

## Alkalno-olovne deponije rafinerije olova „Trepča“ i njihov uticaj na vode Ibra

VESNA NIKOLIĆ<sup>1</sup>, ŽELJKO KAMBEROVIĆ<sup>2</sup>  
BRANISLAV NIKOLIĆ<sup>1</sup>, MILAN BARAČ<sup>3</sup>

Stručni rad  
UDC:504.45.054(497.11)

### UVOD

U Srbiji ima više rudnika polimetalnih olovno-cinkovih ruda, čiji kvalitet varira zavisno od specifičnosti konkretnog lokaliteta. Flotacioni koncentrat olova takođe sadrži više metala kao i sirovo olovo koje se dobija pirometalurškom preradom ovog koncentrata.

Topionica i Rafinerija olova „Trepča“ u Zvečanu, izgrađene su na levoj obali Ibra i rade od 1939. godine, a u proteklih 60 godina više puta su rekonstruisane i proširivane u cilju modernizacije i povećanja kapaciteta.

U procesu rafinacije sirovog olova, osim komercijalnih proizvoda, izdvaja se i više međuprodukata, prašina, šljaka i šlikera, koji se prerađuju, recirkulišu ili deponuju u fabričkom krugu, pored Ibra.

Kaustična soda i šalitra koriste se u procesu prerade bakarnih šlikera u plamenim pećima i u procesu uklanjanja arsena i antimona („omekšavanje“) iz sirovog olova, pri čemu se dobijaju As-Sb šlikeri koji se zatim prerađuju u kratkobubnjastim pećima. Dobijene alkalno-olovne šljake plamenih i kratkobubnjastih peći deponuju se u neposrednoj blizini reke Ibra i predstavljaju potencijalnu opasnost za zagađivanje voda Ibra. Ove šljake predstavljaju višekomponentni sistem, sadrže više metala i njihovih jedinjenja, a veći deo prisutnih komponenti smatraju se kao toksični i štetni za širi ekosistem.

Dolaskom međunarodnih snaga na Kosmet, zabranjena je prerada primarnih sirovina (koncentrata) olova, pa se poslednjih godina samo povremeno i delimično prerađuju sekundarne sirovine olova.

### RAFINACIJA SIROVOG OLOVA

Koncentrati olova, a samim tim i sirovo olovo, sadrže više pratećih metala od kojih su bakar, antimon i arsen uvek prisutni, i u domaćim i u inostranim koncentratima olova, kao što se vidi u tabeli 1 (1).

Adrese autora: <sup>1</sup>Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd, <sup>2</sup>Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, <sup>3</sup>Fakultet tehničkih nauka, K. Mitrovica

U toku eksploatacije rudnika, u samom lokalitetu rudišta, varira sadržaj rude, a zavisno i od tehnološkog režima flotiranja ruda, sadržaj metala u koncentratima metala varira.

Tabela 1 - Hemijski sastav koncentrata olova, težinski %

Lokalitet	Pb	Zn	Fe	As	Sb	Ag	Cu
<b>Domaći</b>							
Stari Trg	73,3	0,8	6,3	0,4	0,5	0,13	0,3
Leposavić	64,5	5,3	6,4	0,4	0,3	0,09	0,3
Rudnik	73,6	1,7	5,8	0,6	0,7	0,2	0,6
Medveđa	58,7	8,4	4,4	0,4	0,5	0,03	2,6
<b>Inostrani</b>							
Srebrnica	66	6,3	5,3	0,2	0,3	0,3	0,4
Sase	71	2,7	3,8	0,1	0,2	0,03	0,2
Olimpias	64	3,0	4,4	2,2	1,9	0,32	0,9

U Topionici olova „Trepča“ u Zvečanu, koncentrati olova se, nakon pripreme, podvrgavaju aglomeracionom prženju (sinterovanju), a dobijeni aglomerat se zatim prerađuje tehnologijom redukcionog topljenja u šahtnim pećima. Cink i železo, uglavnom, prelaze u šljaku šahtnih peći koja se otprema na deponiju, a ostali prateći metali prelaze u sirovo olovo. Poslednjih tridesetak godina, u Topionici olova „Trepča“ dobijalo se olovo sledećeg hemijskog sastava (1):

Olovo	96 - 98 %
Bakar	0,5 - 1,2 %
Arsen	0,2 - 0,4 %
Antimon	0,2 - 0,5 %
Srebro	0,1 - 0,3 %
Bizmut	0,05 - 0,20 %

Sirovo olovo se pirometalurški rafiniše u susednoj Rafineriji olova, prema tehnološkoj šemi koja je prikazana na slici 1.

