

## **„ RUDARSTVO 2021“**

12. simpozijum sa međunarodnim učešćem  
- Održivi razvoj u rudarstvu i energetici

## ***“MINING 2021“***

- 12st Symposium with international participation  
- Sustainable development in mining and energy

## **ZBORNİK RADOVA**

*PROCEEDINGS*

**Hotel „ Fontana “, Vrnjačka Banja  
1. - 04. juna 2021.**

**ZBORNİK RADOVA/ PROCEEDINGS**

**Organizatori:**

Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina  
Privredna komora Srbije

*Izdavač / Publisher*

Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina

*Urednik / Editor*

Miroslav Ignjatović

*Štampa / Printed by*

Akadska izdanja

*Tiraž / Copies*

180

## **12. Simpozijum „Rudarstvo 2021“**

### ***Održivi razvoj u rudarstvu i energetici***

#### **NAUČNI ODBOR**

prof.dr Ljubiša Andrić, ITNMS, Beograd; dr Miroslav Ignjatović, Privredna komora Srbije; dr Dragan Radulović, ITNMS, Beograd; Prof. dr Neđo Đurić, Tehnički institut, Bjeljina; prof.dr Grozdanka Bogdanović, Tehnički fakultet; dr Dragana Jelisavac Erdeljan, MRE R. Srbije; dr Branislav Marković, ITNMS, Beograd; prof. dr Jovica Sokolović, Tehnički fakultet, Bor; prof.dr Predrag Jovančić, RGF, Beograd; dr Slavica Mihajlović, ITNMS, Beograd; dr Dragana Ranđelović, ITNMS, Beograd; dr Vladimir Jovanović, ITNMS, Beograd; Prof. Snežana Ignjatović, RGF, Beograd; dr Nevad Ikanović, JP Elektroprivreda BiH, prof.dr Omer Musić, RGG fakultet, Tuzla; dr Nataša Đorđević, ITNMS, Beograd; dr Zlatko Dragosavljević, rudnik GROT; dr Zajim Hrvat, JP Elektroprivreda BiH; Prof.dr Marina Dojčinović, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd; dr Edin Lapandić, JP Elektroprivreda BiH, dr Miro Maksimović, RiT „Ugljevik“, Ugljevik, dr Rada Krgović, JP EPS, Ogranak RB Kolubara; dr Aleksandra Patarić, ITNMS, Beograd; dr Branko Petrović, JP EPS, Ogranak RB; Kolubara; mr Jadranka Vukašinović, JP EPS, Ogranak RB Kolubara; mr Šefik Sarajlić, RMU Đurđevik; dr Dimšo Milošević, RiT „Ugljevik“, Ugljevik; dr Milisav Tomić, JP EPS, Ogranak RB Kolubara; dr Halid Čičkušić, ZDR „Kreka“, BiH, dr Milica Vlahović, IHTM, Beograd; dr Sanja Martinović, IHTM, Beograd; mr Žarko Nestorović, JPEPS, Ogranak HE Đerdap

#### **PROGRAMSKI ODBOR**

dr Miroslav Ignjatović, Privredna komora Srbije; Milan Jakovljević, JP EPS; Danko Prokić, JP EPS; Andrea Radonjić, Rio Tinto; Jovica Radisavljević, Zijin Bor Copper doo Bor; Prof. dr Milanka Negovanović, RGF, Beograd; Saša Ognjanović, JP PEU, Resavica; Borivoje Stojadinović, IRM Bor; Miloš Đokanović, Alumina Zvornik, R. Srpska; Ivan Filipov, rudnik Kovin; Drago Vasović, rudnik Veliki Majdan; Mr Šahbaz Lapandić, rudnik mrkog uglja Banovići

# PREČIŠĆAVANJE RUDNIČKIH OTPADNIH VODA ADSORPCIJOM NA LETEĆEM PEPELU

## TREATMENT OF MINE WASTE WATER BY ADSORPCION ON FLY ASH

Milica Vlahović<sup>1,\*</sup>, Sanja Martinović<sup>1</sup>, Sonja Milićević<sup>2</sup>, Nataša Đorđević<sup>2</sup>,  
Miljan Vlahović<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju-  
Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju

