



ЗРГИМ

**VIII СТРУЧНО СОВЕТУВАЊЕ СО
МЕЃУНАРОДНО УЧЕСТВО**

ПОДЕКС – ПОВЕКС '15

**13 ÷ 15. 11. 2015 година
Крушево**

**ТЕХНОЛОГИЈА НА ПОДЗЕМНА И ПОВРШИНСКА
ЕКСПЛОАТАЦИЈА НА МИНЕРАЛНИ СУРОВИНИ**

ЗБОРНИК НА ТРУДОВИ

Зборник на трудови:

ТЕХНОЛОГИЈА НА ПОДЗЕМНА И ПОВРШИНСКА ЕКСПЛОАТАЦИЈА НА МИНЕРАЛНИ СУРОВИНИ

Издавач:

Здружение на рударски и геолошки инженери на Република Македонија

www.zrgim.org.mk

Главен и одговорен уредник:

Проф. д-р Зоран Десподов

Уредник:

Асс. д-р Стојанче Мијалковски

За издавачот:

Горан Сарафимов, дипл.руд.инж.

Техничка подготовка:

Асс. д-р Стојанче Мијалковски

Изработка на насловна страна:

м-р Ванчо Ациски

Печатница:

Калиографос, Штип

Година:

2015

Тираж:

130 примероци

CIP - Каталогизација во публикација

Национална и универзитетска библиотека "Св. Климент Охридски", Скопје

622.22/23:622.3(062)

СТРУЧНО советување со меѓународно учество ПОДЕКС-ПОВЕКС'14 (7; 2014; Радовиш)

Технологија на подземна и површинска експлоатација на минерални сировини: зборник на трудови / VII стручно советување со меѓународно учество ПОДЕКС-ПОВЕКС'14 14-15.11.2014 година

Радовиш; [главен и одговорен уредник Зоран Десподов, Ристо Дамбов]. - Скопје:

Здружение на рударски и геолошки инженери на Република Македонија, 2014-328 стр.: илустр.; 30 см

Abstracts кон трудовите. - Библиографија кон трудовите

ISBN 978-608-65530-3-6

Сите права и одговорности за одпечатените трудови ги задржуваат авторите. Не е дозволено ниту еден дел од оваа книга биде репродуциран, снимен или фотографран без дозвола на авторите и издавачот.



ОРГАНИЗАТОР:

**ЗДРУЖЕНИЕ НА РУДАРСКИТЕ И ГЕОЛОШКИТЕ
ИНЖЕНЕРИ НА РЕПУБЛИКА МАКЕДОНИЈА**

www.zrgim.org.mk



КООРГАНИЗАТОР:

**УНИВЕРЗИТЕТ “ГОЦЕ ДЕЛЧЕВ” - ШТИП
ФАКУЛТЕТ ЗА ПРИРОДНИ И ТЕХНИЧКИ НАУКИ
ИНСТИТУТ ЗА РУДАРСТВО**

НАУЧЕН ОДБОР:

Проф. д-р **Зоран Десподов**, УГД, ФПТН, Штип, Р. Македонија;
Проф. д-р **Зоран Панов**, УГД, ФПТН, Штип, Р. Македонија;
Проф. д-р **Дејан Мираковски**, УГД, ФПТН, Штип, Р. Македонија;
Проф. д-р **Тодор Делипетров**, УГД, ФПТН, Штип, Р. Македонија;
Проф. д-р **Благој Голомеов**, УГД, ФПТН, Штип, Р. Македонија;
Проф. д-р **Орце Спасовски**, УГД, ФПТН, Штип, Р. Македонија;
Проф. д-р **Милош Грујиќ**, Институт за испитување на материјали, Белград, Р. Србија;
Проф. д-р **Ивица Ристовиќ**, РГФ, Белград, Р. Србија;
Проф. д-р **Витомир Милиќ**, Технички факултет во Бор, Р. Србија;
Проф. д-р **Петар Даскалов**, Научно – технички сојуз за рударство, геологија и металургија, Софија, Р. Бугарија;
д-р **Кремена Дедељанова**, Научно – технички сојуз за рударство, геологија и металургија, Софија, Р. Бугарија;
м-р **Саша Митиќ**, Рударски Институт, Белград, Р. Србија.

