

UNIVERZITET U BEOGRADU

HEMIJSKI FAKULTET

Jovana M. Đokić

TRANSFORMACIJE JEDINJENJA KALAJA I DRUGIH METALA  
TOKOM PIRO-ELEKTRO-HIDROMETALURŠKOG TRETMANA  
ELEKTRONSKOG OTPADA

doktorska disertacija

Beograd, 2022.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF CHEMISTRY

Jovana M. Djokić

TRANSFORMATIONS OF TIN AND ASSOCIATED METAL  
COMPOUNDS DURING PYRO-ELECTRO-  
HYDROMETALLURGICAL TREATMENT OF ELECTRONIC  
WASTE

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2022.

**Mentori:**

---

Dr Branimir Jovančičević, redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu –  
Hemijski fakultet

---

Dr Ilija Brčeski, redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu –  
Hemijski fakultet

**Komisija:**

---

Dr Željko Kamberović, redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu –  
Tehnološko-metalurški fakultet

Datum odbrane:

---

## Zahvalnica

*Ova doktorska disertacija urađena je na Univerzitetu u Beogradu – Hemijskom fakultetu, uz finansijsku podršku Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, a u okviru projekata TR 34033 i 451-03-68/2022-14/200288.*

*Eksperimentalni deo disertacije realizovan je u Inovacionom centru Hemijskog fakulteta i Laboratoriji za ekstraktivnu metalurgiju pri Katedri za Metalurško inženjerstvo Univerziteta u Beogradu - Tehnološko-Metalurškog fakulteta.*

*Svojim mentorima, profesorima Hemijskog fakulteta - Branimiru Jovančičeviću i Iliji Brčeskom upućujem neizmerno poštovanje i zahvalnost za podršku, savete i svu pruženu pomoć tokom izrade ove doktorske disertacije.*

*Ništa manju zahvalnost dugujem profesoru Tehnološko-Metalurškog fakulteta, Željku Kamberoviću, na neverovatnom strpljenju, volji, uloženom vremenu i znanju koje mi je nesebično dao.*

*Zadovoljstvo mi je da se zahvalim i kolegama Laboratorije za ekstraktivnu metalurgiju - a prvenstveno dr Nataši Gajić, dr Milisavu Ranitoviću i Nikoli Jovanoviću - na dragocenoj pomoći u toku izrade eksperimentalnog dela ovog rada, još dragocenijoj pažnji i ugodnim jutarnjim kafama uz koje su odgovori na „teška“ pitanja disertacije „lakše“ došla.*

*Posebno se zahvaljujem profesorima Antoniju Oniji i Đorđu Veljoviću (Tehnološko-Metalurški fakultet), dr Miroslavu Sokiću (ITNMS), dr Silvani Dimitrijević (IRM Bor) i dr Stevanu Dimitrijeviću (ICTMF) bez čije bi pomoći i ekspertize u analizama i razumevanju rezultata ovaj put izrade doktorske disertacije bio trnovitiji.*

*Osećam prijatnu obavezu da se zahvalim i koleginicama „laboratorije 632“ Hemijskog fakulteta - dr Gordani Gajici, dr Aleksandri Šajnović, dr Gorici Veselinović, dr Milici Kašanin Grubin - koje su mi tokom izrade završnog i master rada odškrinule vrata uzbudljivih izazova naučnog istraživanja i dale mi podršku da se upustim u avanturu zvanu doktorske studije.*

*I na kraju, hvala porodici bez koje ništa od svega ovoga ne bi bilo moguće ni zamisliti.*



## Transformacije jedinjenja kalaja i drugih metala tokom piro-elektro-hidrometalurškog tretmana elektronskog otpada

### Izvod:

U ovoj doktorskoj disertaciji prikazani su naučni rezultati proučavanja hemijskih reakcija transformacije jedinjenja metala koristeći realne uzorke otpadnih štampanih ploča (OŠP). Za proučavanje su odabrana tri reakciona sistema: *i*) luženje, cementacija i elektrodepozicija za sukcesivno dobijanje Sn, Cu, Ag, Pb i Au, *ii*) transformacija metastanatne kiseline u rastvorna jedinjenja kalaja iz čvrstih proizvoda piro-elektrometalurškog tretmana OŠP, i *iii*) kontrola raspodele kalaja i pratećih metala u sistemu tečno-tečne ekstrakcije iz elektrolita.

Fizičko-hemijskom karakterizacijom utvrđena je složenost ulaznih materijala i proizvoda u pogledu hemijskog i faznog sastava, veličine i morfologije. Termodinamičkom analizom inicijalno proučavanih sistema utvrđeni su hemijski potencijali reakcija, stabilnost i ravnoteža odabranih hemijskih vrsta. Utvrđeni su optimalni reakcioni uslovi u funkciji koncentracije i vrste kiseline, oksidacionog sredstva, temperature, odnosa faza, brzine mešanja, vremena trajanja procesa, napona na ćeliji i gustine struje. Efikasno i selektivno, luženjem te elektrodepozicijom dobijeno je 92,4% Cu, hloridnim taloženjem 98,5% Pb i 96,8% Ag i redukcijom taloženjem preko 99% Au u odnosu na njihovu početnu masu u uzorku. Kalaj (55,4%) je separacijom faza luženja dobijen u obliku visoko stabilne metastanatne kiseline, uz otežanu kontrolu mehanizma. Proučeni su reakcioni uslovi rastvaranja metastanatne kiseline – koncentracija HCl, temperatura, vreme trajanja procesa, nivo hidratacije uzorka, učešće redukcionog sredstva, sulfatnih jedinjenja i metala nečistoća. Sulfatna jedinjenja imaju inhibitorški efekat a učešće jakog redukcionog sredstva ( $Mg^0$ ) u kiselim hloridnim uslovima sredine ( $6 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$ ), kroz formiranje intermedijera i oslobađanje vodonika u reakciji, od presudnog su značaja za visoku efikasnost procesa (99%). U sistemu tečno-tečne ekstrakcije iz elektrolita, selektivnost zavisi od vrste, koncentracije i udela organske faze u sistemu a koncentracija  $H^+$  jona je od presudnog značaja za efikasnost. Ispitivanjem uticaja hemijske vrste aktivnog centra ekstrakcionog sredstava utvrđeno je da razgranati aldoksim ima preimućstvo nad aldoksim/ketoksim smešom, modifikovanom ili ne. Pri koncentraciji aldoksimskog ekstrakcionog sredstva od 30 vol.%, odnosu faza 3, vremenu kontakta od 10 min i pH od 1,5 odnosno primenom  $180 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ , odnosom faza 2, vremenom kontakta od 5 min u suprotnom procesu, se postiže hemijska kontrola kalaja u sistemu. U rafinatu je zadržano 90% ulazne koncentracije jona kalaja a kvantitativno u ekstratu. Postignuto je i selektivno izdvajanje jona bakra iz hemijski složenog sistema, a prevashodno u prisustvu visoke koncentracije jona gvožđa. Urađeni su laboratorijski testovi na uvećanom nivou, konstruisan dijagram raspodele elemenata i dat predlog tehnološke šeme. Na osnovu svega iznetog, zaključeno je da: *i*) integralnim hidrometalurškim pristupom moguće je efikasno i selektivno izdvojiti Cu, Pb, Ag i Au iz granulata OŠP ali da je u slučaju kalaja otežana kontrola mehanizma rastvaranja; *ii*) pri reakcionim uslovima definisanim u ovoj disertaciji moguća je efikasna transformacija metastanatne kiseline u rastvorna kalajna jedinjenja; *iii*) aldoksimsko ekstrakciono sredstvo omogućava kontrolu raspodele kalaja i jona metala nečistoća u sistemu tečno-tečne ekstrakcije iz elektrolita složenog hemijskog sastava.

**Ključne reči:** metali, reciklaža, otpadne štampane ploče, kalaj, metastanatna kiselina, tečno-tečna ekstrakcija

**Naučna oblast:** Hemija

**Uža naučna oblast:** Primenjena hemija metala

## Transformations of tin and associated metal compounds during pyro-electro-hydrometallurgical treatment of electronic waste

### Abstract:

The scientific results of the study of metal compound chemical reactions transformations, using real samples of waste printed circuit boards (WPCBs) are presented in this doctoral dissertation. Three reaction systems were selected for the study: *i*) leaching, cementation, and electrodeposition for consecutive recovery of Sn, Cu, Ag, Pb, and Au, *ii*) transformation of metastannic acid into soluble tin compounds from solid products of pyro-electrometallurgical treatment of WPCBs, and *iii*) distribution control of tin and accompanying metals from the electrolyte by the solvent extraction process.

The complexity of input materials and products in terms of chemical and phase composition, size, and morphology is determined by physical-chemical characterization. The reaction's chemical potentials, stability, and equilibrium of selected chemical species are determined by thermodynamic analysis of the initially studied systems. The optimal reaction conditions as a function of acid concentration and type, oxidizing agent, temperature, solid to liquid phase ratio, stirring rate, process time, electrolytic cell voltage, and current density were examined. Efficiently and selectively, 92.4% Cu was obtained by leaching and electrodeposition, 98.5% Pb and 96.8% Ag by chloride precipitation, and over 99% Au by reduction precipitation. By separation of the leaching phases, tin was obtained (55.4%) as highly stable metastannic acid, revealing difficult mechanism control. Reaction conditions for metastannic acid dissolution - HCl concentration, temperature, process time, sample hydration level, participation of reducing agent, sulfate compounds, and metal impurities - were studied and determined. Sulfate compounds have an inhibitory effect and the participation of a strong reducing agent ( $Mg^0$ ) in chloride acid conditions ( $6 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$ ), through the formation of reaction intermediates and the hydrogen release, are crucial for high process efficiency (99%). In a solvent extraction system, process selectivity depends on the type, concentration, and fraction of the organic phase in the system. The concentration of  $H^+$  ions is crucial for Cu extraction efficiency. By determining the influence of the chemical type of extraction reagents' active center it was found that branched aldoxime has an advantage over aldoxime/ketoxime mixture, regardless of the presence of modifiers. Optimized extraction (aldoxime concentration of 30 vol.%, phase ratio 3, 10 min contact time, and pH 1.5) and re-extraction parameters ( $180 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ , phase ratio 2, 5 min contact time) allowed chemical control of tin: 90% of the input were retained in the raffinate but quantitatively in the extract. Selective separation of copper ions was also achieved, primarily in the presence of a high concentration of  $Fe^{2+/3+}$  ions. Defined reaction parameters were tested at a scaled-up laboratory level, an elements distribution diagram was constructed, and the proposal of the technological scheme was given. According to the stated, it was concluded that: *i*) integrated hydrometallurgical approach enables efficient and selective extract Cu, Pb, Ag, and Au from waste PCBs granulate, but that in the case of tin it is difficult to control the reaction mechanism; *ii*) under the reaction conditions defined in this dissertation, efficient metastannic acid transformation into soluble tin compounds is enabled; *iii*) extraction agent with aldoxime type of active center enables tin and metal ions impurities distribution control by solvent-extraction from electrolyte of complex chemical composition.

**Keywords:** metals, recycling, WPCBs, tin, metastannic acid, solvent extraction

**Scientific area:** Chemistry

**Scientific sub-area:** Applied metal chemistry

## SADRŽAJ

<b>1.</b>	<b>UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>TEORIJSKI DEO .....</b>	<b>4</b>
2.1	TEORIJSKE OSNOVE .....	5
2.1.1	<i>E-uređaji i e-otpad .....</i>	5
2.1.2	<i>Kalaj u e-otpadu .....</i>	13
2.1.3	<i>Metode prerade e-otpada i kretanje kalaja .....</i>	15
2.1.4	<i>Metastanatna kiselina .....</i>	21
2.1.5	<i>Prečišćavanje rastvora dobijenih transformacijom e-otpada .....</i>	22
2.2	PREGLED LITERATURNIH REZULTATA .....	25
2.2.1	<i>Hidrometalurški pristup tretmanu e-otpada i kretanje kalaja .....</i>	26
2.2.2	<i>Metastanatna kiselina - prečišćavanje anodnog mulja i kretanje kalaja .....</i>	27
2.2.3	<i>Tečno-tečna ekstrakcija bakra iz sulfatnih sistema .....</i>	29
<b>3.</b>	<b>EKSPERIMENTALNI DEO .....</b>	<b>32</b>
3.1	CILJ ISTRAŽIVANJA .....	33
3.2	MATERIJALI I HEMIKALIJE .....	33
3.2.1	<i>Priprema e-otpada – vakuum piroliza .....</i>	35
3.2.2	<i>Piro-elektrometalurške transformacije e-otpada .....</i>	36
3.2.2.1	<i>Dobijanje kalajnog taloga i anodnog mulja .....</i>	37
3.2.2.2	<i>Dobijanje elektrolita .....</i>	38
3.3	METODE KARAKTERIZACIJE .....	39
3.4	METODOLOGIJA ISTRAŽIVANJA .....	43
3.4.1	<i>Termodinamička analiza .....</i>	43
3.4.2	<i>Opis eksperimenata i aparature .....</i>	46
3.4.2.1	<i>Hidrometalurške transformacije e-otpada .....</i>	46
3.4.2.2	<i>Transformacija metastanatne kiseline .....</i>	49
3.4.2.3	<i>Izdvajanje bakra iz elektrolita metodom tečno-tečne ekstrakcije .....</i>	51
<b>4.</b>	<b>REZULTATI I DISKUSIJA .....</b>	<b>54</b>
4.1	HIDROMETALURŠKE TRANSFORMACIJE E-OTPADA .....	55
4.1.1	<i>Fizičko-hemijska karakterizacija uzorka granulata otpadnih štampanih ploča .....</i>	55
4.1.2	<i>Termodinamička analiza luženja odabranih metala .....</i>	56
4.1.3	<i>Selektivno dobijanje metala iz granulata otpadnih štampanih ploča .....</i>	60
4.1.3.1	<i>Luženje i dobijanje bakra uz izdvajanje jedinjenja kalaja i srebra .....</i>	60
4.1.3.1.1	<i>Dobijanje hidratisanog kalaj(IV)-oksida iz rastvora luženja bakra .....</i>	61
4.1.3.1.2	<i>Dobijanje srebra iz rastvora luženja bakra .....</i>	62
4.1.3.1.3	<i>Elektrolitičko dobijanje bakra iz rastvora luženja .....</i>	63
4.1.3.2	<i>Luženje i dobijanje jedinjenja olova i srebra .....</i>	64
4.1.3.3	<i>Luženje i dobijanje zlata .....</i>	66
4.1.4	<i>Selektivno dobijanje metala laboratorijskim testom na uvećanom nivou .....</i>	67
4.2	TRANSFORMACIJA METASTANATNE KISELINE .....	69
4.2.1	<i>Fizičko-hemijska karakterizacija proizvoda piro-elektrometalurških transformacija e-otpada .....</i>	69
4.2.2	<i>Termodinamička analiza transformacija jedinjenja kalaja .....</i>	73
4.2.3	<i>Ispitivanje uticaja reakcionih parametara na efikasnost transformacije metastanatne kiseline .....</i>	78
4.2.3.1	<i>Uticaj temperature, koncentracije HCl i vremena trajanja procesa .....</i>	78
4.2.3.2	<i>Uticaj termičkog predtretmana .....</i>	79
4.2.3.3	<i>Uticaj redukcionog sredstva .....</i>	81
4.2.3.4	<i>Uticaj jedinjenja sumpora .....</i>	84
4.2.3.5	<i>Uticaj magnezijum(II)-hlorida-heksahidrata .....</i>	86
4.2.4	<i>Efikasnost luženja metastanatne kiseline anodnog mulja .....</i>	87
4.2.5	<i>Laboratorijski test na uvećanom nivou i kinetika luženja metastanatne kiseline .....</i>	89
4.2.6	<i>Mehanizam luženja – reakciona ograničenja .....</i>	89

---

4.3	IZDVAJANJE BAKRA IZ ELEKTROLITA METODOM TEČNO-TEČNE EKSTRAKCIJE.....	91
4.3.1	<i>Hemijska karakterizacija ulaznog materijala.....</i>	91
4.3.2	<i>Ekstrakcija - ispitivanje uticaja reakcionih parametara na efikasnost i selektivnost.....</i>	92
4.3.2.1	<i>Uticaj koncentracije ekstrakcionog sredstva i odnosa faza.....</i>	92
4.3.2.2	<i>Uticaj vremena kontakta faza.....</i>	96
4.3.2.3	<i>Uticaj pH vrednosti ulaznog rastvora.....</i>	97
4.3.2.4	<i>McCabe-Thiele dijagram ekstrakcije.....</i>	99
4.3.3	<i>Re-ekstrakcija - ispitivanje uticaja reakcionih parametara na efikasnost i selektivnost.....</i>	99
4.3.3.1	<i>Uticaj koncentracije re-ekstrakcionog sredstva.....</i>	99
4.3.3.2	<i>Uticaj odnosa re-ekstrakcionih faza.....</i>	102
4.3.3.3	<i>Uticaj vremena kontakta re-ekstrakcionih faza.....</i>	103
4.3.3.4	<i>McCabe-Thiele dijagram re-ekstrakcije.....</i>	104
4.3.4	<i>Uticaj vrste aktivnog centra ekstrakcionog sredstva na efikasnost i selektivnost.....</i>	105
4.3.5	<i>Distribucija jona metala u procesu tečno-tečne ekstrakcije.....</i>	106
4.4	PREDLOG PROCESNE ŠEME PIRO-ELEKTRO-HIDROMETALURŠKOG TRETMANA OŠP.....	107
5.	<b>ZAKLJUČAK.....</b>	<b>110</b>
6.	<b>LITERATURA.....</b>	<b>116</b>
7.	<b>PRILOZI.....</b>	<b>126</b>

## **1. UVOD**

*"Simple is complicated,  
therefore God is in detail."*

*Ludwig Mies van der Rohe*

Od pronalaska prvih metala, hiljadama godina pre nove ere, pa sve do danas ne slabi njihov uticaj na društvo. Razvoj civilizacije u mnogome je zavisio od otkrivanja, razvoja, usavršavanja obrade i primene metala a njegova esencijalna uloga ogleda se u tehnološkim inovacijama koje su dovele do razvoja industrije. Tako je i danas, pa se slobodno može reći da su upotreba i značaj metala u životu savremenog čoveka nesagledivi.

Poslednjih decenija naročito se razvila visoko-tehnološka industrija koja je veliki potrošač metala, i to retkih i vrednih. Nezaustavljivi razvoj informacionih i telekomunikacionih tehnologija, i fokusiraćemo se na segment elektronskih uređaja, rezultuje velikim količinama proizvoda na godišnjem nivou – mobilnih telefona, laptopova, tablet računara, najrazličitijih vrsta „pametnih“ uređaja, što zahteva veliki utrošak materijala – metala, koji su prevashodno dobijenih primarnom proizvodnjom - eksploatacijom. A činjenica je da su resursi ograničeni, da sadržaj prirodnih rezervi opada, da preostaju siromašnije rude koje do nedavno nisu ni ulazile u ekonomsku računicu potencijalnih izvora. Istovremeno, potražnja raste. I pored brojnih nedostataka koje eksploatacija metala iz ruda nosi sa sobom, metali su i dalje nezamenljiva sirovina. Uz to, društvo je razvilo svojevrstan potrošački mentalitet i čini se da je potreba za posedovanjem najnovijih uređaja nezasita, pa se olako odbacuju i oni sasvim ispravni ne bi li bili zamenjeni nešto naprednijim i modernijim. Ovo je rezultiralo generisanjem ogromnih količina otpada (elektronskog, e-otpad) koje neretko završava na deponijama. Još ređe onima sa uređenom politikom upravljanja. A sve navedeno, obavijeno je idejom o čistoj, nezagađenoj životnoj sredini, te očuvanjem prirode i ultimativno - planete na kojoj živimo [1].

Uzimajući u obzir činjenicu stepena generisanja e-otpada te njegovog sastava koji se ogleda visokim sadržajem vrednih metala, poput bakra, cinka, nikla, kalaja, srebra, zlata..., a čija koncentracija neretko prevazilazi onu u prirodnim izvorima, pomenuti materijal predstavlja sekundarnu sirovinu od velikog značaja. Ipak, ova vrsta otpada sadrži i toksične elemente, poput olova, žive, kadmijuma, broma..., koji uz hemijsku kompleksnost samog otpadnog materijala komplikuju hemijske procese u sistemima reciklaže. Imajući u vidu da je koncept ponovnog dobijanja metala iz e-otpada, prvenstveno otpadnih štampanih ploča (OŠP), analogan primarnoj proizvodnji i da ovakav pristup često nije adekvatan, efikasnost iskorišćenja materijala nije uvek na visokom nivou. Tradicionalno primenjivane metode teško prate stalne promene sastava OŠP, zbog čega ni reciklaža istih ne ide u korak sa vremenom. Uz to, vodeći pokretači reciklaže imaju ekonomsku pozadinu te je fokus na dobijanju bakra i plemenitih metala dok su ostali suštinski zanemareni, te kao takvi nepovratno izgubljeni na deponijama. Jedan od takvih metala je i kalaj, koji po svom sadržaju u OŠP prati najzastupljeniji bakar. Usled neadekvatne tehnologije, prevashodno nerazsvetljenih hemijskih mehanizama dobijanja ovog metala iz pomenute sekundarne sirovine, velike količine Sn bivaju izostavljene iz proizvodnog toka. Neophodno je napomenuti da će, poštujući važeće regulative koje se tiču upotrebe pojedinih elemenata u proizvodnji e-uređaja, količina kalaja u njima samo rasti. Posledično, njegova količina u otpadu će biti sve veća. Jedan od razloga niskog nivoa efikasnosti dobijanja Sn je njegova transformacija u visoko stabilno jedinjenje – metastanatnu kiselinu (hidratisani kalaj(IV)-oksid) koja se dešava tokom uobičajenih metoda tretmana OŠP odnosno reakcionih uslova koji vladaju u primenjenim sistemima [2].

Postavlja se pitanje kako napraviti ravnotežu između svih savremenih potreba i zahteva društva. Godinama u nazad se radi na odgovoru kroz unapređenje upravljanja materijalnim tokovima, minimizaciju eksploatacije prirodnih resursa i generisanja otpada, uz promovisanje iskorišćenja postojećih sekundarnih sirovina, postizanje cirkularne ekonomije te očuvanje životne sredine. Ispostavilo se da u hemijskoj osnovi reciklažnih procesa postoje nepoznanice koje otežavaju prethodno postavljene ciljeve [3].

Rasvetljavanje specifičnih hemijskih mehanizama i ograničavajućih reakcionih parametara ustaljenih tehnoloških procesa omogućiti će prevazilaženje gorepomenutih prepreka i povećanje efikasnosti iskorišćenja OŠP kao sekundarne sirovine uz minimizaciju gubitaka metala te njihovog sveobuhvatnijeg vraćanja u proizvodne tokove.

U ovoj doktorskoj disertaciji proučene su hemijske reakcije transformacija jedinjenja metala u piro-elektro-hidrometalurškom tretmanu odabranih kategorija elektronskog otpada - otpadnih štampanih ploča (OŠP). Proučavanje je obavljeno kroz tri sistema: *i)* hidrometalurški pristup sukcesivnog dobijanja Sn, Cu, Ag, Pb i Au koji je obuhvatio naizmenično smenjivanje odgovarajućih procesa luženja, cementacije, elektrodepozicije i taloženja, *ii)* transformacija metastanatanne kiseline u rastvorna jedinjenja kalaja iz čvrstih proizvoda piro-elektrometalurškog tretmana OŠP, i *iii)* kontrola raspodele kalaja i pratećih metala u sistemu tečno-tečne ekstrakcije iz elektrolita - tečnog proizvoda piro-elektrometalurškog tretmana OŠP.

## **2. TEORIJSKI DEO**

*"In the attempt to make scientific discoveries,  
every problem is an opportunity –  
and the more difficult the problem,  
the greater will be the importance of its solution."*

*Edward Osborne Wilson*



## 2.1 Teorijske osnove

### 2.1.1 E-uređaji i e-otpad

Život i rad savremenog čoveka ne mogu se zamisliti bez upotrebe električnih i elektronskih uređaja (e-uređaji). Počev od kućnih aparata, televizora, preko mobilnih telefona, računara, prateće informacione i telekomunikacione opreme, pa sve do igračkaka, alata i foto-opreme – sve su to

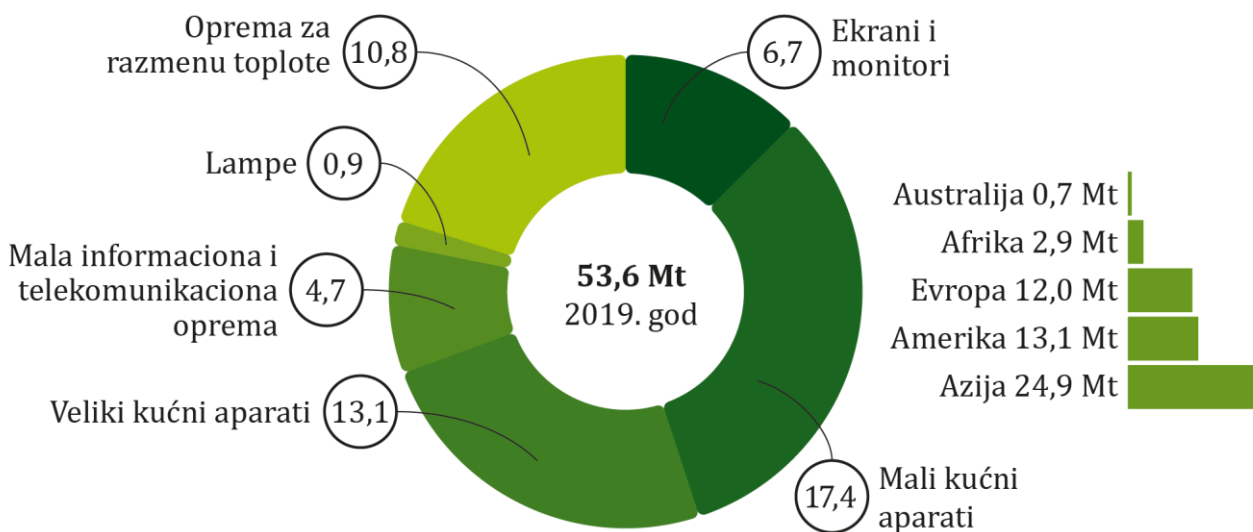
„proizvodi za čiji pravilan rad je neophodan izvor struje ili baterija, odnosno električni i elektronski uređaji“ [4].

Najšire gledano, elektronski otpad (e-otpad) obuhvata e-uređaje koji više nisu u funkciji. Postoje brojne definicije e-otpada koje se međusobno razlikuju od aspekta posmatranja, ali im je svima zajedničko da su to e-uređaji kojima je istekao vek trajanja [5–7]. S obzirom da je pozadina ove doktorske disertacije iskorišćenje e-otpada kao sirovine, prigodna definicija, data od strane Američke agencije za zaštitu životne sredine (*engl. USEPA – United States Environmental Protection Agency*), je:

„E-otpad je podskup korišćene elektronske opreme sa prepoznatom nasleđenom vrednošću materijala koji se mogu ponovo koristiti, reparirati ili reciklirati u cilju minimizacije realnog otpada koji bi inače bio deponovan ili nepropisno odložen na nezaštićenoj površini“ [8].

Shodno različitim definicijama e-otpada postoji i različita kategorizacija istog, generalno obuhvatajući preko 100 uređaja [7], a najčešće je, u praktičnoj primeni, ona data na Slici 1.

Na istoj slici prikazane su i količine e-otpada generisane po kategorijama i kontinentima. Prikazane vrednosti predstavljaju rast od skoro 10 miliona tona (Mt) od 2014. godine, na osnovu čega se predviđa da će u 2030. godini celokupna količina generisanog e-otpada iznositi gotovo 75 Mt. Ovakav trend rasta je očekivan, uzimajući u obzir brzinu razvoja visoko tehnološke industrije, potrošačke navike savremenog društva i drastičan pad veka trajanja proizvoda odnosno svakodnevnu pojavu unapređenih i novih uređaja koji lako pronalaze put do krajnjih korisnika. Primera radi, upotrebni vek proizvoda manji je u proseku 2,3 godine od predviđenog [10]; upotrebni vek personalnih računara sa 4 do 6 spao je na 2 godine u periodu od 1997. do 2005. godine, a mobilnih telefona sa 30 meseci na manje od 20 (1995. - 2005. godina), i ništa ne indikuje promenu prikazanog trenda [11]. Sve navedeno rezultuje činjenicom da je e-otpad najbrže rastući čvrsti otpadni tok, sa godišnjom stopom rasta do 5 %. Ovde je neophodno naglasiti da su saopštene i procenjene vrednosti zasnovane na podacima razvijenih zemalja koje imaju uređenu politiku upravljanja e-otpadom (78 od 193 zemlje, odnosno oko 71% svetske populacije). Prikazana statistika obuhvata i Republiku Srbiju za koju podaci govore da se na godišnjem nivou generiše od 5 do 10 kg e-otpada po glavi stanovnika [9].

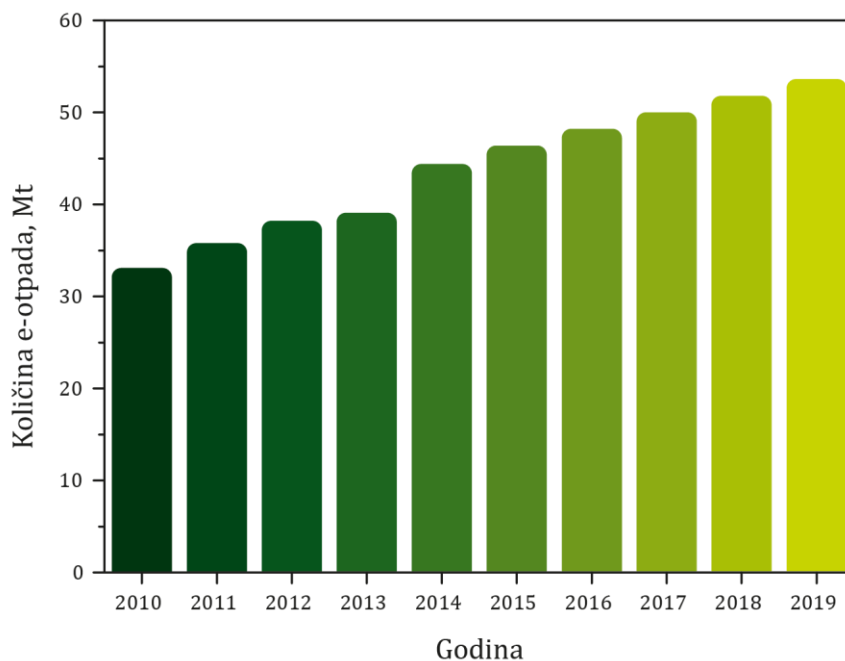


Slika 1. Kategorije i generisanje e-otpada na globalnom nivou u 2019. godini, adaptirano prema [9].

U istom periodu (2014 - 2019.) u kom je godišnji rast generisanja bio oko 2 Mt, porast recikliranog e-otpada iznosio je svega 0,4 Mt, te je u 2019. godini reciklirano manje od 20% ukupnog otpada. Na osnovu iznetog zaključuje se da je stepen reciklaže daleko ispod neophodnog. Ovo su zvanični podaci zasnovani na dokumentovanom upravljanju e-otpadom u formalnom sektoru [9]. Međutim, veliki deo e-otpada prolazi kroz neformalni sektor karakterističan za zemlje u razvoju i tranziciji – počev od sakupljanja preko manuelne separacije komponenti do spaljivanja na otvorenom i na kraju deponovanja ostataka na neadekvatnim lokacijama. Imajući u vidu da neformalni sektor ne podleže regulatornim telima, ovakav vid postupanja, pored toga što ugrožava zdravlje ljudi i zagađuje životnu sredinu, dovodi i do gubitka velike količine vrednih materijala i resursa [12].