<sup>2</sup>Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, JP "Nuklearni objekti  
Srbije"

### Apstrakt

*Bakar je jedan od najzastupljenijih metala u industriji zbog svoje najšire primene u poređenju sa ostalim obojenim metalima. Tokom procesa eksploatacije bakra stvara se velika količina rudničkih otpadnih voda. Zbog toga postoji sve veće interesovanje za rešavanje ekoloških pitanja industrije rudnika bakra. Hemijski sastav rudničkih otpadnih voda je složen i zavisi od hemijskog sastava rude koja se izlužuje tokom eksploatacije. Leteći pepeo je vrsta industrijskog otpada koji može da izazove višestruke ekološke probleme. S druge strane, zbog velike poroznosti i specifične površine, kao i drugih jedinstvenih karakteristika, leteći pepeo se takođe može koristiti kao jeftin i visoko efikasan adsorbens za prečišćavanje rudničkih otpadnih voda. U ovom radu leteći pepeo iz termoelektrane bez prethodnog tretmana i peletiziran korišćen je za sorpciju bakra iz otpadne vode. Rezultati su pokazali da je leteći pepeo efikasan sorbent bakra pri čemu su pelete imale tri puta veći adsorpcioni kapacitet u odnosu na mikronizirani pepeo. Ključne reči: bakar, leteći pepeo, sorpcija.*

### Abstract

*Copper is one of the most present industrial metals due to its wide application compared to other non-ferrous metals. During the mining process of copper exploitation, large amount of mine waste water is generated. Therefore, there is a growing interest in solving the environmental issues of the copper mine industry. The chemical composition of these mine waste waters is complex and depends on the chemical composition of the ore that leaches during the exploitation. Fly ash is a type of industrial waste that can cause multiple environmental problems. On the other hand, owing to its high porosity, large specific surface area, and other unique characteristics, fly ash can also be used as a low-cost and high efficient adsorbent for treatment of mine waste waters. In this paper, fly ash from a thermal power plant without prior treatment and pelletized was used for sorption of copper from wastewater. The results showed that fly ash was an efficient copper sorbent, whereby the pellets had three times higher adsorption capacity compared to micronized fly ash.*

*Keywords: Copper, Fly ash, Sorption.*

## 1. UVOD

U industriji prerade metalnih sirovina neprestano se generiše velika količina otpadnih voda različitog sastava koje predstavljaju značajan ekološki problem. Rudničke vode iz prerade bakra nastaju na mestu otkopavanja i pripreme rude. Ovakve vode transportuju se i odlažu u recipijente, akumulaciona jezera, a poznate su kao "plave vode". Akumulacija "plavih voda" ne vezuje se samo za aktivne rudničke lokalitete, odnosno ne završava sa prestankom rudarskih aktivnosti pa problem zagađenja može trajati vekovima. U okviru Rudnika bakra u Boru (RBB) decenijama se generišu i akumuliraju velike količine rudničkih voda, predstavljajući tako zagađivač površinskih i podzemnih tokova. Naime, u RBB postoji devet izvora rudničkih voda sa potencijalom na bakru od 350-420 t/god, od čega se samo mali deo (~17% Cu) iskoristi, a najveći deo nepovratno gubi, zagađujući Kriveljsku reku, Timok i Dunav [1,2]. Danas postoji veliki broj naprednih tehnologija za prečišćavanje rudničkih voda kojima se nivo polutanata redukuje do koncentracija koje bi omogućile njihovo ispuštanje u vodotokove, ili ponovno vraćanje u proces dobijanja bakra kao tehnička voda. Prema zakonskoj regulativi, maksimalna dozvoljena koncentracija bakra u vodama koje se ispuštaju u prirodne vodotokove i koje su dostupne za široku upotrebu iznosi  $1 \text{ mg dm}^{-3}$ . Poslednjih godina mnogo pažnje je posvećeno izboru i/ili proizvodnji jeftinih sorbenata sa dobrim kapacitetom vezivanja metala. Razvojem nauke i tehnologije, leteći (elektrofilterski) pepeo iz termoelektrana se od industrijskog otpada pretvara u industrijsku sirovinu [3-5]. Leteći pepeo je porozna struktura, sa velikom specifičnom površinom i adsorpcionom aktivnošću. Karakteristike letećeg pepela uglavnom zavise od vrste uglja i uslova sagorevanja [6,7]. Leteći pepeo se smatra tehnogenom sirovinom primenljivom u različite svrhe. S obzirom da je u osnovi aluminosilikat, leteći pepeo predstavlja efikasan i jeftin sorbent za uklanjanje metalnih jona iz kiselih rudničkih voda zahvaljujući odličnoj specifičnoj površini, poroznosti, veličini čestica i drugim svojstvima [8,9]. U ovom radu primenjen je postupak sorpcije jona bakra iz otpadnih rudničkih voda korišćenjem letećeg pepela iz termoelektrane bez predtretmana kao i u obliku peleta.