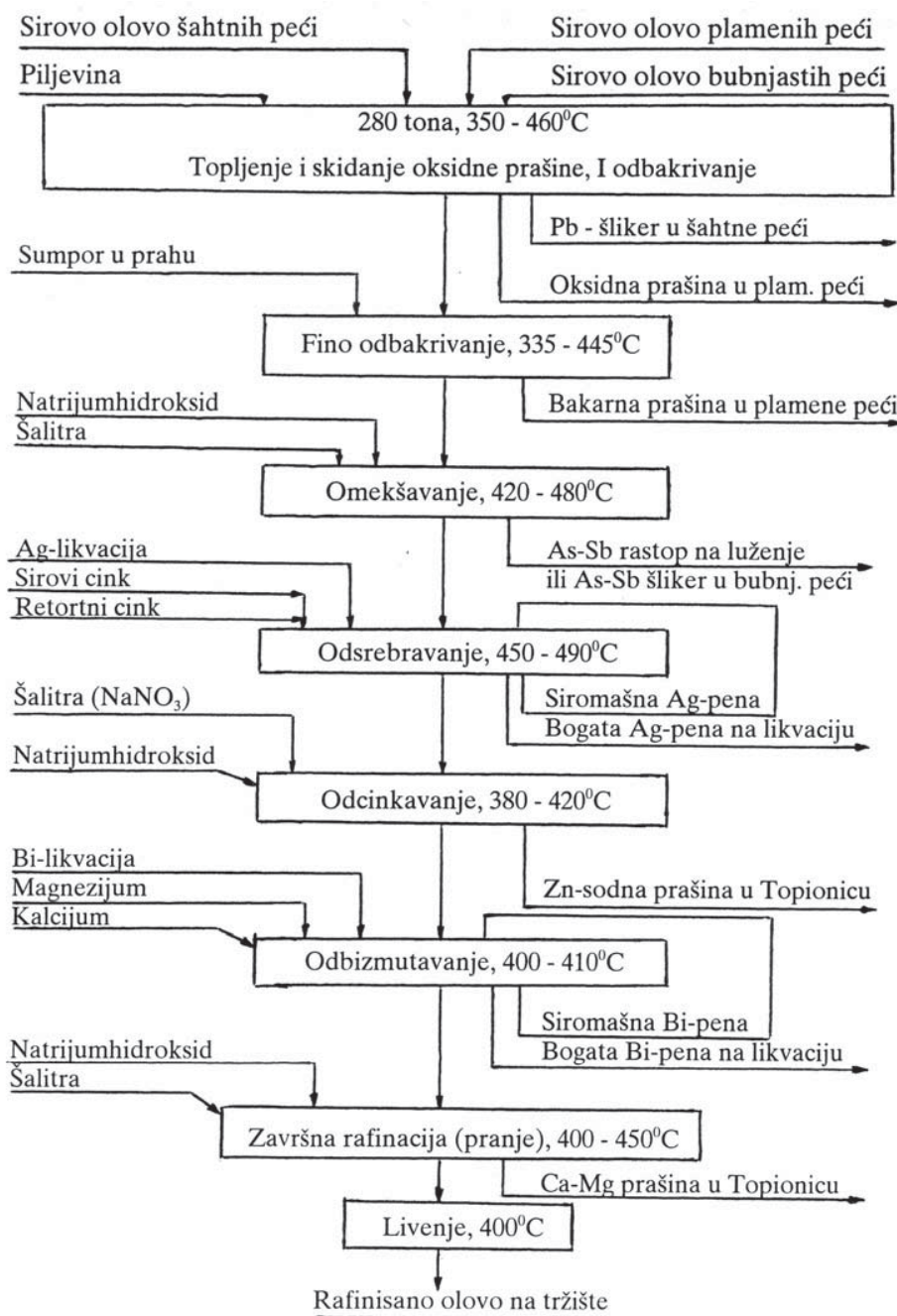
Bakarni šlikeri i prašine, koje se dobijaju pri odbakrivanju sirovog olova, sadrže 70 - 85 % olova, 6 - 10 % bakra i prerađuju se u plamenim pećima kao što je prikazano na slici 2. Pri ovoj preradi dobijaju se komercijalni proizvodi i olovno-bakarno-alkalna šljaka koja se deponuje (1,2). Prerada ove

šljake nije tehno-ekonomski rešena zbog niskog sadržaja korisnih metala, pa se deponuje na prostoru između Rafinerije i lbra.