Ipak, i ovako nepovoljan trend predstavlja napredak, jer:

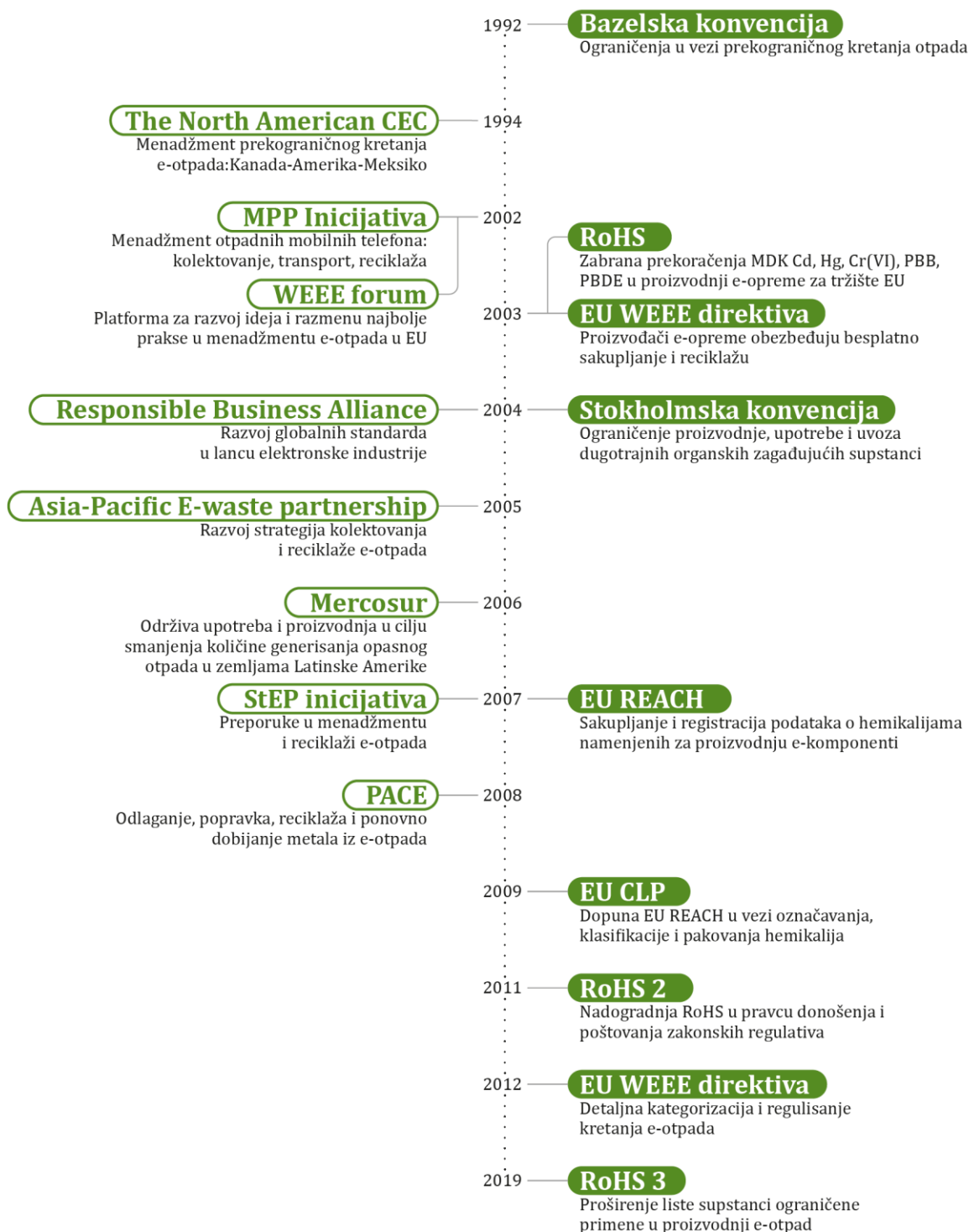
Pre skoro jednog veka počela je upotreba e-uređaja, koja je tek sedamdesetih godina prošlog veka dobila na značaju, proizvodnjom prvog personalnog računara. Od tada je razvoj informacionih i telekomunikacionih tehnologija nezaustavljiv, a prve značajne količine e-otpada pojavljuju se početkom devedesetih godina prošlog veka. Tada postaje jasno da se svet suočava sa potpuno novim, nepoznatim otpadnim tokom, koji se odlaže na deponije i čije količine iz godine u godinu samo rastu. Na Slici 2 prikazan je trend rasta generisanja e-otpada od 2010. godine, a zvanični podaci za poslednje dve još uvek nisu objavljeni premda postoje indikacije da za 2022. godinu količina već prevazilazi 12 Mt [13].



Slika 2. Trend generisanje e-otpada na globalnom nivou za period 2010. - 2019. godina, adaptirano prema [9,14].

Kao odgovor, započinje se sa donošenjem zvaničnih dokumenata koji imaju za cilj regulisanje normi postupanja, definisanje kriterijuma upravljanja i kretanja e-otpada, usvajanjem Bazelske konvencije 1991. godine [15]. Od tada se kontinuirano radi na unapređenju zakonskih akata, koji se prvenstveno bave upravljanjem otpadom. Iako donete regulative obuhvataju i reciklažu, fokus je na definisanju količina dok su mere koje uključuju iskorišćenje e-otpada u cilju ponovnog dobijanja vrednih materijala – metala- uslovno rečeno zanemarene [16]. U manje razvijenim zemljama (Afričke zemlje, Kina, Indija) problem e-otpada dobija na značaju tek nakon brojnih izveštaja nevladinih organizacija, početkom 2000.tih godina, o neformalnoj reciklaži, zagađenju životne sredine, ugrožavanju zdravlja ljudi, čime postaje jasno da je neophodna hitna zakonska regulacija upravljanja ovom specifičnom vrstom otpada. Istovremeno, e-otpad kao prioriteta tema nalazi mesto samo u okviru Ujedinjenih nacija, kada se u periodu od 2005. do 2010. godine ostvaruje saradnja između različitih međunarodnih organizacija kroz projekte koji za cilj imaju rešavanje ovog gorućeg problema [12]. Na Slici 3 prikazan je vremeplov zakonskih akata donetih u vezi e-otpada.

Tako 2008. godine, programom Evropske Unije (*Raw Materials Initiative*) prepoznat je značaj otpada, kao potencijalnog izvora pojedinih metala koji imaju strateški značaj a čiji je odnos ponude i potražnje na kritičnom nivou. U tom smislu, grupu materijala, uključujući i metale, Komisija Evropske Unije okarakterisala je kao kritične i prvu listu, 2011. godine, činilo je 14 materijala. Prvobitna lista je nekoliko puta menjana i dopunjavana, i ona u izveštaju za 2020. godinu podrazumeva 50 elemenata i materijala čija je reciklaža iz sekundarnih izvora od posebnog značaja [18]. Iako e-otpad kao specifični tok nije posebno istaknut u ovim dokumentima, većina kritičnih metala je u većoj ili manjoj meri zastupljena u njemu.



Slika 3. Zakonska regulativa i inicijative u vezi e-otpada, adaptirano prema [17] (CEC - Commission for Environmental Cooperation, MPP - The Mobile Phone Partnerships, StEP - Solving the E-waste Problem, PACE - The Partnership for Action on Computing Equipment, RoHS - Restriction of the use of certain Hazardous Substances, REACH - Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction, CLP - Classification, Labelling, and Packaging).

Generalno, e-otpad čini preko 1000 različitih materijala, uključujući i metale. Istraživanja pokazuju da preko 60% mase e-otpada zauzimaju metali, dok ostatak predstavljaju polimeri,

staklo keramika i drugi materijali (nemetalična frakcija). U opštem smislu, metalična frakcija podrazumeva podelu na osnovne (Cu, Fe, Al, Zn, Pb, Sn, Ni, Co..), plemenite (Ag, Au), metale platinske grupe (Pd, Pt, Rh, Ir, Ru i Os), retke i rasejane metale (Te, Ga, Se, Ta, Ge, In..) i toksične metale (Hg, Be, Pb, Cd, As, Sb...). Međutim, usled kontinuiranog unapređenja tehnologije proizvodnje i promena sirovinskog sastava, precizno definisanje hemijskog sastava e-otpada je veliki izazov. Svakako, jasno je da e-otpad predstavlja izuzetno heterogeni, kompozitni, materijal koji je izvor vrednih i značajnih metala [17]. Uz to, različite vrste e-otpada nosioci su različite koncentracije pojedinih metala, a ekonomsku vrednost, po pravilu, nose plemeniti metali (Tabela 1).

Tabela 1. Prosečan sadržaj pojedinih metala i njihov udeo u ukupnoj vrednosti odabranih e-uređaja, adaptirano prema [19,20]

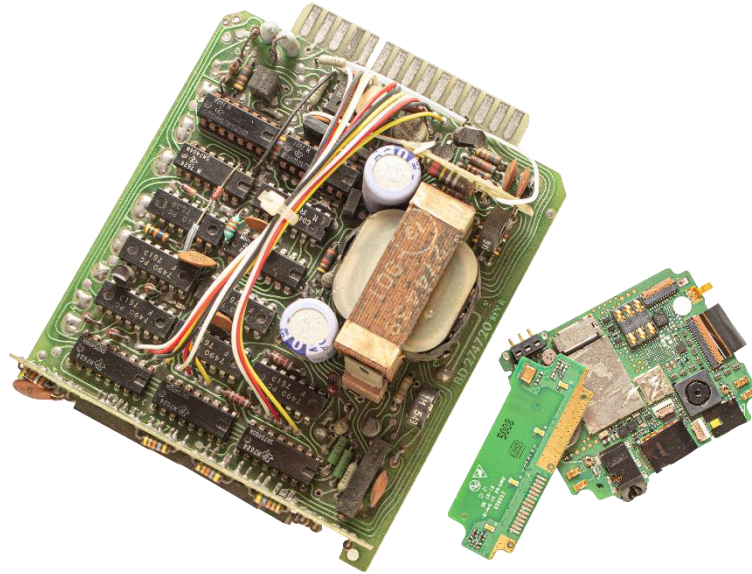
	Prosečan sadržaj metala								Udeo u vrednosti, %	
	Al	Cu	Fe	Ni	Pb	Ag	Au	Pd	Osnovni metali (Al, Cu, Fe)	Plemeniti metali (Ag, Au, Pd)
	%					ppm				
Audio uređaji	1,0	21,0	23,0	0,0	0,1	150	10	4	77	21
DVD oprema	2,0	5,0	62,0	0,1	0,3	115	15	4	48	52
Kalkulatori	5,0	3,0	4,0	0,5	0,1	260	50	5	15	85
Mobilni telefoni	1,0	13,0	5,0	0,1	0,3	1380	350	210	6	93
Personalni računari	14,0	8,0	20,0	0,9	3,0	189	16	3	47	53
Televizori	1,2	3,4	/	0,0	0,2	20	<10	<10	57	43
OŠP	4,0	20,0	6,0	1,0	2,5	1000	250	90	14	86

Različite komponente e-otpada karakteriše različit udeo metala u njima. Prema hemijskom sastavu, a prvenstveno po udelu plemenitih metala, otpadne štampane ploče (OŠP) izdvajaju se kao najvrednija njegova komponenta i u tom smislu najvažnija za reciklažu metala [20,21]. Iako su OŠP neizostavni deo savremenih e-uređaja svih kategorija, jer, opšte rečeno,

„štampane ploče predstavljaju električno kolo koje se koristi u uređajima kao mehanička podrška i elektronska putanja za povezivanje elektronskih komponenti raspoređenih po ploči“ [22],

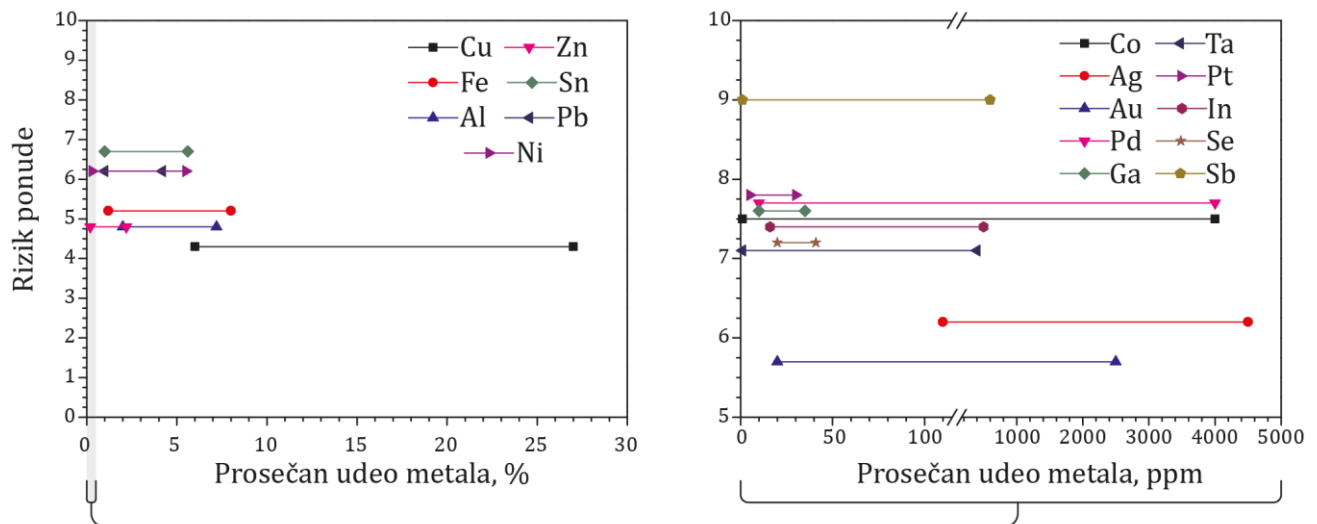
one čine i do 8% mase e-otpada. Uprkos tome, nosilac su preko 60% celokupne vrednosti ovog otpadnog toka [23].

Elektronske komponente štampanih ploča – prekidači, čipovi, konektori, tranzistori, diode, baterije – takođe se međusobno razlikuju po hemijskom sastavu te sadržaju metala i doprinose heterogenosti OŠP kao sistema (Slika 4) [24,25].



Slika 4. Štampana ploča, primer.

Sastav metalne frakcije OŠP menjao se tokom godina. Primera radi, osamdesetih godina prošlog veka kompjuterski čipovi, kao deo OŠP, sadržali su 12 elemenata. Danas, ta cifra iznosi više od 60 [26]. Iako, kao i u slučaju e-otpada, hemijski sastav varira u zavisnosti od tipa ploče, godine proizvodnje, proizvođača i e-uređaja, generalno u OŠP metali zauzimaju do 40% masenog udela, a polimeri i refraktorni (staklo/keramički) materijali po 30% [27,28]. Na Slici 5 dat je prosečan opseg udela metala u OŠP kao i nivo rizika ponude istih.



Slika 5. Udeo metala u OŠP i nivo rizika ponude (1 - nizak rizik, 10 - visok rizik), adaptirano prema [17,21,29-31].

Nemetaličnu frakciju OŠP čine različita polimerna jedinjenja od kojih se, kao najznačajniji i to po toksičnosti i negativnom uticaju na životnu sredinu, izdvajaju organobromna jedinjenja kojih je u e-otpadu identifikovano preko 20 vrsta a nalaze se u komponentama e-otpada (poput OŠP) koje imaju reciklažni potencijal. Primenjuju se kao usporivači gorenja (*engl. brominated flame retardants, BFRs*), a najzastupljenija su ona iz grupe polibromovanih bifenila i

polibromovanih difenil etara. Neretko se dešava da, usled nezadovoljavajućeg predtretmana te mehaničke prerade e-otpada, ova jedinjenja dospeju u reciklirane plastične materijale, a istovremeno je i njihovo uklanjanje kompleksno usled hemijske stabilnosti koja ih karakteriše: nerastvorni su u vodi, bazama, kiselinama. Iz istog razloga komplikuju i reciklažu OŠP odnosno dobijanje metala iz istih [32,33].

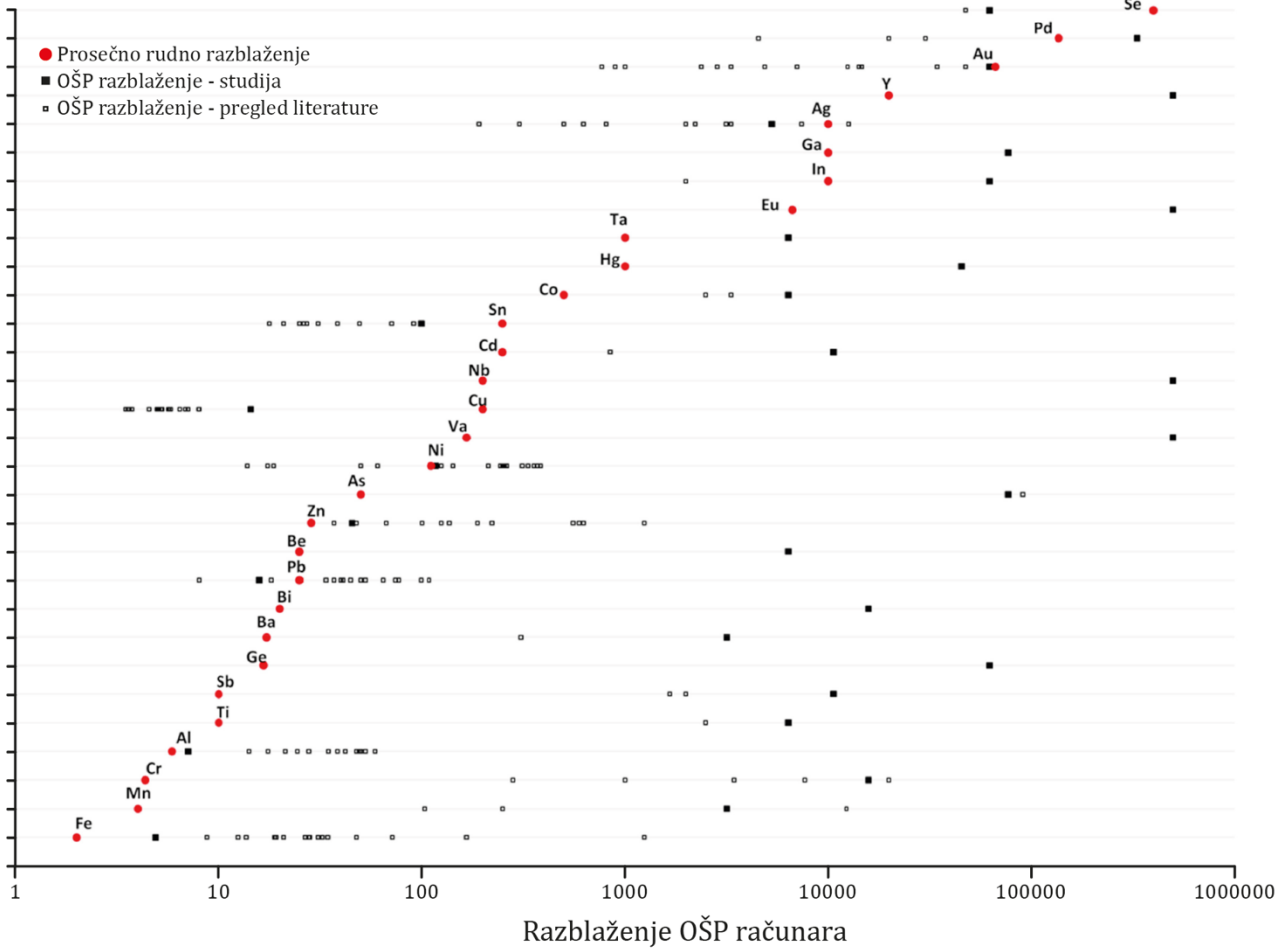
Ako pod pojmom reciklaža podrazumevamo

„bilo koje operacije kojima su otpadni materijali prevedeni u proizvode, materijale ili supstance, bilo za originalnu ili drugu ponovnu upotrebu, uključujući i procesiranje organske supstance ali ne i ponovno dobijanje energije ni materijala koji će se koristiti kao goriva“ [34],

i imajući u vidu visok udeo metala, kako osnovnih tako i plemenitih, nesumnjiv je značaj e-otpada, a posebno OŠP, kao sekundarne sirovine čije iskorišćenje ima višestruke benefite:

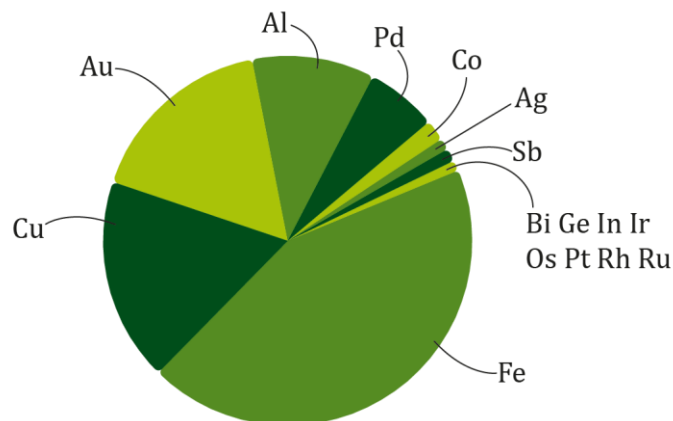
*Ekološki* – počev od neophodnosti za adekvatnim zbrinjavanjem u cilju izbegavanja onečišćenja životne sredine toksičnim supstancama (poput Hg, Pb, Cd, Cr, Br..) sadržanim u ovoj vrsti otpada preko efikasnih procesa reciklaže koji direktno utiču na smanjenje deponovanih količina do iskorišćenja otpada u cilju dobijanja vrednih materijala/metala. Ovakvo postupanje vodi ka zaštiti životne sredine i očuvanju prirodnih resursa i energije, smanjenju emisije zagađujućih materija u zemljište i vode i smanjenju emisije gasova staklene bašte. Naime, primarnu proizvodnju metala karakteriše potrošnja zemljišta, mineralnih sirovina, energije i vode uz generisanje velikih količina otpada (i čvrstog i tečnog i gasovitog). Primera radi, za proizvodnju po jedne tone bakra, kalaja, zlata generiše se oko 5, 100 i 10 000 t ugljenik(IV)-oksida, redom. Proizvodnjom metala iz e-otpada emisija je čak 80% niža [35];

*Ekonomski* – vrednost e-otpada generisanog 2019. godine, a koja odgovara količini od 25 Mt metala, procenjena je na 57 milijardi dolara. Iste godine zvanično je reciklirano 17,4% ove sekundarne sirovine [9]. Prema postojećem trendu velike količine vrednog materijala ostaće neiskorišćene i zarobljene na deponijama što se jasno vidi i na Slici 6, na kojoj je prikazan nivo razblaženja metala u primarnim izvorima u odnosu na zastupljenost u OŠP [36].



Slika 6. Prosečan nivo razblaženja metala u rudama i O&P, prevedeno [36].

Na osnovu prikazanih odnosa, a uzimajući u obzir vrednost metala (Slika 7), nesumnjiv je značaj ekonomskog faktora kao pokretača reciklaže.



Slika 7. Nosioci vrednosti e-otpada prema procenama za 2019. godinu, adaptirano prema [9].



Ipak, imajući u vidu da su plemeniti metali, a naročito zlato, posebno atraktivni za valorizaciju, efikasno i selektivno izdvajanje ovog metala uz minimalne gubitke, je i osnova reciklažne tehnologije e-otpada, odnosno OŠP, te konstantno usavršavanje metoda valorizacije zlata. Međutim, na gornjoj slici vidi se da su i drugi metali nosioci značajne vrednosti e-otpada a koji imaju visok nivo rizika ponude te čija valorizacija takođe nosi ekonomsku dobit. Zanimljivo je da kalaj nije uključen u procenu iako po zastupljenosti ne zaostaje u masenom udelu bakra i čiji nivo rizika ponude prevazilazi vrednosti procenjene za Au i Au.

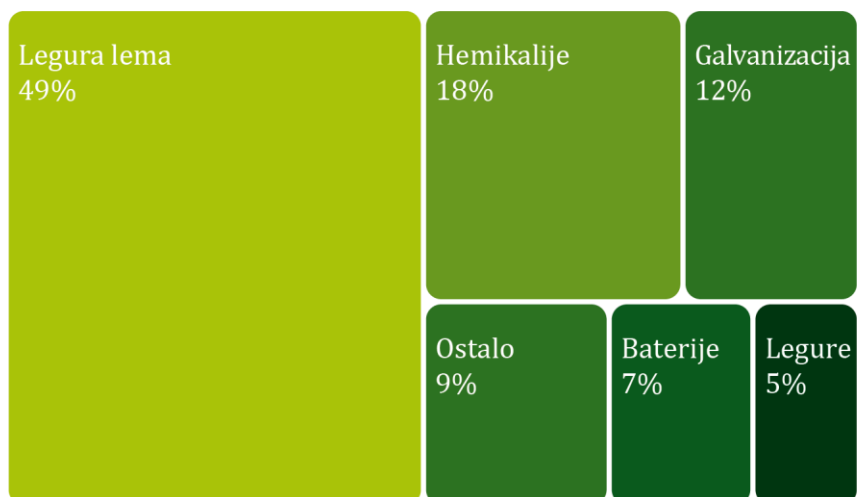
*Geopolitički* – ovaj aspekt reciklaže važan je sa stanovišta odnosa zemalja proizvođača metala iz primarnih izvora, kritičnih metala i zemalja „generatora“ e-otpada. Naime, depoziti i rezerve minerala nisu globalno ujednačeno raspoređene. I dok najrazvijenije zemlje sveta i vodeći proizvođači metala imaju malo mogućnosti proizvodnje kritičnih metala, kao najveći generatori e-otpada automatski poseduju i svojevrsna bogata sekundarna izvorišta. Upravo kritični metali, za kojima potražnja stalno raste zbog neizbežne upotrebe u visoko-tehnološkoj industriji, postaju ključni za reciklažu i kontrolisanje buduće ponude te upravljanje materijalnim tokovima [12].

Na osnovu svega iznetog, značaj e-otpada i OŠP, kao sekundarnog izvora vrednih metala je van svake sumnje. Nesavesno postupanje i deponovanje pomenutog otpadnog toka, bez prethodnog iskorišćenja istog, umanjuje održivost materijalnih tokova i generalno predstavlja krajnje neodgovorno ponašanje savremenog društva.

### 2.1.2 Kalaj u e-otpadu

Prema procenama Međunarodne asocijacije za kalaj (*engl. International Tin Association, ITA*), globalni resursi ovog metala iznose 15,4 Mt od čega svega 5,5 Mt predstavlja rezerve. Prema strožijim standardima Odbora za mineralne rezerve (*engl. Committee for Mineral Reserves International Reporting Standards, CRIRSCO*), procene su još niže, premda ne uključuju podatke sa teritorije NR Kine, te iznose 6 Mt resursa odnosno 1,6 Mt rezervi koje je ekonomski isplativo eksploatirati. Podaci o proizvodnji iz primarnih izvora, za istu 2019. godinu, a koja iznosi nešto više od 300 000 t, sugerišu da će resursi kalaja obezbediti snabdevanje u narednih 50 godina [37]. Međutim, kada se pogleda utrošak kalaja po kategorijama (Slika 8) vidi se da skoro 50% proizvedenog kalaja se upotrebi kao legura lema [38].

Generalno, legura lema je smeša Sn i Pb, najčešće u odnosu 60:40 ili 63:37. U elektronskim uređajima, i to štampanim pločama, koristi se za povezivanje e-komponenti sa pločom, omogućavajući elektronsku vezu između njih. Međutim, kako je Pb zbog svojih toksičnih osobina nepoželjan element, od strane EU doneta je direktiva koja se tiče Restrikcije opasnih supstanci u kojoj se ističe zabrana upotrebe Pb u izradi e-uređaja, što je podstaklo razvoj novih legura lema, sa sadržajem kalaja preko 95%. Posledično, utrošak kalaja ima tendenciju rasta, a sa porastom udela Sn u legurama lema, povećava se ukupan udeo ovog metala u e-uređajima i time u e-otpadu [40,41].



Slika 8. Upotreba kalaja u 2020. godini, adaptirano prema [39].

Uzimajući u obzir trenutno stanje razvoja visoko-tehnološke industrije (a posebno elektronske, koja je veliki potrošač kalaja) ali i auto-moto (električna vozila), zatim industriju proizvodnje i skladištenja energije (solarne ćelije, baterije) - neminovan je i trend rasta potražnje kalaja, koji i sada generalno prevazilazi proizvodnju iz primarnih izvora. Značaj kalaja ogleda se i u trenutnom stanju na berzi (Slika 9) odakle se vidi da daleko prevazilazi rast cene u odnosu na druge značajne industrijske metale (Al, Cu, Ni, Zn, Pb) [42]. Shodno tome, nesumnjiva je potreba za proizvodnjom ovog metala iz sekundarnih izvora, koja trenutno iznosi oko 30% od ukupno proizvedenog kalaja [39].



Slika 9. Kretanje kalaja na berzi u poslednjih godinu dana, adaptirano prema [42].

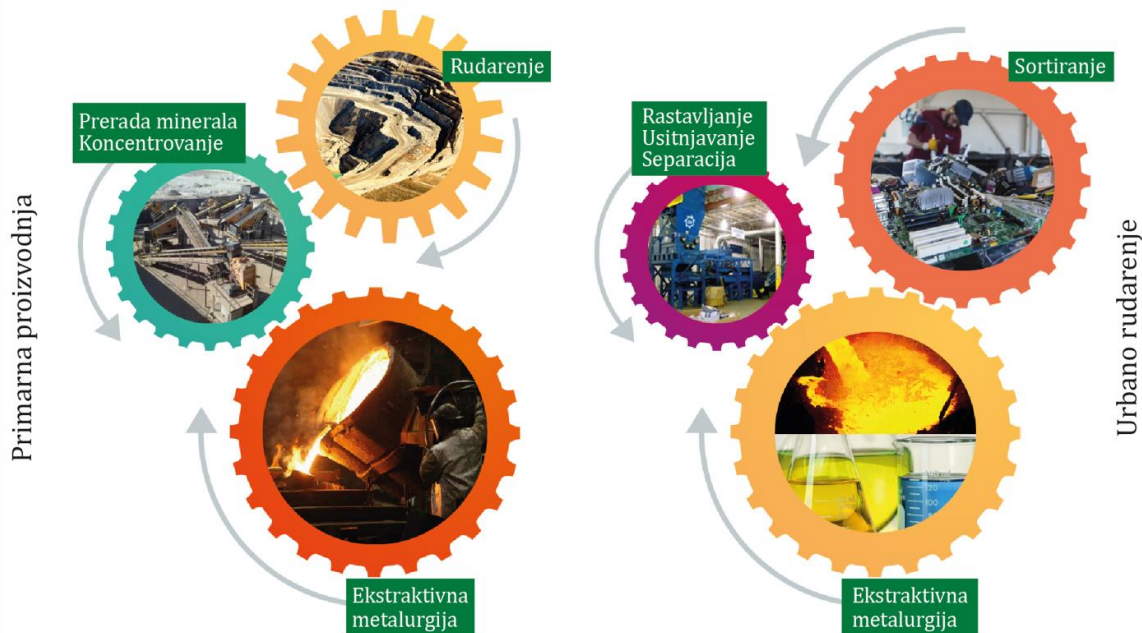
Na osnovu svega navedenog, u cilju minimizacije prirodne eksploatacije i zagađenja životne sredine kao i zadovoljenja svetske potražnje, neophodno je razviti nove, efikasne procese

dobijanja kalaja iz sekundarnih sirovina, koji će uz to pratiti razvoj tehnologije i omogućiti selektivnu reciklažu ovog metala, koja ne može biti postignuta uobičajenim tehnološkim procesima, o čemu će biti reči u narednim poglavljima.

### 2.1.3 Metode prerade e-otpada i kretanje kalaja

Poslednjih decenija urađena su obimna istraživanja na temu e-otpada a koja iz godine u godinu rastu [43]. Samo od 2000. godine na ovamo postoji preko 3000 radova, i to svedeno na pojmove e-otpad + reciklaža (*engl. e-waste*) i *Scopus* platformu, koja se bave temom menadžmenta i reciklaže, prvenstveno sa fokusom na osnovne (bakar) i plemenite metale [44].

Ekstremna heterogenost e-otpada, odnosno OŠP, koja je nosilac vrednosti ove sirovine, istovremeno je i prepreka efikasne reciklaže [9,45]. Kako je već pomenuto, koncentracije bakra i plemenitih metala u OŠP su visoke. Tačnije, prevazilaze njihove koncentracije u primarnim izvorima. Zato su upravo ovi metali u fokusu istraživanja valorizacije e-otpada, odnosno OŠP [46,47]. Još jedan razlog dominacije pomenutih metala na polju reciklaže OŠP je i činjenica da su ustaljene metode reciklaže analogne procesima proizvodnje metala iz primarnih izvora te bazirane na dobro razvijenim i poznatim piro-, elektro- i/ili hidrometalurškim metodama (Slika 10). Ovakav pristup umanjuje ili ne daje mogućnost valorizacije ostalih vrednih metala koji su takođe prisutni u značajnoj meri (poput kalaja). Ipak, zbog stalne promene hemijskog sastava e-otpada i OŠP, kao posledice kontinuiranog razvoja visoko-tehnološke industrije, ustaljene metode reciklaže, po prirodi rigidne, postaju generalno nedovoljno efikasne te je nesumnjiva potreba za dizajniranjem novih, savremenijih reciklažnih procesa, koje bi karakterisala fleksibilnost, efikasnija i generalno sveobuhvatnija valorizacija metala [46,48].



Slika 10. Analogija primarne proizvodnje metala iz ruda i reciklaže e-otpada kao tzv. urbanog rudarenja, autor [49].

Generalno, reciklaža e-otpada je zahtevan proces koji se sastoji od brojnih koraka, kako u cilju pripreme materijala tako i krajnjeg dobijanja proizvoda. U tom smislu, mehanički predtretman izdvaja se kao prvi korak, koji grubo rečeno, podrazumeva manuelno rasklapanje te grupisanje određenih kategorija e-otpada koje karakteriše sličan hemijski sastav,

usitnjavanje i separaciju manjih frakcija u cilju koncentrisanja metala. Iako je ovaj korak ranije smatran klasičnom metodom reciklaže, vremenom je postalo jasno da isključivo mehanički postupci nisu dovoljni te da predstavljaju samo pripremni korak u efikasnom dobijanju metala [50]. Naime, iako pojedine komponente karakteriše određen hemijski sastav te značajan udeo pojedinih metala, oni se mogu naći i u komponentama ili njihovim delovima u kojima se ne očekuju. Primera radi, zlato je identifikovano u leguri lema gde se inače očekuju samo Sn i Pb [51]. Zato, efikasna priprema e-otpada, odnosno OŠP, sa minimalnim gubicima bilo koje komponente, predstavlja izuzetno važan korak koji prethodi bilo piro-, bilo hidrometalurškim operacijama, a kojom se obezbeđuje

- grupisanje specifičnih nemetaličnih i polimetaličnih granulata,
- separacija feromegnetičnih (Fe-Co-Ni osnova) i nemagnetičnih materijala (Cu-Al osnova),
- povećanje aktivne površine frakcija uz
- povećanje stepena dostupnosti metala.

Usitnjavanje i separacija sprovode se mašinski, najčešće automatizovano i rezultuju dobijanjem frakcija različite granulacije i karakterističnog sastava, sa sadržajem metala preko 99% [52].

Pored visokog utroška energije neophodne za mehanički predtretman, ceo proces potencijalno dovodi do čestičnog zagađenja usled emisije fine prašine nastale usitnjavanjem. Takođe, neadekvatne metode separacije potencijalno dovode do gubitaka metala disipacijom u faze, što je neretko slučaj sa plemenitim metalima [53].