## 2. EKSPERIMENTALNI DEO

### 2.1 Karakterizacija letećeg pepela

Korišćen je leteći pepeo koji predstavlja ostatak iz sagorevanja lignita sa ciklona i elektrostatičkih filtera termoelektrane Nikola Tesla (TENT B) bez predtretmana.

#### 2.1.1 Hemijski sastav

Hemijski sastav letećeg pepela, Tabela 1, pokazuje da su najvažnije komponente silicijum dioksid i aluminijum oksid, kao i oksidi kalcijuma i gvožđa.

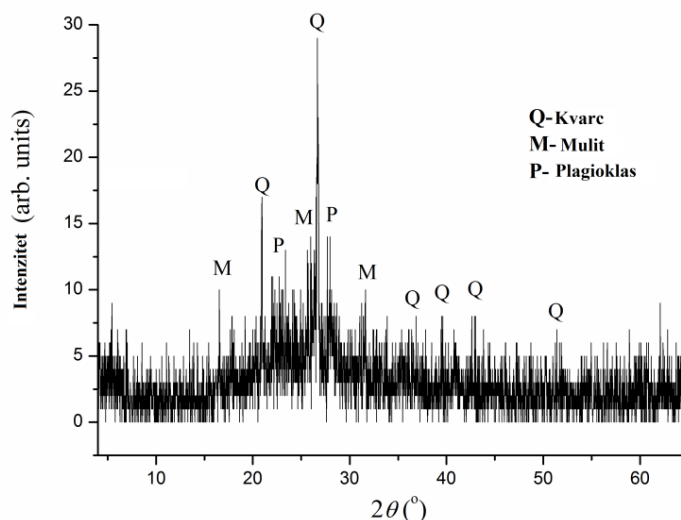
**Tabela 1. Hemijski sastav letećeg pepela**

Sadržaj (%)							
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
47.80	30.53	8.69	5.47	2.29	1.49	0.25	1.02
Cd	Pb	Zn	Cu	Cr	Ni	Mn	G.Ž.
0.005	0.04	0.021	0.005	0.022	0.03	0.045	1.45

Zaključuje se da se radi o Klasi pepela F (prema standardu ASTM C618), što ukazuje na njegova povoljna svojstva i da za peletizaciju treba koristiti neko sredstvo za poboljšanje vezivnih karakteristika (cement, plastifikator, kreč).