ОРГАНИЗАЦИОНЕН ОДБОР:

Претседател:

Проф. д-р **Зоран Десподов**, УГД, ФПТН, Штип.

Потпретседатели:

Проф. д-р **Зоран Панов**, УГД, ФПТН, Штип;
м-р **Кирчо Минов**, Рудник за бакар “Бучим”, Радовиш.

Генерален секретар:

м-р **Горан Сарафимов**, ЗРГИМ, Кавадарци.

ЧЛЕНОВИ НА ОРГАНИЗАЦИОНИОТ ОДБОР:

Асс. д-р **Стојанче Мијалковски**, УГД, ФПТН, Штип;
Љупчо Трајковски, ЗРГИМ, Кавадарци;
Мице Тркалески, Мермерен комбинат, Прилеп;
Зоран Костоски, Мармо Бианко, Прилеп;
Шериф Алиу, ЗРГИМ, Кавадарци;
Драган Димитровски, Државен инспекторат за техничка инспекција, Скопје;
Филип Петровски, ИММ Рудник “Злетово”, Пробиштип;
Љупче Ефнушев, Министерство за економија, Скопје;
м-р **Борче Гоцевски**, Рудник “САСА”, М. Каменица;
м-р **Благоја Георгиевски**, АД ЕЛЕМ, РЕК Битола, ПЕ Рудници, Битола;
м-р **Сашо Јовчевски**, ЗРГИМ, Кавадарци;
м-р **Горан Стојкоски**, Рудник “Бела Пола”, Прилеп;
м-р **Костадин Јованов**, Геолошки завод на Македонија, Скопје;
м-р **Трајче Бошевски**, Рудпроект, Скопје;
Чедо Ристовски, Рудник “САСА”, М. Каменица;
Антонио Антевски, ИММ Рудник “Тораница”, К. Паланка;
Драган Насевски, ГИМ, Скопје;
Миле Стефанов, Рудник “Бањани”, Скопје;
Живко Калевски, Рудник “Осломеј”, Кичево;
Марија Петровска, Стопанска Комора, Скопје;
Проф. д-р **Борис Крстев**, УГД, ФПТН, Штип;
Проф. д-р **Мирјана Голомеова**, УГД, ФПТН, Штип;
Проф. д-р **Ристо Дамбов**, УГД, ФПТН, Штип;
Доц. д-р **Николинка Донева**, УГД, ФПТН, Штип;
Доц. д-р **Ристо Поповски**, УГД, ФПТН, Штип;
Доц. д-р **Марија Хаџи-Николова**, УГД, ФПТН, Штип;
Асс. д-р **Афродита Зенделска**, УГД, ФПТН, Штип;
Асс. м-р **Радмила Каранакова Стефановска**, УГД, ФПТН, Штип.



ЗРГИМ
Здружение на
рударски и
геолошки инженери
на Македонија

VIII СТРУЧНО СОВЕТУВАЊЕ НА ТЕМА:

Технологија на подземна и површинска експлоатација
на минерални сировини

ПОДЕКС – ПОВЕКС '15

Крушево
13 ÷ 15. 11. 2015 год.

ПРИМЕНА НА ЗЕОЛИТИЗИРАН ТУФ ЗА ОТСТРАНУВАЊЕ НА ТЕШКИ МЕТАЛИ ОД ЗАГАДЕНИ РУДНИЧКИ ВОДИ

*Мирјана Голомеова¹, Афродита Зенделска¹, Крсто Блажев¹,
Борис Крстев¹, Благој Голомеов¹*

*¹Универзитет "Гоце Делчев", Факултет за природни и технички науки,
Институт за рударство, Штип, Р. Македонија*

Апстракт. Во овој труд се прикажани резултатите од испитувањето на можноста за примена на зеолитизиран туф, како природна сировина, за отстранување на тешки метали (бакар, цинк, манган и олово) од загадени руднички води.

