbuju u biofilm, prema sledećoj reakciji:

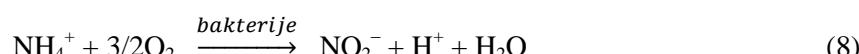


Brzina razlaganja cijano kompleksa zavisi od njihove stabilnosti, tako da se najlakše razlažu cijano kompleksi cinka, zatim nikla i bakra, dok se najteže razlažu najstabilniji kompleksi gvožđa [10,11,7].

Tiocijanati se razlažu na sličan način:



Biološki tretman obezbeđuje najefikasniji i najekonomičniji način uklanjanja amonijaka iz otpadnih voda. Određeni sojevi bakterija se prvo izlažu aerobnim uslovima kako bi se izvršila nitrifikacija, a zatim anaerobnim za proces denitrifikacije. Nitrifikacija amonijaka prikazana je sledećim reakcijama:



U procesu denitrifikacije nitrati se transformišu do azota.

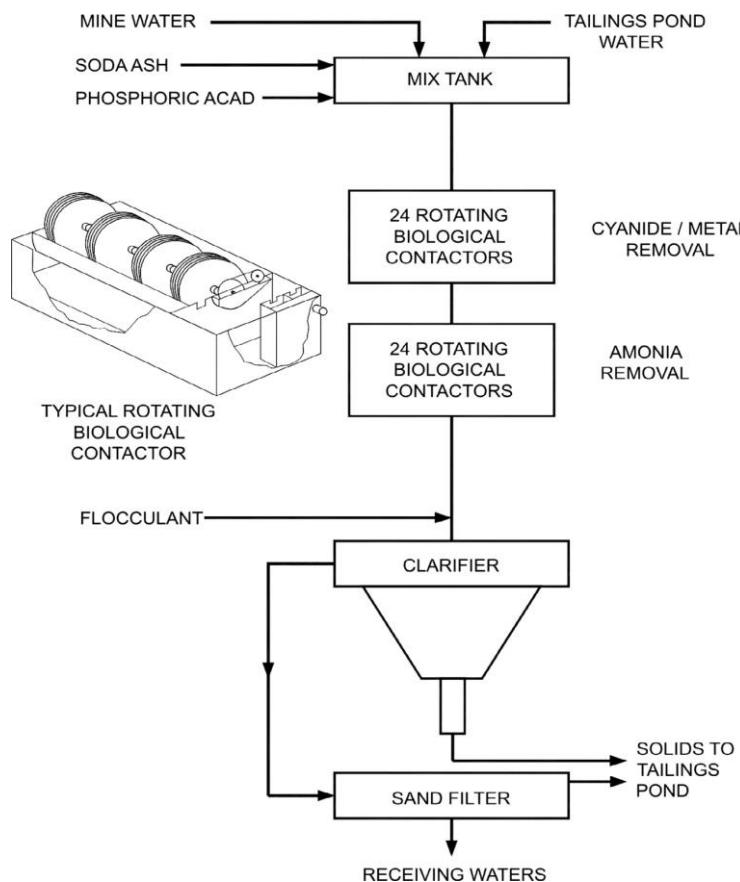
Biotretman cijanida može da se vrši na dva osnovna načina, kao:

- Aktivni (potpuno kontrolisani automatizovani bioreaktori sa suspendovanom ili imobilisanim mikroflorom)

- Pasivni (bioaeracioni bazeni, biološke lagune, biološka veštačka jezera) [4,11].

Najkritičniji faktori životne sredine koji su u vezi sa biološkim tretmanom su pH, T, O₂ i dostupnost nutrijenata (hranljivih materija). Ograničavajući faktor za primenu biorazgradnje jeste koncentracija cijanida. Sadržaj cijanida u otpadnim vodama veći od 200 ppm je toksičan za aerobne bakterije, dok anaerobne bakterije ne podnose koncentraciju cijanida veću od 2 ppm [10,7].

Na slici 8. prikazana je uprošćena šema aktivnog biološkog procesa razlaganja otpadnih cijanidnih rastvora koji je razvijen u rudniku Homestake (Južna Dakota, SAD). Ovim postupkom tretiraju se jamske vode i vode sa jalovišta istovremeno, kako bi se obezbedila konstantna temperatura tretirane vode tokom cele godine, a koja je preduslov za uspešnu biorazgradnju.