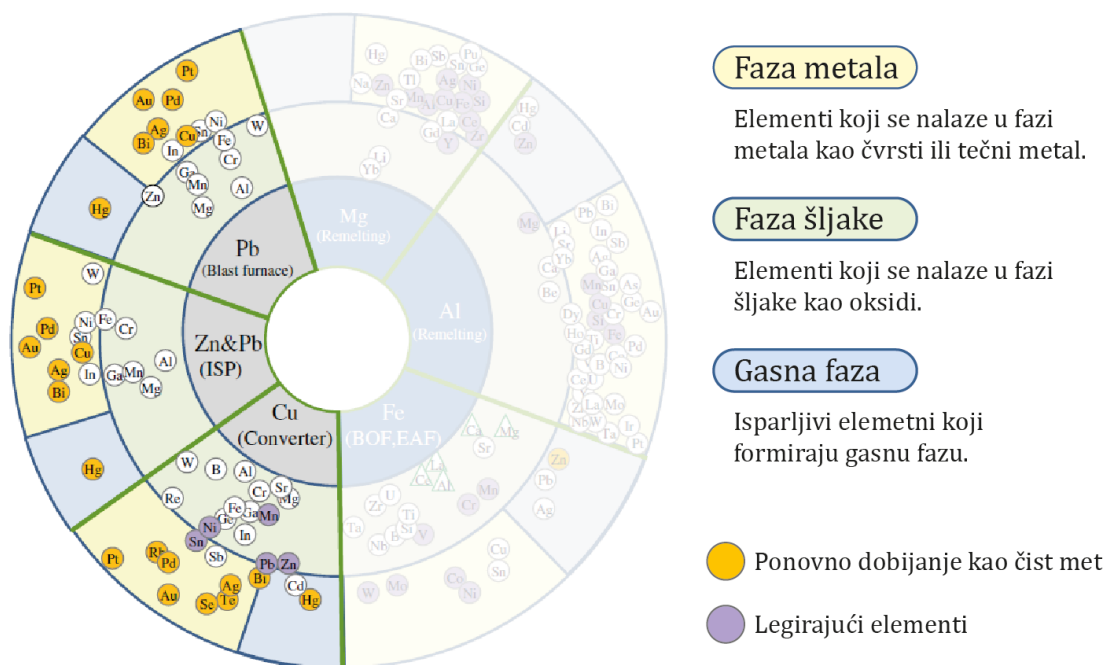
Pirometalurški pristup dobijanja metala iz e-otpada ne razlikuju se značajno od dobijanja istih iz primarnih sirovina. Generalno, proces podrazumeva pripremu materijala (usitnjavanje), koncentrovanje vrednih metala iz uzorka u metal-kolektoru, prvenstveno u olovu ili bakru (topljenje, konvertovanje), i prečišćavanje te valorizaciju kroz niz postupaka (oksidaciona anodna i elektrolitička rafinacija).

Međutim, za razliku od prerade isključivo primarnih sirovina - kada se tretiraju specifični koncentri metala i gde su ostali samo primese niske koncentracije, kod prerade e-otpada to nije slučaj jer sadrži mnoge metale u značajnoj koncentraciji. Zato se, u velikim svetskim rafinerijama – Umicore, Boliden, Mitsubishi Materials Corporation (Naoshima) – primenjuje pristup razblaženja e-otpada odnosno korišćenje sinergetske smeše rudnog koncentrata i e-otpada koji zauzima od 15 do 30% ulaznog materijala [54–56]. Međutim, neizbežan je porast navedenog udela usled rastućeg trenda generisanja e-otpada. Postavlja se i pitanje efikasnosti tradicionalnih metoda zbog velikih varijacija u hemijskom i materijalnom sastavu koje rigidan piro-pristup ne može da isprati. Već sada, pri velikom razblaženju e-otpada, njegova heterogenost komplikuje proces, dovodi do disipacije metala u proizvode topljenja, pa je i efikasnost selektivnog izdvajanja metala umanjena (Slika 11) [57].

Najčešće, cilj je dobijanje Cu i plemenitih metala iz ulaznog uzorka koji čini sinergetska smeša rudnog koncentrata i otpadnog materijala.

Kako je najčešće cilj dobijanje Cu i plemenitih metala iz e-otpada, pirometalurški pristup zasniva se na tradicionalnim procesima dobijanja bakra ili olova [59]. Međutim, ovi uobičajeni procesi nisu efikasni ni selektivni za dobijanje kalaja i većina se zasniva na njegovom izdvajanju tokom procesa dobijanja Pb iz konvertorske šljake: tokom rafinacije olova, kalaj prelazi u fazu šljake, ali kao oksid praćen antimonom i arsenom (formiranje šlikera) [60,61]. Osim što nije

selektivan, navedeni proces gubi na značaju usled sve manje količine Pb u e-otpadu što samo povećava potrebu za razvijanjem savremenog procesa reciklaže.



Slika 11. Distribucija metala u faze topljenje primenom različitih kolektora, adaptirano prema [58].

Ukoliko se pirometalurški proces vodi preko procesa dobijanja bakra, topljenjem e-otpada takođe dolazi do rasejavanja kalaja u proizvode redukcionog topljenja: blister bakar, šljaku i filter prašinu, što je posledica njegovih fizičko-hemijskih osobina, a prvenstveno temperature isparavanja i afiniteta legiranja [62]. Ovakvo rasejavanje umanjuje mogućnost ponovnog dobijanja kalaja. Generalno, nakon topljenja ulaznog materijala, uobičajen korak je prečišćavanje dobijenog blister bakra metodom oksidacione anodne rafinacije, u cilju smanjenja udela nečistoća u anodnoj leguri odnosno uklanjanja Al, Ba, Be, Ca, Cr, Fe, Mg, Mn, Na i Zn. Ipak, Bi, Pb, Ni, Cd, Sb, Sn i plemeniti metali zaostaju i koncentruju se u proizvodu [63]. Dalja prerada anodnog bakra najčešće podrazumeva postupak elektrolitičke rafinacije (ER), nezavisno od toga da li se radi o primarnim ili sekundarnim sirovinama, a naročito kada materijal sadrži zlato i druge plemenite metale. Značajan sporedni proizvod ovog procesa je anodni mulj (AM) [64]. Za razliku od AM dobijenog postupkom proizvodnje bakra iz primarnih sirovina, a koji karakteriše visok sadržaj jedinjenja Cu, Ni, Au, Ag, Pt, Pd, Ba, Fe, Se i Te, onaj dobijen iz sekundarnih izvora kakav je e-otpad, pored jedinjenja Cu, Fe, Pb, Zn, Au i Ag, karakteriše i visok sadržaj kalaja (nestandardni anodni mulj) [65–67]. Njegovo prisustvo je direktna posledica visokog sadržaja u ulaznom materijalu te disipacije tokom ER procesa. Međutim, u daljem postupku prerade AM, kalaj se smatra nečistoćom i generalno predstavlja tehnološki problem. Naime, u postupku ER, pri primenjenim reakcionim uslovima (kisela oksidaciona sredina), anodni Sn se prevodi u veoma teško rastvorno jedinjenje – hidratizirani SnO<sub>2</sub> (metastanatnu kiselinu) i taloži u AM, što onemogućava jednostavnu hidrometaluršku preradu ovog sporednog proizvoda te je neophodno sprovesti dodatne piro- i/ili hidrometalurške procese [68]. S obzirom da vrednost AM, te i odabir tehnologije prerade,

zavise od njegovog sastava, i da je onaj dobijen preradom sekundarnih sirovina prvenstveno e-otpadom ekonomski vredniji, efikasno iskorišćenje AM kao izvora metala je od značaja, zbog čega su nečistoće te i metastanatna kiselina – nepoželjni [69]. Proces ER tradicionalno prati elektrodepozicija kao metoda prečišćavanja rastvora a o kojoj će biti reči u poglavlju 2.1.5.

Imajući u vidu da je osnovni pokretač reciklaže OŠP, pa i AM, valorizacija Cu i plemenitih metala, sporedni proizvodi koji nastaju tokom reciklaže a koji nemaju ekonomsku vrednost sa aspekta pomenutih metala, odlažu se na deponije, uprkos činjenici da imaju potencijala kao sekundarna sirovina. Na ovaj način se nepovratno gube metali, između ostalih i Sn, koji u tom trenutku nisu od ekonomskog značaja. Drugi razlog deponovanja i posledično trajnog gubitka metala jeste nepostojanje pogodnog procesa za njihovu efikasnu valorizaciju iz sporednih proizvoda.

Iako su pirometalurške metode tradicionalan pristup na industrijskom nivou, njihov značajan nedostatak je nizak stepen fleksibilnosti koji ne ide u prilog stalnoj promeni sastava e-otpada. Osim toga, cena procesa je visoka usled neophodnosti za koncentrisanjem ulaznog materijala i implementaciji visoko-efikasnih sistema za prečišćavanje otpadnih gasova koji sadrže dioksine, furane, isparljive metale i prašinu, kako bi se zadovoljili ekološki zahtevi [12,45].

Hidrometalurški pristup se tradicionalno primenjuje u procesu dobijanja metala iz primarnih izvora. Zbog morfološke sličnosti OŠP i specifičnih ruda (prvenstveno ruda bakra sa značajnim udelom refraktornih materijala), moguća je primena uobičajenih, dobro razvijenih, hidrometalurških metoda u cilju dobijanja metala iz e-otpada [70,71]. Međutim, iako hidrometalurškom pristupu pogoduje to što su u OŠP metali prevashodno prisutni u elementarnom stanju, hemijska heterogenost samog materijala otežava implementaciju ovih metoda i generalno komplikuje proces. Da bi hidrometalurški bio konkurentan ustaljenom pirometalurškom pristupu, bilo je neophodno razviti posebne sisteme koji omogućavaju selektivno izdvajanje metala uz minimalne gubitke i minimalno generisanje otpada [20].

Intenzivnom razvoju hidrometalurških metoda - kao metoda izbora - u procesu reciklaže e-otpada (i OŠP) doprineli su upravo fleksibilnost procesa, mogućnost separacija metala u ranim fazama procesa, visoka efikasnost dobijanja pojedinih metala, adekvatnost primene u malim industrijskim postrojenjima, relativno nizak negativan uticaj na životnu sredinu i relativno niska cena.

Hidrometalurški pristup sa aspekta reciklaže zahteva:

- mehaničku pripremu materijala (rasklapanje i mehaničko usitnjavanje, separaciju, klasifikaciju na frakcije),
- luženje (prevođenje metala iz čvrstog materijala u njihove rastvorne jone),
- separaciju faza (filtraciju),
- prečišćavanje rastvora i izdvajanje jona metala (primenom odgovarajuće metode u funkciji ciljanog metala: elektrodepoziciju, tečno-tečnu ekstrakciju (TTE), jonsku izmenu, hemijsku redukciju - cementaciju, kristalizaciju i/ili njihove kombinacije).

Izbor sistema za luženje prvenstveno zavisi od metala ili grupe metala koji su cilj valorizacije, dok metode prečišćavanja zavise od prirode ulaznog rastvora, koncentracije i osobina ciljanog jona metala, uticaja nečistoća ali i isplativosti procesa [29,72].

U tom smislu, za luženje metala se generalno koriste neorganske i organske kiseline, dok je primena baza nešto manje zastupljena, i kao dve najvažnije grupe metala za valorizaciju izdvajaju se osnovni i plemeniti metali (Tabela 2). Pored variranja sredstva luženja i njegove koncentracije, od značaja su i drugi parametri procesa: temperatura, odnos čvrste i tečne faze, vreme luženja [73].

Tabela 2. Pregled najčešće primenjivanih sistema luženja, adaptirano prema [73,74]

Sistem za luženje	Primer reagensa	Proizvod
Neorganske kiseline	HNO <sub>3</sub>	Cu, Ag
	HCl	Sn, Pb
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Cu, Sn, Zn
Organske kiseline	Natrijum citrat + H <sub>2</sub> O	Cu, Fe, Pb
	Askorbinska	Co, Li
	Oksalna	Ga
	Metanosulfonska + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Au
Halogeni	Bromidi + HCl	Cu, Ni, Au, Ag
	Jododi + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Au
Aminokiseline	Glicin + CN <sup>-</sup>	Cu, Zn, Pb, Au, Ag
Helatni agensi	DTPA + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Cu, Zn, Ni
Tiourea	SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + Fe <sup>3+</sup>	Au, Ag
Tiosulfat	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + CuSO <sub>4</sub>	Au, Ag
Cijanidi	CN <sup>-</sup> + O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Au, Ag

\*DTPA – dietilen triamin penta acetat

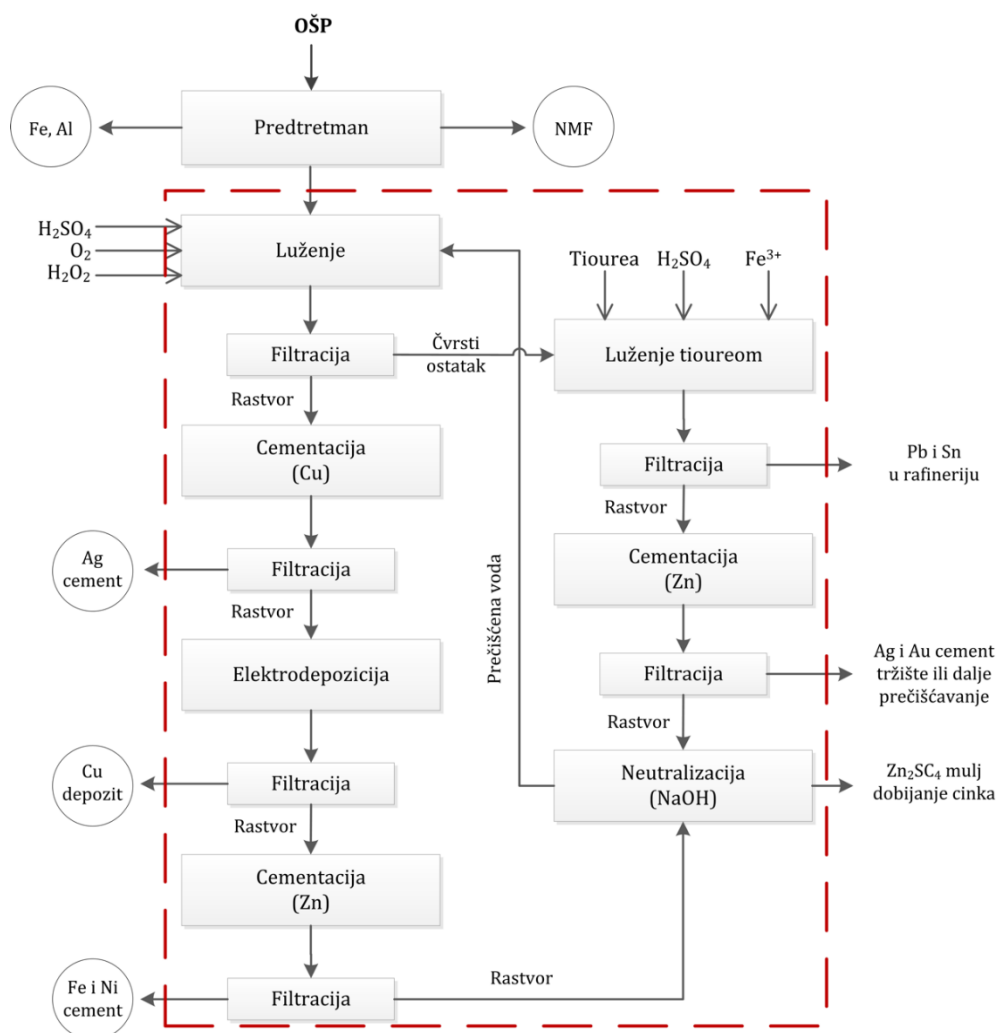
Na Slici 12 prikazan je uobičajeni proces valorizacije metala iz OŠP, odakle se vidi da dobijanje Sn, Pb, Zn ali i Ag i Au nisu deo integralnog procesa već zahtevaju dodatne korake u zasebnim postrojenjima.

Luženje legure lema (Pb-Sn) predstavlja posebnu kategoriju u primeni hidrometalurških metoda. Kada je reč o dobijanju kalaja, izdvajanje se postiže luženjem u alkalnoj ili kiseloj sredini (azotnoj, hlorovodoničnoj, sumpornoj ili fluorobornoj kiselini). Međutim, nijedan od procesa nije dovoljno efikasan ni selektivan: u baznoj sredini dolazi do taloženja hidroksida pratećih metala; u HCl se talože hloridi i time gube vredni metali (npr. AgCl) a dolazi i do simultanog luženja Cu; u HNO<sub>3</sub> se formira stabilna metastanatna kiselina koja otežava dalji proces dobijanja metala; u HBF<sub>4</sub> se simultano luži Pb, što takođe otežava dobijanje Sn [76]. Ni luženje u H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> uz dodatak oksidacionog sredstva nije efikasno za dobijanje Sn jer dolazi do rasejavanja metala u faze taloga i rastvora pri čemu se stvara i suspenzija usled transformacije u metastanatnu kiselinu [77].

Nedostatak hidrometalurških metoda je neophodnost mehaničkog predtretmana i pripreme materijala čime se povećavaju procesni troškovi i verovatnoća gubljenja metala tokom pomenutih procesnih koraka. Čak i tokom samog hidrometalurškog postupka može doći do gubitka metala, naročito plemenitih, kroz faze luženja usled njihovog rasipanja i neselektivnosti primenjenog sistema. Sa aspekta zdravlja ljudi i očuvanja životne sredine, iako generalno povoljniji od pirometalurškog pristupa, sam hidrometalurški proces zahteva primenu specifičnih rastvarača koji imaju korozivne i/ili toksične osobine (HCl, carska voda,



cijanidi). Kada je u pitanju dobijanje kalaja, neselektivnost luženja i taloženje inertnih jedinjenja (metastanatne kiseline) koji otežavaju dalju valorizaciju Sn se nameću kao specifični nedostaci hidrometalurškog pristupa reciklaže OŠP.



Slika 12. Hidrometalurško dobijanje osnovnih i plemenitih metala iz OŠP (NMF – nemetalična frakcija), prevedeno [75].

Biohidrometalurgija izdvaja se kao posebna kategorija hidrometalurškog pristupa koja se zasniva na primeni mikroorganizama u cilju izdvajanja ciljanih metala iz ulaznog materijala i smatra se „zelenom“ alternativom gorepomenutih pristupa. Ova kategorija obuhvata različite procese, među kojima se bioluženje (primenom acidofilnih bakterija poput *Acidithiobacillus ferrooxidans* i *thiooxidans*) i biosorpcija (metabolički nezavisan fizičko-hemijski proces heliranja, kompleksiranja ili jonske izmene metala od strane biološkog materijala) izdvajaju kao vodeći. Iako se biohidrometalurgija godinama koristi na industrijskom nivou za dobijanje metala iz siromašnih ruda, primena u tretmanu e-otpada je tek u začetku. Specifično ograničenje bio-metoda je osetljivost mikroorganizama na mnoge metale i druga jedinjenja prisutna u e-otpadu koja na njih deluju toksično, a efikasnost zavisi i od granulacije materijala i pH sredine [20,73].



### 2.1.4 Metastanatna kiselina

Kako je prikazano do sada, metalni kalaj u kiselim oksidacionim uslovima (tokom elektrolitičke rafinacije anoda dobijenih tretmanom e-otpada ali i luženjem različitih frakcija e-otpada) formira nestabilni  $\text{Sn}^{2+}$ . Daljom oksidacijom stvara se  $\text{Sn}^{4+}$  čijom se hidratacijom formira metastanatna kiselina, empirijske formule  $\text{H}_2\text{SnO}_2$ , koja ima dve modifikacije:  $\alpha$  i  $\beta$  [78].

Pregledom literature utvrđeno je da:

- Hidratacijom kalaj(IV)-oksida nastaje makromolekulsko kalajno jedinjenje nedefinisane strukture i koloidnog karaktera ( $\text{SnO}_2 \times x\text{H}_2\text{O}$ )

U zavisnosti od stepena peptizacije i veličine primarne čestice formiraju se  $\alpha$ - ili  $\beta$  modifikacija ( $\alpha$ -stanatna kiselina:  $\text{H}_2\text{SnO}_3 \times x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\beta$ -stanatna kiselina,  $\text{H}_2\text{Sn}_5\text{O}_{11} \times x\text{H}_2\text{O}$ ). Hidrolizom soli stanata ili taloženjem u baznoj sredini nastaje  $\alpha$  modifikacija koja ima manju primarnu česticu i veću adsorpcionu moć, u odnosu na  $\beta$  modifikaciju, koja nastaje u kiselim oksidacionim uslovima. Pomenute razlike rezultuju razlikama u fizičko-hemijskim osobinama navedenih modifikacija [79,80];

- Metastanatna kiselina i  $\text{SnO}_2$  imaju istu kristalnu rešetku koja odgovara tetragonalnoj, rutilnoj, strukturi [81]

Iako u osnovi imaju istu kristalnu rešetku, zbog adsorbovane i hemijski vezane vode tj.  $\text{H}_3\text{O}^+$  jona, kristal  $\alpha$ - i  $\beta$ -stanatne kiseline ima izražen broj defekata što dovodi do razlike u parametrima rešetke metastanatne kiseline (obe modifikacije) i  $\text{SnO}_2$ , uzrokujući razlike u fizičko-hemijskim osobinama ovih jedinjenja [82,83],

- Metastanatna kiselina gubi vodu zagrevanjem i daje anhidrovan  $\text{SnO}_2$  zbog čega se ne smatra pravim hidratom (2.1.) [84];



U zavisnosti od uslova termičkog tretmana (temperatura, prisustvo kiseonika, vakuum), proizvodi su različitog stepena hidratisanosti sa manje ili više uređenim kristalom. Naime, sa porastom temperature i bez prisustva vazduha metastanatna kiselina se prevodi u anhidrovani  $\text{SnO}_2$ . Gubljenjem vode i dehidroksilacijom dolazi do smanjenja broja defekata i vrednosti  $a$  i  $c$  parametara rešetke; povećava se rastojanje između centralnog atoma Sn i atoma O na vrhovima oktaedra dok se istovremeno skraćuju Sn-O veze baze oktaedra, raste uređenost kristalne rešetke uz smanjenje Sn-O uglova baze zbog čega se i O-O veze baze skraćuju; rast kristala je uniforman, u svim pravcima pri čemu formira sferu [83,85,86],

- Navedene modifikacije imaju različitu stabilnost te i reaktivnost

Usled razlike u veličini primarne čestice peptida, stepenu hidratisanosti i aglomeracije, kristalnoj uređenosti i površinskoj strukturi,  $\alpha$ - i  $\beta$  modifikacija imaju različitu stabilnost:  $\alpha$ -stanatna kiselina rastvorna je u vodi, razblaženim mineralnim kiselinama i NaOH;  $\beta$ -stanatna kiselina je inertnija, ne rastvara se u  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ni u bazama dok sporim kuvanjem u koncentrovanoj HCl gradi želatinozan talog rastvoran u bazi (npr. Na-, KOH) [79,84,87].

Zbog svojih, gorenavedenih osobina, metastanatna kiselina komplikuje i otežava kako valorizaciju kalaja tako i drugih metala iz sistema u kojima se pojavljuje.

Kako je prisustvo metastanatanne kiseline uobičajeno u elektro- i hidrometalurškim sistemima tretmana e-otpada, istražene su mogućnosti prevazilaženja problema koje ona izaziva, a o kojima će više biti reči u poglavljima 2.2.1 i 2.2.2.

### 2.1.5 Prečišćavanje rastvora dobijenih transformacijom e-otpada

Bilo da je rastvor dobijen kao proizvod piro-elektrometalurških (elektrolit) ili klasičnih hidrometalurških metoda (rastvori luženja), neophodno je prečišćavanje istog u cilju selektivnog izdvajanja ciljanih metala. Međutim, kada je reč o rastvorima nastalim preradom e-otpada, usled heterogenosti ulaznog materijala te niske efikasnosti separacije gorepomenutim metodama, i dobijeni rastvori su izuzetno kompleksnog hemijskog sastava što otežava i prečišćavanje.

Značaj primene elektrometalurških metoda, odnosno elektrodepozicije, u proizvodnji metala iz rastvora detaljno je istražena i opisana u literaturi kao i njena ograničenja [21,88]. Ta ograničenja prvenstveno se odnose na sadržaj nečistoća u rastvoru: osim Ni, Co, As i Sb, najvažniji ograničavajući faktor procesa je sadržaj jona gvožđa [89]. Ukoliko njegova koncentracija u rastvoru prevazilazi  $1 \text{ g/dm}^3$  dolazi do pada efikasnosti struje usled kompeticije te sporedne reakcije na katodi – redukcije Fe što dalje prouzrokuje nižim stepenom depozicije Cu koji je uz to i lošijeg kvaliteta [90]. Međutim, kretanje kalaja i moguća ograničenja procesa sa stanovišta njegove koncentracije u rastvoru nisu detaljno istražena a najverovatnije usled generalno niske koncentracije istog u elektrolitu nastalom kako primarnom proizvodnjom metala tako i elektrolitu dobijenom uobičajenim pristupom prerade e-otpada koji podrazumeva nizak udeo pomenutog materijala u ulazu.

Ipak, jasno je da postoje poteškoće u procesu elektrodepozicije i sada kada je udeo e-otpada ulaznog materijala za pirometalurški pristup manji od 50%, a nesumnjivo je da će proces biti znatno komplikovaniji i dodatno otežan ako, odnosno kada, taj udeo, u budućnosti, poraste. Uz to, pored činjenice da dobijene rastvore karakterišu svi nedostaci nasleđeni iz prethodno primenjenih koraka, dodatna poteškoća je nagomilavanje nečistoća kao posledice cikličnosti primenjenog elektro-sistema odnosno konstantne recirkulacije rastvora [91].

*Tečno-tečna ekstrakcija* je još jedna metoda prečišćavanja rastvora, ali i separacije i koncentrovanja metala, koja je našla široku primenu u metalurgiji i decenijama unazad se primenjuje u proizvodnji metala iz primarnih izvora [92,93]. Prva primena ove metode u hidrometalurgiji dovodi se u vezu sa proizvodnjom atomske bombe – tzv. Projekat Menhetn (*engl. Manhattan Project, USA, 1942. godina*), kada je nakon rastvaranja rudnog koncentrata u azotnoj kiselini, uranijum selektivno ekstrahovan etrom a re-ekstrahovan vodom dajući čist uranil-nitrat ( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ). Kasnije su razvijane metode za ekstrakciju vrednih metala (Pb, Th, Nb, Zr..) da bi šezdesetih godina prošlog veka započela primena u metalurgiji bakra [94]. Sada je cilj TTE primeniti i u procesu reciklaže e-otpada.

Metoda TTE zasniva se na prenošenju mase supstance iz jedne tečne faze u drugu. Tečne faze koje učestvuju u procesu dovode se u kontakt i u opštem smislu one su nemešljive. U većini slučajeva jedna od faza sistema ekstrakcije je vodena i u njoj je rastvorena supstanca od interesa, ona koju je neophodno izdvojiti iz rastvora (rastvorak). Druga faza je organska (ekstragens), koju čine ekstrakciono sredstvo i njegov rastvarač. Interakcijom vodene i organske faze dolazi do solvatacije, heliranja ili jonske izmene i to su upravo mehanizmi prevođenja rastvorka iz vodene u organsku fazu. Dalje se organska faza, koja sada sadrži

rastvorak od interesa (ekstrat), dovodi u kontakt sa pogodnim hemijskim jedinjenjem, a najčešće njegovim vodenim rastvorom (re-ekstragens), pri čemu dolazi do procesa suprotnog ekstrakciji – do re-ekstrakcije. Rastvor dobijen re-ekstrakcijom (re-ekstrat) sadrži čist koncentrovan rastvorak pogodan za dalju valorizaciju (npr. kada je reč o jonima metala) dok je organska faza pogodna za ponovnu upotrebu [95,96].

Ekstrakcija metala najčešće se odvija mehanizmom heliranja odnosno građenjem helatnih kompleksa sa ekstrakcionim sredstvom organske faze. Naime, većina soli metala je nerastvorna u organskoj fazi dok u vodenoj dolazi do disocijacije usled njihove snažne jonske prirode te građenja jakih elektrolita. Međutim, kako u vodenom rastvoru dolazi i do hidratacije jona metala, ta hidratizovana voda onemogućava ekstrakciju odnosno građenje helatnog kompleksa, zbog čega ju je neophodno eliminisati do dobijanja elektroneutralne molekulske vrste kompatibilne niskoj dielektričnoj konstanti karakterističnoj za ekstrakciona sredstva koja se koriste u procesu separacije metala. Neophodno je da ekstrakciono sredstvo ima barem jednu kiselu grupu sa pokretnim atomom vodonika i baznu grupu sa slobodnim elektronskim parom da bi kao takav zamenio hidratacionu vodu metala gradeći kovalentnu vezu sa metalom od interesa. Ovako nastalo jedinjenja postaje nerastvorno u vodenoj a rastvorno u organskoj fazi što rezultuje ekstrakcijom rastvorka. U helatnim kompleksima organske faze i metala, poslednji je za ekstrakciono sredstvo vezan preko dva i više mesta u koordinacionoj sferi jona metala tako da funkcionalne grupe ekstrakcionog sredstva i prostorno moraju biti raspoređene tako da omogućavaju građenje stabilnog kompleksa. Stoga, stabilnost kompleksa zavisi od prirode i koordinacionog broja metala i njegovog valentnog stanja i jonskog radijusa, prirode liganda odnosno baznosti aktivnog centra ekstrakcionog sredstva i stereohemije kompleksa [97,98].

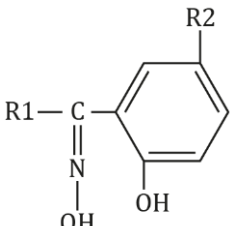
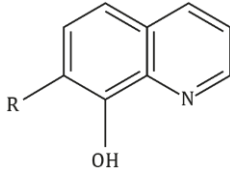
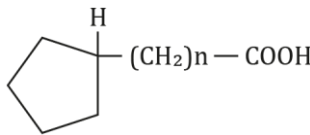
Ekstakciono sredstvo bi trebalo da ima visoku ekstrakcionu sposobnost i selektivnost, da ne otežava re-ekstrakciju ni odvajanje od vodene faze (optimalne fizičke karakteristike), da bude bezopasan za rukovanje (netoksičan, nezapaljiv, neisparljiv), stabilan i jeftin. Naročito se vodeći poslednjom stavkom ali i fizičkim osobinama, ekstrakciono sredstvo se retko koristi u čistom obliku. U tom smislu, u cilju smanjenja troškova i poboljšanja fizičkih osobina, kao rastvarači ekstrakcionog sredstva koriste se organska jedinjenja koja nemaju sposobnost ekstrahovanja rastvorka (inertna su). Ipak, ovi rastvarači mogu da utiču na ekstrakciono sredstvo, menjajući njegove hemijske osobine te tako indirektno da utiču i na ekstrakciju. U slučaju ekstrakcije katjona metala, optimalni rastvarač bi trebalo da ima nisku dielektričnu konstantu kojom ne pospešuje polimerizaciju ekstrakcionog sredstva preko vodoničnih mostova čime se izbegava negativan uticaj na efikasnost ekstrakcije. Od brojnih rastvarača koji su u primeni (n-heksan, kerozin, benzen, toluen, hlorofom), kerozin se najčešće primenjuje u industriji [99,100].

Karakteristike TTE kao metode a koje se odnose na jednostavnost operacija, niske operativne troškove, selektivnost, široku oblast koncentracije rastvorka, veliku brzinu odvijanja procesa i fleksibilnost doprinele su sve većoj primeni ove metode u industriji [93].

Sama fleksibilnost je od velikog značaja kada se TTE razmatra za primenu u procesu reciklaže e-otpada jer rigidni procesi teško mogu da prate fluktuacije u sastavu ovog materijala. Uz to, konstantno se radi na razvoju i unapređenju ekstrakcionih sredstava kako bi se obezbedila selektivnost, povećala efikasnost i olakšala re-ekstrakcija. Različita ekstrakciona sredstva, modifikovana ili ne, čista ili kao sinergetske smeše koriste se u ekstrakciji bakra iz rastvora. To su najčešće ekstrakciona sredstva čije aktivne grupe pripadaju oksimima, hinolinima, organskim kiselinama, ili se baziraju na organofosfornim jedinjenjima. U Tabeli 3 prikazana su najčešće korišćena ekstrakciona sredstva za separaciju bakra, a u nastavku su date

jednačine (od (2.2.) do (2.5.)) koje se koriste za izračunavanje parametara efikasnosti TTE procesa [101].

Tabela 3. Uobičajena organska jedinjenja za ekstrakciju Cu iz rastvora, adaptirano prema [101]

Grupa	Podgrupa	Formula
Oksimi	Hidroksi oksimi (ketoksimi)	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{N} - \text{OH} \\ \diagup \\ \text{RCHOH} \end{array}$ <p>R = alkil niz</p>
	Hidroksibenzofenon oksimi (aldoksimi i ketoksimi)	 <p>R1 = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> R2 = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub></p>
Hinolini	Hidroksihinolini	 <p>R = H, alkil niz</p>
Organske kiseline	Masne kiseline	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{R1} - \text{C} - \text{COOH} \\   \\ \text{R2} \end{array}$ <p>R1/R2 = CH<sub>3</sub>, alkil niz</p>
	Naftenske kiseline	 <p>n = 4-15</p>
Organofosforne kiseline	Kisele	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{R1} - \text{P} - \text{OH} \\   \\ \text{R2} \end{array}$ <p>R1, R2 = OH, OR, R R = alkil niz</p>
	Neutralne	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{R1} - \text{P} - \text{R3} \\   \\ \text{R2} \end{array}$ <p>R1, R2, R3=OR, R</p>

Kvantifikovanje transfera jona metala izražava se koeficijentom distribucije (D), jednačina (2.2.), iz odnosa koncentracije metala u organskoj (OF) odnosno u vodenoj fazi (VF):

$$D = \frac{[M]_{OF}}{[M]_{VF}} \quad (2.2.)$$

S obzirom da se radi o odnosu koncentracija metala, zapreminski odnos faza je od značaja. Osim za izračunavanje parametara procesa, ovaj odnos značajan je i za samo odvijanje procesa: ukoliko je veliko preimućstvo vodene faze, može doći do gubitaka rastvarača a i utvrđeno je i da efikasnost raste primenom više alikvota manje zapremine nego jednog alikvota više zapremine. Sa druge strane, veliko preimućstvo organske faze, osim što zahteva veliku neekonomsku potrošnju ekstrakcionog sredstva, može dovesti do otežanog mešanja i razdvajanja faza.