Истражувањата се вршени на примероци од дренажни води од Свиња река над хоризонт XV од Рудникот за олово и цинк „САСА“ во Македонска Каменица и од рудникот за бакар „Бучим“ во Радовиш.

Од извршените анализи се констатира дека зеолитизираниот туф успешно може да ги отстранува испитуваните тешки метали (бакар, манган, цинк и олово) од испитуваните води. Третирајќи ги овие води со зеолитизираниот туф се намалува концентрацијата на тешки метали и се зголемува рН вредноста, така што истите може да се испуштаат во природните водотеци како води од III и IV класа.

Клучни зборови: зеолитизиран туф, стилбит, тешки метали.

REMOVAL OF HEAVY METALS FROM MINE WASTEWATER USING ZEOLITE BEARING TUFF

*Mirjana Golomeova¹, Afrodita Zendelska¹, Krsto Blazev¹,
Boris Krstev¹, Blagoj Golomeov¹*

*¹University "Goce Delcev", Faculty of Natural and Technical Sciences,
Institute of mining, Stip, R. Macedonia*

Abstract. This paper presents the results of the examination of the possibility of applying zeolite bearing tuff, as a natural material, for the removal of heavy metals (copper, zinc, manganese and lead) from mine water.

The experiments were performed on wastewater taken from drainage water from Svinja River above horizon XV from The mine of lead and zinc "SASA" in Makedonska Kamenica and The copper mine "Bucim" in Radovis.

From the analysis can be concluded that zeolite bearing tuff successfully removes heavy metals (copper, manganese, zinc and lead) from mining wastewater. By treating these water with zeolite bearing tuff, the concentration of heavy metals are reduced and the pH value are increased, so it can be released into natural waterways as water from the III and IV class.

Keywords: zeolite bearing tuff, stilbite, heavy metals.

ВОВЕД

Загадените руднички води: дренажни води, води од технолошкиот процес и од хидројаловиштата во својот состав обично содржат повеќе различни растворени тешки метали.

Со цел да се исполнат повеќе строги стандарди за квалитетот на животната средина, тешките метали кои се токсични и не се биоразградливи, треба да се отстранат од загадените води.

Отстранувањето на тешките метали може да се постигне со помош на повеќе методи. Конвенционалните методи обично вклучуваат употреба на процеси како што се коагулација, преципитација, јонска размена, електро-хемиски методи, екстракција, атсорпција, итн. Меѓу овие методи, атсорпцијата во моментов се смета за многу погодна метода, бидејќи е едноставен и ефикасен процес. Најчесто користени атсорбенти за атсорпција на тешки метали се: активен јаглен [1], глинен минерали [2], биоматеријали [3], индустриски цврст отпад и зеолити [4-9].

Во ова истражување како атсорбент е користен зеолитизиран туф, со цел да се добијат сознанија за можна примена на оваа природна суровина за отстранување на тешки метали (манган, бакар, цинк и олово) од кисели руднички води. Направени се испитувања на води земени од рудници во Република Македонија, поточно од дренажни води од Свиња река над хоризонт XV од Рудникот за олово и цинк „САСА“ во Македонска Каменица и филтрат од колоните при лужењето на рудата од рудникот за бакар „Бучим“ во Радовиш.

1. МАТЕРИЈАЛИ И МЕТОДИ НА РАБОТА

1.1. Карактеристики на зеолитизиран туф

Како атсорбент за отстранување на тешките метали користена е природна суровина - зеолитизиран туф од наоѓалиштето Ветуница, кое е лоцирано во северните маргинални делови од познатата Кратовско-злетовската вулканска област во Република Македонија. Зеолитизираниот туф е богат со Стилбит ($\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$), со учество од околу 27% [10,11]. Во табела 1 е даден хемискиот состав на зеолитизираниот туф.