### 2.1.2 Mineraloška analiza

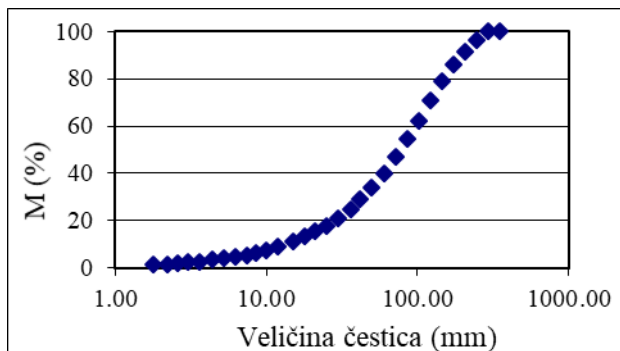
Mineraloška karakterizacija letećeg pepela urađena je na XRD analizom na uređaju tipa "PHILIPS", model PW-1710 sa izvorom zračenja Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1.54178\text{\AA}$ ), merenjem na ambijentalnoj temperaturi, u intervalu  $0.02^\circ 2\theta$ , vremenskom periodu od 0.50 s, i opsegu od  $4^\circ$  do  $65^\circ 2\theta$ , Slika 1. Uočava se kvarc kao osnovna faza, dok su mulit i plagioklas u manjim količinama. Takođe, značajan je udeo amorfne faze.



Slika 1. XRD analiza letećeg pepela

### 2.1.3 Raspodela veličine čestica

Raspodela veličine čestica, urađena metodom difrakcije laserske svetlosti pomoću uređaja Helos (H1597) & Sucell R4, Sympatec GmbH, Slika 2, ukazuje da leteći pepeo sadrži 40-80 % čestica ispod  $150\ \mu\text{m}$  dok je njihova srednja veličina  $100\ \mu\text{m}$ .



Slika 2. Raspodela veličine čestica pepela

## 2.2 Priprema peleta letećeg pepela

Loša hidraulička svojstva i sitne čestice pepela su prepreka za njegovu primenu u dinamičkim sistemima za prečišćavanje voda. Da bi se poboljšala sorpciona i hidraulična svojstva pepela i omogućila sorpcija u koloni, izvršena je peletizacija. Polazne komponente za pripremu peleta bile su: leteći pepeo, portland cement (*PC 42.5R Lafarge*) i plastifikator Cementol Hiperplast 463 (*TKK, Slovenija*).

Udeo korišćenih komponenti dat je u Tabeli 2, a karakteristike peletizera u Tabeli 3.

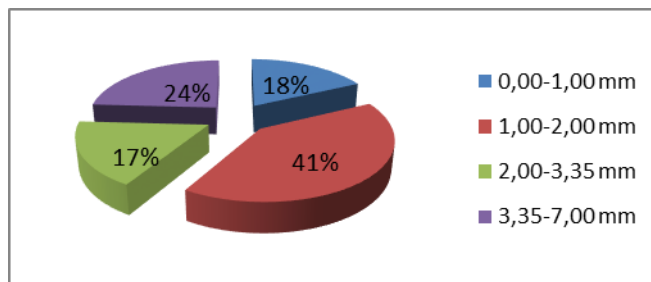
Tabela 2. Udeo korišćenih komponenti za dobijanje peleta

Oznaka	Pepeo	Cement	Plastifikator	Voda
P10p	90 %	10 %	0,15 ml	275 ml
P10	90 %	10 %	/	300 ml

Tabela 3. Procesni parametri postupka peletizacije

Prečnik, cm	Dubina, cm	Broj obrtaja, rpm	Nagib tanjira, °
40	10	15	50

Voda je dodavana u količini neophodnoj za optimalan proces i nesmetani rad peletizera. U slučaju primene plastifikatora, dodato je manje vode. Okvirna dozaža plastifikatora je 0.2-1.5 kg na 100 kg cementa. Pripremljene pelete su negovane tri dana u atmosferi sa 90 % vlage, zatim osušene i prosejane na suvo na vibro situ u četiri klase krupnoće. Nakon svake peletizacije i prosejavanja određen je granulo sastav peleta koji je bio u sličnim granicama bez obzira na sastav peleta, odnosno na udeo korišćenih komponenti. Usvojena srednja vrednost granulo sastava prikazana je na Slici 3.



