

VLADIMIR B. CVETKOVSKI
GORAN B. ĐURAŠEVIĆ
MILENKO S. LJUBOJEV

Institut za bakar, Bor

NAUČNI RAD

628.5+622.75/.77:669.054-034.3

IZDVAJANJE SUSPENDOVANIH MATERIJA IZ OTPADNIH RASTVORA ELEKTROLIZE BAKRA

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

Koloidni disperzni sistemi su vrlo stabilni, tako da se obično ne mogu prirodnim putem istaložiti. U cilju prečišćavanja otpadnih rastvora koji sadrže grubo dispergovane ili koloidne čestice najčeće se primenjuje postupak flokulacije, tj. taloženje suspendovanih materija pod dejstvom hemijskih reagenasa-flokulanata. Flokulanti su sintetički polimeri, najčeće na bazi poliakrilamida, koji se adsorbuju na površini čestica. Pri tome formiraju most između dve ili više čestica, gradeći stabilnu flokulu, koja se pod dejstvom sile zemljine gravitacije taloži [1].

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

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

EKSPERIMENTALNI DEO

Zbini rastvor iz pogona elektrolitičke rafinacije bakra, podeljen je na reprezentativne uzorke od po 1 dm³

na kojima su dalje vršena ispitivanja. Hemijski sastav zbirnog rastvora i čvrste faze određeni su u HTK Zavodu Instituta za bakar u Boru. Hemijski kvalitet rastvora i čvrste materije određen je sledećim metodama iz rastvora:

- Cu – spektrofotometrijski,
- H₂SO₄ – volumetrijski.

Svaki uzorak od po 1 dm³ sadržao je unapred definisan sadržaj čvrste faze. Granulometrijski sastav čvrste faze (izdvojen iz zbirnog rastvora) određen je mikrosoničnim mikrosistima US1-RETSH, sa otvorima od: 30, 20, 10 i 5 μm. Gustina čvrste faze određena je staklenim piknometrom. Nasipna masa određena je graduisanom menzuruom, postupkom punjenja uzorka do poznate zapremine, a zatim, merenjem mase uzorka. Specifična površina određena je metodom prosisavanja vazduha pomoću aparata PERMARAN.

U opitima taloženja korišćen je standardni cilindar test za određivanje brzine taloženja čvrste faze [2]. Pri tome su vršena ispitivanja prirodnog taloženja i taloženja uz pomoć flokulanta. U opitima taloženja pomoću flokulanta, određena zapremina standardnog rastvora korišćenog flokulanta (0,2 g/dm³) dodavana je u menzuru u kojoj je bio reprezentativni uzorak od 1 dm³ analiziranog rastvora, koji je potom homogeniziran oko 15 s, pa ostavljen da se istalože suspendovane materije. U radu je korišćen sintetički flokulant, pod nazivom FN-001, proizvod Hemijske industrije "Župa" Kruševac. Standardni rastvor flokulanta je korišćen u periodu trajanja ispitivanja. Stepentaloženja suspendovanih materija određivan je za različita vremena taloženja na dubini 30 cm od površine ispitivanog rastvora. Posle filtriranja i sušenja merena je masa suvog proizvoda ispod ove granice i iznad i na taj način izračunavan stepentaloženja suspendovanih materija.

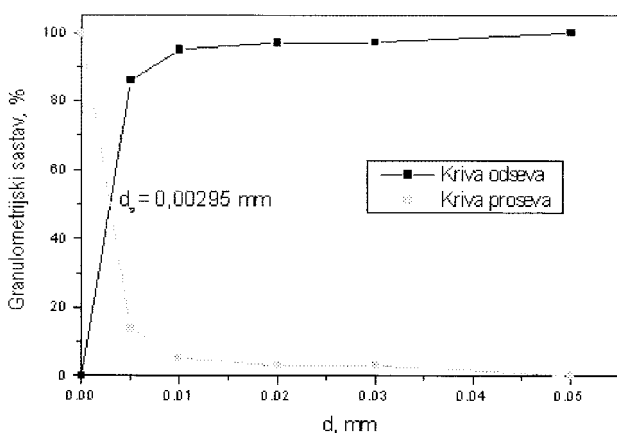
Adresa autora: V. Cvetkovski, Institut za bakar, Zeleni bulevar 35, 19210 Bor
Rad primljen: Maj 15, 2000
Rad prihvaćen: Avgust 20, 2000.