Sl. 1. Šematski prikaz biološkog procesa za tretman otpadnih voda rudnika Homestake (SAD) [12]

Cijanidi, tiocijanati, bakar i amonijak su glavni zagadivači u tretitanju vodi. Proces se odvija na seriji rotacionih bioloških diskova na kojima su imobilisane bakterije u sloju biofilma. Diskovi sporo rotiraju, pri čemu je oko 40% svakog diska potopljeno u rezervoar sa otpadnom vodom. U prvoj seriji diskova vrši se oksidacija cijanida i tiocijanata do CO_2 , SO_4^{2-} i NH_3 . Na sledećoj seriji diskova vrši se nitrifikacija amonijaka do nitrata. Jedini reagensi koji se dodaju su natrijum karbonat kao neorganski izvor ugljenika radi pospešivanja procesa nitrifikacije i fosfor kao nutrijent. Nakon biorazlaganja, efluentu se dodaje flokulant (feri hlorid ili polimer) da bi se olakšalo taloženje i filtracija. Biofilm sa adsorbovanim metalima kontinuirano klizi sa diskova i u vidu mulja se odvaja zgušnjavanjem i filtriranjem nakon čega se odlaže na jalovište [4].

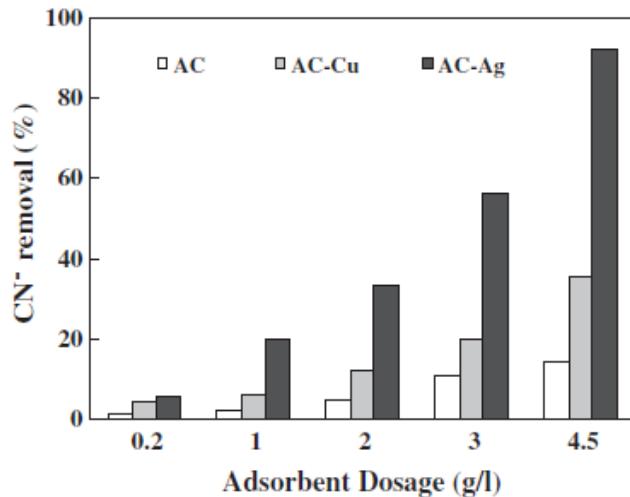
Utvrđeno je da bakterije adsorbuju zlato, srebro, bakar kao i druge metale. Tako da je tretiranjem mulja iz ovog procesa i prodajom metala obezbeđeno znatno smanjenje operativnih troškova samog procesa.

4. ADSORPCIJA CIJANIDA NA AKTIVNOM UGLJU

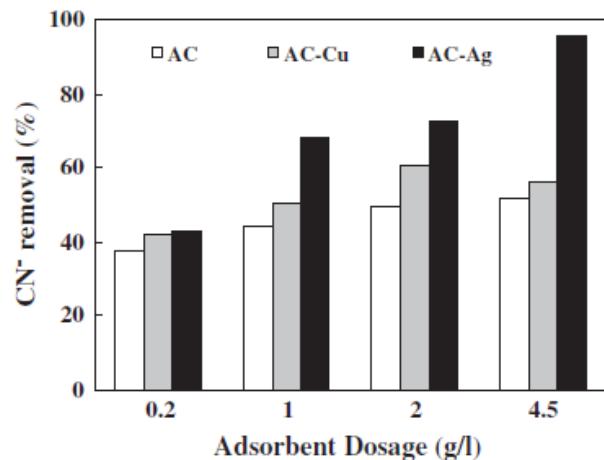
Aktivni ugalj se uspešno koristi u uklanjanju organskih hemikalija kao i nekih neorganskih jedinjenja i teških metala iz otpadnih voda. S obzirom na naročit afinitet cijanida zlata i srebra prema adsorpciji, aktivni ugalj se široko koristi u regeneraciji ovih metala u postupku cijanidnog luženja (postupci CIL – *carbon in leach*, CIP – *carbon in pulp*, CIC – *carbon in column*). Osim cijanidnih kompleksa zlata i srebra, aktivni ugalj može da adsorbuje i cijano komplekse bakra, cinka, nikla, žive i dr. U kojoj meri će se ovi kompleksi adsorbovati zavisi od više faktora: pH, temperature, prisustva slobodnih cijanida, stabilnosti i naelektrisanja cijano kompleksa, aeracije itd [2,13,14].