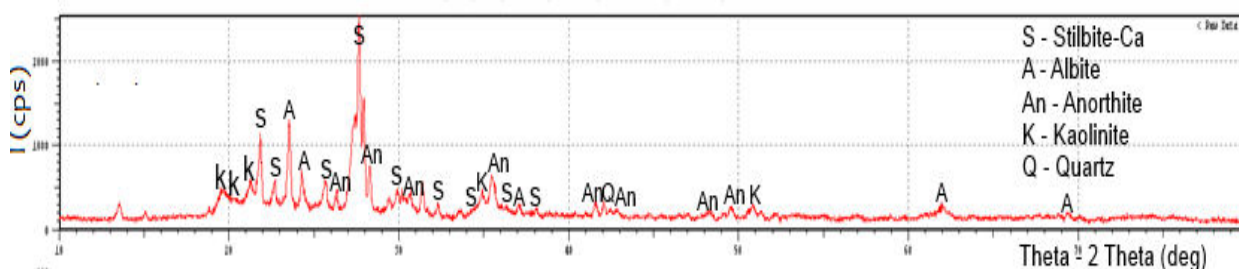
Табела 1. Хемиски состав на зеолитизиран туф

Хемиски состав (%)	Зеолитизиран туф
SiO ₂	54,67
Al ₂ O ₃	20,16
CaO	4,86
MgO	1,08
K ₂ O	2,40
TiO ₂	0,45
Na ₂ O	1,97
MnO	0,06
P ₂ O ₅	0,24
FeO	3,98

Вкупниот капацитет на катјонска размена на примероците од наоѓалиштето Ветуница се во границите од 94 до 107 meq/100 g.

Со пикнометар е одредена правата густина на зеолитизираниот туф и истата изнесува $\rho_t = 1.7247\text{g/cm}^3$, а волуменската густина $\rho_v = 0.8905\text{g/cm}^3$ е одредена волуметриски. Според нив пресметана е и порозноста на атсорбентот и е добиено дека изнесува $\varepsilon_p = 0.484$ или 48.4%.

Со цел добивање на минералошкиот состав на zeolitiziraniot туф, направени се испитувања на X-Ray Diffractometer 6100 од Shimadzu. Резултатите се споредени со базата на податоци одржувана од страна на International Centre for Diffraction Data со што се покажува дека zeolitiziraniot туф содржи стилбит (слика 1).



Слика 1. X-Ray дифракција на zeolitiziraniot туф

1.2. Експериментална процедура

Условите при кои се работени експериментите се следни: во 400 ml рудничка вода се додава 5 g zeolitiziran туф и се меша со брзина од 400 rpm во времетраење од 360 min, на температура од $20 \pm 1^\circ\text{C}$. По истекот од 360 минути, водата се остава да стои до 1440 минути. За да се одреди кинетиката на адсорпција примероци од вода се земани после 20, 60, 90, 120, 240, 360 и 1440 минути и истите се анализирани на заостаната количина на тешки метали во водата со помош на атомско-емисионен спектрометар со индуктивно спрегната плазма, AES- ICP, Agilent. Мерења е и pH вредноста на рудничките води пред и за време на секој интервал од третманот.

2. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

За да се согледа ефикасноста на zeolitiziraniot туф за отстранување на тешките метали, како што се: бакар, цинк, манган и олово, од земените примероци води прикажани се резултатите од мерењата пред третманот и после третманот со zeolitiziraniot туф.

Почетната концентрација на испитуваните тешки метали во овие води е прикажана во табела 2, а pH вредноста на водите е прикажана во табела 3.

Табела 2. Почетна концентрација на тешки метали во рудничките води

Тешки метали (mg/l)	Mn	Cu	Zn	Pb
Води од Бучим	9,574	10,985	0,061	0,123
Води од САСА	2,053	0,66	2,219	0,329

Табела 32. pH вредност на рудничките води

	pH
Води од Бучим	4,73
Води од САСА	3,90

Од почетната концентрација и pH вредност на овие води се гледа дека станува збор за кисели руднички води со висока концентрација на тешки метали. Во споредба со максимално дозволените концентрации на тешки метали во водите во Р. Македонија (табела 4) се гледа дека овие води ги надминуваат скоро сите максимално дозволените концентрации, дури и на водите коишто спаѓаат на класа V. Затоа е неопходен нивни третман пред да се испуштат во природните водотеци.