REZULTATI I DISKUSIJA

Karakteristike rastvora i suspendovanih materija

Zbirni rastvor elektrolitičke rafinacije bakra u Boru koji je sadržao suspendovane materije, imao je sledeći hemijski sastav: $8,5 \text{ g/dm}^3 \text{ Cu}^{2+}$ i $98,0 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ [3].

Prosečan sadržaj čvrste faze u ispitivanom rastvoru imao je vrednost C_s $3,8 \text{ g/dm}^3$. Granulometrijska analiza pokazala je da je 86 % masenog udela klasa krupnoće $0,005 + 0,0 \text{ mm}$, a srednji prečnik čestica $d_{sr} = 0,003 \text{ mm}$ što odgovara česticama koloidnih dimenzija, slika 1. Srednja vrednost gustine iz tri merenja iznosila je $\rho = 1679 \text{ kg/m}^3$. Srednja vrednost nasipne mase za tri merenja iznosila je $m = 982 \text{ kg/m}^3$. Srednja vrednost specifične površine za tri merenja iznosila je $S = 587125 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ($350 \text{ m}^2/\text{kg}$) [4].



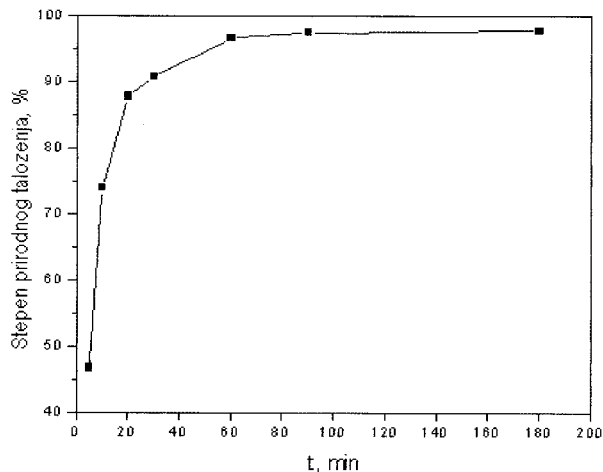
Slika 1. Grafici granulometrijskog sastava suspendovanih materija.

Figure 1. Graphical interpretation of the relative amounts of various particle sizes in the suspended solids.

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

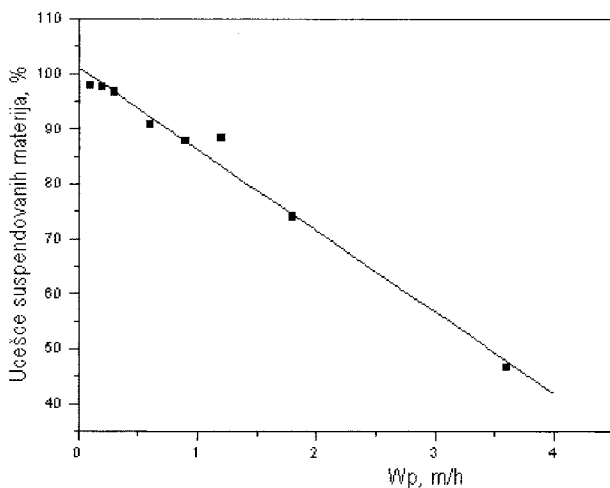
Zbirni rastvor – prirodno taloženje

U cilju provere brzine taloženja sprovedena su ispitivanja izdvajanja suspendovanih materija prirodnim taloženjem. Ova ispitivanja nisu dala zadovoljavajuće rezultate. Na osnovu zavisnosti stepena prirodnog taloženja sagledava se da se 95 % čestica istaloži u vremenu od 180 minuta stajanja, slika 2. Potpuna izbistrenost rastvora ostvaruje se posle 24 h stajanja. Vidi se takođe da približno 95 % od ukupne suspendovane materije poseduje brzinu taloženja od $w_p = 0,1 \text{ m/h}$, slika 3.



Slika 2. Uticaj vremena na proces taloženja.