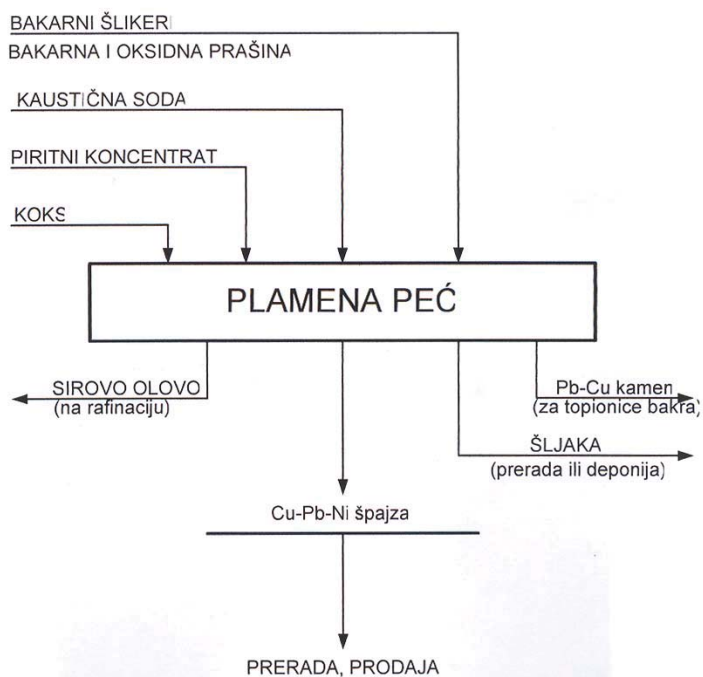
As-Sb šliker koji se dobija pri omekšavanju sirovog olova sadrži 15-25 % natrijuma, 15-30 % olova, 14-20 % antimona i prerađuje se u kratkobubnjastim pećima gde se, pored olova i legure,

dobija olovno-antimonsko-alkalna šljaka (slika 3) koja se takođe deponuje pored lbra (1). Radna temperatura u oba procesa (u obe peći) je oko 1000°C.

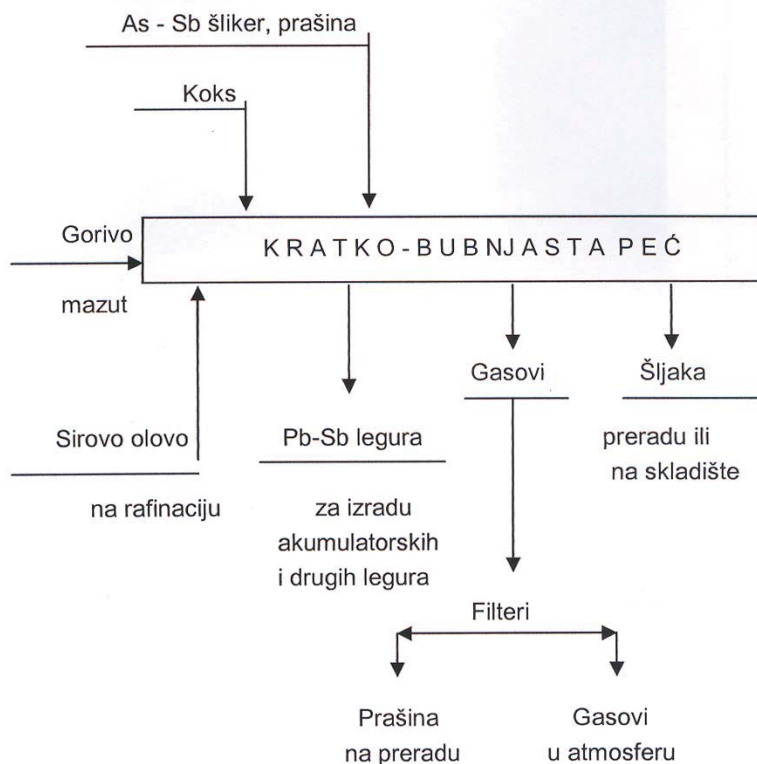
Obe šljake su jako higroskopne, pod dejstvom atmosferilija se raspadaju, rasipaju i ugrožavaju životnu sredinu.