Табела 4. Стандарди за квалитет на водите во Р. Македонија: максимално дозволени концентрации на тешки метали во водите

Елементи	Класификација на води и концентрација (mg/l)		
	I-II класа	III-IV класа	V класа
Cu	0.01	0.05	> 0.05
Zn	0.1	0.2	> 0.2
Mn	0.05	1	> 1
Pb	0.01	0.03	> 0.03
pH	6.3-8.5	5.3-6.3	< 5.3

(Извадок од Регулатива за класификација на води, „Службен весник на РМ“ бр.18-99)

Резултатите од овие испитувања покажуваат дека со помош на зеолитизираниот туф значително се намалува концентрацијата на тешките метали во испитуваните води (табела 5).

Табела 5. Заостаната концентрација на тешки метали во рудничките води по третманот

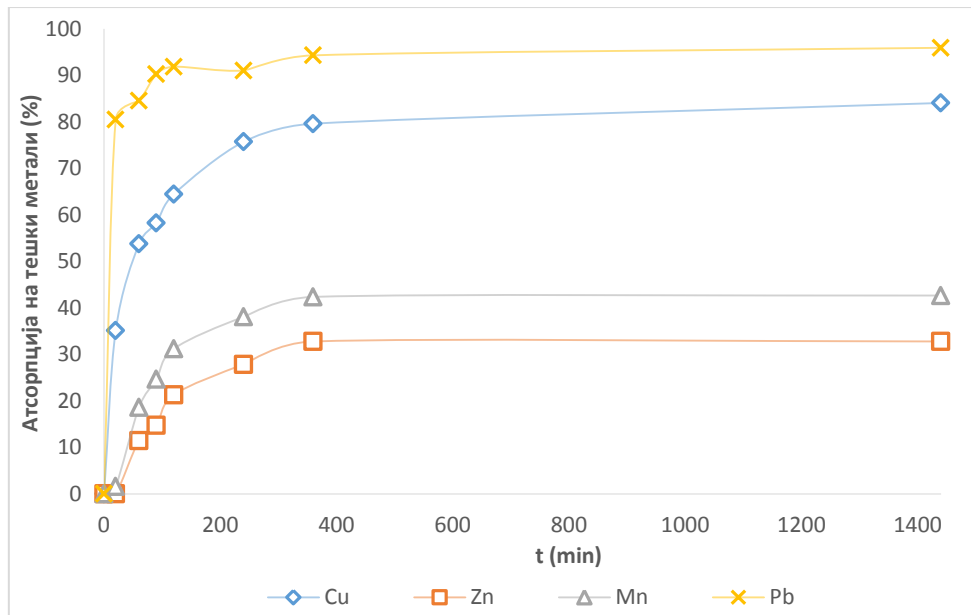
Тешки метали (mg/l)	Mn	Cu	Zn	Pb
Води од Бучим	5,489	1,75	0,041	0,005
Води од САСА	0,678	0,007	0,564	0,002

Споредувајќи ја концентрацијата на тешките метали после третманот со максимално дозволени концентрации на тешки метали во водите во Р. Македонија (табела 4), може да заклучиме до која класа на води сме ги прочистиле овие руднички води.