Slika 3. Prosečan granulometrijski sastav peleta

Ispitivanje mehaničkih svojstava (otpornost na pritisak, udar, abraziju i vreme dezintegracije u vodi) pokazalo je zadovoljavajući kvalitet peleta pri čemu je primena plastifikatora uticala na poboljšanje ovih svojstava.

### 2.3 Sorpcija jona teških metala iz rudničkih otpadnih voda

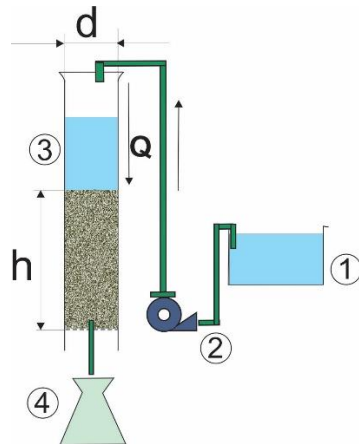
Izvedeni su eksperimenti sorpcije u diskontinualnim i kontinualnim uslovima, na pepelu i na peletama. Ispitivanja u diskontinualnom sistemu izvršena su u cilju definisanja osnovnih parametara sorpcije, pre svega maksimalnog adsorpcionog kapaciteta za sorpciju jona bakra, pri čemu su rezultati pokazali da pelete imaju tri puta veći adsorpcioni kapacitet u odnosu na pepeo koji nije peletiziran. U daljem tekstu biće prikazani rezultati u kontinualnim uslovima.

## 3. REZULTATI I DISKUSIJA

### 3.1 Kontinualni (dinamički) uslovi

Otpadne vode koje se konstantno stvaraju i akumuliraju tokom otkopavanja, pripreme i koncentracije rude bakra, usled dinamike procesa i nastalih količina, nisu pogodne za prečišćavanje u diskontinualnim uslovima već su neophodni kontinualni sistemi. Prečišćavanje u stacionarnim uslovima zahtevalo bi bazene velikih zapremina, tako da je primena protočnih tj. dinamičkih sistema znatno jednostavnija. Postupak u koloni sastoji se od naizmeničnog ponavljanja radnog ciklusa, gde se voda propušta kroz sorbent dok se koncentracije zagađivača na ulazu i izlazu ne izjednače, i ciklusa regeneracije ili zamene filterske ispune. Postoji više karakterističnih tačaka za ovakav sistem i proces se najbolje opisuje krivom proboja, koja daje grafičku zavisnost promene koncentracije ( $c/c_0$ ) u jedinici vremena ( $t$ , min), količine propuštene vode kroz sloj ( $V$ , dm<sup>3</sup>) ili broja volumena ( $BV$ ) gusto pakovanog sloja sorbenta, izražen preko volumena protoklog rastvora (odnos zapremine propuštene vode prema zapremini sorbenta). Cilj laboratorijskih eksperimenata pri različitoj početnoj koncentraciji rastvora, visini sloja sorbenta i protoku, je da omogući njihovu analognu primenu i u uvećanim laboratorijskim, poluindustrijskim i industrijskim uslovima. Šema primenjenog sistema data je na Slici 4.