Koeficijent distribucije dalje se koristi za izračunavanje efikasnosti ekstrakcije (E), jednačina (2.3.):

$$E = \frac{D}{\left(D + \frac{V_{VF}}{V_{OF}}\right)} \times 100 \quad (2.3.)$$

gde su  $V_{VF}$  i  $V_{OF}$  zapremine vodene odnosno organske faze, redom.

Uz to, na osnovu koeficijenta distribucije kvantifikuje se i separacija dva jona (označenih kao  $D_A$  i  $D_B$ ) iz istog vodenog rastvora – separacioni koeficijent ( $\beta$ ), jednačina (2.4.), koji mora biti različit od 1 da bi razdvajanje bilo moguće:

$$\beta = \frac{D_A}{D_B} \quad (2.4.)$$

Efikasnost re-ekstrakcije (S) moguće je izračunati prema sledećoj jednačini:

$$S = \left(\frac{[M]_{RE}}{[M]_{OF}}\right) \times 100 \quad (2.5.)$$

gde  $M_{RE}$  označava koncentraciju metala u re-ekstratu a  $M_{OF}$  koncentraciju u organskoj fazi nakon ekstrakcije.

## 2.2 Pregled literaturnih rezultata

Prepoznavanje problema nastalih generisanjem velikih količina elektronskog otpada (e-otpad) a zatim njegove važnosti kao sekundarnog materijala - nosioca vrednih metala, je osnova pokretanja reciklaže ovog otpadnog toka. Međutim, nedostaci postojećih tehnologija koje se primenjuju na ovom polju, a koji su posledica složenosti ulaznog materijala pa tako i složenosti

reakcionih sistema, zahtevaju preduzimanje konkretnih koraka ka njihovom unapređenju. Da bi se to postiglo prvenstveno je neophodno rasvetliti specifične hemijske mehanizme karakteristične za složene reakcione sisteme reciklaže e-otpada, a posebno one koji su ograničavajući faktor efikasne valorizacije materijala.

### 2.2.1 Hidrometalurški pristup tretmanu e-otpada i kretanje kalaja

Već je istaknuto da se hidrometalurški pristup prerade e-otpada zasniva na klasičnim metodama proizvodnje metala iz primarnih izvora ali i da su osnovni pokretači reciklaže ovog sekundarnog izvora metala plemeniti metali – zlato i srebro. Ipak, svest o očuvanju životne sredine i resursa doveo je do potrebe za razvojem sveobuhvatnije valorizacije metala maksimalnim iskorišćenjem e-otpada, odnosno OŠP.

U naučnoj literaturi mogu se naći podaci i metodologija dobijanja i osnovnih [102–105], sa posebnim osvrtom na leguru lema [106,107], i plemenitih metala [108–111] kao zasebnih jedinica. Ipak, poslednjih godina razvijaju se objedinjeni procesi ali opet sa fokusom dobijanja plemenitih metala [75,112,113]. Naime, u prvom koraku luženja, najčešće u sulfatnom oksidacionom sistemu, neselektivno se iz uzorka izdvajaju osnovni metali (Co, Cu, Fe, Ni, Zn) u obliku odgovarajućih jona a u cilju smanjenja njihovog negativnog uticaja na valorizaciju plemenitih metala [114–116]. U narednom koraku pristupa se luženju zlata i srebra, najčešće primenom cijanida, halida, tio- rastvora (-sulfata, -uree) ili carske vode [74,117]. Iako cijanidno luženje dominira kao metoda luženja zlata, uprkos niskoj ceni i visokoj efikasnosti, zbog toksičnosti - kako na zdravlje ljudi tako i negativnog uticaja na životnu sredinu, ova metoda je nepreporučljiva u savremenim procesima reciklaže OŠP. Stoga se poslednjih godina razvijaju alternative metode koje podrazumevaju primenu manje štetnih rastvarača. Ispostavilo se da i oni imaju brojne nedostatke. Naime, tio- rastvori su nestabilni, karakterišu ih spora kinetika luženja i visoka potrošnja rastvarača. Uz to, dovode do pasivizacije površine zlata smanjujući efikasnost luženja [118].

Sa druge strane, iako olovo i kalaj po masenom udelu u e-otpadu, odnosno OŠP kao komponentom bogatom metalima, prate najzastupljeniji bakar, samo mali broj istraživanja odnosi se na njihovu valorizaciju [74,76].

U Tabeli 4 dati su detaljni parametri goreprikazanog opšteg hidrometalurškog pristupa i efikasnost dobijanja pojedinih metala.

Generalno, iako postoji napredak u istraživanju, nesumnjiv je nedostatak sveobuhvatnog procesa a naročito testova na uvećanom nivou koji bi doveli do boljeg razumevanja interakcija sistema i efikasnije valorizacije i drugih metala, ne pretežno Cu, Au i Ag.

Tabela 4. Sumirani procesni parametri luženja metala iz OŠP (prema referencama iz poglavlja 2.2.1)

Sistem luženja	Reakcioni uslovi	Efikasnost	Referenca
2 mol/dm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	30 °C; 3 h;	Cu, 90%	[102]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Č:T=1:10; ambijentalni uslovi; 200 o/min	Cu, 100%	[114]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Č:T=1:10; ambijentalni uslovi; 3 h;	Cu, 96%	[115]
5 mol/dm <sup>3</sup> HF + 5 mol/dm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	40 °C; 1 h; 200 o/min;	Cu, Zn, Ni, 99,5%;	[103]
1. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + CuSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3. vazduh + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1. Č:T=1:20; 30 °C; 1,5 h; 400 o/min; 2. 80 °C; 2 h; 350 o/min; 3. Č:T=1:20; 70 °C; 4,5 h; 400 o/min; protok vazduha= 3 dm <sup>3</sup> /min	1. Fe, 92,6%, Al, 90,5%; Zn, 89,7%; 2. Sn, 92,7%; 3. Cu, 95,7%	[104]
4 mol/dm <sup>3</sup> HNO <sub>3</sub> (nakon pirolize i separacije metalične frakcije)	Č:T=3:100; 90 °C; 60 min; 250 o/min;	Cu, Fe, Pb, 99,9%; Ni, 57,5%	[105]
1. 2 mol/dm <sup>3</sup> HCl 2. 0,1 mol/dm <sup>3</sup> HCl	1. Č:T=1:25; 25 °C; 165 min; 2. Č:T= 4:25; 25 °C; 10 min; (Cl <sub>2</sub> generisan pri 714 A/m <sup>2</sup> )	1. Cu, 97%; Au, 5%; 2. Au, 93%	[112]
1. 1,5-2 mol/dm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> 2. 10 g/dm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 20 g/dm <sup>3</sup> SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + 6 g/dm <sup>3</sup> Fe <sup>3+</sup>	1. 40 cm <sup>3</sup> /h H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; 16 dm <sup>3</sup> /h O <sub>2</sub> ; Č:T=1:20-1:10; 75-80 °C; 5 h; 300 o/min; 2. Č:T=1:5; 40 °C; ≥200 min; 600 o/min	1. Cu; Au; 2. Au;	[75]
1. HNO <sub>3</sub> 2. NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1. 40 °; 6 h; 2. pH=10,5; ambijentalni uslovi; 6 h;	1. Cu, 94,4% 2. Au, 81%; Ag, 88%;	[113]
1. 2 mol/dm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (dvostepeno) 2. 20 g/dm <sup>3</sup> CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + 6 g/dm <sup>3</sup> Fe <sup>3+</sup> + 10 g/dm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3. 10 vol.% NaClO + 2 mol/dm <sup>3</sup> HCl + 1 vol.% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1. Č:T=12:125; 3 h; 200 o/min; 25 °C; 2. 3 h; 200 o/min; 25 °C 3. Č:T=1:10; 60 °C; 3 h;	1. Cu, 99% 2. Au, 85,8%; Ag, 71,4%; 3. Pd, Au, 100%;	[116]
1. 0,2 mol/dm <sup>3</sup> HNO <sub>3</sub> 2. 3,5 mol/dm <sup>3</sup> HCl	1. Č:T=1:100; 90 °C; 45 min; 2. Č:T=1:20; 90 °C; 120 min;	1. Pb, 99,99%; 2. Sn, 98,74%	[106]
2 mol/dm <sup>3</sup> HCl	75 °C; 500 o/min	Sn, 88%; Pb, 99%;	[107]
1. 2 mol/dm <sup>3</sup> HNO <sub>3</sub> 2. 2 mol/dm <sup>3</sup> HCl	1. Č:T=1:5; 80 °C; 1 h; 300 o/min; 2. Č:T=1:5; 80 °C; 3 h; 300 o/min;	1. Pb, 98%; 2. Sn, 80%; Ag, 98%;	[76]
Carska voda	Č:T=1:20;	Pd, 93%; Au, 97%	[108]
24 g/dm <sup>3</sup> CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + 0,6 % Fe <sup>3+</sup>	pH=1; 2 h; ambijentalni uslovi;	Au, 90%; Ag, 50%	[109]
6 -8% NaCN	pH=12,5; 25 °C;	Au, 60 – 70%;	[110]
0,1 mol/dm <sup>3</sup> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,2 mol/dm <sup>3</sup> NH <sub>4</sub> OH + 0,015-0,05 CuSO <sub>4</sub> + 0,01-0,1 mol/dm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Č:T=1:20; pH=9-10; 25-26 °C; 4 h;	Au, 15%; Ag, 3%;	[111]

## 2.2.2 Metastanatna kiselina - prečišćavanje anodnog mulja i kretanje kalaja

Problemi i komplikacije u procesu valorizacije materijala koji sadrži metastanatnu kiselinu možda se najbolje oslikavaju poređenjem uobičajenih metoda prerade anodnog mulja (AM) koji nije opterećen ovim kalajnim jedinjenjem i poteškoćama koje nastaju njegovim prisustvom. Na

žalost, prema saznanjima autora, literatura oskudeva podacima hidrometalurškog pristupa transformaciji metastanane kiseline ili su pak postojeće informacije oprečne.

Godinama unazad razvijeni su različiti piro- i hidrometalurški procesi, kao i njihove kombinacije, u cilju valorizacije metala iz AM. Metode su razvijane u pravcu efikasnog dobijanja bakra i plemenitih metala, zatim Se i Te dok je znatno manje pažnje upućeno kalaju iako ovaj metal u nestandardnom AM zauzima i do 50% masenog udela, u zavisnosti od sadržaja u ulaznom materijalu. Razlog nedovoljno razvijenih procesa za dobijanje kalaja iz e-opada leži u činjenici da je ovaj materijal, a time i nestandardni AM, nova sekundarna sirovina koja dobija na značaju tek poslednjih godina. Stoga, metali koji u prošlosti nisu favorizovani, danas dobijaju na značaju a po svojoj prilici biće značajni i u budućnosti.

Metode prerade AM (Tabela 5) uglavnom su usmerene na dobijanje Cu, Te, Se, Au i Ag; ipak odabir procesa umnogome zavisi od sastava samog AM. Kao posebna vrsta ovog materijala izdvaja se nestandardni bakarni AM koji sadrži značajnu količinu Sn, Pb, Sb, Au, Ag i Ni i čija prerada gotovo da podrazumeva sulfatizaciju radi uklanjanja Cu i Ni a potom alkalno topljenje i luženje ostatka vodom, radi izdvajanja soli kalaja [66].

Tabela 5. Metode prerade anodnog mulja nastalog elektrolitičkom rafinacijom bakra, adaptirano prema [66]

Tehnološki pristup	Metoda	Napomena
Pirometalurški proces	Oksidaciono žarenje	Prevaziđeno
Pirometalurški predtretman praćen hidrometalurškim procesom	Sulfatizaciono ili oksidaciono prženje praćeno luženjem u $H_2SO_4$	Emisija $SO_2$ , otežano razdvajanje Se i Te, niska efikasnost dobijanja Au i Ag; nema podataka za Sn
Piro-hidrometalurški predtretman praćen pirometalurškim procesom	Sulfatizaciono prženje, alkalno topljenje, luženje vodom (izdvajanje Sn), pirometalurško izdvajanje Au, Ag i Pb	Tretman sekundarnog AM
Hidrometalurški predtretman praćen pirometalurškim procesom	1. Luženje u $H_2SO_4$ praćeno oksidacionim prženjem, ili 2. Oksidaciono luženje pod pritiskom praćeno topljenjem, ili 3. Luženje u $Fe_2(SO_4)_3$ , prženje te topljenje u elektrolučnoj peći	Tradicionalna primena
Hidro-piro-hidrometalurški proces	1. Luženje amonijakom pod pritiskom, prženje, luženje u vodi zatim u HCl, ili 2. Luženje u $H_2SO_4$ zatim u tiourei, piro tretman	1. Selektivna ekstrakcija Cu i Se; nema podataka za Sn 2. Nakon izdvajanja Cu i Ag, pirometalurški se dobija legura Pb-Sn
Hidrometalurški proces	1. Hlorovanje, ili 2. Oksidaciono luženje u $HNO_3$ , ili 3. Luženje u mineralnim kiselinama	Ekonomski isplativiji, fleksibilni procesi povoljni za životnu sredinu; nema podataka o kretanju kalaja



Među svim navedenim metodama, dve su u širokoj industrijskoj upotrebi: sulfatizaciono prženje-luženje i kiselo oksidaciono luženje pod pritiskom. Međutim, nijedna od navedenih metoda ne obezbeđuje dovoljno efikasno dobijanje Sn a naročito ne hidrometalurškim metodama. U poslednje vreme, naročito za tretman nestandardnog AM, primenjuje se metoda alkalnog topljenja praćenog luženjem. Na ovaj način uklanjaju se osnovni metali, uz istovremeno obogaćivanje AM plemenitim metalima te se luženjem dobijaju jedinjenja olova i kalaja. Suština procesa je reakcija između  $PbSO_4$  i  $SnO_2$  u baznoj sredini na povišenoj temperaturi, pri čemu dolazi do stvaranja u vodi rastvornih soli – plumbata i stanata [119]. AM iz procesa proizvodnje bakra koji sadrži 12% Cu, 16% Pb i svega 1% Sn topljen je uz dodatak NaOH i  $NaNO_3$  nakon čega je proizvod rastvaran u vodi: neselektivno je izluženo 86% Sn (zajedno sa Pb, Se i As), dok su Cu, Sb, Ag, Au, Pd ostali nerastvoreni [120]. Kombinovanim hidro-pirometalurškim procesom AM koji uključuje luženje Cu (u sistemu  $H_2SO_4 - O_2$ ) i Ag (tiourea i  $Fe^{3+}$ ), zatim topljenje ostatka dodatkom  $Na_2CO_3$  i ugljenika (1h na  $1100^\circ C$ ) dobija se Pb-Sn legura sa udelom kalaja od 33% [65]. Ispitivano je i sekvencijalno luženje nestandardnog AM (koji sadrži 26% Sn i 20% Pb) primenom rastvora  $NaClO_3$ - $NaCl$ - $H_2SO_4$  (u cilju izdvajanja Au i Ag), zatim rastvorom  $HCl$ - $NaCl$ - $CaCl_2$  (radi selektivnog luženja Pb zaostalog u talogu); na kraju je primenjeno alkalno topljenje u cilju prevođenja oksida Sn i Sb u vodorastvorne Na-soli, čime je, nakon kristalizacije iz rastvora, obezbeđena efikasnost izdvajanja soli kalaja od 92% [69]. Pojedina istraživanja oslanjaju se na luženje AM u baznoj sredini ali rezultati pokazuju neselektivnost metoda [121,122]. Hidratisani  $SnO_2$  (metastanatna kiselina), koji sadrži i jedinjenja drugih metala, primenom vakuum destilacije uz redukciju ćumumom moguće je prečistiti od olova ali u proizvodu zaostaje srebro, što dovodi do otežanog njegovog razdvajanja od Sn [123]. Sa druge strane, čisto hidrometalurškim pristupom: luženjem Sn iz anodnog mulja, nastalog elektrolizom Sn-Cu-Ag legura, u 10M HCl ( $+75^\circ C$ , 100 min) postiže se efikasno izdvajanje kalaja kao taloga u obliku metastanatne kiseline [124]. U navedenom istraživanju dobijeni talog nije dalje tretiran a uz to se navodi da dolazi do ko-taloženja srebra u obliku hlorida čime se ovaj vredni metal gubi. Generalno, postoje oprečni rezultati koji se tiču rastvaranja metastanatne kiseline: deo eksperimentalnih rezultata ukazuje na to da metastanatnu kiselinu nije moguće rastvoriti u HCl, dok istovremeno postoje podaci da je to ipak moguće [76,77,106,125].

Literaturni podaci koji se tiču dobijanja kalaja iz proizvoda elektrolize nestandardnih anoda (elektroliza anoda dobijenih topljenjem e-otpada) ali i standardnog AM pokazuju da klasične metode tretmana nisu dovoljno efikasne i/ili selektivne (dobijaju se Pb-Sn legure ili metastanatna kiselina). Uz to, na osnovu fizičko-hemijskih osobina metastanatne kiseline i tehnologije konvencionalne prerade anodnog mulja, nesumnjiva je neophodnost razvoja inovativne metode koja bi obezbedila efikasnu transformaciju ovog stabilnog jedinjenja u cilju omogućavanja kako valorizacije samog kalaja tako i olakšane valorizacije drugih metala rasterećivanjem sistema. A da bi se to postiglo, neophodno je rasvetliti mehanizam transformacije i definisati reakcione parametre i ograničavajuće faktore rastvaranja.

### 2.2.3 Tečno-tečna ekstrakcija bakra iz sulfatnih sistema

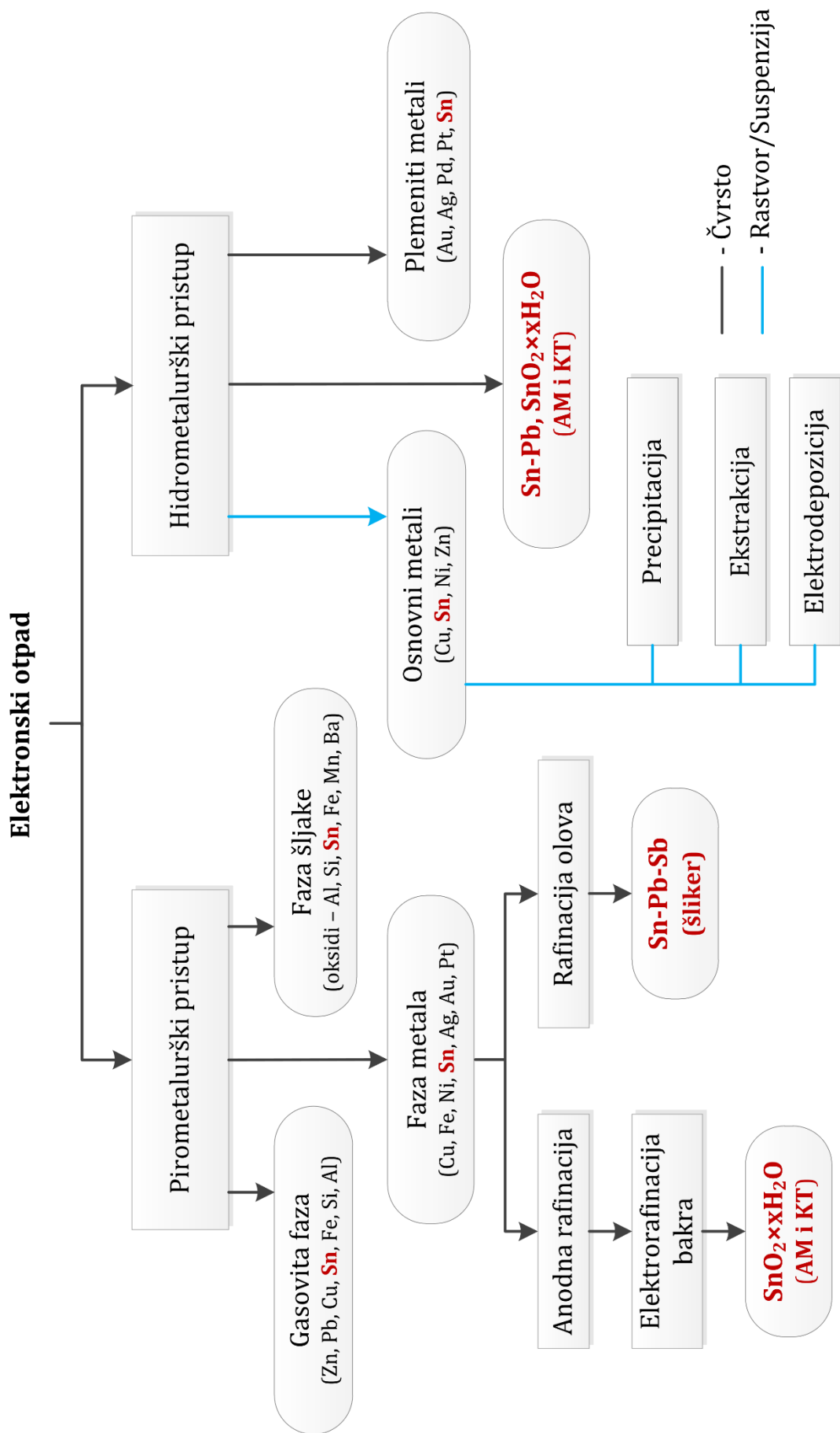
Imajući u vidu da se reciklažom e-otpada i njegovih komponenti nosilaca metala dobijaju rastvori kompleksnog hemijskog sastava, ispitivana je efikasnost primene različitih ekstrakcionih sredstava. Ovaj deo literaturnog pregleda bazira se na rezultatima dobijenih primenom aldoksimskih i ketoksimskih ekstrakcionih sredstava kao vrstama aktivnih grupa korišćenih u eksperimentalnim ispitivanjima obuhvaćenim ovom disertacijom.

Optimizacijom reakcionih uslova tečno-tečne ekstrakcije (TTE) bakra iz rastvora sulfatnog luženja e-otpada – pH ulaznog rastvora od 1,1, ekstrakciono sredstvo Acorga® M5640 koncentracije 16 vol.%, odnos faza od 1 i vreme kontakta faza od 3 min – postignuta je efikasnost od 85%. Utvrđeno je i da efikasnost re-ekstrakcije zavisi od koncentracije korišćenog sredstva, te da je optimalna  $254 \text{ g/dm}^3$  ali i da je tada re-ekstrakcija jona gvožđa kao nečistoće – visoka [27]. Primenom istog ekstrakcionog sredstva, ovog puta modifikovanog izotridekanolom, za ekstrakciju jona bakra iz sulfatnog rastvora u kome dominiraju joni gvožđa i cinka, utvrđeno je da upravo modifikacija dovodi do smanjenja efikasnosti ekstrakcije ciljanog metala ali da istovremeno olakšava re-ekstrakciju. Sa druge strane, rezultati ko-ekstrakcije jona gvožđa variraju ali su generalno niski i u funkciji pH vrednosti ulaznog rastvora [126,127]. Ekstrakciona sredstva na bazi aldoksim/ketoksim smeše, poput onih iz LIX® serije se najčešće koriste za ekstrakciju bakra iz rastvora. Poređenjem LIX® 984N i 612N-LV sa efikasnošću postignutom čisto aldoksimskim sredstvom (Acorga® M5640) utvrđeno je da ekstrakcija bakra iz rastvora koji sadrži jednaku koncentraciju jona gvožđa – oba po  $30 \text{ g/dm}^3$  – je olakšana aldoksimom ali da je ko-ekstrakcija nečistoća u funkciji pH ulaznog rastvora ali i koncentracije samog ekstrakcionog sredstva u organskoj fazi. Kao optimalni uslovi definisani su koncentracija M5640 od 30 vol.% i pH ulaznog rastvora od 0,75 [93]. Slični su i rezultati drugih ispitivanja koji čak sugerišu da je i pored niske koncentracije jona metala nečistoća u kontrolisanom rastvoru (sintetski rastvor soli Cu i pratećih Fe, Cr, Zn, Pb, Ca i Ni, koncentracije 500 ppm) ko-ekstrakcija jona gvožđa visoka ali da zavisi od vrste aktivnog centra ekstrakcionog sredstva: 40 i 12% primenom LIX® 984N odnosno Acorga® M5640, redom [128]. Čak i kada joni bakra dominiraju u sistemu, selektivnost je niska, bilo primenom LIX® serije ili Acorga® OPT ekstrakcionog sredstva te da je ko-ekstrakciju gvožđa teško izbeći [129,130]. Kako ko-ekstrakcija jona gvožđa umnogome zavisi od pH ulaznog rastvora, pojedini rezultati ukazuju na to da je pri  $\text{pH} > 2,5$  moguće ostvariti efikasno razdvajanje jona bakra i gvožđa [131]. Međutim, u pomenutom radu nije diskutovano taloženje gvožđa na pomenutoj pH vrednosti koje je suštinski neizbežno [132]. Generalno, aldoksimski reagensi pokazuju bolju efikasnost i selektivnost ekstrakcije bakra čak i u prisustvu visokih koncentracija jona gvožđa [133], ali se ipak neretko predlaže njegovo uklanjanje pre same ekstrakcije jona bakra [134,135]. Ovakav pristup podrazumeva uvođenje dodatnih procesnih koraka, koji osim uticaja na direktne troškove, znače i nove tačke potencijalnog gubitka metala što bi svakako trebalo izbeći.

Jasno je da je TTE bakarnih jona bila tema brojnih ispitivanja. Međutim, kada se radi o pratećim jonima metala – nečistoćama, najčešće je praćen uticaj jona gvožđa, dok je zanemarljiva pažnja usmerena ka uticaju jona drugih metala takođe prisutnih u sistemu sa bakrom. Osim toga, u ispitivanjima se uglavnom koriste uprošćeni sistemi koji samo delom oslikavaju realnu sliku rastvora nastalih reciklažom e-otpada.

Na osnovu iznetog literaturnog pregleda uobičajenih metoda reciklaže e-otpada, odnosno OŠP, uključujući i metode prečišćavanja, sačinjena je pregledna šema, sa posebnim osvrtom na kretanje kalaja i njegovih jedinjenja kroz sistem (Slika 13).

Veliki izazov predstavlja inkorporiranje ovog sekundarnog materijala u postojeće metalurške procese, a bez prethodnog razblaživanja, bilo primarnim bilo drugim sinergetskim otpadnim materijalima, koje bi u načelu trebalo da olakša valorizaciju metala da bi se generalno odgovorilo na principe i zahteve postizanja cirkularne ekonomije.



Slika 13. Šematski prikaz reciklaže e-otpada sa aspekta kalaja (cmo – čvrsto, plavo - rastvor).

### **3. EKSPERIMENTALNI DEO**

*If you are going to change the world,  
you have got to try really different things."*

*Frances Arnold*

### 3.1 Cilj istraživanja

Generalni cilj istraživanja obuhvaćenih ovom doktorskom disertacijom je doprinos smanjenju gubitaka metala kroz postojeće tokove reciklaže e-otpada, prvenstveno se fokusirajući na kontrolu kalaja i njegovih jedinjenja kroz hidro- i piro-elektrometalurški tretman e-otpada.

Primarni cilj istraživanja je rasvetljavanje mehanizama i reakcionih ograničenja transformacije visoko stabilne metastanane kiseline u rastvorna jedinjenja kalaja te prevazilaženje ovog specifičnog problema na polju valorizacije pomenutog metala iz e-otpada.

Sekundarni ciljevi su:

- ispitivanje uticaja reakcionih parametara na kontrolu mehanizama selektivnog rastvaranja metala iz realnih uzoraka otpadnih štampanih ploča (Cu, Sn, Pb, Ag i Au),
- kontrola raspodele kalaja i pratećih jona metala (poput Ni, Fe, Zn, Al, Bi, Co, Sb, Ga...) u sistemu tečno-tečne ekstrakcije uz određivanje njihovog uticaja na selektivnost i efikasnost ekstrakcije bakra iz elektrolita te definisanje optimalne hemijske vrste aktivnog centra ekstrakcionog sredstva za primenu u sistemu ekstremno složenog hemijskog sastava,
- održavanje materijalnog bilansa piro-elektro-hidrometalurških transformacija e-otpada, potvrđenih laboratorijskim testovima na uvećanom nivou.

Ostvarivanje postavljenih ciljeva i rasvetljavanje specifičnih hemijskih procesa omogućava prevazilaženje nedostataka postojećih procesa i efikasnije iskorišćenje vrednosti sadržanih u e-otpadu vraćanjem metala u proizvodne tokove.

### 3.2 Materijali i hemikalije

U eksperimentalnim istraživanjima obuhvaćenim ovom doktorskom disertacijom korišćene su dve grupe odabranih kategorija e-otpada obezbeđene od strane lokalnog centra za reciklažu elektronskog i električnog otpada.

Za ispitivanje selektivnog dobijanja metala (Cu, Pb, Ag, Sn, Au) i praćenje hidrometalurških transformacija jedinjenja odabranih metala korišćen je granulat otpadnih štampanih ploča dobijen mehaničkom pripremom obavljenom u pomenutom centru. Mehanička priprema je obuhvatila manuelno izdvajanje otpadnih štampanih ploča i komponenti iz e-otpada (uz izdvajanje baterija i kondenzatora većih od 25 mm). Izdvojene štampane ploče su zatim primarno usitnjavanje (drobljenje) u mlinu sa lancima opremljenim magnetnim separatorom za uklanjanje fero-magnetičnih materijala (Mewa cross-flow QZ® chain decomposer na frakciju <30 mm). Dobijena frakcija je sekundarno usitnjena šrederom sa rotirajućim noževima (Meccanoplastica® na frakciju <5 mm).

Za ispitivanja kontrole jedinjenja kalaja i selektivnu ekstrakciju bakra uz određivanje raspodele jona pratećih metala kroz piro-elektro-hidrometalurške procese, korišćen je metalni granulat dobijen nakon mehaničkog tretmana različitih kategorija e-otpada (mali kućni aparati, televizori, personalni računari, laptopovi...) koji je uključio: manuelnu separaciju praćenu primarnim usitnjavanjem mlinom sa lancima, zatim elektromagnetnu te manuelnu separaciju (uklanjanje krupnih delova bakra, aluminijuma, baterija...). Nakon toga usledilo je sekundarno usitnjavanje sa granulisanjem i na kraju finalna separacija frakcija (mehanička, magnetna, elektrostatička i pneumatska). Ostale kategorije e-otpada, koje su zajedno sa frakcijom

metalnog granulata, korišćene u pomenutim ispitivanjima (štampane ploče, procesori, memorijske kartice) dostavljene su mehanički netretirane.

Sve hemikalije koje su korišćene u ispitivanjima na laboratorijskom nivou bile su analitičkog stepena čistoće (*pro analysi, p.a.*), dok su hemikalije korišćene za laboratorijske testove na uvećanom nivou bile tehničkog stepena čistoće:

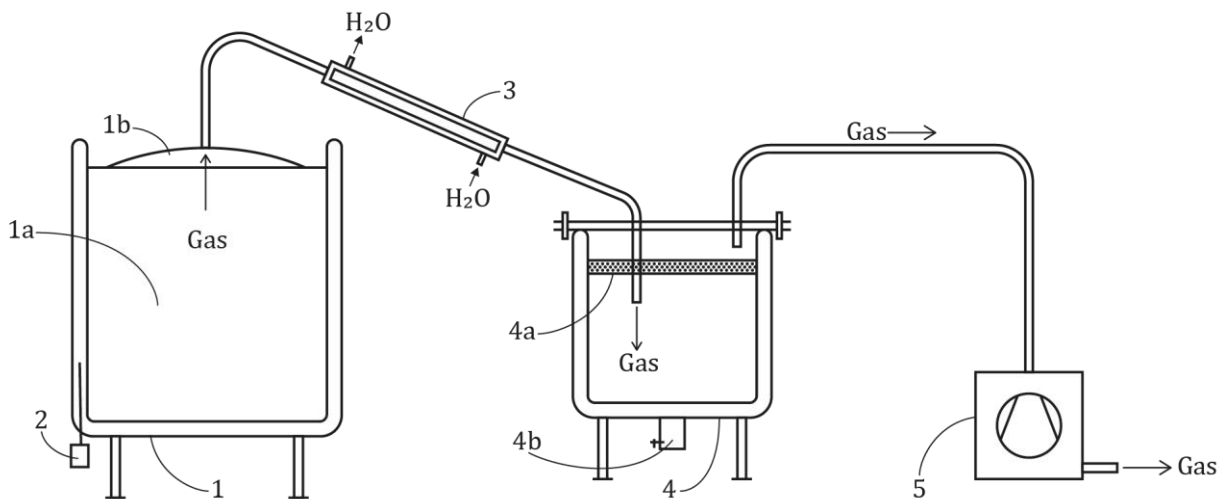
- sumporna kiselina, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, proizvođač Metal-Export (tehnički stepen čistoće),
- sumporna kiselina, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, proizvođač Carlo Erba,
- hlorovodonična kiselina, HCl, proizvođač Metal-Export (tehnički stepen čistoće),
- hlorovodonična kiselina, HCl, proizvođač Macron,
- azotna kiselina, HNO<sub>3</sub>, proizvođač Sigma Aldrich,
- fluorovodonična kiselina, HF, proizvođač Sigma Aldrich,
- vodonik-peroksid, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, proizvođač NRK inženjering,
- Cu listovi; 99,99% čistoće,
- Pb listovi; 99,9% čistoće,
- legura olova i antimona, PbSb7 (tehnički stepen čistoće),
- Cu prah, proizvođač Centrohém,
- Zn prah, proizvođač Betahém,
- Mg prah, proizvođač Sigma Aldrich,
- urea, proizvođač Lach-Ner,
- želatin, proizvođač Torlak,
- koagulant, Brenntamer A3322<sup>®</sup>,
- natrijum-karbonat, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, proizvođač Centrohém,
- natrijum-hlorid, NaCl, proizvođač Centrohém,
- natrijum-hidroksid, NaOH, proizvođač Ficher Chemicals,
- bakar(II)-sulfat-pentahidrat, CuSO<sub>4</sub>×5H<sub>2</sub>O, proizvođač Nekk Europe (tehnički stepen čistoće),
- gvožđe (II)-sulfat-heptahidrat, FeSO<sub>4</sub>×7H<sub>2</sub>O, proizvođač Centrohém,
- magnezijum(II)-hlorid-heksahidrat, MgCl<sub>2</sub>×6H<sub>2</sub>O, proizvođač Centrohém,
- kerozin, proizvođač Sigma Aldrich,
- Acorga<sup>®</sup> M5640, proizvođač Solvay,
- Acorga<sup>®</sup> OPT 5510, proizvođač Solvay,
- LIX<sup>®</sup> 984N, proizvođač BASF.