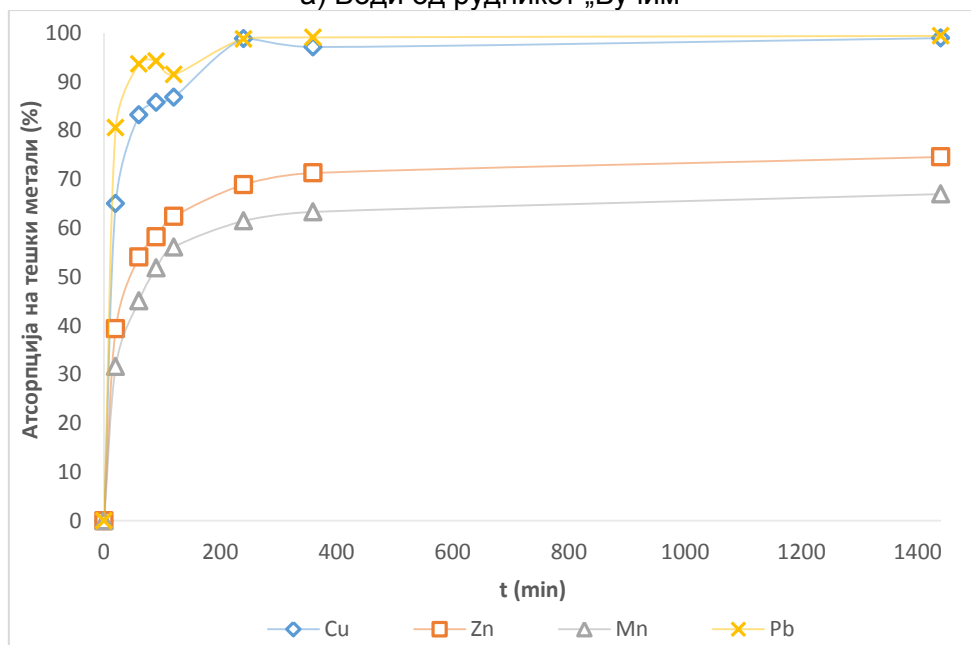
Според резултатите за третираната вода од „Бучим“, може да се заклучи дека според рН вредноста спаѓа во води од III и IV класа, според концентрацијата на цинк и олово во води од I класа, а според концентрацијата на бакар и манган ги надминува максимално дозволени концентрации на водите од V класа.

Од резултатите добиени за третираната дренажна вода од „САСА“ се заклучува дека според рН вредноста таа спаѓа во води од III и IV класа, а според концентрацијата на бакар и олово во води од I класа. Според концентрацијата на манган спаѓа во води од III и IV класа, додека концентрацијата на цинк ги надминува максимално дозволени концентрации на водите од V класа.

Ефикасноста на отстранување на тешките метали во зависност од времето, односно кинетиката на адсорпција е прикажана на слика 2.



а) Води од рудникот „Бучим“



б) Води од рудникот „CASA“

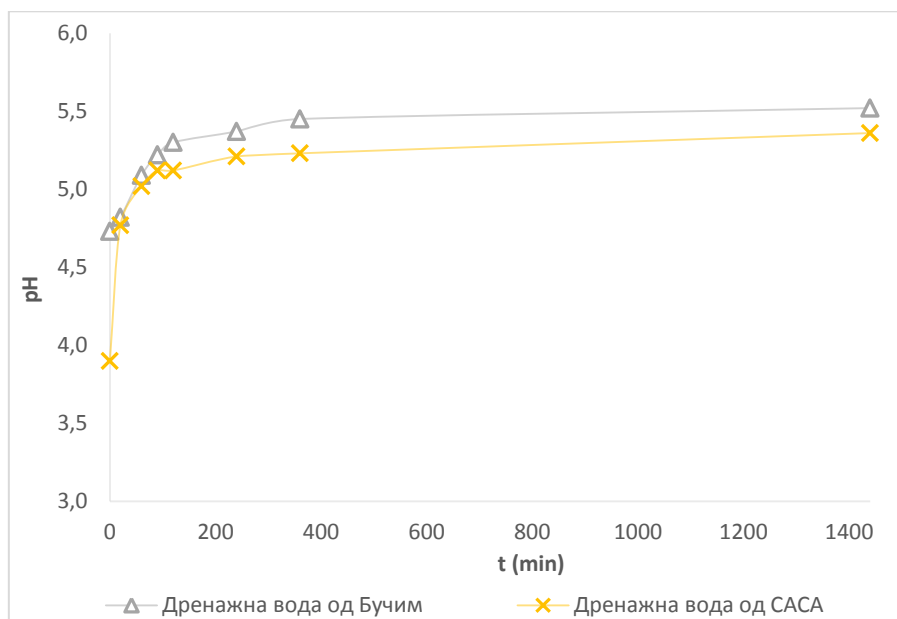
Слика 22. Атсорпција на тешки метали во однос на времето

Од прикажаните резултати може да се забележи дека поголема ефикасност на отстранување се јавува кај оловото и бакарот во однос на отстранувањето на цинкот и манганот.