Figure 2. Effect of time on the settling process.



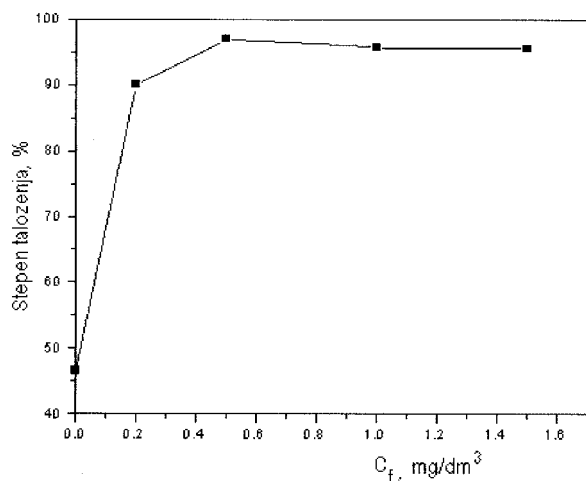
Slika 3. Brzina prirodnog taloženja.

Figure 3. Natural settling velocity.

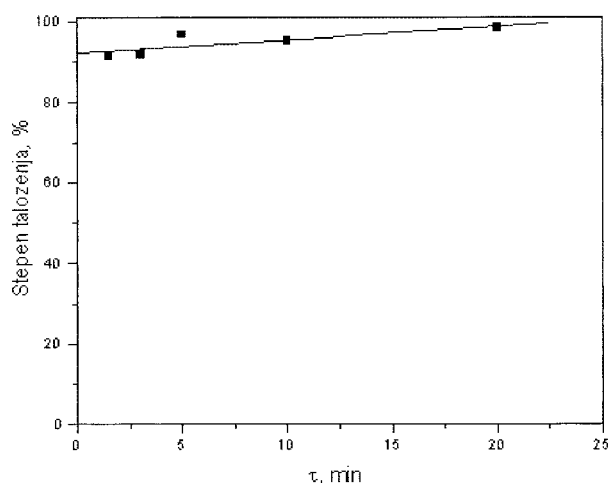
Zbirni rastvor – taloženje uz pomoć flokulanta

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

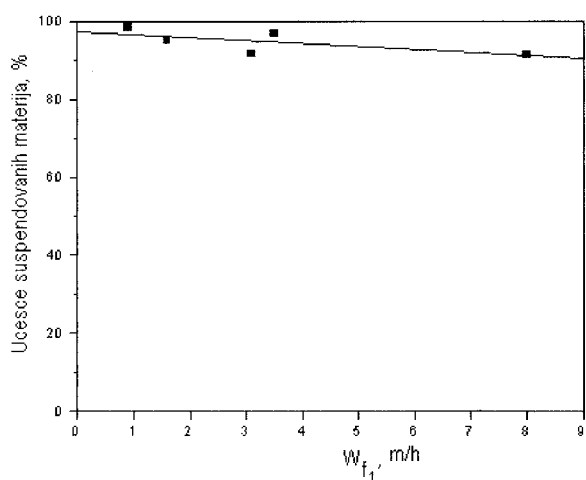
Količina neistaložene suspendovane materije (kod taloženja uz pomoć flokulanta) posle 5 minuta stajanja je približno ista kao i neistaloženi deo kod prirodnog talo-



Slika 4. Uticaj koncentracije flokulanta na proces taloženja.
Figure 4. Effect of the content of flocculant on the settling process.



Slika 5. Zavisnost taloženja od vremena (za koncentraciju flokulanta od 0,5 g/dm³).
Figure 5. Settling dependance in time (for a flocculant content of 0.5 g/dm³).



Slika 6. Brzina taloženja uz pomoć flokulanta.
Figure 6. Settling velocity with the help of the flocculant.

ženja posle 180 minuta stajanja, što ukazuje na to da je brzina taloženja uz pomoć flokulanta približno 40 puta veća nego brzina taloženja kod prirodnog taloženja.