Slika 1 - Tehnološka šema rafinerije sirovog olova



Slika 2 - Šema prerade bakarnih šlikera u "Trepči"



Slika 3 - Šema prerade As-Sb šlikera u kratko-bubnjastoj peći

## FIZIČKO – HEMIJSKA MERENJA

Alkalno-olovne deponije Rafinerije olova „Trepča“ stare su više decenija, a više puta su premeštane, grupisane, pri čemu je delimično dolazilo i do mešanja srodnih materijala. Na postojećim deponijama pored Ibra, ima oko 4000 t šljake plamenih peći i oko 8000 t šljake kratko-bubnjastih peći (3). Zavisno od više faktora, hemijski sastav ovih deponija nije homogen, ali realan sastav na osnovu hemijskih analiza, a i proračuna, odgovara kvalitetu koji je prikazan u tabeli 2.

Olovo, arsen i antimon i njihova jedinjenja spadaju u jako toksične metale, a obe šljake ih sadrže zbirno nešto iznad 15 %. Natrijum određuje alkalitet šljake, a nalazi se u obliku oksida.

Analizom procesa, a i racionalnom hemijskom analizom, konstatovano je da se prisutni metali u svim šljakama nalaze u metalnom obliku i u vidu više jedinjenja, i to:

- metalno olovo i neznan deo u obliku oksida olova,
- oksidi arsena i antimona:  $As_2O_3$ ,  $As_2O_5$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $Sb_2O_5$ ,
- natrijum kao  $Na_2O$ , a u šljaci plamene peći manji deo kao  $Na_2S$ ,
- bakar u obliku  $Cu_2S$ ,
- srebro, bizmut, zlato rastvorni su u olovu i bakar-sulfidu.

Karakteristike ovih jedinjenja prikazane su u tabeli 3 (4,5).

Tabela 2 - Hemijski sastav alkalno-olovnih šljaka, težinski %

Vrsta šljake	Na	Pb	Sb	As	Cu	Ag	Bi
Šljaka plamenih peći	12,5	13,8	2,3	3,5	7,7	0,07	0,06
Šljaka kratko-bubnjastih peći	25,0	6,5	5,8	3,1	-	0,005	0,003

Tabela 3 - Karakteristike jedinjenja prisutnih u alkalnim šljakama

Red. br.	Jedinjenje	M	$\rho$	temperatura topljenja, °C	temperatura ključanja, °C	Rastvorljivost u vodi na 20°C
1.	$Cu_2S$	95,60	4,6	razl.	-	n
2.	$PbS$	239,25	7,5	1114	-	$9 \cdot 10^{-5}$
3.	$PbO$	223,19	9,4	888	1470	0,0017
4.	$Na_2O$	62,00	1,9	950	-	85,4
5.	$Na_2S$	78,04	1,86	1180	> 1300	19
6.	$As_2O_3$	197,84	3,7	274	460	2,04
7.	$As_2O_5$	229,84	4,09	315	440	65,8
8.	$Sb_2O_3$	339,69	6,4	656	1425	$1,8 \cdot 10^{-4}$
9.	$Sb_2O_5$	403,82	4,12	450	-	n

M - molekulska masa,  $\rho$  - gustina,  $g/cm^3$  na 20°C, rastvorljivost - broj grama u 100 grama vode, razl. - razlaže se, n - nerastvorljiv

Kao što se vidi u prethodnoj tabeli, alkalne šljake sadrže više oksida metala različite rastvorljivosti u vodi i različitog uticaja na životnu sredinu.

## ANALIZA REZULTATA

Alkalitet analiziranih šljaka određuje priroda (vrsta) oksida i sadržaj natrijuma u šljaci, šljake uvek sadrže natrijum, jer se kao reagenti i topitelji u opisanim metalurškim procesima (slike 1, 2 i 3) upotrebljava tehnička kaustična soda ( $NaOH$ ) i šalitra ( $NaNO_3$ ).