Adsorpcija cijanida na aktivnom uglju može da se pospeši modifikovanjem površine aktivnog uglja tj. impregniranjem metalima kao što su srebro, bakar i nikl. Sa slike se vidi pozitivan efekat impregnacije aktivnog uglja bakrom, a naročito srebrom, na uklanjanje cijanida.

Značaj aeracije na povećanje efikasnosti adsorpcije cijanida može se videti ukoliko se uporede slike 2 i 3. Vidi se poboljšanje od 5,5% za aktivni ugalj impregniran srebrom i 49,1% za neimpregnirani aktivni ugalj. Ovo povećanje kapaciteta aktivnog uglja sa aeracijom može da se pripiše formiraju pozitivno nanelektrisanih aktivnih mesta za adsorpciju kao i katalitičkoj oksidaciji cijanida u prisustvu aktivnog uglja i bakra odnosno srebra. Pretpostavlja se da je katalitičko dejstvo aktivnog uglja posledica nastanka H_2O_2 u prisustvu vazduha, što omogućava oksidaciju dela cijanida.

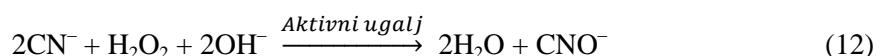
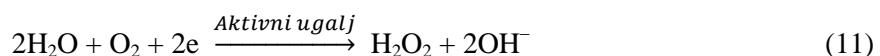
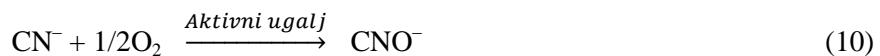


Sl. 2. Uklanjanje cijanida iz rastvora sa različitim dozama aktivnog uglja (AC) i aktivnog uglja impregniranog bakrom (AC-Cu) i srebrom (AC-Ag) tokom 22 h, ($[CN^-]_0=100\text{ mg/l}$, pH 10,5-11) [13]



Sl. 3. Uklanjanje cijanida iz rastvora aktivnim ugljem (AC), aktivnim ugljem impregniranim bakrom (AC-Cu) i aktivnim ugljem impregniranim srebrom (AC-Ag), tokom 10 h u prisustvu vazduha (0,27 l/min), ($[CN^-]_0=100\text{ mg/l}$, pH 10,5-11) [13]

Cijanid se prvo adsorbuje na površinu aktivnog uglja, a zatim oksidiše prema sledećim reakcijama [15]:



Adsorpcija na aktivnom uglju je jednostavan i efikasan proces pogodan za instaliranje na mestima gde se aktivni ugalj inače koristi u procesu npr. pri regeneraciji plemenitih metala. S obzirom na tehničke poteškoće i cenu regeneracije aktivnog uglja, adsorpcija se ne primenjuje kao samostalna metoda za tretiranje otpadnih cijanida već samo u kombinaciji sa drugom metodom radi finalnog smanjenja koncentracije cijanida do vrednosti propisanih zakonom [2,5].

5. REGENERACIJA CIJANIDA

Postupci regeneracije cijanida su ekonomičniji i ekološki prihvatljiviji od postupaka razgradnje cijanida, međutim još uvek se nedovoljno primenjuju u industriji. Neki od razloga zbog kojih treba regenerisati cijanide su [3]:

- reciklirani cijanidi su 2-3 puta jeftiniji od novo proizvedenih cijanida,
- smanjuju se troškovi detoksifikacije,
- mogućnost prodaje sporednih proizvoda kao što je Cu₂S,
- smanjenje unošenja potencijalno opasnih soli u jalovišta i recikliranu vodu (kao što su cijanati, tiocijanati, amonijak i dr.),
- potrebno je manje novih cijanida, zbog čega je rizik vezan za transport, lagerovanje i rukovajte cijanidima manji.