### 3.2.1 Priprema e-otpada – vakuum piroliza

Postupkom vakuum pirolize je izvršena depolimerizacija dostavljenih frakcija e-otpada, namenjenih za piro-elektrometalurška (PEM) ispitivanja. Ovaj korak pripreme pre dalje upotrebe ulaznog materijala je bio neophodan radi uklanjanja polimera i drugih organskih jedinjenja koje bi u suprotnom ugrozila pirometalurški proces.

Vakuum piroliza (VP) je vrsta klasičnog procesa pirolize, te podrazumeva termičku dekompoziciju materijala na povišenoj temperaturi u odsustvu kiseonika i drugih oksidacionih sredstava ali na pritiscima nižim od standardnog atmosferskog pritiska ( $p_0=101,3$  kPa). Pod navedenim uslovima, proces generalno zahteva niže temperature i kraće vreme zadržavanja u odnosu na klasičnu pirolizu a vakuum obezbeđuje i uslovno rečeno inertne uslove, smanjujući mogućnost pojave sekundarnih reakcija u parnoj fazi [136].

Postupak je izvođen u elektrootpornoj peći sa cilindričnom komorom (ukupne instalacione snage 10 kW) u koji je smeštena cilindrična retorta za prihvatanje materijala (izrađena od vatrootalnog čelika) sa poklopcem za hermetičko zatvaranje i priključkom na vakuum, opremljenom sistemom za hlađenje, prihvatanje kondenzata (organskog ulja) i sistemom za prečišćavanje otpadnih gasova (Slika 14).



Slika 14. Šematski prikaz sistema za vakuum pirolizu (1 – elektrootporna peć, 1a - retorta od vatrootalnog čelika, 1b - hermetički zatvoren poklopac peći, 2 – termopar, 3 - vodom hlađeni kondenzator, 4 - sigurnosna saug boca, 4a – filter, 4b - slavina za ispuštanje kondenzata, 5 – vakuum pumpa).

Urađene su dve probe VP, a sastav šarži i maseni bilans procesa dati su u Tabeli 6. Vakuum piroliza je izvođena na temperaturi od  $500 \pm 10$  °C (prema režimu: zagrevanje 150 °C/h, zadržavanje uzorka 1 h, hlađenje 4 h) pod pritiskom u vakuumu od  $10 \pm 2$  kPa, uz primenu opreme za hlađenje i filtraciju otpadnih gasova. Čvrsti ostatak svake od proba-depolimerizovani uzorci (DP\_1 i DP\_2, prema odgovarajućim VP probama 1 i 2) – korišćen je kao deo ulaznog materijala u narednom, pirometalurškom, procesu. Na Slici 15 prikazan je izgled uzoraka pre i nakon procesa.

Tabela 6. Šarža i proizvodi pripreme uzoraka vakuum pirolizom

	ULAZ	
	VP_1, %	VP_2, %
Otpadne štampane ploče	60,00	83,00
Memorijske kartice	30,00	5,00
Procesori	10,00	12,00
	IZLAZ	
	DP_1, %	DP_2, %
Čvrsti ostatak	76,80	73,55
Gasovi	8,07	8,94
Kondenzat	15,13	17,51



Slika 15. Uzorak pre i nakon vakuum pirolize.

### 3.2.2 Piro-elektrometalurške transformacije e-otpada

U cilju dobijanja realnih uzoraka korišćenih za eksperimente u okviru ove disertacije, urađen je specijalno dizajnirani eksperiment PEM postupka tretmana e-otpada. Za razliku od tradicionalnog, ulazni materijal u primenjenom postupku bio je isključivo e-otpad, i u pirometalurškom procesu ciljano je izbegnut uobičajeni korak prečišćavanja anoda - korak oksidacione anodne rafinacije, sve kako bi se dobili kompleksni proizvodi nestandardnog hemijskog sastava, bogati jedinjenjima kalaja, olova, gvožđa, nikla, cinka i plemenitim metalima.

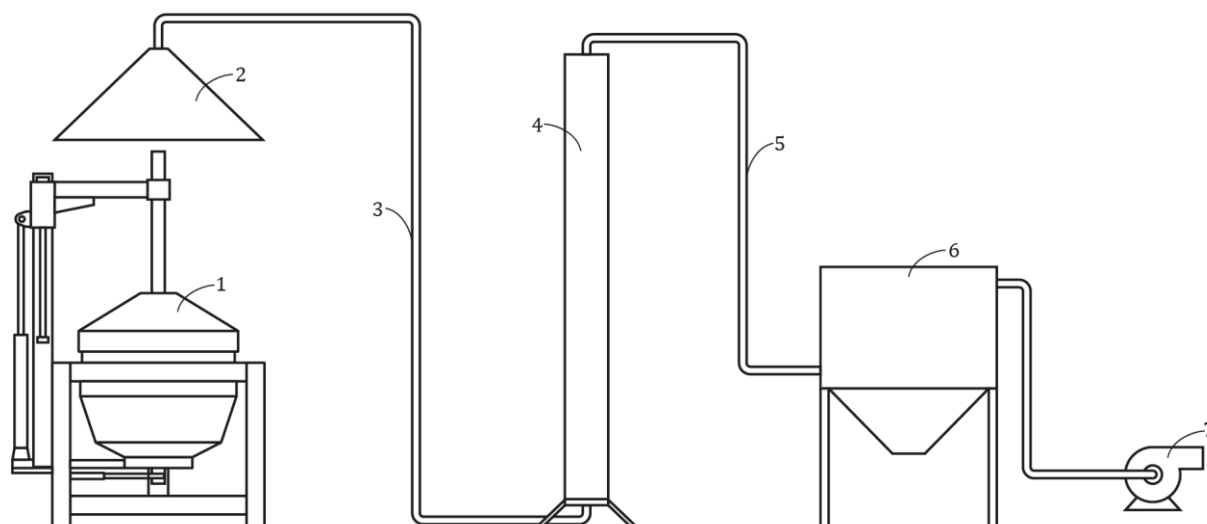
U tom smislu, nakon pripreme materijala postupkom VP, usledio je pirometalurški postupak koji je obuhvatio redukciono topljenje te izlivanje anoda. U sledećem, elektrometalurškom, postupku, izlivenne anode korišćene su kao polazni materijal za elektrolitičku rafinaciju bakra (ER). Urađene su dve probe laboratorijskih testova na uvećanom nivou. Proizvodi prve probe (PEM\_1) - anodni mulj i po prvi put dobijen proizvod označen kao kalajni talog - korišćeni su za ispitivanje i optimizaciju uslova transformacije metastanatanne kiseline u rastvorna jedinjenja kalaja, te određivanje kinetike procesa i predlog mehanizma rastvaranja. Proizvod druge probe



(PEM\_2) – elektrolit – korišćen je za eksperimente kontrole jona kalaja i pratećih metala (prvenstveno Sn, Fe, Zn, Ni, Pb) u procesu selektivne ekstrakcije Cu iz rastvora složenog hemijskog sastava metodom TTE, utvrđivanje optimalne hemijske vrste aktivnog centra ekstrakcionog sredstva i definisanje raspodele elemenata u sistemu.

### 3.2.2.1 Dobijanje kalajnog taloga i anodnog mulja

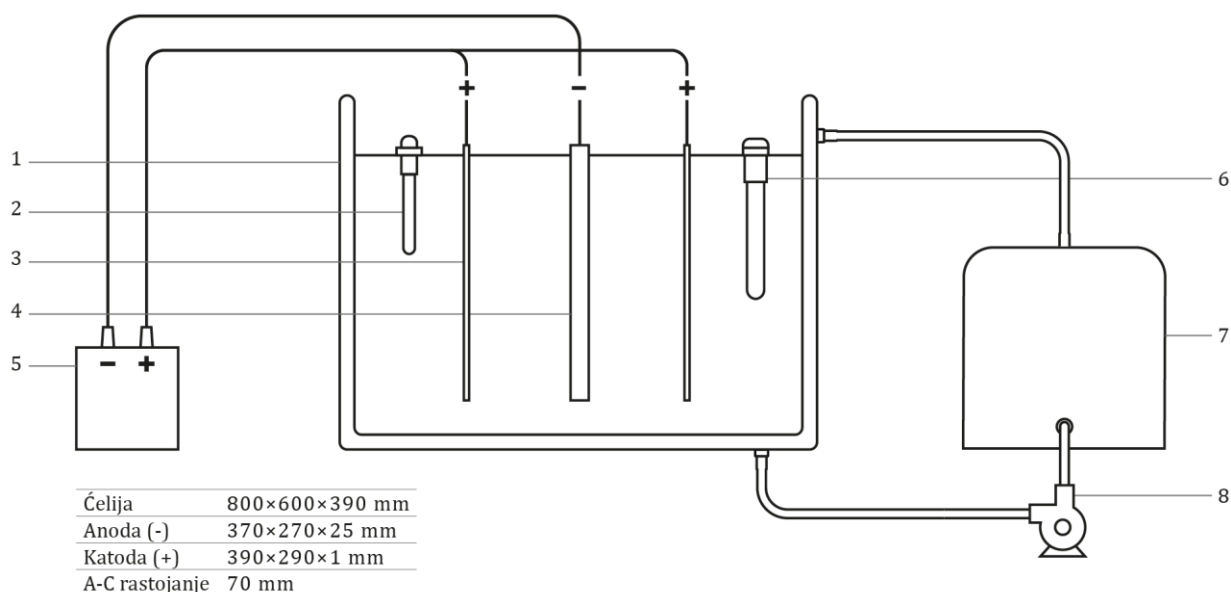
Za prvu probu procesa, PEM\_1, korišćen je lot uzorka od 500 kg, sačinjen od 65% metalnog granulata, 15% otpadnih štampanih ploča kompjutera, 5% otpadnih štampanih ploča monitora, 11% memorijskih kartica i 4% procesora polimerne osnove. Nakon depolimerizacije (postupak VP\_1), pripremljen je ulazni uzorak za pirometalurški postupak, sačinjen od metalnog granulata e-otpada (65%), depolimerizovanog uzorka (DP\_1, 30%) i šljake kao topitelja (5%), ukupne mase 250 kg. Postupak redukcionog topljenja izvođen je tokom 3 h na temperaturi 1550 – 1650 °C u elektro-lučnoj peći (Slika 16) sa dve grafitne elektrode prečnika 75 mm, ukupne instalacione snage 100 KW, zapremine 0,5 m<sup>3</sup>, sa oblogom od magnezitne cigle, opremljene sistemom za hlađenje i filtraciju otpadnih gasova. Dobijeni proizvodi bili su šljaka (20%), filter prašina (2%) i legura bakra kao metalna faza (75%) od koje su izlivenne anode. Gubitak žarenjem iznosio je 3%.



Slika 16. Šema sistema za redukciono topljenje (1 – elektro-lučna peć, 2- ventilaciona hauba, 3, 5 – cevovod, 4 – kula za hlađenje, 6 – filter, 7 – vučni ventilator).

U sledećem koraku, četiri izlivenne anode, ukupne mase 86,5 kg, korišćene su u elektrometalurškom postupku ER bakra. Postupak je izvođen u elektrolitičkoj ćeliji (Slika 17) opremljenoj sistemom za recirkulaciju elektrolita, na temperaturi od  $55 \pm 2$  °C, pri gustini struje 100-150 A/m<sup>2</sup> i naponu na ćeliji u granicama 0,5 – 0,75 V, tokom 35 dana. Kao katode korišćeni su polazni listovi bakra (Cu>99,99%, aktivna katodna površina od 0,23 m<sup>2</sup>, masa 1 kg). Kao elektrolit, ukupne zapremine 200 dm<sup>3</sup>, korišćen je rastvor bakar(II)-sulfata-pentahidrata (CuSO<sub>4</sub>×5H<sub>2</sub>O), masene koncentracije 45 g/dm<sup>3</sup>, u sumpornoj kiselinu (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) masene koncentracije 160 g/dm<sup>3</sup>. Navedene vrednosti koncentracija su tokom procesa održavane konstantnim, periodičnim proverama te eventualnim korekcijama elektrolita dodavanjem neophodnih količina CuSO<sub>4</sub>×5H<sub>2</sub>O odnosno H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, do postizanja ciljane koncentracije bakra u rastvoru (provera je rađena spektrofotometrijskom metodom) odnosno pH vrednosti (uređaj

INO-LAB® pH-720). Uz to, u elektrolit su periodično, na 10-14 h, dodavani urea, želatin (u količini koja odgovara 0,001% masi anoda) i hlorovodonična kiselina (HCl; 0,1% mase anoda), kao aditivi za unapređenje depozicije Cu i sprečavanje depozicije Ag na katodu.



Slika 17. Šema sistema za elektrorafinaciju (1 – elektrolitička ćelija, 2 – grejač, 3 – katoda, 4 – anoda, 5 – izvor struje, 6 – termopar, 7 – rezervoar za recirkulaciju, 8 – cirkulaciona pumpa za elektrolit), autor [137].

Tokom ER procesa, u elektrolitu je došlo do nekarakteristične pojave suspendovanih čestica koje je bilo neophodno izdvojiti, što je postignuto koagulacijom praćenom fizičkom separacijom faza. Koagulacija je vršena dodatkom 0,2 vol.% rastvora koagulantne visoke molekulske težine masene koncentracije 1 g/dm<sup>3</sup>, u izdvojenu zapreminu elektrolita, uz mešanje od 100 o/min. Nakon odsedanja i dekantovanja, supernatant je pridružen elektrolitu u ćeliji, a koagulat je nakon filtracije i ispiranja vodom sušen u laboratorijskoj sušnici (Memert UNE-500) na 105 °C do konstantne mase. Opisani postupak izdvajanja suspendovanih čestica ponavljan je periodično, na 7 dana.

Po završetku ER procesa te filtracije elektrolita iz koga su prethodno uklonjene suspendovane čestice, čvrsti ostatak filtracije i talog sa dna elektrolitičke ćelije (anodni mulj) su objedinjeni, isprani vodom te osušeni na prethodno opisan način.

Kao finalni proizvodi PEM\_1 procesa dobijeni su katodni Cu (80,0 kg, čistoće 99,85%), anodni mulj (AM, 12,5 kg) i elektrolit. Osim navedenih, od izdvojenih suspendovanih čestica dobijeno je i 4,0 kg čvrstog nestandardnog proizvoda označenog kao kalajni talog (KT).

Eksperimentalno dobijeni KT i AM dalje su korišćeni u eksperimentima za ispitivanje transformacija jedinjenja kalaja, obuhvaćenim ovom doktorskom disertacijom.

### 3.2.2.2 Dobijanje elektrolita

Za drugu probu procesa piro-elektrometalurških transformacija e-otpada, PEM\_2, a u cilju dobijanja elektrolita kao ulaznog rastvora za eksperimente tečno-tečne ekstrakcije (TTE),

korišćen je lot uzorka od 400 kg, sačinjen od 60% metalnog granulata, 5% procesora polimerne osnove i 35% otpadnih štampanih ploča od kojih memorijske kartice čine 5%. Nakon pripreme uzorka metodom depolimerizacije (postupak VP\_2, prema opisu u poglavlju 3.2.1), urađeni su topljenje i ER (prema opisu iz poglavlja 3.2.2.1). Ovoga puta, 300 kg uzorka korišćeno je kao ulaz za redukciono topljenje a dobijeni proizvodi bili su šljaka (18,5%), filter prašina (2,5%) i legura bakra kao metalna faza (75%) od koje su izlivenne anode. Gubitak žarenjem bio je 4%. U ER procesu korišćene su četiri anode ukupne mase 92,4 kg. Kao finalni proizvodi PEM\_2 procesa dobijeni su katodni Cu (85 kg, čistoće 99,83%), anodni mulj (13 kg), kalajni talog (4,3 kg) i elektrolit (200 dm<sup>3</sup>), koji je dalje korišćen za ekstrakciju Cu metodom TTE i prateća ispitivanja obuhvaćene ovom disertacijom.

### 3.3 Metode karakterizacije

Sveobuhvatna fizičko-hemijska karakterizacija primenjena je na polaznim materijalima, ulaznim uzorcima i čvrstim i tečnim proizvodima. Usled izuzetne kompleksnosti materijala i udela elemenata koji se kreće od nekoliko desetina milionitih delova (ppm) do nekoliko desetina stotih delova celog (%), bilo je neophodno kombinovati analitičke metode različite osetljivosti i granice detekcije. Hemijska analiza, osim u svrhe utvrđivanja sastava uzoraka, korišćena je i kao metodologija praćenja efikasnosti primenjenih eksperimentalnih analiza.

- ◇ Udeo magnetične frakcije određen je u granulatu otpadnih štampanih ploča, kao polaznom materijalu hidrometalurških ispitivanja, prevlačenjem permanentnog magnetu, mase 100 g, preko slobodno i ravno nasutog sloja uzorka, te merenja mase izdvojene frakcije. Određivanje je obuhvatilo 3 ponovljene probe na uzorcima mase po 100,00 g, a udeo magnetične frakcije u materijalu izražen je kao srednja vrednost tih merenja.
- ◇ Udeo vlage određen je računskim putem na osnovu razlike u masi uzoraka pre i nakon sušenja na temperaturi od 105 °C tokom 24 h u laboratorijskoj sušnici (Memert UNE-500). Određivanje je obuhvatilo 3 ponovljene probe za svaki uzorak a udeo vlage izražen je kao srednja vrednost tih merenja.
- ◇ Granulometrijski sastav određen je korišćenjem uređaja za sitovnu analizu (Retsch VSS AS 200) koji je opremljen standardnim setom sita, raspona od <36 µm do 5 mm. U zavisnosti od vrste uzorka, korišćena su sita različitog opsega veličine otvora.
- ◇ Rendgenska fluorescentna spektrometrija (XRF, *engl. X-ray Fluorescence Spectrometry*) je nedestruktivna metoda analize hemijskog sastava čvrstih uzoraka, detekcijom i kvantifikacijom emitovanog zračenja talasne dužine karakteristične za svaki element. Pobuđivanje analita postiže se X-zracima iz rendgenske cevi. Korišćeni su uređaji Thermo Scientific ARL Quant'x EDXRF Spectrometer i Niton XL3t, kalibrisani za rad u modu za legure ili opštem modu, u zavisnosti od prirode uzorka.

U cilju određivanja hemijskog sastava XRF metodom, po tri uzorka (mase od po 1,00 kg) granulata otpadnih štampanih ploča i metalnog granulata pripremljeni su topljenjem u indukcionoj peći (Eling Loznica), u redukcionoj atmosferi na temperaturi od 1250 °C, tokom 1 h. Nakon hlađenja u ambijentalnim uslovima izmerena je masa rastopa metala svakog od uzoraka, te analiziran XRF metodom (mod za legure), a rezultat udela metala u početnim

uzorcima određen je računskim putem i dat kao srednja vrednost. Merena je i analizirana i faza šljake (opšti mod), formirana tokom topljenja od stakla i keramike, i nakon računskog određivanja data kao sadržaj nemetalnih materijala u početnom uzorku. Materijalnim bilansom određen je udeo organskih i drugih polimernih materijala uklonjenih sagorevanjem.

Praškasti uzorci anodnog mulja i kalajnog taloga su za XRF analizu pripremljeni presovanjem na laboratorijskoj jednoosnoj hidrauličnoj presi marke ZIM, čija je sila presovanja 500 kN. Po tri odpreska svakog od uzoraka je analizirano (XRF opšti mod), a konačan rezultat je dat kao srednja vrednost.

Pripreme uzoraka za analizu urađene su u Laboratoriji za ekstraktivnu metalurgiju Katedre za Metalurško inženjerstvo, Tehnološko-metalurškog fakulteta (Univerzitet u Beogradu), dok su analize urađene u Laboratoriji Anahem d.o.o. Beograd.

- ◇ Optička emisiona spektrometrija sa varnicom (S-OES, *engl. Spark Optical Emission Spectrometry*) je metoda analize hemijskog sastava za koju je korišćen uređaj SPECTROMAXx arc/spark, kalibrisan za analizu legura bakra. Emitovano zračenje pobuđenih atoma elemenata izazvano varnicom se detektuje i koristi za kvantifikaciju elemenata u čvrstim uzorcima rastopa metala.

Uzorci granulata su pripremljeni prema proceduri opisanoj za analizu XRF metodom. Praškasti uzorci anodnog mulja i kalajnog taloga su za S-OES analizu pripremljeni redukcionim topljenjem u srednje-frekventnoj indukcionoj peći (1250 °C, 30 min) koristeći Cu kao kolektor metala (odnos dodatog Cu prema uzorku AM odnosno KT bio je 20:1).

Pripreme uzoraka za analizu urađene su u Laboratoriji za ekstraktivnu metalurgiju Katedre za Metalurško inženjerstvo, Tehnološko-metalurškog fakulteta (Univerzitet u Beogradu), dok su analize urađene na Institutu za rudarstvo i metalurgiju Bor.

- ◇ Elementalna analiza je destruktivna metoda analize korišćena za određivanje sadržaja ugljenika, vodonika, azota i sumpora u čvrstim uzorcima. Korišćen je Vario EL III, CHNS/O Elemental Analyzer GmbH uređaj. Analize su urađene u laboratoriji Centra za hemiju (Univerzitet u Beogradu - Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju).
- ◇ Atomska apsorpciona spektrometrija (AAS) je instrumentalna kvantitativna analiza, korišćena za određivanje hemijskog sastava uzoraka u tečnom stanju. Za atomizaciju je primenjena plamena metoda (uređaj Perkin Elmer 4000 spectrometer) a uzorci su uvođeni aspiracijom u plamen smešom vazduh/acetilen kao nosačem. Za svaki analit korišćena je odgovarajuća šuplja katoda kao izvor zračenja a kvantifikacija analita vrši se na osnovu količine apsorbovanog zračenja odgovarajuće talasne dužine.
- ◇ Induktivno spregnuta plazma sa optičkom emisionom spektrometrijom (ICP-OES, *engl. Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry*) je instrumentalna kvantitativna analiza, korišćena za određivanje hemijskog sastava uzoraka u tečnom stanju. Ovom metodom, pobuđivanje elemenata uzorka postiže se aspiracijom uzorka u plazmi argona, a kvantifikacija analita vrši se na osnovu intenziteta emitovanog zračenja specifične talasne dužine karakteristične za određivani element.

U cilju određivanja hemijskog sastava čvrstih uzoraka AAS i ICP-OES metodama, isti su prethodno pripremljeni digestijom u carskoj vodi: homogenizovani granulati otpadnih štampanih ploča mase 100,00 g rastvaran je u sveže pripremljenoj smeši koncentrovane  $\text{HNO}_3$  i  $\text{HCl}$  zapreminskog odnosa 1:3, pri Č:T odnosu 1:5, temperaturi od 60 °C, tokom 180 min, uz mešanje brzinom od 300 o/min. Krajnji rezultat dobijen je računskim putem i izražen kao srednja vrednost triplikata analize.

Hemijski sastav rastvora, dobijenih eksperimentima obuhvaćenim ovom doktorskom disertacijom, određen je direktnim AAS odnosno ICP-OES metodom, a nakon eventualne pripreme razblaživanjem rastvora azotnom kiselinom zapreminske koncentracije 2%. Krajnji rezultati masene koncentracije elemenata u analiziranim uzorcima dobijeni su računskim putem.

Pripreme uzoraka i AAS analize urađene su u Laboratoriji za ekstraktivnu metalurgiju Katedre za Metalurško inženjerstvo, Tehnološko-metalurškog fakulteta (Univerzitet u Beogradu), dok su analize ICP-OES metodom urađene u Laboratoriji Anahem d.o.o. Beograd (Thermo Scientific iCAP 6000 sa iTEVA softverom za obradu podataka) i Institutu MOL d.o.o. Beograd (SPECTROBLUE™ TI, sa Smart Analyzer Vision softverom za obradu podataka).

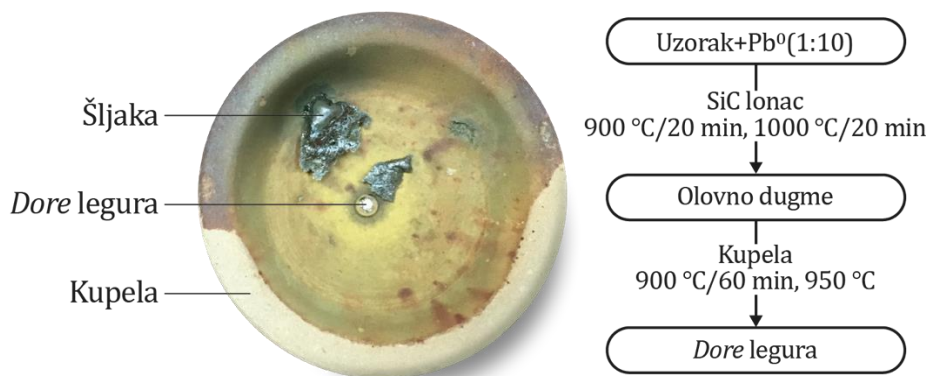
- ◇ UV-VIS spektrofotometrija je kolorimetrijska metoda korišćena za brzo određivanje masene koncentracije bakra u elektrolitu u cilju kontrole odvijanja procesa elektrolitičke rafinacije. Korišćene su kvarcne kivete, uređaj LLG-uniSPEC 2 opsega merenja 190 – 1100 nm, pri čemu je za analizu Cu mereno apsorbirano zračenje na talasnoj dužini 810 nm (u opsegu 500 – 1000 nm) pri optičkom putu od 1 cm. Za obradu podataka (kalibraciju i analizu) korišćen je softverski paket MetaSpec Pro.
- ◇ Rendgensko-difraktometrijska analiza (XRD, *engl. X-Ray Diffraction*) je nedestruktivna metoda primenjena u cilju određivanja faznog sastava ulaznih uzoraka ali i karakterizaciju dobijenih čvrstih proizvoda. Korišćen je Philips PW-1710 X-Pert Pro difraktometar sa  $\text{CoK}\alpha$  rendgenskim zračenjem generisanim pri naponu od 40 kV i jačini struje od 30 mA, a intenziteti difrakcionih maksimuma prikupljeni su u ugaonom intervalu 10° - 120° ugla 2 $\theta$  sa korakom 0,017°. Identifikacija pikova difraktograma urađena je metodom poređenja sa standardima JCPDS baze podataka (*engl. Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), pomoću softvera RIFRANE®. Analize su urađene na Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina (ITNMS) u Beogradu.
- ◇ Termijska analiza uzoraka anodnog mulja i kalajnog taloga, i to termogravimetrijska kuplovana sa diferencijalno termičkom analizom (TG-DTA, *engl. Thermogravimetric and Differential Thermal Analysis*) je destruktivna metoda identifikacije hemijskih jedinjenja na osnovu karakterističnih promene mase i termičkih efekata uzorka tokom zagrevanja. Analize su urađene na uređaju NETZSCH STA 449F3, u atmosferi azota u temperaturnom intervalu 0 – 1000 °C pri koraku zagrevanja 10 °C/min a podaci su obrađeni Netzsch Proteus 6 softverom (Fakultet za materijale, metalurgiju i reciklažu, Košice, Slovačka).
- ◇ Morfologija čestica i proučavanje oblika i veličine istih u ulaznim uzorcima i proizvodima eksperimenata analizirana je primenom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM, *engl. Scanning Electron Microscopy*) na uređaju TESCAN MIRA 3 XMU u oblasti zračenja od 20 keV. Uzorci su pripremani metodom suvog ultrazvučnog raspršivanja tokom 30 min na provodnu karbonsku traku (ultrazvučno

kupatilo od 20 kHz). Za kvalitativno određivanje sastava posmatrane mikrostrukture uzoraka korišćen je SEM kuplovan sa energetsom disperzionom spektroskopijom (EDX, *engl. Energy Dispersion X-ray Spectrometry*) i to uređaj JOEL JSM-IT300LV - EDX 7000, takođe u oblasti zračenja do 20 keV, u atmosferi helijuma, dok je za obradu podataka korišćen Aztec softver. Analize su urađene na Katedri za Neorgansku hemijsku tehnologiju, Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu.

- ◇ Infracrvena spektroskopija sa Fourier-ovom transformacijom (FTIR, *engl. Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) je nedestruktivna metoda kvalitativne strukturne analize, korišćena za identifikaciju jedinjenja i funkcionalnih grupa čvrstih ulaznih uzoraka i proizvoda eksperimenata obuhvaćenih ovom disertacijom a u vezi transformacije kalaja i metastanantne kiseline. Spektri su snimani u oblasti talasnog broja od 4000 do 500  $\text{cm}^{-1}$  na uređaju Thermo Scientific Nicolet 6700 u modu oslabljene totalne refleksije, a obrađeni OMNIC softverom (Laboratorija za Organsku hemiju Katedre za Organsku hemijsku tehnologiju, Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu).
- ◇ Određivanje sadržaja plemenitih metala u čvrstim uzorcima određeno je modifikovanom metodom kupelacije u kombinaciji sa XRF analizom. Postupak podrazumeva topljenje uzorka predmetnog materijala sa olovom u masenom odnosu 1:10 u laboratorijskoj komornoj elektrootpornoj peći na temperaturi od 900 zatim 1000 °C sa zadržkom od po 20 min, a do formiranja tzv. olovnog dugmeta.

Ovom postupku prethodila je priprema uzorka: strugotine legura metala ili praškasti uzorci, poznate mase, tretirani su 20 vol.% rastvorom  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Č:T odnos 1:10, tokom 30-60 min, uz konstantno mešanje na magnetnoj mešalici) uz ukapavanje  $\text{H}_2\text{O}_2$ , koncentracije 30 vol.%, u cilju uklanjanja osnovnih metala (poput Co, Cu, Fe, Ni, Zn). Čvrsti ostatak je nakon separacije faza sušen do konstantne mase na temperaturi od 105 °C a zatim mehanički kompaktiran sa poznatom masom olova koristeći laboratorijsku jednoosnu hidrauličnu presu.

Formirano olovno dugme, koga čini rastop plemenitih i zaostalih osnovnih metala u olovu kao kolektoru, žaren je u istoj peći na 900 °C tokom 60 min a zatim na 950 °C do formiranja tzv. *Dore* legure. Proces se izvodi u specijalnim plitkim sudovima – kupelama, napravljenim od poroznog materijala koji ima ulogu apsorbera olova i osnovnih metala, što vodi ka prečišćavanju rastopa i zaostajanju plemenitih metala (Ag-Au-Pt) na dnu kupele (*Dore* legura) (Slika 18). Nakon hlađenja u ambijentalnim uslovima, merenja mase dobijene *Dore* (laboratorijska analitička vaga Radwag Wagi Elektroniczne AS220/C/2) i XRF analize, sadržaj plemenitih metala određen je računskim putem.



Slika 18. Dore legura dobijena metodom modifikovane kupelacije.

### 3.4 Metodologija istraživanja

Imajući u vidu kompleksnost posmatranih sistema, bilo je neophodno sprovesti sveobuhvatni pristup sagledavanja problema sa različitih aspekata praćenja transformacija jedinjenja odabranih metala. Počev od termodinamičke analize, koja je prethodila dizajniranju eksperimenata, zatim kroz hidro-, piro- i elektrometalurške tretmane, te integralni eksperimentalni pristup, završno sa materijalnim bilansom procesa. Sve faze i pojedinačni koraci različitih postupaka obuhvaćenih ovom doktorskom disertacijom opisani su u daljem tekstu poglavlja.

#### 3.4.1 Termodinamička analiza

U cilju sagledavanja kompleksnih reakcija hidrometalurških sistema, predviđanja potencijalnih uticaja reakcionih faktora, definisanja opštih procesnih koraka i eksperimentalnih uslova, urađena je analiza termodinamičkih karakteristika odabranih ključnih reakcija sistema. Određeni su hemijski potencijal reakcija (promena standardne Gibsove energije,  $\Delta G^{\theta}$ ) u zavisnosti od temperature, kao i analiza stabilnosti faza metala u funkciji oksido-redukcionih (Eh) i pH uslova sredine - *Pourbaix* dijagrami. Termodinamička analiza i simulacija reakcija luženja urađena je primenom HSC Chemistry<sup>®</sup> v. 9.9.2.3 softvera. U nastavku su date osnovne jednačine, (4.1) – (4.11.), na kojima se zasniva izračunavanje u okviru korišćenih softverskih modula [132].

HSC Chemistry<sup>®</sup> softver omogućava izračunavanje hemijske ravnoteže između čistih supstanci i rastvora, a kalkulacije se zasnivaju na entalpiji (H), entropiji (S), toplotnom kapacitetu (Cp) i Gibsovoj energiji (G) hemijskih vrsta. Navedeni proračuni ne uzimaju u obzir kinetiku reakcije, ali u krajnjoj liniji ukazuju na mogućnost odvijanja reakcija na osnovu čega je moguće simulirati reakcije realnih sistema.