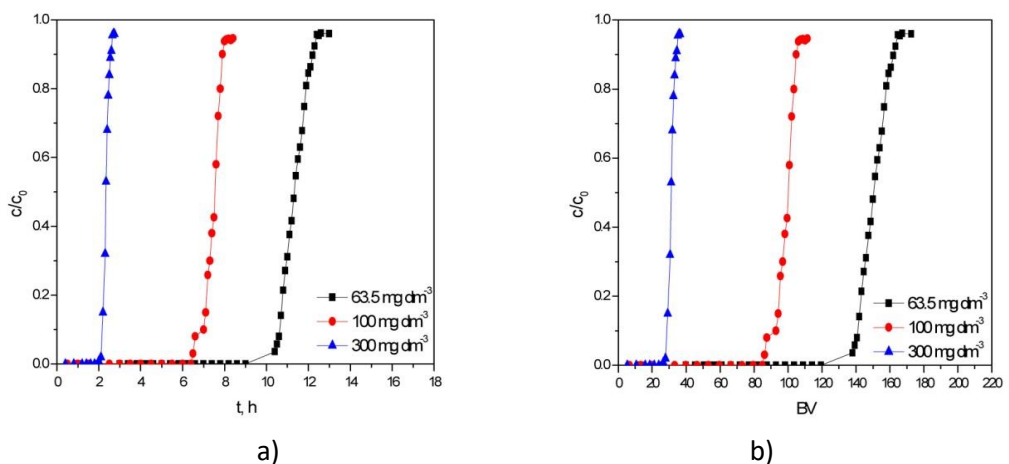




Slika 4. Šematski prikaz kolone za kontinualno prečišćavanje vode (1. Sud sa otpadnom vodom, 2. Pumpa, 3. Kolona, 4. Prihvatni sud)

### 3.1.1 Početna koncentracija rastvora

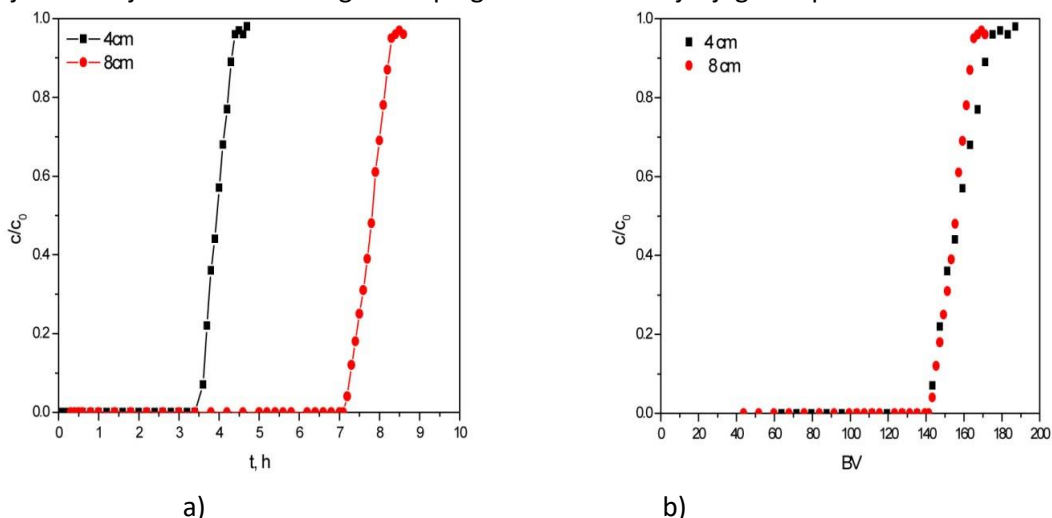
Sa povećanjem početne koncentracije bakra u rastvoru koji se prečišćava ranije se dostiže tačka proboja i smanjuje ukupan broj volumena (Slika 5) što znači da se sorbent brži zasići. Vrednosti ukupnog kapaciteta u tački proboja i zasićenja ostale su približno iste, s tim što je sa povećanjem početne koncentracije blago opao kapacitet sorpcije bakra u tački proboja, ali se ukupan kapacitet u tački zasićenja povećao. Ta promena  $q_r$  i  $q_z$  nije od velikog značaja jer se uporednom analizom eksperimentalnih rezultata i računski očekivanih vrednosti, zapaža visok stepen poklapanja ovih krivih, naročito pri višem ulaznom sadržaju. Bez obzira na uslove, pH vode koja je na ulazu varirala od 3-5, na izlazu iz kolone je bila uvek iznad 6,5, čime ispunjava osnovne kriterijume za ispuštanje u prirodne vodotokove.