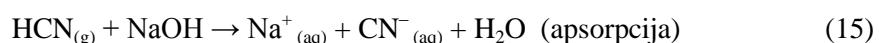
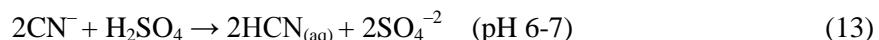
Brojni postupci za regeneraciju cijanida su ispitani tokom prvih sto godina, ali je samo nekoliko našlo širu primenu. Najvažniji postupci regeneracije cijanida (namenjeni prvenstveno za tretiranje jalovine i rastvora iz postupka cijanizacije) su:

1. Cianisorb ili AVR postupak (zakiseljavanje, isparavanje i neutralizacija),
2. SART postupak (sulfidizacija, zakiseljavanje, recikliranje i zgušnjavanje),

3. Hannah (ekstrakcija slobodnih cijanida i cijano kompleksa metala pomoću jako bazne jonoizmenjivačke smole)
4. AuGMENT (ekstrakcija bakra i cijanida pomoću jako bazne jonoizmenjivačke smole) [4,3].

5.1. Regeneracija cijanida AVR postupkom

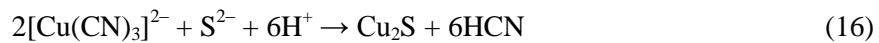
Ovo je najčešće primenjivana metoda koja se sastoji u smanjivanju pH rastvora (jalovine) dodavanjem sumporne kiseline do pH 6-7 pri čemu se slobodni cijanidi iz rastvora prevode u gas cijanovodonik koji se uklanja iz rastvora prođavanjem vazduha. Sa strujom vazduha HCN(g) se uvodi u drugu kolonu gde se nalazi alkalni rastvor koji služi za apsorpciju izdvojenog cijanida. Ovaj postupak se može opisati sledećim reakcijama [16]:



Ovim postupkom postiže se regeneracija cijanida od 70% kad se tretira jalovina i preko 95% za otpadne rastvore. Metoda je potvrđena u praksi i njome se mogu tretirati ne samo rastvori već i jalovina. Ovom metodom se mogu regenerisati samo slobodni cijanidi. Kolone za degasiranje su velike i skupe i zahtevaju česte remonte, naročito pri tretiranju jalovine. Cirkulacija velikih zapremina potencijalno opasne smeše gasova, HCN/vazduh, zahteva strogu kontrolu.

5.2. Regeneracija cijanida SART postupkom

Ovaj postupak je razvijen kako bi se tretirali rastvori koji sadrže cijanide u obliku slabo vezanih kompleksa prvenstveno bakra, ali, takođe, cinka i nikla. Cijanidni rastvor se tretira sulfidnim jonima i sumpornom kiselinom kako bi se postigla pH 4-5. Pri ovim uslovima osnovni metali se talože u obliku sulfida (Cu_2S , ZnS), dok u rastvoru ostaje HCN, prema reakciji (16). Talog se nakon flokulacije i zgušnjavanja uklanja iz rastvora filtriranjem i kao takav predstavlja komercijalni proizvod [4,3].



Jedan deo taloga iz zgušnjivača vraća se u reaktor kako bi se dobio krupnozrni talog koji se lakše taloži i filtrira. Preliv iz taložnika i filtrat koji sadrže HCN tretiraju se suspenzijom $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do pH 10 i na taj način se ponovo dodija slobodni cijanid koji može da se vrati u proces cijanidnog luženja zlata.

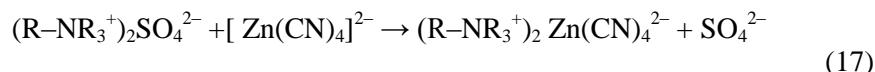
Ovom metodom se mogu tretirati samo rastvori, što predstavlja i osnovno ograničenje u njenoj primeni.

5.3. Regeneracija cijanida jonskom izmenom (Hannah i Augment postupci)

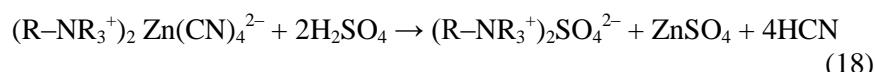
U oba ova postupka koriste se jako bazne jonoizmenjivačke smole za ekstrakciju i koncentrisanje slobodnih cijanida i cijano kompleksa metala (Hannah postupak) i ekstrakciju i koncentrisanje cijanida bakra (Augment postupak). Ovim postupcima se mogu tretirati cijanidni rastvori kao i jalovina iz procesa cijanizacije. Korišćenjem jonoizmenjivačkih smola moguće je izvršiti regeneraciju cijanida, ali i postići značajnu finansijsku dobit prodajom bakra dobijenog u procesu regeneracije [3,17,18].