Na osnovu entalpije supstance, iskazane kao promena entalpije na dve različite temperature, moguće je izračunati toplotni kapacitet (Cp) pri konstantnom pritisku, (4.1):

$$C_p = \left( \frac{\Delta H}{\Delta T} \right)_{p,n} \quad (4.1)$$

dok se toplotni kapacitet na povišenoj temperaturi računa primenom proširene Kelijeve jednačine:

$$C_p(T) = A + BT \times 10^{-3} + CT^{-2} \times 10^5 + DT^2 \times 10^{-6} + ET^{-3} \times 10^8 + FT^3 \times 10^{-9} \quad (4.2.)$$

pri čemu su A, B, C i D eksperimentalno dobijeni koeficijenti.

Izračunavanje toplotnog kapaciteta dalje omogućava izračunavanje entalpije na određenoj temperaturi, jednačina (4.3.):

$$\Delta H(T) = \Delta H_f + \int_{298,25 \text{ K}}^T C_p dT + \Delta H_{tr} \quad (4.3.)$$

gde  $\Delta H_f$  predstavlja entalpiju formiranja na 298,15 K a  $\Delta H_{tr}$  entalpiju transformacije vrste.

Entropija sistema može se izračunati na osnovu jednačine (4.4.):

$$S = S(298,15 \text{ K}) + \int_{298,25 \text{ K}}^T \left( \frac{C_p}{T} \right) dT + \left( \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr}} \right) \quad (4.4.)$$

gde  $S(298,15 \text{ K})$  predstavlja standardnu entropiju vrste u funkciji toplotnog kapaciteta definisanog temperaturnog opsega, a  $T_{tr}$  predstavlja temperaturu fazne transformacije.

Međusobna stabilnost elemenata, jedinjenja, jonskih vrsta., poredi se na osnovu Gibsove energije, jednačina (4.5.):

$$G = H - S \times T \quad (4.5.)$$

Termodinamički parametri reakcije računaju se iz razlike pojedinačnih parametara proizvoda i reaktanata. A ukoliko se uzme da u sistemu ne dolazi do faznih transformacija, što je slučaj u termodinamičkim analizama urađenim u okviru ove disertacije, tada se promena Gibsove energije sa promenom temperature izražava jednačinom (4.6.):

$$\Delta G = \Delta H_0 + IT + \Delta aT \ln T - \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c}{2} \frac{1}{T} + \frac{\Delta d}{6} T^3 \quad (4.6.)$$

gde je  $\Delta H_0$  standardna promena entalpije.

Na osnovu prikazanih jednačina i baze podataka termodinamičkih parametara sistema zasniva se proračun te termodinamička analiza zadatih hemijskih reakcija u okviru HSC softvera.

Dijagrami stabilnosti faza (*Pourbaix* dijagrami) predstavljaju grafički prikaz ravnoteže elektrohemijskih reakcija, u vodenom rastvoru, u funkciji elektrodnog potencijala ( $E_h$ , mV) i pH vrednosti. Osim ovih najvažnijih parametara, koncentracija metala predstavlja sledeći najznačajniji promenljivi parametar koji utiče na oblasti stabilnosti vrsta.



Za reakciju opšteg tipa (4.7.):



gde A i B predstavljaju vrste, a i b njihove stehiometrijske koeficijente u reakciji, a m i n broj molova razmenjenih elektrona i protona, redom, tada elektrodni potencijal (E), jednačina (4.8.) iznosi:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(B)^b (H)^m}{(A)^a} \quad (4.8.)$$

gde E i  $E^\circ$  predstavljaju ravnotežni i standardni potencijal reakcije, R i F predstavljaju gasnu (8,314 J/K mol) i Faradejevu (96485 C/mol  $e^-$ ) konstantu, a T je temperatura izražena u kelvinima (298,15 K za standardne uslove). Uvrštavanjem vrednosti u (4.8.), dobija se izraz:

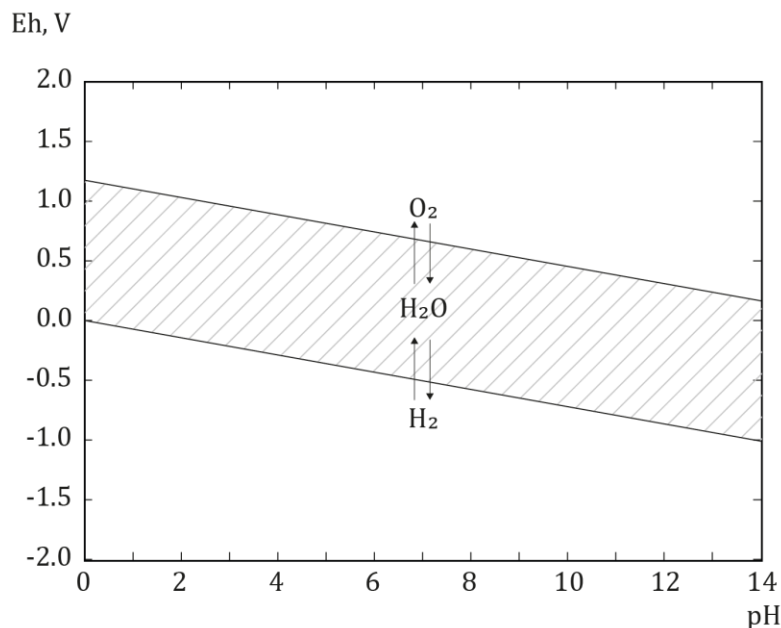
$$E = E^\circ - \frac{RT0,0591m}{n} \text{pH} + \log \frac{(A)^a}{(B)^b} \quad (4.9.)$$

Kao polazna osnova dijagrama stabilnosti faza uzima se stabilnosti vode pri standardnim uslovima (sistem:  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$ , Slika 19) gde se ističu gornja i donja granica stabilnosti vode.

Iznad gornje granice (za  $E_h > 0$ ) sistem teži oduzimanju elektrona iz vrste, uslovi su oksidacioni, i na primeru vode u toj oblasti stabilna vrsta je  $O_2$ , (4.10.). Suprotno, ispod donje granice stabilnosti (za  $E_h < 0$ ) sistem teži predaji elektrona vrsti, uslovi su redukcion i na primeru vode u toj oblasti stabilna vrsta je  $H_2$ , (4.11.).



Sa druge strane, pH vrednost opisuje mogućnost sistema da vrste snabdeva protonima ( $\text{pH} < 7$ ) ili ne ( $\text{pH} > 7$ ).



Slika 19. Dijagram stabilnosti faza vode pri standardnim uslovima (sistem H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>).

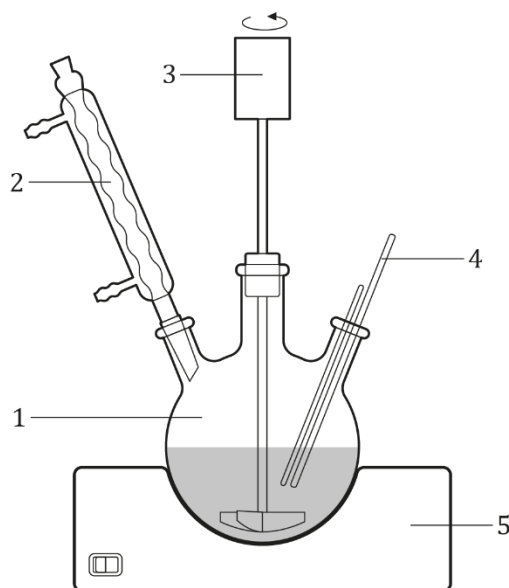
U okviru HSC softvera, dijagrami stabilnosti faza mogu prikazivati brojne vrste (rastvorne jone, hidrokside, okside, kondenzovane okside...) koje neretko istovremeno mogu postojati u sistemu. Oblasti stabilnosti vrsta ograničene su horizontalnim (reakcija u koju su uključeni elektroni bez uticaja pH vrednosti), vertikalnim (reakcija u koju su uključeni protoni bez uticaja elektrona) i dijagonalnim linijama (reakcije zavisne od uticaja i elektrona i protona). Granične linije susednih vrsta predstavljaju ravnotežno stanje.

### 3.4.2 Opis eksperimenata i aparature

#### 3.4.2.1 Hidrometalurške transformacije e-otpada

Eksperimenti luženja granulata otpadnih štampanih ploča obuhvatili su određivanje uticaja različitih procesnih parametara, i to koncentracije sredstva za luženje i oksidacionog sredstva, čvrsto:tečnog odnosa faza (Č:T), temperature, vremena i brzine mešanja, na stepen luženja odabranih metala (Cu, Sn, Ag, Pb i Au) iz predmetnog materijala. Nakon selektivnog luženja iz dobijenih rastvora, odgovarajućim postupcima (elektrodepozicijom, cementacijom, taloženjem, redukcijom) selektivno je dobijen svaki od ciljanih metala.

Testovi optimizacije procesa luženja izvođeni su u troglom staklenom balonu zapremine 2 dm<sup>3</sup>, opremljenom kondenzatorom, mešalicom sa mogućnošću podešavanja broja obrtaja i sistemom za dodatak reagenasa i kontrolu i praćenje pH i temperature (Slika 20). Nakon luženja, separacija faza vršena je vakuum filtracijom korišćenjem levka i boce po *Buchner*-u.



Slika 20. Šema aparature za luženje (1 – reakcioni sud, 2 – hladnjak sa kondenzatorom, 3 – električna mešalica, 4 – sistem za kontrolu pH/temperature/dodatak reagenasa, 5 – kalota sa termoregulacijom).

- ◇ U prvom koraku urađeni su eksperimenti optimizacije reakcionih uslova luženja osnovnih metala. Prilikom ispitivanja uticaja temperature (50 – 80 °C), vremena luženja (30 – 300 min), dodatka H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (koncentracije 30 vol.%) kao oksidacionog reagenasa u opsegu 0 do 40 cm<sup>3</sup>/h i brzine mešanja (100 – 300 o/min) na efikasnost luženja, koncentracija rastvora H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> od 2 mol/dm<sup>3</sup> kao sredstva luženja i čvrsto-tečni odnos faza (Č:T = 1:10) bili su konstantni. Nakon optimizacije navedenih uslova, urađeni su eksperimenti ispitivanja uticaja odnosa faza na efikasnost luženja bakra, u kojima je varirana masa ulaznog uzorka (50 i 200 g), dok je zapremina rastvora H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bila konstantna – 1 dm<sup>3</sup>. Hemijski sastav rastvora luženja određen je AAS metodom, a efikasnost luženja Cu određena je računskim putem, prema (4.12.), korišćenju i za ostale proračune efikasnosti luženja:

$$E = \frac{M_1}{M_0} \times 100 \quad (4.12.)$$

gde M<sub>0</sub> i M<sub>1</sub> označavaju masu elementa od interesa u ulaznom uzorku i proizvodu, redom.

Rastvori luženja dobijeni pod optimalnim reakcionim uslovima i oni dobijeni eksperimentima optimizacije Č:T odnosa, korišćeni su za:

- izdvajanje mikronskih suspendovanih čestica za koje je pretpostavljeno da se radi o hidratisanom kalaj(IV)-oksidu, SnO<sub>2</sub>×xH<sub>2</sub>O; nakon dvostepene separacije faza - prvo filtracijom kroz filter papir veličine pora 38 - 75 μm zatim centrifugiranjem 3 min pri 5000 o/min na uređaju HERMLE Z 206 A) urađena je karakterizacija izdvojene čvrste faze (sušenje do konstantne mase na 105 °C; analiza primenom XRF, XRD i SEM metoda),

- optimizaciju uslova izdvajanja srebra metodom cementacije; za tu svrhu korišćen je Cu prah (<125  $\mu\text{m}$ , Cu >99,5%) koji je u rastvor dodat u 2/1 masenom odnosu prema sadržaju srebra u ispitivanom rastvoru. Reakciju cementacije pokreće razlika redoks potencijala ova dva elementa:  $\text{Ag}^+/\text{Ag}^0 = +0,80 \text{ V}$ ,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0 = +0,34 \text{ V}$  [138], a bakar je odabran kao element koji je već prisutan u rastvoru te se izbegava uvođenje novih nečistoća. Vreme trajanja procesa cementacije (30 min) i pH (2,2 – 2,4) bili su konstantni, dok je temperatura varirana (20 – 40 °C). Vrednost pH podešavana je dodavanjem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u rastvor. Koncentracija jona srebra u rastvorima pre i nakon cementacije određena je AAS metodom a efikasnost cementacije određena je računskim putem.

Poslednja faza dobijanja bakra uključila je set potenciostatskih i galvanostatskih proba, u cilju određivanja graničnih vrednosti napona i jačine struje, koristeći dve elektrode: bakarnu foliju kao katodu i  $\text{PbSb}_7$  leguru kao anodu, obe površine po 3  $\text{cm}^2$ . Polarizacija je kontrolisana korišćenjem Potentiostat/Galvanostat Bank STP 84 uređaja. Nakon toga, urađena je optimizacija temperature (25 – 40 °C), brzine mešanja (0 – 100 o/min), napona na ćeliji i gustine struje (1,9 – 2,4 V i 150 – 300  $\text{A/m}^2$ , uređaj HP 3466a multimeter) u cilju određivanja njihovog uticaja na efikasnost elektrodepozicije bakra iz rastvora luženja. Proces je izvođen u elektrolitičkoj ćeliji zapremine 2  $\text{dm}^3$ , u kojoj je bilo postavljeno 10 katoda (bakarni listovi) i 11 anoda ( $\text{PbSb}_7$  legura), dimenzija 50×60×1 mm, sa međuelektrodnim rastojanjem od 10 mm. Efikasnost procesa odnosno optimalni uslovi definisani su na osnovu kvaliteta dobijenog depozita, čiji je hemijski sastav određen XRF metodom, i na osnovu iskorišćenja struje. Koncentracija jona bakra u elektrolitu, pre i nakon elektrodepozicije, određena je AAS metodom.

- ◇ U drugom koraku urađena je optimizacija procesa selektivnog izdvajanje olova i srebra. Eksperimenti su vršeni korišćenjem granulata otpadnih štampanih ploča iz kojeg su osnovni metali uklonjeni postupkom oksidaciono-sulfatnog luženja pri prethodno definisanim optimalnim uslovima. Čvrsti ostatak, nakon ispiranja vodom te sušenja do konstantne mase (105 °C) korišćen je za eksperimente određivanja uticaja reakcionih uslova na efikasnost luženja olova i srebra, uključujući variranje koncentracije  $\text{HNO}_3$  kao sredstva luženja (1 – 8  $\text{mol/dm}^3$ ), Č:T odnosa ((1-5) : 10) i vremena luženja (30 – 180 min), pri konstantnoj temperature (80 °C) i brzine mešanja (300 o/min). Nakon luženja i separacije faza vakuum filtracijom, rastvori su analizirani AAS metodom i efikasnost određena računskim putem. Rastvor dobijen pri optimalnim uslovima korišćen je za dobijanje olova i srebra taloženjem natrijum-hloridom, koncentracije 4  $\text{mol/dm}^3$ , koji je dodat u višku [139]. Koncentracije jona olova i srebra u rastvorima pre i nakon hloridnog taloženja određene su AAS metodom a efikasnost postupka određena je računskim putem.
- ◇ U trećem koraku ispitana je kinetika luženja zlata. U cilju izvođenja ovih eksperimenata uzorak granulata otpadnih štampanih ploča pripremljen je digestijom u  $\text{HNO}_3$  koncentracije 6  $\text{mol/dm}^3$  pri Č:T odnosu 1:2, temperaturi od 80 °C i brzini mešanja od 300 o/min tokom 2 h kako bi se uklonili svi osnovni metali. Čvrsti ostatak, nakon ispiranja vodom te sušenja do konstantne mase (105 °C), korišćen je za eksperimente luženja zlata. Ovaj proces obuhvatio je luženje rastvorom carske vode na temperaturi od 60 °C, pri Č:T odnosu 1:2 i brzini mešanja od 300 o/min. Tokom procesa (vreme trajanja 3 h) na svakih 30 min uzorkovani su alikvoti rastvora

(po 10 cm<sup>3</sup>) i analizirani AAS metodom. Po završetku luženja i separacije faza vakuum filtracijom, u izdvojeni rastvor, radi uklanjanja viška HNO<sub>3</sub>, dodavana je urea do prestanka izdvajanja para NO<sub>x</sub> jedinjenja. Iz ovako pripremljenog rastvora zlato je izdvajano metodom redukcionog taloženja dodatkom FeSO<sub>4</sub>×7H<sub>2</sub>O, u 100% višku u odnosu na koncentraciju zlata (ambijentalni uslovi) [139]. Nakon taloženja zlata te separacije faza, rastvor je analiziran AAS metodom a efikasnost procesa određena je računskim putem.

- ◇ Nakon optimizacije reakcionih uslova pojedinačnih koraka selektivnog luženja i dobijanja metala iz uzorka granulata otpadnih štampanih ploča, urađen je laboratorijski test na uvećanom nivou u cilju provere i potvrde prethodno dobijenih rezultata laboratorijskih eksperimenata te izrade masenog bilansa procesa. Korišćeno je 5 kg polaznog uzorka. Luženje i taloženja obavljani su u staklenom reaktoru, zapremine 30 dm<sup>3</sup>, koji je opremljen sistemom za dodatak reagenasa, kontrolu temperature i mešanja, i kondenzatorom koji je kuplovan sa sistemom za mokro pranje gasova. Separacija faza nakon luženja urađena je korišćenjem Tromelovog sita (veličine otvora <105 μm) kojim se uz odvajanje rastvora istovremeno i ispira čvrsti ostatak. Zatim je usledila koagulacija suspendovanih čestica metastanatne kiseline iz odvojenog rastvora luženja i to dodatkom rastvora koagulanta visoke molekulske težine masene koncentracije 1 g/dm<sup>3</sup> i to 0,2 vol.% u odnosu na zapreminu osnovnog rastvora, te separacija koagulata korišćenjem filter prese (Yuzhou Gejin S-SS FP). Nakon cementacije Ag iz rastvora oslobođenog suspendovanih čestica, usledila je elektrodepozicija bakra. Za ovaj proces korišćena je elektrolitička ćelija zapremine 15 dm<sup>3</sup>, opremljena sistemom za zagrevanje i recirkulaciju elektrolita, u kojoj je bilo postavljeno 10 katoda (bakarni listovi) i 11 anoda (PbSb<sub>7</sub> legura), dimenzija 150×100×1 mm, sa međuelektrodnim rastojanjem od 30 mm. Proces je izvođen tokom 12 h na temperaturi od 40 °C, pri naponu od 2,2 V, gustini struje od 250 A/m<sup>2</sup> i brzini mešanja od 100 o/min. Korišćen je izvor struje maksimalnog kapaciteta 40 V i 100 A, a za merenje je i ovog puta korišćen HP 3466a multimetar. Koncentracije metala praćene su AAS metodom, a efikasnost je određena računskim putem.

### 3.4.2.2 Transformacija metastanatne kiseline

Ispitivanje uticaja reakcionih parametara na transformaciju metastanatne kiseline, kao stabilnog jedinjenja kalaja, do rastvornog oblika, urađeno je nizom eksperimenata, kroz više faza koje su obuhvatile i korake predtretmana. U svim eksperimentima optimizacije korišćen je pulverizovani uzorak kalajnog taloga (KT, <100 μm,) osim ako nije drugačije naglašeno, Č:T odnos bio je 1:20, sa masom uzorka od 10 g, uz konstantno mešanje magnetnom mešalicom (VELP Scientifica – AREX VTF), a varirani su sledeći uslovi u cilju određivanja:

- o Uticaja temperature (60 – 90 °C),
- o Uticaja koncentracije HCl (2,5 – 6 mol/dm<sup>3</sup>),
- o Uticaja vremena trajanja procesa (45 – 210 min),
- o Uticaja nivoa hidratacije,
- o Uticaja sumpornih jedinjenja sadržanih u uzorku,

o Uticaja dodatka redukcionog sredstva.

Eksperimenti luženja izvođeni su kao triplikati u troglom staklenom balonu, zapremine 500 cm<sup>3</sup>, opremljenom kondenzatorom i sistemom za dodatak reagenasa i kontrolu i praćenje pH, Eh i temperature (poglavlje 3.4.2.1). Separacija faza vršena je centrifugiranjem (5 min na 5000 o/min). Rastvori su analizirani ICP-OES metodom a efikasnost je određena računski. Čvrsti uzorci (nakon predtretmana i luženja) analizirani su SEM i FTIR metodama.

Na samom početku urađena je optimizacija osnovnih reakcionih parametara (temperature, koncentracije HCl i vremena trajanja procesa) a optimalni uslovi, definisani prema postignutoj efikasnosti, primenjeni su u nastavku eksperimentalnog rada.

Dalje, u cilju ispitivanja uticaja nivoa hidratacije metastanatne kiseline na efikasnost njene transformacije u rastvorna jedinjenja, uzorci su podvrgnuti termalnom predtretmanu. Prema literaturnim podacima, nizak nivo hidratacije SnO<sub>2</sub> odnosno struktura bliska kristalnoj ima karakteristike jedinjenja rastvornog u kiselinama i bazama. Ovaj korak obuhvatio je sušenje uzorka KT (po 1 g za svaku probu) u temperaturnom opsegu od 150 do 250 °C, tokom 1 do 3 h, u prisustvu vazduha (oznaka uzorka KT\_A, sušeno u laboratorijskoj sušnici ELEKTRON su-35) ili u vakuumu pritiska 100 kPa (oznaka uzorka KT\_V, sušeno u laboratorijskoj sušnici JEIO TECH OV-11/12). Efikasnost dehidratacije određena je na osnovu razlike u masi pre i nakon termalnog tretmana a urađena je i analiza hemijskog sastava (XRF metoda). Definisani uslovi dehidratacije primenjeni su na uvećani uzorak (100g), koji je dalje lužen pri definisanim reakcionim uslovima temperature, koncentracije HCl i vremena trajanja procesa. Nakon luženja i analiza ICP-OES metodom, izračunata je efikasnost.

Kako bi se utvrdio uticaj sumpornih jedinjenja, sadržanih u uzorku, na efikasnost transformacije metastanatne kiseline, urađeno je uklanjanje istih kao predtretman uzorka KT. Proces je obuhvatio desulfurizaciju dodatkom Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (stehiometrijski prema sadržaju ukupnog sumpora) i destilovane vode (2:1 prema masi uzorka); proces je vođen tokom 30 min na temperaturi od 80 °C. Ovako pripremljeni uzorak (oznaka KT\_DS) sušen je do konstantne mase (105 °C), analiziran (ICP-OES, XRF i FTIR metode) te lužen pri definisanim reakcionim uslovima temperature, koncentracije kiseline i vremena trajanja procesa, nakon čega su usledili analiza i određivanje efikasnosti transformacije kalajnih jedinjenja.

Jedna od faza ispitivanja luženja kalaja metastanatne kiseline bila je i određivanje uticaja redukcionog sredstva, i to Zn<sup>0</sup> praha (Zn>99%, Cd<0,001%, Fe<0,001%, Pb<0,01%;) ili Mg praha (Zn>99%, 0,05% nerastvorno u HCl) u 2/1 molskom odnosu prema kalaju sadržanom u uzorku. Kao ulazni uzorci korišćeni su netretiran (osnovni uzorak KT), termički tretiran (KT-V) i desulfurizovan (KT\_DS), a reakcioni uslovi odgovarali su parametrima definisanim u prethodnim koracima. Izračunavanje efikasnosti transformacije usledilo je nakon analize dobijenih rastvora te ostataka luženja.

Poslednja faza ispitivanja uticaja reakcionih parametara na efikasnost transformacije metastanatne kiseline u rastvorna jedinjenja kalaja bazirana je na eksperimentima rastvaranja kalajnog taloga – osnovnog (KT) ili desulfurizovanog (KT\_DS) na 90 °C tokom 90 min, uz dodatak MgCl<sub>2</sub>×6H<sub>2</sub>O u 2/1 molskom odnosu magnezijuma prema kalaju sadržanom u uzorku, sa ili bez dodatka HCl (6 mol/dm<sup>3</sup>).

Optimalni reakcioni uslovi definisani prethodnim nizom eksperimenata primenjeni su na uzorku anodnog mulja (AM) – desulfurizovan uzorak, Č:T odnos 1:20, 6 mol/dm<sup>3</sup> HCl, 90 °C, Mg<sup>0</sup> prah u 2/1 molskom odnosu prema kalaju sadržanom u uzorku, tokom 90 min uz

konstantno mešanje magnetnom mešalicom. Cilj je bio provera definisanih reakcionih parametara na efikasnost luženja kalaja odnosno transformacije metastanatne kiseline iz uzorka generalno kompleksnijeg hemijskog sastava i manjeg udela same metastanatne kiseline u njemu, u poređenju sa uzorkom kalajnog taloga.

U završnoj fazi urađen je laboratorijski test luženja na uvećanom nivou, pri prethodno definisanim optimalnim reakcionim uslovima (desulfurizovani uzorak, Č:T odnos 1:20, 6 mol/dm<sup>3</sup> HCl, 90 °C, Mg<sup>0</sup> prah u višku, tokom 90 min uz konstantno mešanje od 300 o/min). Korišćeno je 200 g uzorka a test je urađen u staklenom reaktoru zapremine 5 dm<sup>3</sup>, opremljenom kondenzatorom, mešalicom sa mogućnošću podešavanja broja obrtaja i sistemom za dodatak reagenasa i kontrolu i praćenje pH i temperature. Tokom procesa, uzorkovani su alikvoti rastvora (po 25 cm<sup>3</sup> kako bi se minimalno remetio odnos faza) na svakih 4 - 5 min, nakon dodate porcije redukcionog sredstva, u cilju određivanja kinetike procesa luženja i zavisnosti efikasnosti u odnosu na količinu dodatog redukcionog sredstva ali i provere i potvrde rezultata dobijenih na laboratorijskom nivou. Rastvori su analizirani ICP-OES metodom a efikasnost određena računski, uzimajući u obzir promenu ukupne zapremine suspenzije.

### 3.4.2.3 Izdvajanje bakra iz elektrolita metodom tečno-tečne ekstrakcije

Tečno-tečna ekstrakcija (TTE), kao metoda separacije odnosno prečišćavanja rastvora, odabrana je za praćenje uticaja helatnih kompleksa metala nečistoća na selektivnost ekstrakcije bakra iz elektrolita, dobijenog specijalno dizajniranim piro-elektrometalurškim postupkom tretmana e-otpada. Cilj je bio određivanje uticaja, prvenstveno, Sn, Ni, Fe i Zn kao jona metala prisutnih u najvišoj koncentraciji i visokog potencijala ometanja selektivnosti kompleksiranjem sa aktivnim centrom ispitivanih ekstrakcionih sredstava, ali i uticaja jona u tragovima (Al, B, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Mg, Mn, Na, Pb, Sb, Ga i Ge), na efikasnost ekstrakcije i re-ekstrakcije ciljanog metala. U tom smislu, urađen je niz eksperimenata radi optimizacije oba pomenuta koraka, koji se odvijaju prema opštoj reakciji (4.13.):



gde je M<sup>n+</sup> rastvorak a HA ekstrakciono sredstvo.

Reakcioni parametri varirani tokom procesa dati su u Tabeli 7. Svi eksperimenti izvođeni su na sobnoj temperaturi. Šema celokupnog procesa prikazana je na Slici 21.

Ciljana koncentracija organske faze pripremljena je rastvaranjem ekstrakcionog sredstva u kerozinu. Ovaj rastvarač odabran je na osnovu svojih fizičko-hemijskih karakteristika - prvenstveno niske dielektrične konstante, a osim toga, pogodan je i za primenu u industrijskim uslovima. U eksperimentima su korišćena tri ekstrakciona sredstva koja se međusobno razlikuju po hemijskoj vrsti aktivnog centra, i to:

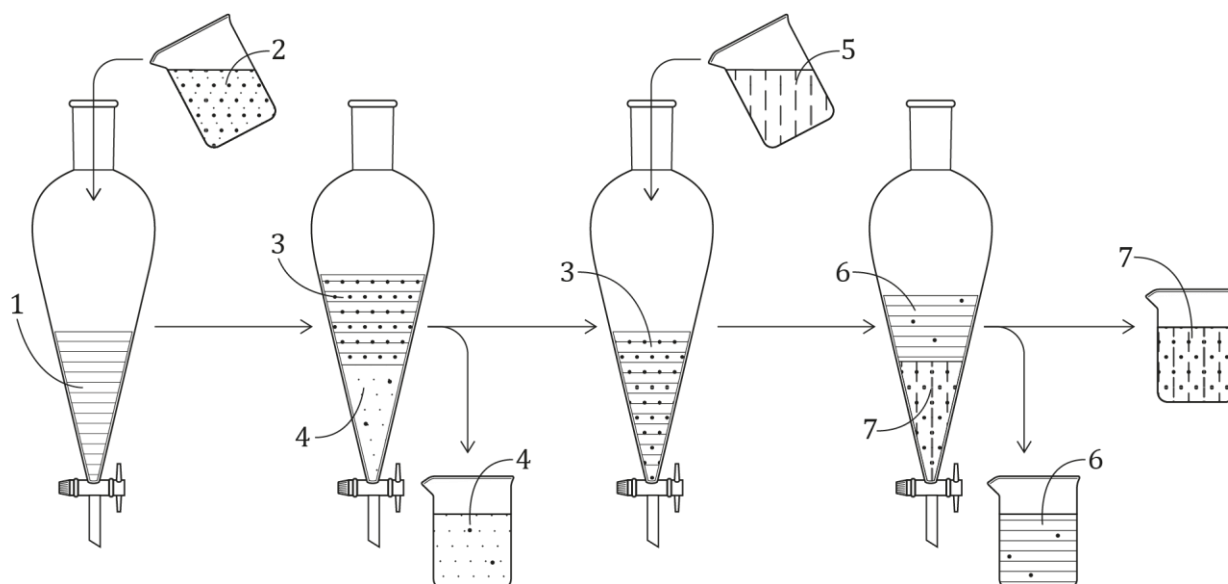
-aldoksim, razgranat, sa 2-hidroksi-5-nonil-salicilaldoksim aktivnim centrom (komercijalni naziv: Acorga<sup>®</sup> M5640)

-aldoksim/ketoksim, nemodifikovan, sa 2-hidroksi-5-nonil- salicilaldoksim i 2-hidroksi-5-nonilacetofenon oksim aktivnim centrima (komercijalni naziv: LIX<sup>®</sup> 984N)

-aldoksim/ketoksim, sa estarskom modifikacijom na C9 (komercijalni naziv: Acorga<sup>®</sup> OPT 5510)

Tabela 7. Reakcioni parametri optimizacije procesa TTE

Parametar	Ekstrakcija	Re-ekstrakcija
Koncentracija ekstrakcionog sredstva u organskoj fazi, vol. %	5; 10; 15; 20; 25; 30;	
Masena koncentracija H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , g/dm <sup>3</sup>	/	100; 120; 140; 160; 180; 200;
Odnos organske i vodene faze (O/V)	1/3; 1/2; 1/1; 2/1; 3/1; 4/1;	1/2; 1/1; 2/1; 4/1;
Vreme kontakta faza, min	2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0;	
pH ulaznog rastvora	0,0; 1,0; 1,5; 2,0;	/



Slika 21. Šema procesa tečno-tečne ekstrakcije (1 – organska faza (ekstrakciono sredstvo), 2 – vodena faza (uzorak), 3 – ekstrat, 4 – rafinat, 5 – re-ekstrakciono sredstvo, 6 – re-ekstrat, 7 – reciklirana organska faza).

Nakon pripreme organske faze određene koncentracije ekstrakcionog sredstva aldoksimne grupe (eksperimenti serije M5640), ista je dovođena u kontakt sa ulaznim elektrolitom (vodena faza, pH=0), pri čemu su zapremine obe faze i vreme njihovog kontakta varirani prema prethodno definisanim vrednostima. Nakon optimizacije osnovnih parametara, urađena je serija eksperimenata varirajući pH ulaznog elektrolita dodatkom NaOH, do postizanja ciljane vrednosti. Faze su zatim gravitaciono raslojavane te razdvajane, nakon čega je ICP-OES metodom analiziran hemijski sastav vodene faze, dok je organska faza sa helatnim kompleksima metala korišćena za optimizaciju procesa re-ekstrakcije prema prethodno definisanom planu eksperimentalnih parametara, primenom H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kao medijuma pogodnog za naredne korake dobijanja bakra, npr. procesom elektrodepozicije. Nakon određivanja koncentracije jona metala od interesa, izračunati su parametri procesa TTE: D, E,  $\beta_{A/B}$  i S, prema (2.2.) do (2.5.).



Na osnovu vrednosti dobijenih parametara TTE konstruisani su dijagrami za teorijsko određivanje optimalnog broja koraka ekstrakcije odnosno re-ekstrakcije (*McCabe-Thiele* dijagrami).

Komparativna analiza odabranih ekstrakcionih sredstava urađena je nakon serije eksperimenata ekstrakcije odnosno re-ekstrakcije korišćenjem modifikovane i nemodifikovane aldoksim/ketoksim smeše (Acorga® OPT 5510 i LIX® 984N, redom), pri uslovima TTE definisanim na osnovu eksperimentalnih rezultata serije M5640.

Nakon optimizacije reakcionih parametara, konstruisan je tzv. Senkijev dijagram (*engl. Sankey*) za utvrđivanje raspodele te praćenje transformacija odabranih metala tokom primenjenog procesa.