Prilikom izlivanja, hlađenja, internog transporta i deponovanja, šljake se nalaze u komadastom obliku. Međutim, zbog visokog alkaliteta i higroskopnosti, a usled direktnog dejstva atmosferilija (vlaga, kiša, sneg, rosa), šljake iz komadastog oblika prelaze u granulasto, a zatim, zbog dužeg stajanja na deponijama, i u praškasto stanje.

Uticaj šljaka na životnu sredinu je višestruk:

- zbog velikih masa na deponijama, zauzimaju se velike površine korisnog zemljišta,

- pod uticajem vetra (eolno zagađivanje) šljake se raznose kroz vazduh, po susednom zemljištu i po reci Ibra,
- pod dejstvom kiša i drugih atmosferlija, dolazi do razlivanja šljaka i preko površinskih voda, odnosno šljaka u vode Ibra, odnosno, dolazi do fizičkog zagađivanja voda Ibra,
- oksidi koji su rastvorljivi u vodi ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ), preko površinskih voda zagađuju vode Ibra, odnosno, dolazi do hemijskog zagađivanja voda Ibra.

Sa gledišta hemijske aktivnosti, šljake sadrže jedinjenja koja su nerastvorna u vodi ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ), koja su teško rastvorna ( $\text{PbO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) i koja su neznatno rastvorljiva u vodi ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ). Ako se uzme u obzir i mehaničko odnošenje šljaka u vode Ibra, onda se može zaključiti da se vode Ibra zagađuju oksidima i sulfidima natrijuma, arsena, antimona, olova i bakra. Izuzev bakra, ova četiri elementa spadaju u jako toksične, pa je evidentno zagađivanje voda Ibra.

Deponije šljaka nisu na betoniranoj površini, nisu ograđene, obezbeđene, pa je njihovo rasturanje uvek prisutno pod dejstvom kiša, vetra i dr.

#### ZAKLJUČAK

Sirovo olovo sadrži više pratećih metala koji se tokom njegove rafinacije uklanjaju i izdvajaju u posebne međuproizvode koji se prerađuju specifičnim tehnološkim postupcima. U toku prerade bakarnih šlikera i prašina i As-Sb šlikera u Rafineriji olova „Trepča“, izdvajaju se alkalno-olovne šljake koje se deponuju, jer nije osvojen tehnološki postupak njihove prerade, niti mogu da se prodaju na tržištu.

Ove šljake sadrže olovo, antimon, natrijum, arsen, bakar i predstavljaju uglavnom smešu oksida, u manjoj meri prisutne su čestice olova i antimona i nešto sulfida bakra i olova u šljaci plamene peći.

Šljake su jako higroskopne, pod dejstvom atmosferlija se raspadaju i prelaze u praškasto stanje. Olovo, antimon, arsen i njihova jedinjenja poznati su kao jaki toksici. Natrijumova jedinjenja su rastvorljiva u vodi, pa su ove šljake realni zagađivači životne sredine, a naročito voda reke Ibra.

Deponije šljaka nalaze se, praktično, na levoj obali Ibra, na otvorenom prostoru i izložene su stalnom dejstvu atmosferlija.

Betoniranje terena i obezbeđenje deponija, istraživanje i osvajanje tehnoloških postupaka prerade ovih šljaka, neophodni su zadaci budućeg rešenja problema ovih alkalno-olovnih šljaka.

#### LITERATURA

- [1] Nikolić B.: Antimon u metalurgiji olova. Izd. IHTM, Beograd, 2004.
- [2] Nikolić B.: Bakar u metalurgiji olova. Izd. Građevinska knjiga, Beograd, 1991.
- [3] Barać M., Nikolić B., Barać Z.: Rudarsko-metalurške deponije Kombinata „Trepča“ i mogućnosti njihovog korišćenja. Časopis „Tehnika – RGM“, Beograd, 2003/1.
- [4] Hemijsko-tehnološko-metalurški priručnik. Izd. JINA, Beograd, 2008.
- [5] Schwister K.: Taschenbuch der Chemie. Fachbuchverlag Leipzig, 2004.