U jalovini iz procesa cijanizacije mogu se naći slobodni cijanidi kao i cijano kompleksi bakra, cinka, gvožđa i ređe nikla. Slobodni CN^- ion ima mali afinitet prema anjonskoj jonoizmenjivačkoj smoli za razliku od cijano kompleksa metala i tiocijanata. Međutim, ekstrakcija slobodnih CN^- jona biće uspešna ako se, pre jonske izmene, ovi joni prevedu u komplekse sa metalom kao što su bakar ili cink.

Adsorbcija cijano kompleksa cinka na jako baznoj anjonskoj jonoizmenjivačkoj smoli odvija se prema prikazanoj reakciji [17,18]:



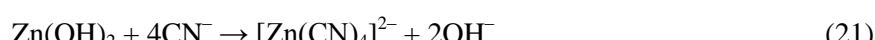
Proces je veoma efikasan zbog izrazitog afiniteta jako bazne smole prema cijano kompleksu cinka. Desorpcija se vrši sumpornom kiselinom koja razlaže cijano kompleks pri čemu se kao proizvodi dobijaju cink-sulfat i HCN gas u rastvoru, reakcija (18).



Gas HCN se iz rastvora uklanja strujom vazduha a zatim uvodi u bazni rastvor radi regeneracije slobodnih CN^- jona, reakcija (19).



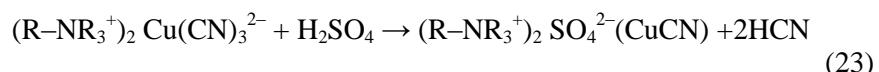
Rastvor cink sulfata nakon odvajanja može se istaložiti kao hidroksid za prodaju ili odlaganje (reakcija 20) ili se može vratiti u proces regeneracije slobodnog cijanida (reakcija 21). Proces se ponovo odvija od reakcije (17) do reakcije (21) pri čemu se cink ne troši.



Najstabilniji cijano kompleks bakra $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$, koji dominira u lužnim cijanidnim rastvorima, pokazuje jak afinitet prema jako baznim smolama. Adsorpcija bakra se može prikazati reakcijom (22):



Međutim, za razliku od cijano kompleksa cinka koji u potpunosti disosuje pod dejstvom sumporne kiseline i na taj način se lako desorbuje sa jonoizmennjivačke smole, cijano kompleks bakra, kao znatno stabilniji, će samo delimično da disosuje oslobađajući samo dva mola CN^- dok će u porama smole ostati zarobljen talog CuCN prema reakciji (23).



Ovaj hemizam je iskorišćen kao prednost u Augment procesu u kome se namerno taloži CuCN u porama jako bazne smole koja na taj način postaje znatno jači adsorbent za slobodne cijanide i rastvorne cijanide bakra. Desorpcija bakra vrši se koncentrovanim rastvorom cijanida bakra sa visokim molskim odnosom $\text{CN}:\text{Cu} = 4:1$. Nakon desorpcije, elektrolizom ovog rastvora dobija se katodni bakar.

Procesi Hannah i Augment se još uvek ne primenjuju u industrijskim razmerama.

6. OSTALE METODE

Osim opisanih postupaka, cijanidi se mogu iz otpadnih voda odvajati i koncentrisati pomoću membrana bilo u postupku elektrodijalize ili reversne osmoze [19]. Flotacija se pokazala naročito pogodnom metodom za odvajanje stabilnih cijano kompleksa gvožđa. Po nekim autorima i solventna ekstrakcija se može efikasno iskoristiti u odvajanju i koncentrisanju cijanida [20].

Termička destrukcija cijanida je novija metoda kojom se čvrsti i tečni otpadi koji sadrže cijanide izlazu visokoj temperatupi i pritisku u kontinualnom ili diskontinualnom režimu. Postupak se pokazao kao ekonomičan u tretmanu otpada sa visokim koncentracijama cijanida. Tvrdi se da se ovom metodom mogu razgraditi čak i stabilni cijano kompleksi gvožđa [4].

ZAKLJUČAK

Cijanid je ligand koji može da gradi komplekse sa velikim brojem metala. Zbog ove osobine cijanidi se široko koriste u ekstrakciji plemenitih metala iz ruda, galvanotehnici i dobijanju velikog broja različitih hemikalija. Sve ove industrije, neminovno, proizvode veće količine tečnog i čvrstog otpada iz koga se cijanidi moraju ukloniti pre odlaganja.