## **4. REZULTATI i DISKUSIJA**

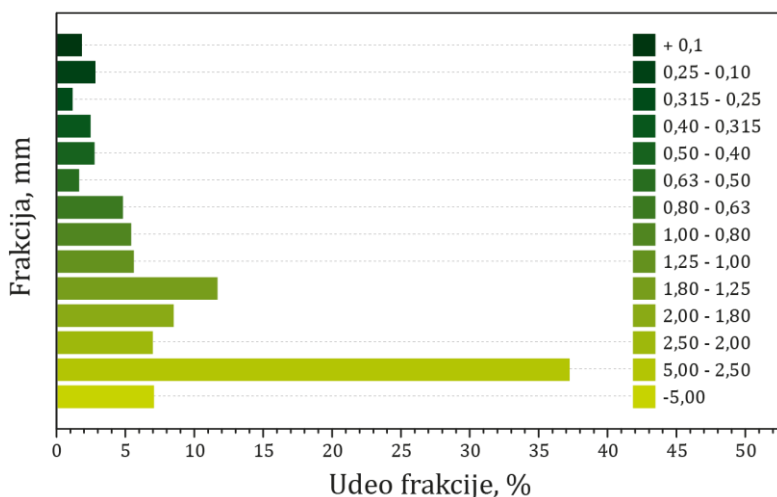
*"Discovery consists of looking at the same things  
as everyone else  
and thinking something different."*

*Albert Szent-Gyorgyi.*

## 4.1 Hidrometalurške transformacije e-otpada

### 4.1.1 Fizičko-hemijska karakterizacija uzorka granulata otpadnih štampanih ploča

Fizičkom karakterizacijom uzorka, osim udela magnetične frakcije (2,3%) i vlage (1,7%), određen je i granulometrijski sastav (Slika 22) koji ukazuje na to da je materijal pogodan za primenu hidrometalurških metoda jer sadrži svega 7% krupne frakcije (>5 mm).



Slika 22. Granulometrijski sastav uzorka granulata OŠP.

Kombinovanjem različitih analitičkih metoda utvrđen je hemijski sastav predmetnog uzorka (Tabela 8).

Tabela 8. Hemijski sastav uzorka granulata otpadnih štampanih ploča, autor [88]

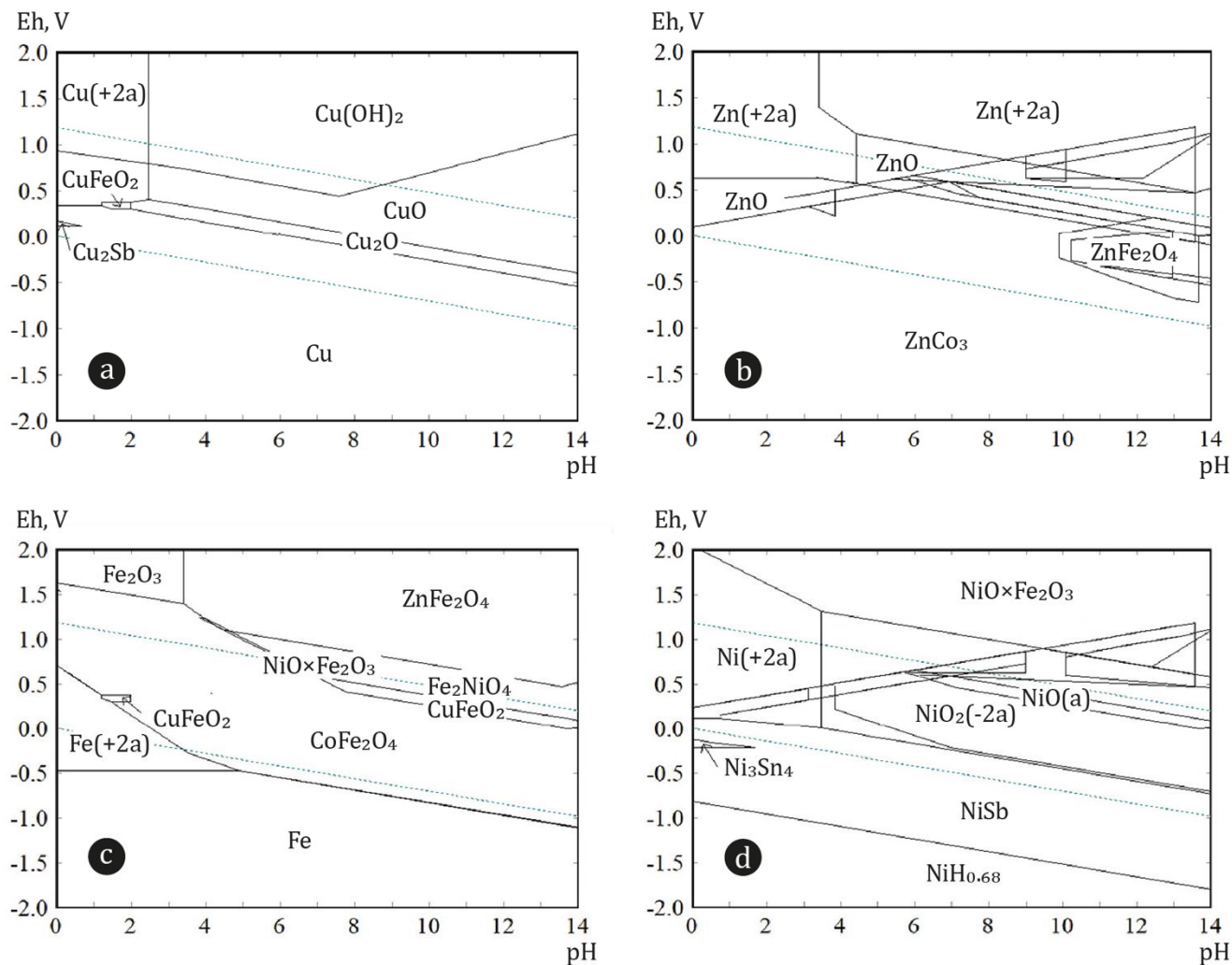
Materijal	Udeo, %
<b>Metali</b>	<b>35,44</b>
Cu	25,51
Sn	3,57
Pb	2,47
Zn	2,18
Fe	0,85
Ni	0,18
Ag	0,68
<b>Minorni metali</b>	<b>0,26</b>
Al	0,09
Sb	0,09
Co	0,06
Au	0,02
<b>Ostalo</b>	<b>64,30</b>
SiO <sub>2</sub>	21,94
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,16
TiO <sub>2</sub>	0,88
Na <sub>2</sub> O	0,14
Polimeri	35,18

Udeo polimernih jedinjenja, stakla i keramike je visok, shodno osnovi štampanih ploča, dok je sa druge strane, nizak udeo Al i Fe što ukazuje na efikasnu mehaničku i magnetnu separaciju kao pripreme korake. Prema sadržaju zlata, materijal je na graničnoj vrednosti srednjeg odnosno visokog nivoa vrednosti [140].

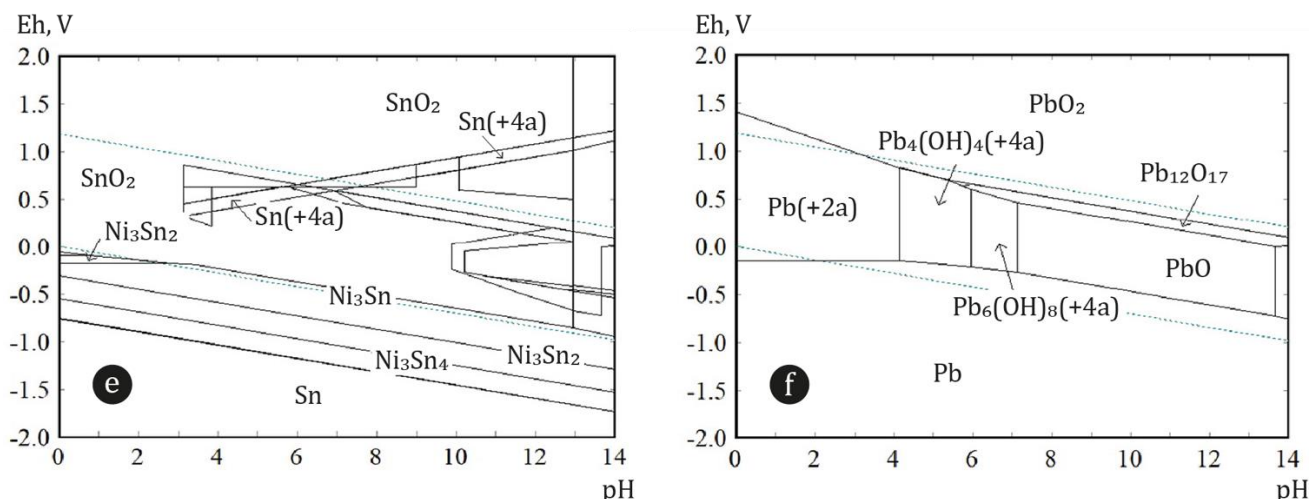
#### 4.1.2 Termodinamička analiza luženja odabranih metala

Na osnovu hemijskog sastava, urađena je analiza stabilnosti faza odabranih metala u funkciji pH vrednosti i elektrohemijskog potencijala (Eh), na osnovu koje su definisane osnove za dalji eksperimentalni rad (Slika 23).

Jonske faze Cu, Zn, Fe i Ni, pod uticajem i Eh i pH vrednosti, stabilne su u obliku rastvornih jona u oblasti  $Eh > 0,0$  V i  $pH < 3$ . U oblasti  $Eh < 0,0$  V stabilne su metalne vrste, dok pri  $pH > 3$  dolazi do formiranja oksida i hidroksida (Slika 23a - d). Sa druge strane,  $Sn^{4+}$  u kompletnoj oblasti pH ali pri oksidacionim uslovima ( $Eh > 0,0$  V) formira kalaj(IV)-oksid ( $SnO_2$ ), dok samo u uskom polju (visoke pH i Eh vrednosti) formira rastvornu fazu (Slika 23e). Kod olova, rastvorna faza  $Pb^{+2}$  očekuje se u oblasti  $pH < 4$  i  $0,0 < Eh < 1,5$  V (Slika 23f).

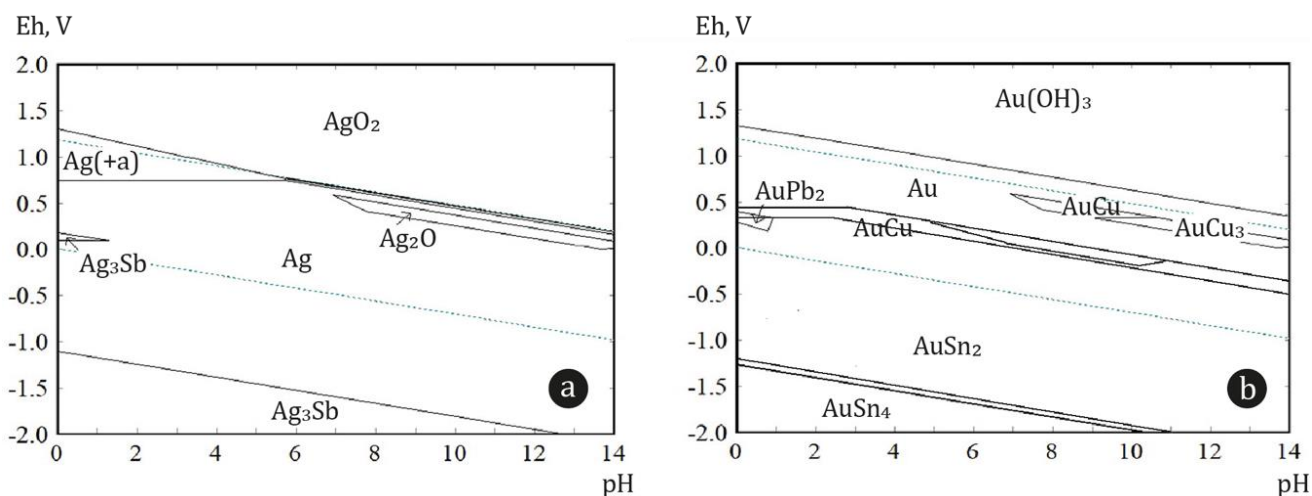


Slika 23. Nastavlja se



Slika 23. Pourbaix dijagrami za 1 mol/dm<sup>3</sup>(metala)/kg vode i P<sup>0</sup>, pri temperaturi od 25 °C (uz učešće Co i Sb kao metala pratilaca), za metale: a) Cu, b) Zn, c) Fe, d) Ni, e) Sn i f) Pb, ((+/- a) – jonizovana vrsta odgovarajućeg naelektrisanja; (a) – nedisosovana vodena vrsta), autor [88].

U slučaju plemenitih metala, i to zlata, kako je i očekivano dominantno stabilna vrsta u većini regiona je Au, dok je, sa druge strane, rastvorno srebro moguće očekivati u visoko oksidacionim uslovima (Eh>1,0 V) i kiseljoj sredini u oblasti pH<4 (Slika 24).



Slika 24. Pourbaix dijagrami za 1 mol/dm<sup>3</sup>(metala)/kg vode i P<sup>0</sup>, pri temperaturi od 25 °C, za metale: a) Ag i b) Au, ((+/-a) – jonizovana faza odgovarajućeg naelektrisanja), autor [88].

Ispitani su i uticaj temperature (opseg 25 – 80 °C) i koncentracije (opseg 1/10 do 1/100 mol/dm<sup>3</sup>(metala)/kg vode) na regione stabilnosti faza pomenutih metala. Utvrđeno je da njihov uticaj nije od značaja kada je stabilnost vrste u pitanju i da zanemarljivo utiče na pomeranje oblasti stabilnosti, te različiti dijagrami uticaja temperature i koncentracije nisu prikazani.

Imajući u vidu da je utvrđeno da je većina ispitivanih metala rastvorna u oksidacionoj, kiseljoj oblasti, i to pri Eh>0,0 V i pH<4 (Slike 23 i 24), dalje je urađena termodinamička analiza u cilju definisanja mogućih reakcija odabranih metala i mineralnih kiselina, kao opcionih sredstava luženja. Razmatrana je povoljnost potencijalnih reakcija (vrednosti standardne

Gibsove energije,  $\Delta G^{\theta}$ ) različitih sistema metala i i)  $H_2SO_4$  sa i bez dodatka  $H_2O_2$  kao oksidacionog sredstva (Tabela 9), ii)  $HNO_3$  (Tabela 10) i iii)  $HCl$  (Tabela 11) u funkciji temperature.

Prema rezultatima datim u Tabeli 9, negativne vrednosti  $\Delta G^{\theta}$  za reakciju (5.1.) ukazuju na povoljan hemijski potencijal rastvaranja osnovnih metala u sistemu  $H_2SO_4$ - $H_2O_2$ . U slučaju kalaja, dolazi do formiranja čvrstih proizvoda bilo bez (5.2.) ili u prisustvu  $H_2O_2$  u sistemu (5.3.) i (5.4.). Ipak, a poredeći  $\Delta G^{\theta}$  vrednosti ovih reakcija, oksidaciono sredstvo pogoduje povoljnosti odvijanja reakcija. Za rastvaranje srebra od presudnog značaja je uloga oksidacionog sredstva te formiranje oksida srebra koji dalje reaguje i formira rastvorni sulfat ovog metala, (5.5.) - (5.8.).

Tabela 9.  $\Delta G^{\theta}$  za sistem metal- $H_2SO_4$ - $H_2O_2$  pri graničnim vrednostima ispitivanog temperaturnog opsega (s, ia, l, g - čvrsto, jonizovano, tečno i gasovito stanje, redom)

Reakcija	$\Delta G^{\theta}$ , kJ/mol		Broj reakcije
	25 °C	80 °C	
$Me^*(s) + H_2SO_4(ia) + H_2O_2(l) \rightarrow MeSO_4(ia) + 2H_2O(l)$	< -274,9	< -268,7	(5.1.)
$Sn(s) + H_2SO_4(ia) \rightarrow SnSO_4(s) + H_2(g)$	-164,2	-176,6	(5.2.)
$Sn(s) + 2H_2O_2(l) \rightarrow SnO_2(s) + 2H_2O(l)$	-726,4	-718,7	(5.3.)
$Sn(s) + H_2SO_4(ia) + H_2O_2(l) \rightarrow SnSO_4(s) + 2H_2O(l)$	-572,9	-570,6	(5.4.)
$2Ag(s) + H_2SO_4(ia) \rightarrow Ag_2SO_4(ia) + H_2(g)$	71,0	65,9	(5.5.)
$2Ag(s) + H_2O_2(l) \rightarrow Ag_2O(s) + H_2O(l)$	-127,2	-127,7	(5.6.)
$Ag_2O(s) + H_2SO_4(ia) \rightarrow Ag_2SO_4(ia) + H_2O(l)$	-155,4	-154,9	(5.7.)
$2Ag(s) + H_2SO_4(ia) + H_2O_2(l) \rightarrow Ag_2SO_4(ia) + 2H_2O(l)$	-254,2	-250,3	(5.8.)

\* Me = Zn, Fe, Ni, Pb, Cu - niz metala prema opadajućoj negativnoj vrednosti  $\Delta G^{\theta}$

Stoga, u ispitivanom sistemu, sa termodinamičkog stanovišta, luženje Ag ima povoljan hemijski potencijal (5.8.). Takođe je utvrđeno da promena temperature ima zanemarljiv uticaj na hemijski potencijal reakcija i prioritet njihovog odvijanja.

Analiza povoljnosti potencijalnih reakcija u slučaju primene  $HNO_3$  kao sredstva luženja ukazuje na spontano rastvaranje (negativne vrednosti  $\Delta G^{\theta}$ ) osnovnih metala (5.9.) ali i srebra (5.10.), indikujući lošiju selektivnost u odnosu na sistem  $H_2SO_4$ - $H_2O_2$ . Kada je kalaj u pitanju, i u sistemu sa azotnom kiselinom očekivano je formiranje čvrstog kalaj(IV)-oksida (5.11.). Uticaj temperature je izraženiji i sa njenim povećanjem dolazi do generalnog pomeranja  $\Delta G^{\theta}$  ka nižim vrednostima ukazujući na olakšano odvijanje reakcija.

Tabela 10.  $\Delta G^{\theta}$  za sistem metal- $HNO_3$  pri graničnim vrednostima ispitivanog temperaturnog opsega (s, ia, l, g - čvrsto, jonizovano, tečno i gasovito stanje, redom)

Reakcija	$\Delta G^{\theta}$ , kJ/mol		Broj reakcije
	25 °C	80 °C	
$Me^*(s) + 4HNO_3(ia) \rightarrow Me(NO_3)_2(ia) + 2NO_2(g) + 2H_2O(l)$	< -115,1	< -118,2	(5.9.)
$Ag(s) + 2HNO_3(ia) \rightarrow AgNO_3(ia) + NO_2(g) + H_2O(l)$	-4,6	-11,3	(5.10.)
$Sn(s) + 4HNO_3(ia) \rightarrow SnO_2(s) + 4NO_2(g) + 2H_2O(l)$	-375,5	-396,9	(5.11.)

\* Me = Zn, Fe, Ni, Pb, Cu - niz metala prema opadajućoj negativnoj vrednosti  $\Delta G^{\theta}$

Razmatranjem sistema u kom se kao sredstvo luženja koristi HCl, utvrđeno je da temperatura nema značajan uticaj na hemijski potencijal reakcija i da će se Zn, Fe, Ni i Sn spontano rastvoriti (5.12.) dok se to za Cu (5.13.) i plemenite metale (5.14.) i (5.15.) ne može očekivati. Reakcija (5.16.) indikuje da će Pb kao hlorid zaostati u talogu luženja.

Tabela 11.  $\Delta G^\theta$  za sistem metal-HCl pri graničnim vrednostima ispitivanog temperaturnog opsega (s, ia, g – čvrsto, jonizovano i gasovito stanje, redom)

Reakcija	$\Delta G^\theta$ , kJ/mol		Broj reakcije
	25 °C	80 °C	
$\text{Me}^*(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{ia}) \rightarrow \text{MeCl}_2(\text{ia}) + \text{H}_2(\text{g})$	< -45,8	< -43,7	(5.12.)
$\text{Cu}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{ia}) \rightarrow \text{CuCl}_2(\text{ia}) + \text{H}_2(\text{g})$	69,6	69,1	(5.13.)
$2\text{Ag}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{ia}) \rightarrow 2\text{AgCl}(\text{ia}) + \text{H}_2(\text{g})$	116,6	104,2	(5.14.)
$\text{Au}(\text{s}) + 4\text{HCl}(\text{ia}) \rightarrow [\text{AuCl}_4]^{-}(\text{ia}) + 4\text{H}^+(\text{g})$	420,4	420,9	(5.15.)
$\text{Pb}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{ia}) \rightarrow \text{PbCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$	-58,8	-68,6	(5.16.)

\* Me = Zn, Fe, Ni i Sn – niz metala prema opadajućoj negativnoj vrednosti  $\Delta G^\theta$

Međutim, ukoliko se u sistem metal-HCl uvodi gasoviti kiseonik (Tabela 12), rastvaranje bakra ima povoljan hemijski potencijal, na šta upućuju negativne vrednosti  $\Delta G^\theta$  (5.17.), dok hemijski potencijal plemenitih metala ukazuje na njihovo zadržavanje u talogu (5.18.) i (5.19.).

Tabela 12.  $\Delta G^\theta$  za sistem metal-HCl – O<sub>2</sub> pri graničnim vrednostima ispitivanog temperaturnog opsega (s, ia, l, g – čvrsto, jonizovano, tečno i gasovito stanje, redom)

Reakcija	$\Delta G^\theta$ , kJ/mol		Broj reakcije
	25 °C	80 °C	
$2\text{Cu}(\text{s}) + 4\text{HCl}(\text{ia}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CuCl}_2(\text{ia}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-352,4	-341,8	(5.17.)
$4\text{Ag}(\text{s}) + 4\text{HCl}(\text{ia}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 4\text{AgCl}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-388,2	-385,4	(5.18.)
$\text{Au}(\text{s}) + 4\text{HCl}(\text{ia}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow [\text{AuCl}_4]^{-}(\text{ia}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	84,5	100,9	(5.19.)

Na osnovu konstruisanih dijagrama stabilnosti faza i termodinamičke analize mogućih reakcija u različitim sistemima luženja, utvrđeno je da većina metala može biti izlužena primenom razmatranih mineralnih kiselina. Imajući u vidu kompleksnost hemijskog sastava uzorka, selektivnost u razmatranim sistemima je teško postići, naročito primenom HNO<sub>3</sub> kao sredstvom luženja, što otežava naredne korake dobijanja metala. Uz to, iako primena HCl omogućava razdvajanje olova i kalaja, nedostatak ovog sistema je što dovodi do transformacije srebra u njegovo visoko stabilno hloridno jedinjenje zbog čega se ne može očekivati efikasno dobijanje pomenutog metala. Međutim, termodinamička analiza ukazuje na to da je postupnim luženjem u različitim sistemima, te rastvaranjem/taloženjem ciljanih metala moguće postići selektivnost.

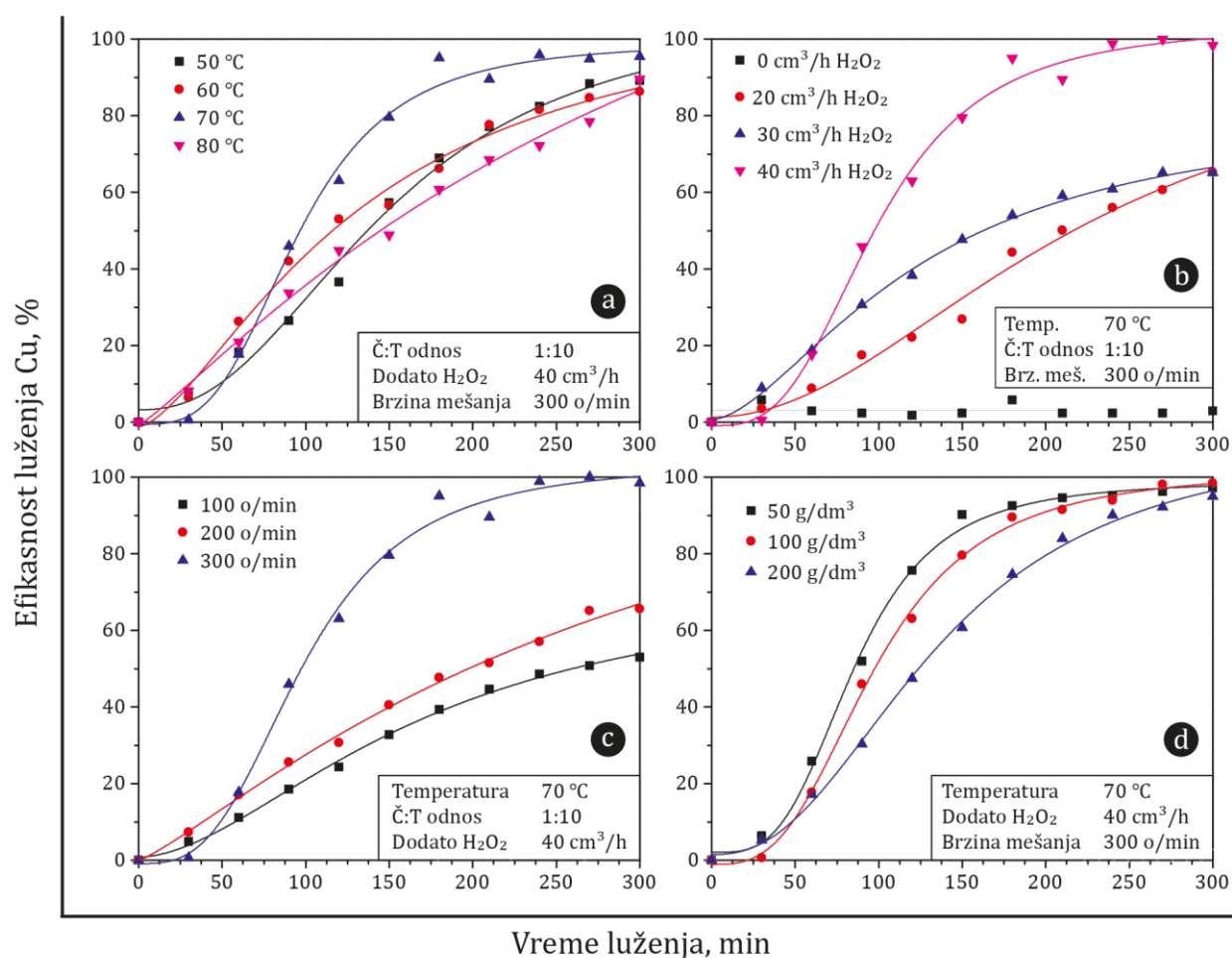
Primenom rezultata modelovanja sistema, definisani su osnovni koraci luženja te dobijanja metala iz granulata otpadnih štampanih ploča, i to: *i*) luženje osnovnih metala u oksidacionom sulfatnom sistemu, *ii*) luženje olova i srebra azotnom kiselinom, praćeno njihovim razdvajanjem hloridnim taloženjem, i *iii*) dobijanje Au iz ostatka luženjem carskom vodom.

### 4.1.3 Selektivno dobijanje metala iz granulata otpadnih štampanih ploča

Nakon termodinamičke analize mogućih reakcija odabranih metala i jedinjenja u različitim sistemima luženja, te definisanja osnovnih koraka za selektivno dobijanje metala iz realnog uzorka granulata OŠP, urađen je niz eksperimenata u cilju ispitivanja uticaja procesnih parametara i definisanja optimalnih reakcionih uslova.

#### 4.1.3.1 Luženje i dobijanje bakra uz izdvajanje jedinjenja kalaja i srebra

Rezultati ispitivanja uticaja temperature, zapreminske koncentracije  $\text{H}_2\text{O}_2$ , brzine mešanja i Č:T odnosa na efikasnost luženja bakra sumpornom kiselinom (koncentracije  $2 \text{ mol/dm}^3$ ) prikazani su na Slici 25.



Slika 25. Efikasnost luženja bakra, pri konstantnoj koncentraciji  $\text{H}_2\text{SO}_4$  od  $2 \text{ mol/dm}^3$ , u funkciji: a) temperature, b) dodate količine  $\text{H}_2\text{O}_2$ , c) brzine mešanja i d) odnosa faza, autor [88].

Eksperimentalno je utvrđeno da u temperaturnom opsegu od 50 do  $80 \text{ °C}$  temperatura nema značajan uticaj na efikasnost procesa koji generalno dostiže visoke vrednosti (Slika 25a). Međutim, jasno je da se pri gornjoj graničnoj vrednosti ispitivanog temperaturnog opsega postiže najniža vrednost efikasnosti, što je posledica razgradnje  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Uz to, uzimajući u obzir kinetiku luženja u ispitivanom vremenskom intervalu od 0 do 300 min, jasno je da se na  $70 \text{ °C}$



postiže optimalno luženje Cu. Razmatrajući uticaj  $H_2O_2$  u sistemu (Slika 25b), rezultati indikuju da je efikasnost luženja Cu direktno proporcionalna povećanju zapreminske koncentracije peroksida u sistemu, te je dodatak od  $40 \text{ cm}^3/\text{h}$  definisan kao optimalna vrednost. Takođe, utvrđeno je da povećanje brzine mešanja doprinosi efikasnosti (Slika 25c) jer omogućava kontakt tečne faze sa komponentama uzorka koje karakteriše veća specifična gustina. Naime, pri niskim brzinama mešanja teža, metalna, frakcija uzorka ostaje na dnu reaktora prekrivena i suštinski zarobljena lakšom frakcijom uzorka (ne-metalni materijal) što onemogućava efikasno luženje metala. Imajući u vidu da je ovaj efekat prevaziđen bržim mešanjem i da je pri  $300 \text{ o/min}$  postignuta i maksimalna efikasnost, nije bilo potrebe za daljim povećanjem brzine mešanja. Sa druge strane, odnos faza ima izraženiji uticaj na kinetiku (određen nivo efikasnosti se za kraći vremenski period postigne pri donjoj graničnoj vrednosti ispitivanog Č:T opsega) nego na efikasnost procesa (Slika 25d), te je zbog ekonomičnosti viši udeo čvrstog u sistemu odabran kao optimalan.

Definisani optimalni reakcioni parametri luženja bakra, iz uzorka granulata otpadnih štampanih ploča, sumpornom kiselinom koncentracije  $2 \text{ mol/dm}^3$  su:

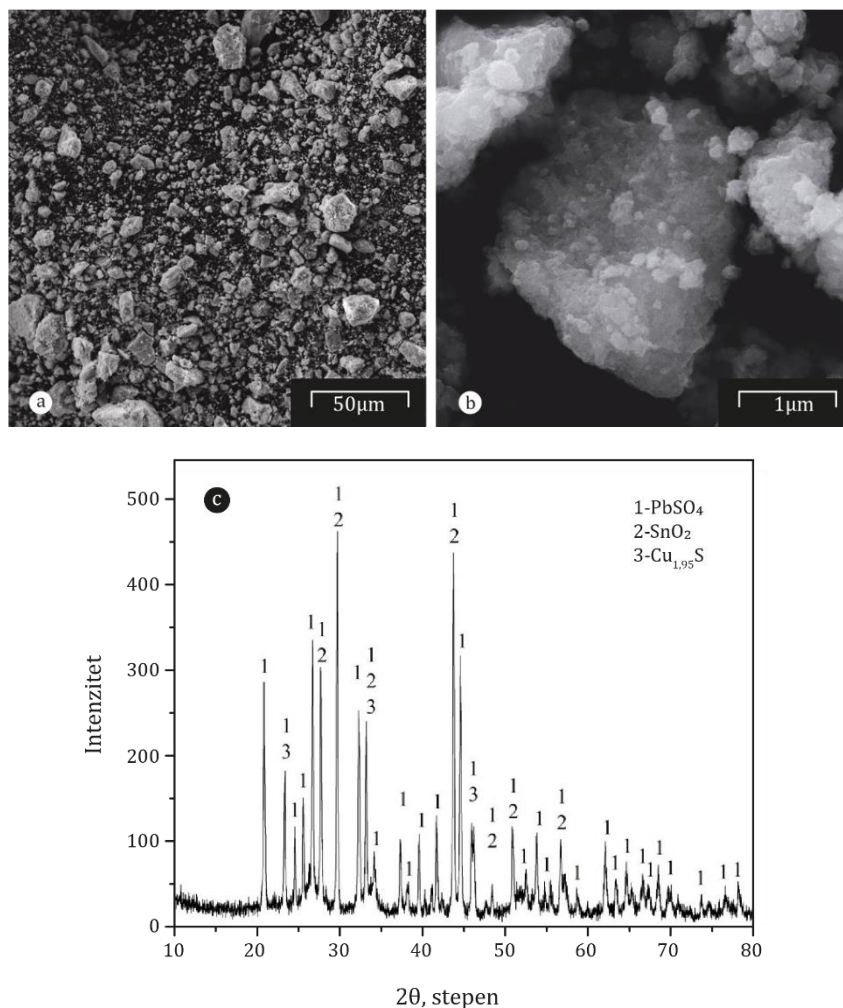
- temperatura,  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- dodatak  $H_2O_2$ ,  $40 \text{ cm}^3/\text{h}$ ;
- brzina mešanja,  $300 \text{ o/min}$ ;
- Č:T odnos, 1:5;
- vreme trajanja procesa,  $300 \text{ min}$ .

#### 4.1.3.1.1 Dobijanje hidratisanog kalaj(IV)-oksida iz rastvora luženja bakra

Tokom optimizacije reakcionih parametara luženja bakra, u rastvorima je došlo do zamućenja suspendovanim česticama koje su otežavale proces fizičke separacije faza – filtriranja.

U cilju detaljnijeg ispitivanja ovog fenomena korišćen je rastvor dobijen luženjem bakra pod definisanim optimalnim uslovima. Urađena je dvostepena separacija faza, i to filtracija praćena centrifugiranjem, nakon čega je izdvojeni talog suspendovanih čestica ispran destilovanom vodom, u cilju uklanjanja eventualno zaostalih rastvornih sulfatnih soli, osušen do konstantne mase i analiziran.

SEM fotografije analize morfologije površine izdvojenih suspendovanih čestica ukazuju na aglomerate veličine manje od  $1 \text{ }\mu\text{m}$  (Slika 26a i b). XRD analizom utvrđeno je da se radi o amorfnoj strukturi u kojoj od faza dominiraju jedinjenja olova i kalaja i to  $PbSO_4$  i  $SnO_2$  (Slika 26c). Analizom hemijskog sastava utvrđeno je da izdvojeni uzorak čine jedinjenja kalaja, sa  $82,5\%$  udela, zatim olova, sa  $3,5\%$  udela, dok manje od  $1\%$  čine jedinjenja Zn, Fe i Cu ( $0,36$ ;  $0,31$ ; i  $0,24$ ; redom). Ostatak zauzima nemetalna frakcija.