#### IZVOD

##### ALKALNO-OLOVNE DEPONIJE RAFINERIJE OLOVA „TREPČA“ I NJIHOV UTICAJ NA VODE IBRA

*Pored olova kao osnovnog metala, flotacioni koncentri olova sadrže više pratećih metala od kojih su značajni sledeći: bakar, cink, železo, antimon, srebro, zlato, bizmut i arsen. Aglomeracionim prženjem koncentrata, a zatim redukcionim topljenjem aglomerata u šahtnim pećima, dobija se sirovo olovo i šljaka. Železo i cink iz koncentrata prelaze u šljaku šahtnih peći koja se deponuje, a bakar, antimon, srebro, zlato, bizmut i arsen, uglavnom prelaze u sirovo olovo, koje se zatim rafiniše.*

*Rafinacija sirovog olova vrši se u više tehnoloških operacija, prema sledećem redosledu:*

- *bakar se iz olova uklanja pomoću sumpora pri čemu se dobijaju bakarni šlikeri i prašine,*
- *antimon i arsen se uklanjaju pomoću sode i šalitre pri čemu se dobijaju alkalni As-Sb šlikeri,*
- *srebro, zlato i bizmut se uklanjaju iz olova specifičnim postupcima u kojima se ne izdvajaju alkalne deponije.*

*Bakarni šlikeri se prerađuju alkalnim postupkom u plamenim pećima pri čemu se dobijaju sirovo olovo, Pb-Cu kamen i špajza, ali i otpadna šljaka koja se deponuje.*

*As-Sb šliker se prerađuje u kratko-bubnjastim pećima pri čemu se dobijaju sirovo olovo, Pb-Sb legura i otpadna šljaka koja se deponuje.*

*Otpadne alkalno-olovne šljake deponuju se u neposrednoj blizini Ibra, a sadrže sledeće:*

- *sitne čestice metalnog olova i antimona, kao okside ovih metala,*
- *okside natrijuma, arsena i bizmuta,*
- *sulfide bakra, natrijuma i olova.*

*Šljake plamenih peći sadrže: 8-16 % Pb, 5-15 % Na, 10-15 % Cu, a šljaka kratko-bubnjastih peći: 1-5 % Pb, 20-28 % Na, 1-5 % Sb, 1-4 % As. Obe šljake su higroskopne, vremenom se raspadaju, rasipaju, a pri atmosferski padavinama, preko površinskih voda, zagađuju vode Ibra.*

*Rešenje problematike ovih šljaka sastoji iz više tehnološko-ekoloških investiciono-razvojnih zahvata, a što je neophodno u skladu sa zakonskim regulativama.*

**Ključne reči:** olovo, šliker, rafinacija, šljaka, bakar

## ABSTRACT

### ALKALI-LEAD DEPOSITS OF LEAD REFINERY „TREPČA“ AND THEIR INFLUENCE ON IBAR'S WATERS

*Besides lead as basic metal, flotation lead concentrates contain several accompanied metals, such as: copper, zinc, iron, antimony, silver, gold, bismuth and arsenic. Raw lead and slag are obtained by agglomeration roasting of concentrates and then reduction smelting of agglomerates in blast furnaces. Iron and zinc go from concentrates to the blast furnaces slag and copper, antimony, silver, gold, bismuth and arsenic mostly pass into raw lead which will be refined later.*

*The process of raw lead refining consists of the following steps:*

- *copper is separated from lead by the effect of sulphur and copper drosses are obtained,*
- *antimony and arsenic are separated by the effect of caustic soda and saltpeter and alkali As-Sb drosses are obtained,*
- *silver, gold and bismuth are separated from lead by special treatments in which alkali deposits are not formed.*

*Copper drosses are refined by alkali treatment in reverberatory furnaces and raw lead, Pb-Cu matte and speiss are obtained, as well as waste slag which goes to the deposit.*

*As-Sb drosses are refined in short drum furnaces and raw lead and Pb-Sb alloy are obtained, as well as waste slag which goes to the deposits.*

*Waste alkali-lead slags which deposit in the direct vicinity of Ibar, contain the following components:*

- *small particle of lead and antimony, as well as oxide of these metals,*
- *sodium, arsenic and bismuth oxides,*
- *copper, sodium and lead sulfides.*

*Reverberatory furnaces slags contain: 8-16% Pb, 5-15% Na, 10-15% Cu, and short drum furnaces slags contain: 1-5% Pb, 20-28% Na, 1-5% Sb, 1-4% As. Both these slags are hygroscopic, they decompose gradually, spill and pollute the waters of Ibar through surface waters during rainfall.*

*The solution of the problems of these slags lies in more technological-ecological and investment-developing proceedings and that is necessary in keeping with law regulations.*

**Key words:** lead, dross, refining, slag, copper