Tokom stogodišnje intenzivne primene cijanida u industriji, razvijen je veći broj metoda kojima se cijanidi mogu prevesti u manje toksična jedinjenja kao što su cijanati, bikarbonati, nitrati i sl. ili se mogu izdvajati i koncentrisati radi prevodenja u nerastvorne taloge ili radi regeneracije i vraćanja u proizvodni proces.

Iako postoji više metoda za razgradnju i regeneraciju cijanida i dalje se vodi polemika u vezi sa daljom primenom cijanida, istražuju se kako novi efikasniji postupci razlaganja cijanida tako i manje toksične hemikalije koje bi mogle da ih zamene.

Zbog sve većeg interesovanja za zaštitu životne sredine i uvođenjem strožih propisa koji se tiču ove oblasti, logično je očekivati dalji razvoj i usavršavanje metoda za tretiranje cijanidnog otpada, pre svega u pravcu veće primene postupaka regeneracije i recikliranja kako cijanida tako i teških metala. Takođe, postupci koji ne narušavaju prirodnu ravnotežu kao što su biorazlaganje i fotohemijska oksidacija ili korišćenje netoksičnih oksidanasa kao što su ferati, mogli bi da zamene postojeće tehnologije u skorijoj budućnosti.

ZAHVALNOST

Istraživanje je finansirano od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije u okviru projekta TR34004 "Razvoj ekoloških i energetskih efikasnijih tehnologija za proizvodnju obojenih i plemenitih metala kombinacijom bioluženja solventne ekstrakcije i elektrolitičke rafinacije"

LITERATURA

- [1] A.J.B. Dutra, G.P. Rocha, F.R. Pombo, Copper recovery and cyanide oxidation by electrowinning from a spent copper-cyanide electroplating electrolyte, Journal of Hazardous Materials 152 (2008) 648-655
- [2] C.A. Young, T.S. Jordan, Cyanide remediation: current and past technologies, Proceedings of the 10th Annual Conference on Hazardous Waste Research
- [3] www.sgs.com/Mining/Metallurgy-and-Process-Design.aspx
- [4] N. Kuyucak, A. Akcil, Cyanide and removal options from effluents in gold mining and metallurgical processes, Minerals Engineering 50-51(2013) 13-29
- [5] M.Botz, Other Perspectives-VI, Overview of cyanide treatment methods, Originally published as a booklet by The Gold Institute in Avgust 1999.

- [6] G.E. Isom, Cyanide, Purdue University Handbook of Hazardous Materials 1993
- [7] A. Akcil, Destruction of cyanide in gold mill effluents: biological versus chemical treatments, *Biotechnology advances* 21 (2003) 501-511
- [8] A.Y. Dursun, A. Calik, Z. Aksu, Degradation of ferrous(II) cyanide complex ions by *Pseudomonas fluorescens*, *Process Biochemistry* 34 (1999) 901-908
- [9] R.R. Dash, C. Balomajumder, A. Kumar, Treatment of metal cyanide bearing wastewater by simultaneous adsorption and biodegradation (SAB), *Journal of Hazardous Materials* 152 (2008) 387-396
- [10] R.R. Dash, A. Gaur, C. Balomajumder, Cyanide in industrial wastewaters and its removal: A review on biotreatment, *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009) 1-11
- [11] T. Aitimbetov, D.M. White, I. Seth, Biological gold recovery from gold-cyanide solutions, *Int.J. Miner.Process* 76 (2005) 33-42
- [12] G. Hilson, A.J. Monhemijus, Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future? *Journa of Cleaner Production* 14 (2006) 1158-1167
- [13] H. Deveci, E.Y. Yazici, I. Alp, T. Uslu, Removal of cyanide from aqueous solutions by plan and metal-impregnated granular activated carbons, *Int.J. Miner.Process* 79 (2006) 198-208
- [14] L. Monser, N. Adhoum, Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater, *Separation and Purification Technology* 26 (2002) 137-146
- [15] E.Y. Yazici, H. Deveci, I. Alp, Treatment of cyanide effluents by oxidation and adsorption in batch and column studies, *Journal of Hazardous Materials* 166 (2009) 1362-1366
- [16] N. Gonen, O.S. Kabasakal, G. Ozdil, Recovery of cyanide in gold leach waste solution by volatilization and adsorption, *Journal of Hazardous Materials* B113 (2004) 231-236
- [17] X. Dai, A. Simons, P. Breuer, A review of copper cyanide recovery technologies for the cyanidation of copper containing gold ores, *Minerals Engineering* 25 (2012) 1-13