Slika 5. Kriva proboja uklanjanja jona bakra pri različitim vrednostima početne koncentracije izraženo u odnosu na: a) ukupno vreme trajanja procesa, b) broj volumena.

### 3.1.2 Visina sloja sorbenta

Ovo ispitivanje ukazuje da sa povećanjem visine filterskog punjenja, kasnije dolazi do proboja pa samim tim do sorpcije kumulativno veće količine bakra (Slika 6a). Razlog tome je duži kontakt sorbenta i rastvora. Istovremeno se povećava i visina zone prenosa supstance i efikasnost kolone se u izvesnoj meri smanjuje. Međutim, ako se količina adsorbovanog bakra preračuna po jedinici mase sorbenta, čime se definiše njegov specifični kapacitet, dobija se približno ista vrednost. To ukazuje da se sa povećanjem visine sloja ne menja količina vezanog bakra po gramu sorbenta tj. njegov kapacitet.

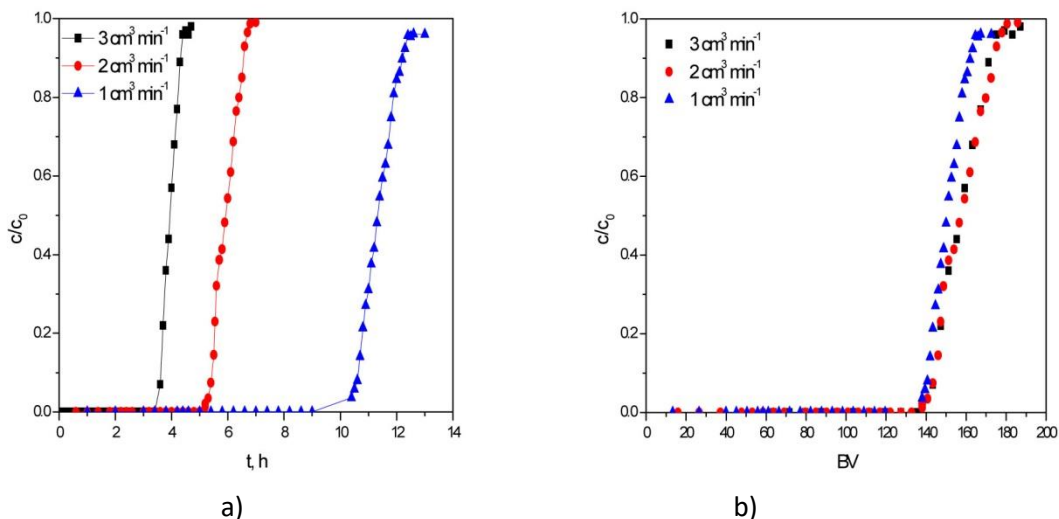


Slika 6. Kriva proboja uklanjanja jona bakra pri različitim visinama nasutog sloja izraženo u odnosu na: a) ukupno vreme trajanja procesa, b) broj volumena.

Izraženo preko broja volumena, Slika 6 b), tačka proboja se postiže posle približno istog broja volumena, što olakšava transfer ostvarenih laboratorijskih rezultata na industrijske uslove. Preneseno na industrijske uslove, postignuti rezultati pokazuju da je moguće prečistiti zapreminu vode 140 puta veću u odnosu na zapreminu punjenja, bez obzira na visinu nasutog sloja.

### 3.1.3 Protok rastvora

Sa smanjenjem protoka tačka proboja pomera se ka dužem vremenu, Slika 7a), ali ukupan broj volumena u tački proboja ostaje skoro isti, Slika 7b), na osnovu čega se može zaključiti da je za niže vrednosti protoka potrebno mnogo duže vreme da bi se prečistila ista količina.