OPREMA ZA TALOŽENJE

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

Tomsonov prelivnik

Prelivnik se nalazi na početnom delu i ima svrhu da prihvata kiseli rastvor i rastvor flokulanta, da ih homogenizira, meri protok i ravnomerno uvodi homogeni rastvor u taložni rezervoar. Sastavljen je od dve komore odvojene čeličnom branom i trougaonim V-otvorom na izlazu.

Trougaoni otvor je obeležen po visini u opsegu od 0 do 25 cm. Očitana vrednost visine preliva h (cm) na osnovu izraza:

$$Q = 4835 \cdot (h/100)^{2.47} \quad (1)$$

određuje vrednost protoka rastvora u m³/h. Za vrednost protoka rastvora $Q_v = 36$ m³/h, visina isticanja na Tomsonovom prelivniku iznosi $h = 14$ cm.

Rezervoar za taloženje

Iz Tomsonovog prelivnika rastvor se slobodnim padom uvodi u rezervoar za taloženje suspendovanih materija. Njegove dimenzije određene su na bazi maksimalnog protoka rastvora $Q_v = 36$ m³/h i eksperimentalno dobijene brzine taloženja suspendovane materije uz pomoć flokulanta $w_f = 3,9$ m/h.

Početni proračun određuje dužinu taložnika iz uslova da je vreme proticanja rastvora kroz rezervoar τ_1 jednako vremenu taloženja suspendovanih materija od površine rastvora do dna τ_2 , odnosno:

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

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

izraz:

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

iz kojih se izračunavaju dimenzije taložnika, dužina:

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

i širina taložnika:

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

Za unapred zadate vrednosti: $H = 1,3$ m; $w_f = 3,9$ m/h; $v = 15,6$ m/h; $Q_v = 36$ m³/h, iz jednačine (4) se dobija da je $L = 5,2$ m, a iz jednačine (5) da je $b = 1,77$ m. Vreme proticanja rastvora je (τ_1) i vreme taloženja suspendovanih materija 1200 s (τ_2).

U cilju poboljšanja performansi rada, povećana je širina taložnika sa 1,77 na 4 m, a dužina za 25 %, odnosno na 6,5 m, dok visina taložnika (1,3 m) ostaje ista.

Usvojene dimenzije rezervoara, obezbeđuju duži vremenski period isticanja rastvora τ_1 od perioda taloženja čvrstih čestica na dno rezervoara τ_2 (računato od slobodne površine rastvora) tj.:

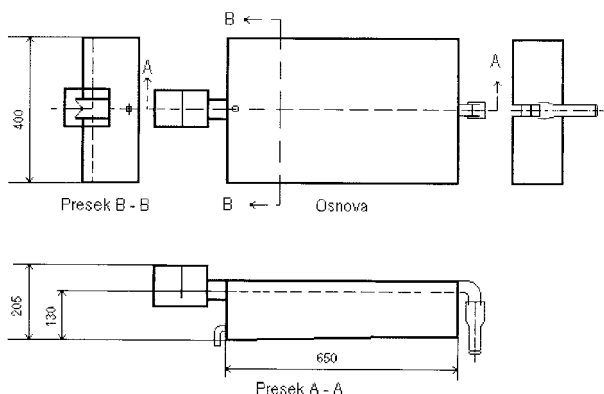
$$\tau_1' > \tau_2 \quad (6)$$

odnosno izraženo preko tehnoloških parametara:

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

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

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



Slika 7. Rezervoar za taloženje suspendovanih materija.
Figure 7. Reservoir for the settling of suspended solids.

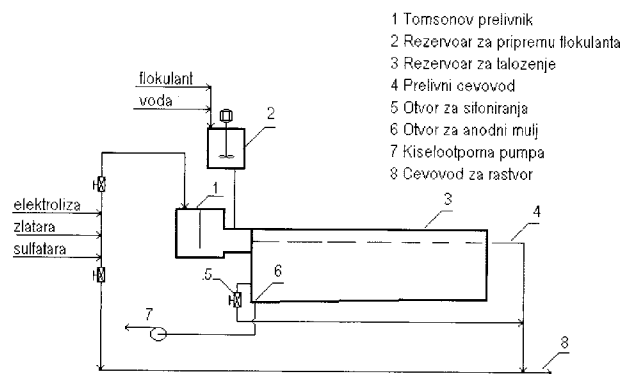
Performanse taložnog sistema

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

Brzina rastvora, određena je iz izraza:

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

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



Slika 8. Šema tehnološkog procesa za taloženje suspendovanih materija.