Третирањето на овие загадени руднички води со zeolitiziran туф во услови што се претходно дефинирани, покажа задоволителни резултати. Ефикасноста на zeolitiziraniот туф е прилично голема и во зависност од испитуваните тешки метали се движи од 30% до 99%.

Покрај концентрацијата на тешки метали, мерена е и pH вредноста на водите пред и за време на третманот. Во претходно направени истражувања на синтетички раствори, добиени се сознанија дека zeolitiziraniот туф има пуферна моќ [12], а истото се потврди и со овие испитувања направени на води од реални услови. pH вредноста на испитуваната вода од „Бучим“ се менува од 4.73 на 5.52, додека кај дренажната вода

од „CACA“ се менува од 3.90 на 5.36. На слика 3 е прикажана промената на pH вредноста соодветно за секој временски интервал.



Слика 3. Промена на pH вредност во однос на времето

3. ЗАКЛУЧОК

Според горекажаното може да се констатира дека zeolitiziraniot туф успешно може да ги отстранува испитуваните тешки метали (бакар, манган, цинк и олово) од загадените руднички води. Третирајќи ги овие води со zeolitiziraniot туф се намалува концентрацијата на тешки метали и се зголемува pH вредноста, така што може да се испуштаат во природните водотеци како води од III и IV класа. Имајќи предвид дека според заостанатата концентрација на Cu и Mn јони во водите од рудникот Бучим и Zn јони во дренажните води од Свиња река над хоризонт XV, потребно е да се направат испитувања во правец на нивно дополнително намалување.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Kobyа M., Demirbas E., Senturk E., Ince M., Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone, **Bioresource Technology**, 2005, 96 (13), 1518–1521.
- [2] L. Ammann, *Cation exchange and adsorption on clays and clay minerals*, Dissertation, Christian – Albrechts – Universität, Kiel, 2003.
- [3] Sag Y., Aktay Y., Mass transfer and equilibrium studies for the sorption of chromium ions onto chitin, **Process Biochemistry**, 2000, 36, 157-173.
- [4] A. Buasri, N. Chaiyut, K. Phattarasirichot, P. Yongbut, L. Nammueng, Use of Natural Clinoptilolite for the Removal of Lead (II) from Wastewater in Batch Experiment, **Chiang Mai J. Sci.**, 2008, 35(3), 447-456.
- [5] V. Çagin, *Use of Clinoptilolite for copper and nickel removal from aqueous solutions*, The Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University, 2006.
- [6] Cabrera C., Gabaldon C., Marzal P., Sorption characteristics of heavy metal ions by a natural zeolite, **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 2005, 80, 477-481.

- [7] Alvarez-Ayuso E., Garcia-Sanchez A., Querol X., Purification of metal electroplating waste waters using zeolites, **Water Research**, 2003, 37, 4855-4862.
- [8] Erdem E., Karapinar N., Donat R., The removal of heavy metal cations by natural zeolites, **Journal of Colloid and Interface Science**, 2004, 280 (2), 309–314.
- [9] W.A.Gin, A.Jimoh, A.S.Abdulkareem, A.Giwa, Kinetics and Isotherm Studies of Heavy Metal Removals from Electroplating Wastewater Using Cassava Peel Activated Carbon, **International Journal of Engineering Research & Technology**, 2014, 3 (1), 25-34.
- [10] K. Blažev, T. S.Ivanova, Zeolite bearing tuff in the Vetunica deposit northern marginal part of the famous Kratovo-Zletovo volcanic area, Eastern Macedonia. **Proceedings of the XX Congress of Carpathian Balkan Geological Association**, 2014, 164-167, Tirana, Albania.
- [11] K. Blazev, T. S. Ivanova, Preliminary investigations into the mineralogy and potential uses of the stilbite rich tuffs from kratovo–zletovo volcanic area, Republic of Macedonia. **Comptes rendus de l'Academie Bulgare des Sciences**, 2012, 65(2), 187-192.
- [12] A. Зенделска, Можности за примена на природни суровини при прочистување на руднички води загадени со тешки метали, Докторска дисертација, Универзитет „Гоце Делчев“, 2015.