- [18] D. Bachiller, M. Torre, M. Rendueles, M. Diaz, Cyanide recovery by ion exchange from gold ore waste effluents containing copper, Minerals Engineering 17 (2004) 767-774
- [19] M. Goel, V. Agrawal, A.K. Kulkarni, S.M. Cramer, W.N. Gill, Stability and transport characteristics of reverse osmosis membranes using cyanide rinse waters, Journal of Membrane Science 141 (1998) 245-254
- [20] F. Xie, D. Dresinger, Studies on solvent extraction of copper and cyanide from waste cyanide solution, Journal of Hazardous Materials 169 (2009) 333-338

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 objavljinju. Rad priložen za objavljinje treba da bude pripunjlen prema dole navedenom uputstvu da bi bio uključen u proceduru recenziranja. Neodgovarajuće pripunjeni 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 isписан velikim slovima, bold, na srpskom i na engleskom jeziku. Ispod naslova rada piše 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 fusuotu.

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 uglačastim zagradama, na pr. [1,3]. Reference se prilažu na kraju rada na sledeći način:

[1] B.A. Willis, Mineral Procesing Technology, Oxford, Pergamon Press, 1979, str. 35. (za poglavje 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)

Navodenje 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@irmbor.co.rs ; biserka.trumic@irmbor.co.rs

Telefon: 030/454-260; 030/454-272

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; biserka.trumic@irmbor.co.rs
 Telephone: +381 30/454-260; +381 30/454-272

We are thankful for all authors on cooperation.

SADRŽAJ
CONTENS

Stefan Đordievski	
MINERALOŠKA KARAKTERIZACIJA EFLORESCENTNIH SULFATNIH SOLI IZ DOLINE BORSKE REKE	
MINERALOGICAL CHARACTERIZATION OF EFFLORESCENT SULFATE SALTS FROM THE BOR RIVER VALLEY	1
Branka Pešovski, Vesna Krstić, Tamara Urošević, Lidija Gomidželović, Biserka Trumić, Vesna Marjanović	
TOKSIČNOST Cu⁺² JONA I UTICAJ RAZLIČITIH ADSORBENASA NA NJIHOVO IZDVAJANJE IZ OTPADNIH VODA	
TOXICITY OF Cu ⁺² IONS AND EFFECT OF VARIOUS ADSORBENTS ON THEIR SEPARATION FROM WASTEWATER	9
Biserka Trumić, Ljubica Radović, Vesna Krstić, Branka Pešovski	
LEGURE PLATINE: PLATINA – RODIJUM – PALADIJUM – RUTENIJUM (Pt-Rh-Pd-Ru)	
PLATINUM ALLOYS WITH RHODIUM, PALLADIUM AND RUTHENIUM (Pt-Rh-Pd-Ru)	23
Vesna Krstić, Jane Paunković, Marko Radotić, Violeta Jovanović	
UPRAVLJANJE OTPADOM NA PRIMERU OPŠTINE KRAGUJEVAC	
WASTE MANAGEMENT ON THE EXAMPLE OF THE MUNICIPALITY OF KRAGUJEVAC	29
Stanko Stankov	
UPRAVLJAČKO-NADZORNI SISTEM SKLADIŠTA SIROVOG ULJA U POGONU ZA PROIZVODNJU BIODIZELA	
CONTROL AND SUPERVISION SYSTEM OF RAW OIL STORAGE IN THE BIODIESEL PRODUCTION PLANT	39
Danijela Simonović, Vesna Marjanović, Branka Pešovski	
TEHNOLOGIJE ZA UKLANJANJE CIJANIDA IZ OTPADNIH VODA, I deo	
TECHNOLOGIES FOR CYANIDE REMOVAL FROM WASTEWATERS, Part I	51
Danijela Simonović, Vesna Marjanović, Branka Pešovski	
TEHNOLOGIJE ZA UKLANJANJE CIJANIDA IZ OTPADNIH VODA, II deo	
TECHNOLOGIES FOR CYANIDE REMOVAL FROM WASTEWATERS, Part II	67