Figure 8. Graphical interpretation of the settling of suspended solids.

Brzina suspendovanih materija, određena je iz izraza:

$$w_{f1} = \sqrt{v_1^2 + w_f^2} \quad (9)$$

čiji intenzitet iznosi $w_{f1} = 7,94$ m/h.

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

$$L_1 = w_{f1} \cdot \frac{H}{w_f} \quad (10)$$

i iznosi $L_1 = 2,59$ m.

Pri tome rastojanje na kome se suspendovane materije talože računato od prednje čeonice taložnika, određen je iz izraza:

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

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

ZAKLJUČAK

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

1. U optima taloženja zbirnog rastvora sa sadržajem suspendovanih materija od 3,8 g/dm³, i srednjim prečnikom čestica od 0,003 mm (što odgovara koloidnim dimenzijama) postignuta je brzina prirodnog taloženja od $w_p = 0,1$ m/h, a taloženje završeno u toku 180 minuta i pri tome istaloženo 95 % suspendovanih materija.

2. U optima taloženja uz pomoć flokulanta FN001 (0,5 mg/dm³) postignuta je brzina taloženja od $w_f = 3,9$ m/h, a taloženje završeno posle 5 minuta i pri tome istaloženo 95 % suspendovanih materija.

3. Talozenje uz pomoć flokulanta povećalo je brzinu taloženja za približno 40 puta i omogućilo planiranje

taložnika manjih dimenzija u kome će se istaložiti najmanje 95 % suspendovanih materija.

4. Izgradnjom ovog taložnika, omogućiće se značajno smanjenje gubitaka bakra i plemenitih metala sadržanih u suspendovanoj materiji i poboljšati ekonomski efekat poslovanja elektrolitičke rafinacije bakra.

OZNAKE

b	– širina taložnika.
b_u	– usvojena širina taložnika.
C_f	– koncentracija flokulanta.
C_s	– sadržaj suspendovanih materija u rastvoru.
d_{sr}	– srednji prečnik čvrstih čestica.
h	– nivo rastvora na Tomsonovom prelivniku.
H	– visina taložnika, odnosno usvojena visina padanja suspendovanih materija.
L	– dužina taložnika, odnosno dužina puta koji rastvor prelazi.
L_u	– usvojena dužina taložnika.
L_1	– dužina puta koji rastvor prelazi kod usvojenih dimenzija taložnika.
L_2	– rastojanje od prednje čone strane taložnika, na kome se talože suspendovane materije, kod usvojenih dimenzija taložnika.
m	– nasipna masa.
P	– površina taložnika.
P_u	– usvojena površina taložnika.

Q	– protok rastvora kroz Tomsonov prelivnik.
Q_v	– maksimalni protok rastvora kroz taložnik.
S	– specifična površina.
τ_1	– vreme proticanja rastvora kroz taložnik.
τ_2	– vreme taloženja čestica računato od slobodne površine rastvora do dna.
τ_1'	– vreme proticanja rastvora kod usvojenih dimenzija.
v	– brzina rastvora u taložniku.
v_1	– brzina rastvora kod usvojenih dimenzija taložnika.
w_p	– brzina prirodnog taloženja suspendovanih materija
w_f	– brzina taloženja suspendovanih materija uz pomoć flokulanta
w_{f_1}	– rezultujuća brzina taloženja suspendovanih materija uz pomoć flokulanta kod usvojenih dimenzija taložnika.
η	– procenat istaloženih suspendovanih materija.
ρ	– gustina suspendovanih materija.

LITERATURA

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

SUMMARY

SUSPENDED SOLIDS SEPARATION FROM THE COPPER TANK HOUSE WASTE SOLUTIONS

(Scientific paper)

Vladimir B. Cvetkovski, Goran Djurašević, Milenko Ljubojev
Copper Institute, 19210 Bor, Yugoslavia

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

Key words: Acid solutions • Suspended solids • Flocculant •
Ključne reči: kiseli rastvori • suspendovane materije • flokulant •