Slika 7. Kriva proboja uklanjanja jona bakra pri različitim vrednostima protoka izraženo u odnosu na: a) ukupno vreme trajanja procesa, b) broj volumena

Ostvareni rezultati pokazuju da je, preneseno na industrijske uslove, moguće prečistiti 140 puta veću zapreminu vode u odnosu na zapreminu punjenja, bez obzira na ostvareni protok. Ova saznanja su od izuzetnog značaja sa aspekta analognog preslikavanja ostvarenih laboratorijskih saznanja na poluindustrijske i industrijske uslove. Poznavajući kinetičke karakteristike kontinualnog sistema moguće je uslove prečišćavanja prilagoditi ulaznim parametrima, tj. ostvariti željeni kvalitet prečišćene vode iz sistema bez obzira na varijacije u količini i sastavu vode koju treba prečistiti.

#### 4. ZAKLJUČAK

Leteći pepeo iz termoelektrane bez predtretmana i peletiziran primenjen je za adsorpciju bakra iz otpadnih voda. Pepeo je efikasno peletiziran primenom 10 % cementa kao veziva kako bi dobijene pelete zadovoljile osnovne mehaničke karakteristike propisane standardima. Sorpcija jona bakra izvršena je u stacionarnim i dinamičkim uslovima. U stacionarnim uslovima pelete imaju tri puta veći adsorpcioni kapacitet u odnosu na pepeo koji nije peletiziran. Prateći pH rastvora, prisustvo cementa utiče na povećanje ove vrednosti i to povećanje ima pozitivne efekte na vezivanje jona bakra za funkcionalne grupe pepela. Dobijene pelete su se dobro pokazale i u dinamičkim uslovima.

Na osnovu ostvarenih rezultata moguće je izvršiti projektovanje poluindustrijskog sistema za prečišćavanje otpadnih voda koje sadrže jone bakra. Važno je napomenuti i da je primenom peleta korigovana i pH vode koja se prečišćava i to u granice koje dozvoljavaju njihovo ispuštanje u prirodne vodotokove.

## Zahvalnica

Sredstva za realizaciju istraživanja obezbedilo je Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (ugovori br. 451-03-9/2021-14/200026 i 451-03-9/2021-14/2000263).

## Literatura

- [1] S. Milicevic, T. Boljanac, S. Martinovic, M. Vlahovic, V. Milosevic, B. Babic, Removal of copper from aqueous solutions by low cost adsorbent-Kolubara lignite, *Fuel Proc. Techn.* 95 (2012) 1–7.
- [2] A. Papandreou, C. J. Stournars, D. Parias, Copper and cadmium adsorption on pellets made from fired coal fly ash, *J. Hazard. Mater.* 148 (3) (2007) 538–547.
- [3] R.S. Iyer, J.A. Scott, Power station fly ash- A review of value-added utilization outside of the construction industry, *Resour. Conserv. Recycl.* 31 (2001) 217–228.
- [4] X.Y. Zhuang, L. Chen, S. Komarneni, C.H. Zhou, D.S. Tong, H.M. Yang, W.H. Yu, H. Wang, Fly ash-based geopolymer: Clean production, properties and applications, *J. Clean. Prod.* 125 (2016) 253–267.
- [5] J.H. Park, M. Edraki, D. Mulligan, H.S. Jang, The application of coal combustion by-products in mine site rehabilitation, *J. Clean. Prod.* 84 (2014) 761–772.
- [6] C. Lanzerstorfer, Fly ash from coal combustion: Dependence of the concentration of various elements on the particle size, *Fuel* 228 (2018) 263–271.
- [7] Z. Yao, X. Ji, P. Sarker, J. Tang, L. Ge, M. Xia, Y. Xi, A comprehensive review on the applications of coal fly ash, *Earth Sci. Rev.* 141 (2015) 105–121.
- [8] S. Mohan, R. Gandhimathi, Removal of heavy metal ions from municipal solid waste leachate using coal fly ash as an adsorbent, *J. Hazard. Mater.* 169 (2009) 351–359.
- [9] B. Bayat, Comparative study of adsorption properties of turkish fly ashes: I. The case of nickel (II), copper (II) and zinc (II), *J. Hazard. Mater.* 95 (2002) 251–273.