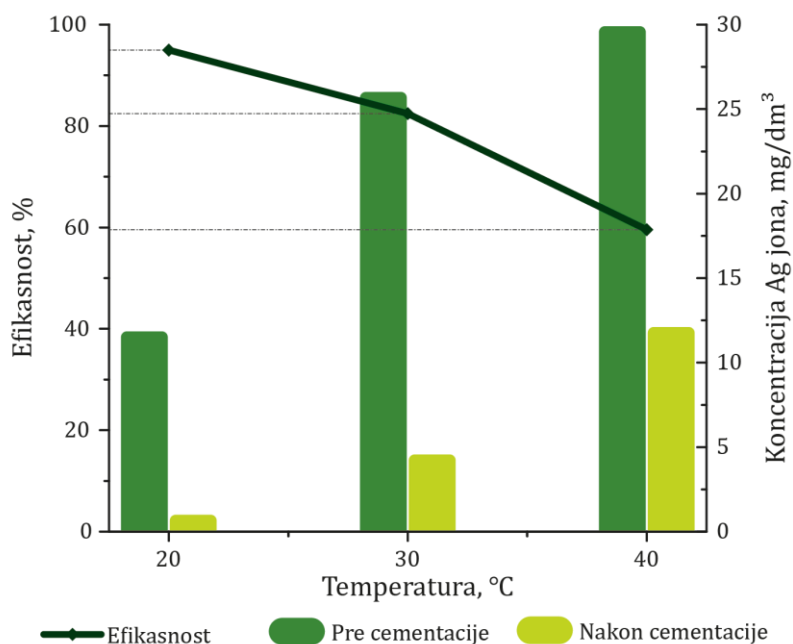
Slika 26. SEM analiza morfologije površine izdvojenih suspendovanih čestica pri uvećanju od a) 1000 i b) 50 000 puta i c) XRD analiza istog uzorka, autor [88].

Uzimajući u obzir literaturne podatke koji ukazuju na formiranje metastanatne kiseline u oksidacionim kiselim uslovima, kao i rezultate termodinamičke analize i analize eksperimentalno dobijenog taloga, utvrđeno je da su izdvojene suspendovane čestice visoko stabilni hidratizani kalaj(IV)-oksid (metastanatna kiselina,  $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), nastao transformacijom kalaja iz uzorka OŠP, čemu su pogodovali opšti reakcioni uslovi primarnog procesa izdvajanja bakra.

Stoga, na osnovu izloženog i izračunatog masenog bilansa, utvrđeno je da može biti dobijeno 55,4% kalaja, od ukupne količine u uzorku granulata OŠP, ali u obliku metastanatne kiseline.

#### 4.1.3.1.2 Dobijanje srebra iz rastvora luženja bakra

Rezultati optimizacija reakcionih uslova cementacije Ag iz rastvora dobijenih sulfatno-oksidacionim luženjem granulata otpadnih štampanih ploča prikazani su na Slici 27.



Slika 27. Efikasnost cementacije srebra u funkciji temperature.

Merenjem koncentracije Ag u rastvoru pre i nakon cementacije Cu prahom, utvrđeno je da dolazi do pada efikasnosti sa povećanjem temperature. Ovaj efekat je najverovatnije posledica pada potencijala oksido-redukcionog Cu/Ag para koji se dešava u datim reakcionim uslovima, a sa porastom temperature. Iako se metodom cementacije postiže visoka efikasnost izdvajanja Ag, prema AAS analizi, raspon koncentracije jona srebra u ispitivanim rastvorima indikuje da se u rastvorima luženja bakra može u proseku očekivati 3% od ukupnog Ag sadržanog u ulaznom uzorku.

#### 4.1.3.1.3 Elektrolitičko dobijanje bakra iz rastvora luženja

Nakon izdvajanja metastanatne kiseline fizičkim metodama, i izdvajanja srebra metodom cementacije, urađena je optimizacija procesa elektrodepozicije Cu. Uzimajući u obzir čistoću dobijenog bakra, kao i efikasnost struje, rezultati su pokazali da su napon na ćeliji od 2,2 V, gustina struje od 250 A/m<sup>2</sup>, temperatura od 40 °C i brzina mešanja od 100 o/min optimalni parametri pri kojima, tokom 2 časa trajanja procesa, dolazi do pada koncentracije bakra u elektrolitu sa 48,4 na 32,2 g/dm<sup>3</sup>. Ipak, postignuta efikasnost od 33,5% je ocenjena kao niska, te je urađen i drugi stepen elektrodepozicije, ovoga puta pri nižoj gustini struje (135 A/m<sup>2</sup>) dok su ostali parametri bili kao u prvom stepenu. Proces je vođen do postizanja koncentracije bakra u elektrolitu od 2 g/dm<sup>3</sup>. U Tabeli 13 prikazani su rezultati hemijske čistoće depozita u funkciji parametara procesa.

Iako je čistoća katodnog Cu, dobijenog nakon drugog stepena elektrodepozicije, manja od 99%, što se generalno smatra niskom vrednošću, dobijeni bakar je moguće dodatno prečistiti standardnim procesom elektrorafinacije [141].

Tabela 13. Parametri elektrodepozicije i čistoća dobijenog Cu depozita, autor [88]

Procesni parametri							
Katoda	Bakarna folija				Bakarni list		
Gustina struje, A/m <sup>2</sup>	150	300	450	200	250	300	
Napon na ćeliji, V	1,9	2,1	2,0	2,4	2,1	2,2	2,3
Iskorišćenje struje, %*	94	89	92	85	93	91	88
Temperatura, °C	20				40		
Brzina mešanja, o/min	0				100		
Hemijski sastav depozita							
Cu, %	99,98	99,77	99,92	99,78	99,93	99,91	99,87
Fe, %	<LD**	0,15	0,06	0,19	0,04	0,06	0,08
Ni, ppm	<LD			<20			

\* Dobijeno računski iz odnosa masa katoda pre i nakon depozicije

\*\* Ispod limita detekcije primenjene metode

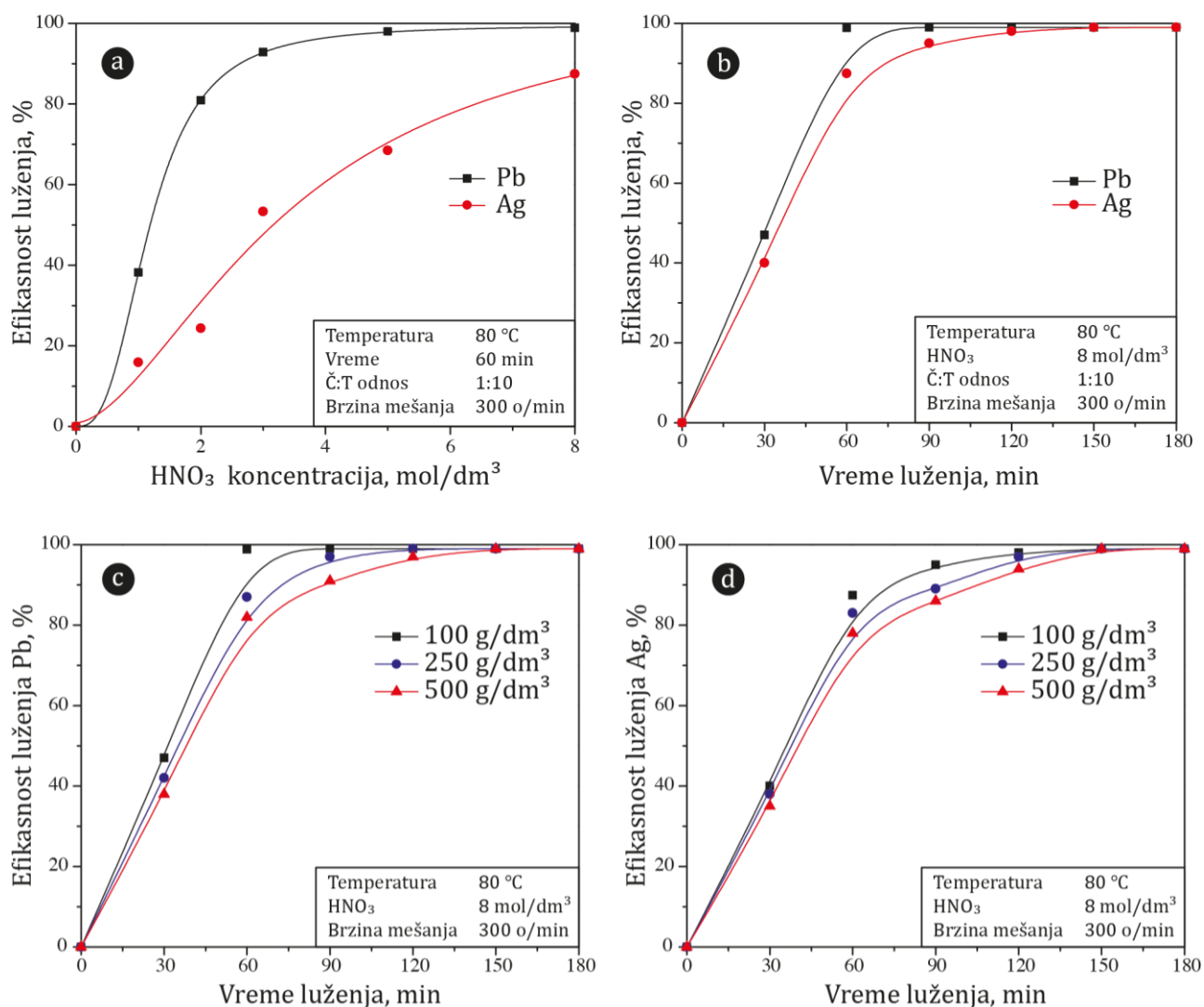
#### 4.1.3.2 Luženje i dobijanje jedinjenja olova i srebra

Čvrsti ostatak luženja bakra korišćen je za optimizaciju reakcionih uslova luženja olova i srebra. Rezultati ispitivanja uticaja različitih parametara prikazani su na Slici 28.

Utvrđeno je da povećanje koncentracije azotne kiseline, sa 1 na 8 mol/dm<sup>3</sup>, značajno utiče na efikasnost luženja Ag, dok je taj uticaj manje izražen u slučaju Pb, te da se za vreme od 60 min postiže 98% za prvi, odnosno 87% za drugi metal (Slika 28a). Produžavanjem vremena reakcije do 180 min, utvrđeno je da efikasnost raste i da je porast izraženiji kod olova, ali da se već nakon 120 min dostiže plato efikasnosti za oba metala (Slika 28b). Uticaj Č:T odnosa na efikasnost je zanemarljiv, dok je nešto izraženiji kada je kinetika u pitanju, naročito za postizanje visoke efikasnosti (Slika 28c i d). Ovakav rezultat je donekle i očekivan, imajući u vidu da su iz uzorka uklonjeni osnovni metali što je dovelo do smanjenja gustine uzorka (sa 889 na 520 kg/m<sup>3</sup>) te je i mešanje suspenzije bilo olakšano omogućavajući efikasniji kontakt metala i sredstva luženja, rezultujući visokom efikasnošću celokupnog procesa luženja.

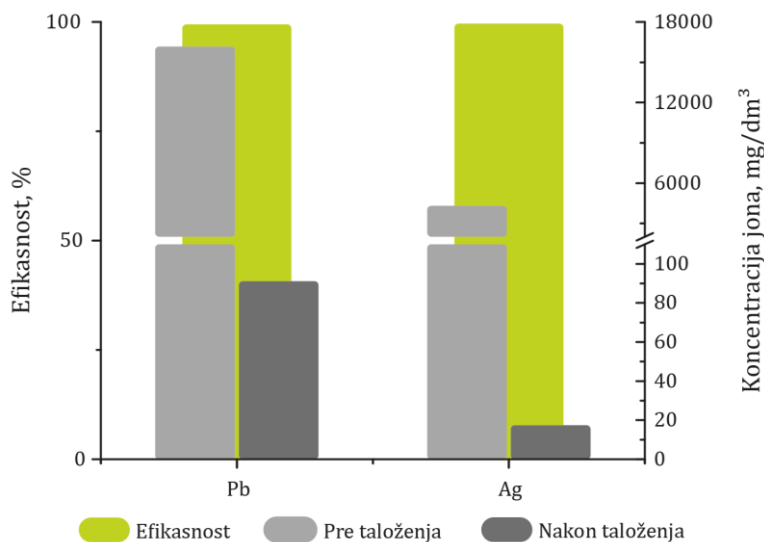
Na osnovu eksperimentalnih rezultata, utvrđeno je da se postiže efikasnost luženja Pb i Ag od 98,5 i 96,8%, redom, pri sledećim reakcionim uslovima:

- temperatura, 80 °C;
- koncentracija HNO<sub>3</sub>, 8 mol/dm<sup>3</sup>;
- vreme, 120 min;
- Č:T odnos, 1:2;
- brzina mešanja, 300 o/min.



Slika 28. Efikasnost luženja Pb i Ag u funkciji reakcionih uslova: a) koncentracije HNO<sub>3</sub>, b) vremena luženja, c) odnosa faza na luženje Pb i d) odnosa faza na luženje Ag, autor [88].

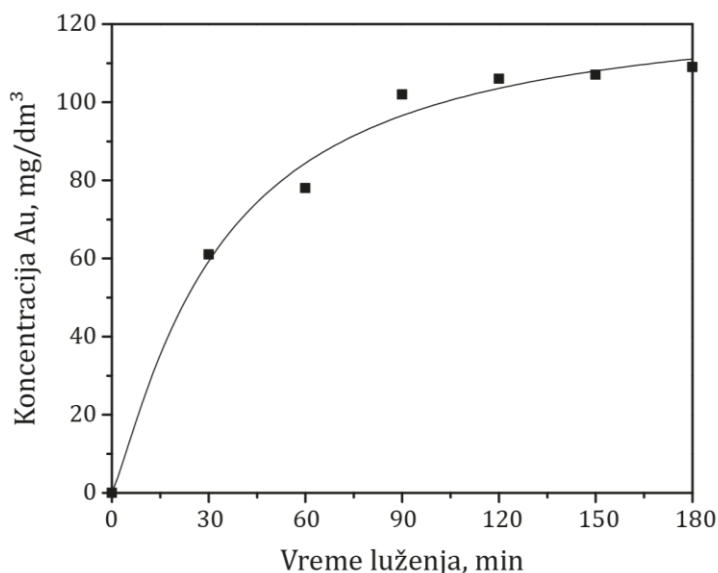
Nakon eksperimenta luženja pri optimalnim reakcionim uslovima, rastvor je dalje korišćen u cilju dobijanja hlorida olova i srebra. Efikasnost izdvajanja metala dobijena je računski, a na osnovu izmerene koncentracije njihovih jona u rastvoru pre i nakon taloženja dodatkom NaCl (koncentracije 4 mol/dm<sup>3</sup>). Generalno, efikasnost procesa bila je preko 99% a detaljni rezultati dati su na Slici 29.



Slika 29. Efikasnost dobijanja Pb i Ag hlorida iz granulata OŠP.

#### 4.1.3.3 Luženje i dobijanje zlata

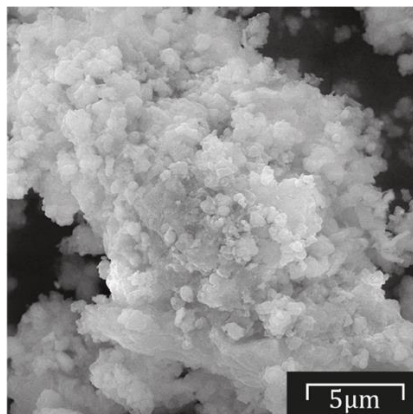
U poslednjem koraku, iz čvrstog ostatka zaostalog nakon luženja Pb i Ag, urađeno je luženje zlata rastvorom carske vode. Rezultati pokazuju da na temperaturi od 60 °C pri konstantnom mešanju od 300 o/min i Č:T odnosu 1:2, u ispitivanom vremenskom opsegu plato koncentracije zlata je dostignut nakon 120 min (Slika 30). Na osnovu AAS analize rastvora luženja, računski je određena efikasnost koja prevazilazi 99%, u odnosu na sadržaj Au u ulaznom uzorku granulata otpadnih štampanih ploča.



Slika 30. Efikasnost luženja Au u funkciji vremena, autor [88].

U cilju dobijanja zlata iz rastvora luženja, urađeno je redukciono taloženje dodatkom  $\text{FeSO}_4$  u višku, na sobnoj temperaturi. Analizom rastvora nakon hemijskog taloženja, koncentracija jona zlata bila je ispod limita detekcije primenjene metode (<1 ppm), što ukazuje da je

efikasnost i ovog procesa preko 99%. Istaloženo zlato ima strukturu aglomerata finih čestica, što se vidi na fotografiji analize morfologije površine čestica, prikazanoj na Slici 31.



Slika 31. SEM analiza morfolofije površine čestica taloga Au dobijenog redukcionim taloženjem, autor [88].

#### 4.1.4 Selektivno dobijanje metala laboratorijskim testom na uvećanom nivou

Nakon definisanja optimalnih reakcionih uslova pojedinačnih koraka luženja te selektivnog dobijanja metala iz uzorka granulata OŠP na laboratorijskom nivou, pri identičnim reakcionim uslovima i objedinjavanjem primenjenih metoda u integralni postupak, urađen je laboratorijski test na uvećanom nivou. Maseni bilans procesa i rezultati analize hemijskog sastava dobijenih proizvoda prikazani su u Tabeli 14.

Tabela 14. Maseni bilans i hemijski sastav proizvoda integralnog hidrometalurškog postupka za dobijanje metala iz granulata OŠP, autor [88]

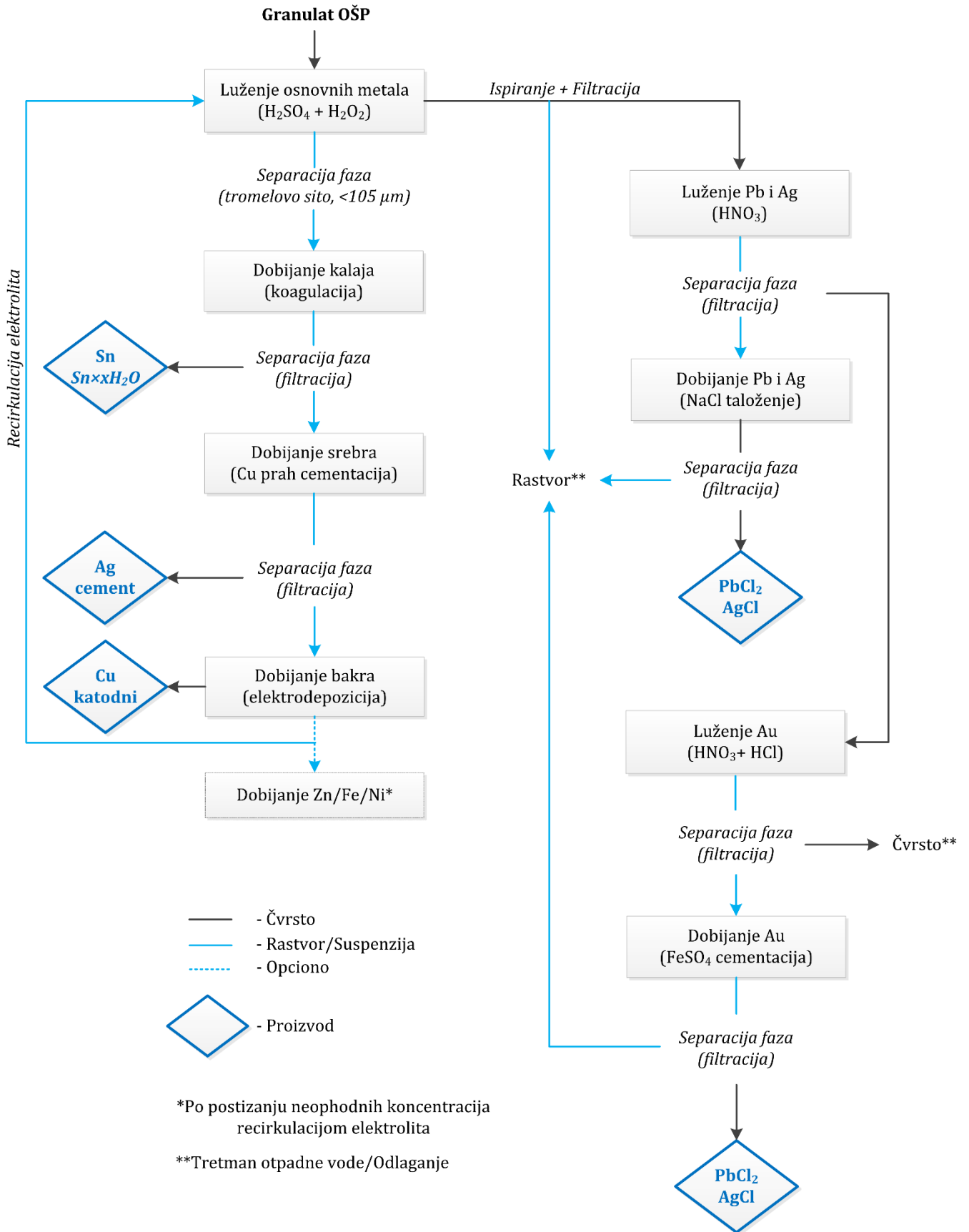
Proizvod	Masa g	Efikasnost %	Cu	Pb	Sn* udeo, %	Ag	Au
Metastanatna kiselina	232,10	54	0,14	6,41	57,55	<LD**	<LD
Ag, cement	7,20	>95	81,93	0,02	0,02	16,89	<LD
Cu, katodni	1180,00	>92	99,71	0,04	0,08	<LD	<LD
Pb i Ag hloridi	155,10	>98	<LD	79,93	0,07	20,60	<LD
Au, prah	0,92	>98	<LD	<LD	<LD	<LD	>99,9

\* Kao metastanatna kiselina

\*\* Ispod limita detekcije primenjene metode

Rezultati ukazuju na reproduktivnost efikasnosti, poredeći eksperimentalne podatke različitih nivoa ispitivanja, kao i na mogućnost efikasnog i selektivnog dobijanja metala/jedinjenja Cu, Sn, Pb, Ag i Au iz uzorka visoko kompleksnog hemijskog sastava, kakav je granulati otpadnih štampanih ploča. Neophodno je naglasiti da ceo proces prati izražena degradacije polimernih i staklo-keramičkih komponenti.

Prema rezultatima hidrometalurškog pristupa konstruisana je šema integralnog procesa dobijanja metala iz granulata otpadnih štampanih ploča (Slika 32).



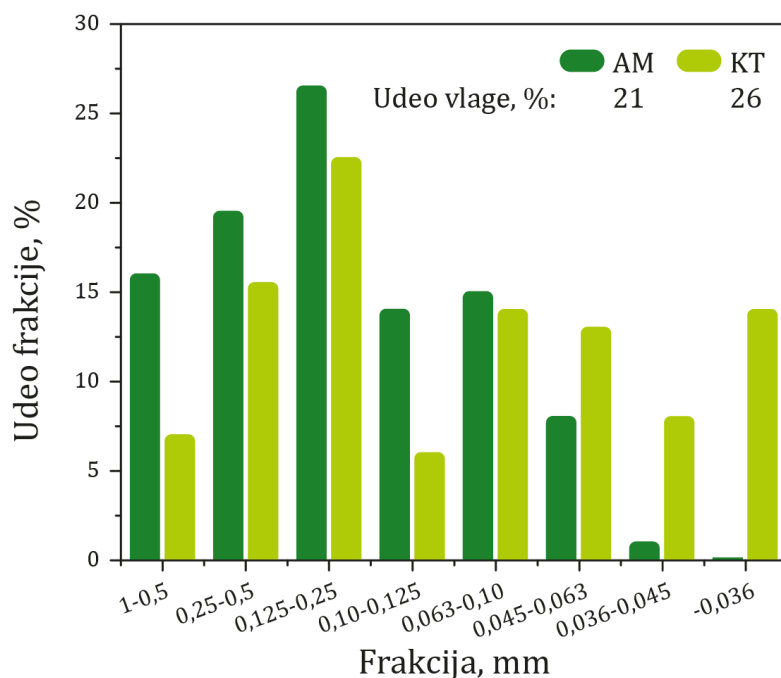
Slika 32. Predlog integralnog hidrometalurškog procesa selektivnog dobijanja metala i jedinjenja Cu, Sn, Pb, Ag i Au iz granulata otpadnih štampanih ploča, autor [88].



## 4.2 Transformacija metastanatanne kiseline

### 4.2.1 Fizičko-hemijska karakterizacija proizvoda piro-elektrometalurških transformacija e-otpada

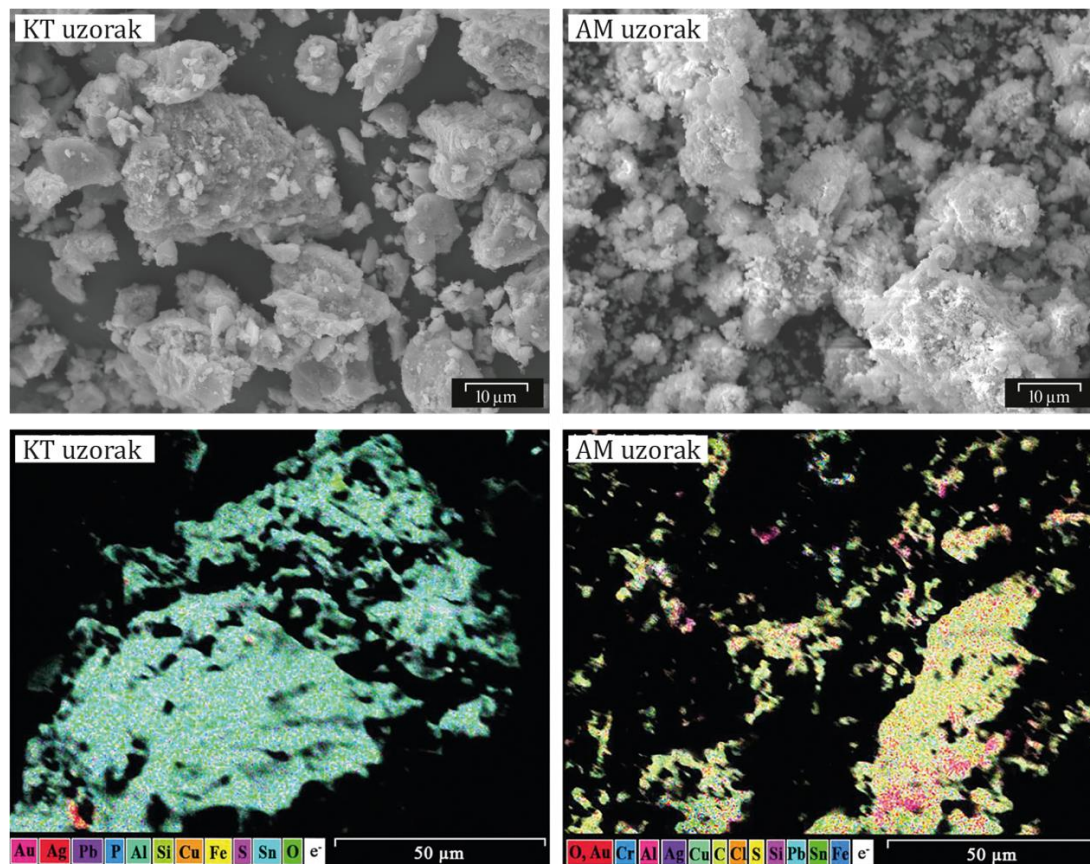
Uporednom analizom uzoraka anodnog mulja (AM) i kalajnog taloga (KT), dobijenih piro-elektrometalurškim transformacijama e-otpada, utvrđene su njihove fizičko-hemijske karakteristike. Na Slici 33 prikazan je granulometrijski sastav uzoraka, uz podatke o sadržaju vlage.



Slika 33. Granulometrijski sastav i sadržaj vlage uzoraka anodnog mulja i kalajnog taloga.

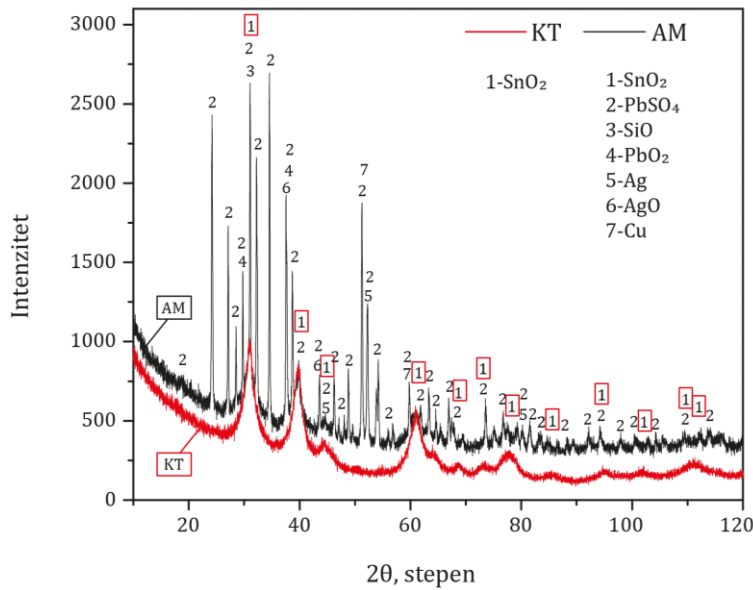
Analizom je utvrđeno da oba uzorka većinski sadrže čestice veličine  $<500 \mu\text{m}$ , pri čemu dominiraju one veličine od 125 do 250  $\mu\text{m}$ . Značajna razlika u udelu pojedinih granulometrijskih frakcija uočena je pri graničnim vrednostima ispitivanog opsega, koja se ogleda višim sadržajem krupnijih čestica ( $>500 \mu\text{m}$ ) AM uzorka (16% za AM, 7% za KT) odnosno nižim sadržajem čestica  $<36 \mu\text{m}$  (kod AM uzorka nisu zabeležene čestice navedene veličine dok one čine 14% KT uzorka). Ove razlike mogle bi negativno da se odražavaju na efikasnost eksperimenata transformacije kalaja te tačnost daljih analiza onemogućavajući komparaciju dobijenih rezultata, zbog čega su, za sva dalja ispitivanja, uzorci mehanički usitnjeni na veličinu čestica  $<100 \mu\text{m}$ . Međutim, kako su osušeni filtrati oba uzorka mehanički usitnjeni, rezultati granulometrijskog sastava predstavljaju prividan udeo frakcija nastalih aglomeracijom submikronskih čestica. Ova pretpostavka je doneta na osnovu rezultata analiza taloga metastanatanne kiseline nastale hidrometalurškim postupkom (poglavlje 4.1.3.1). Ovo je i potvrđeno SEM analizom uzoraka KT i AM (Slika 34, gore). Na istoj slici (dole) prikazani su i rezultati EDX mapiranja koji ukazuju na homogenu distribuciju Sn, Pb, S i O na površini čestica i da prate jedan drugog. Sa druge strane, nehomogena distribucija Ag ukazuje da je njegovo

prisustvo u uzorcima posledica fizičkog prelaza – pucanja i odvajanja delova anode tokom elektrorafinacije pre nego hemijske transformacije.



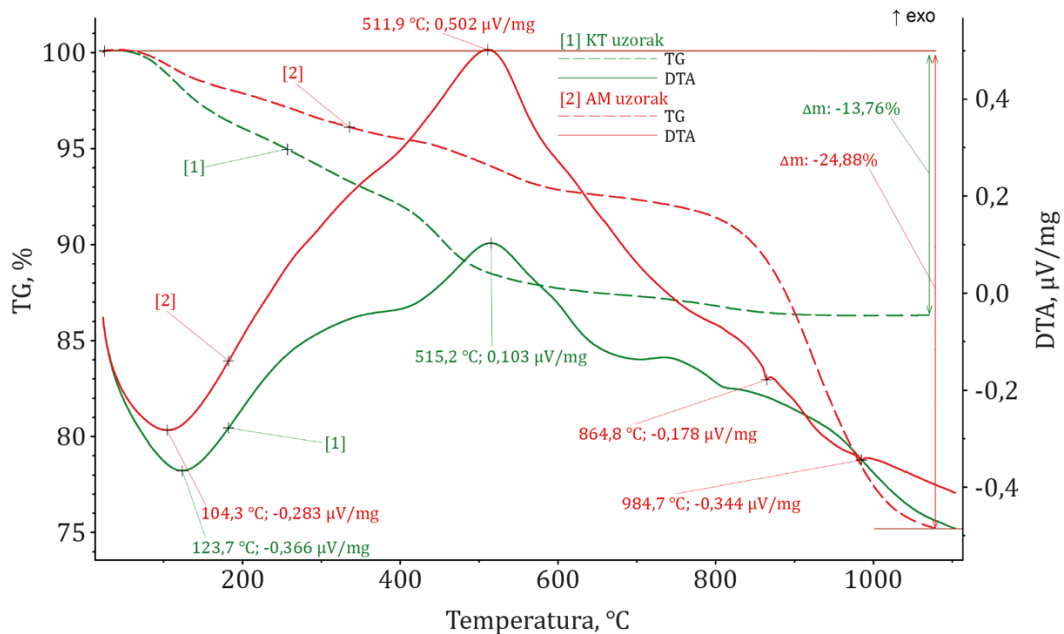
Slika 34. SEM analiza morfologije površine čestica (gore) i EDX mapiranje (dole) uzoraka kalajnog taloga (levo) i anodnog mulja (desno), autor [137].

Upoređivanjem eksperimentalnih rezultata analize faznog sastava XRD (Slika 35) metodom sa literaturnim podacima (JCPDS datoteka standarda) utvrđeno je da u oba uzorka dominira  $\text{SnO}_2$ : u uzorku AM identifikovane su 01-077-0449, 01-078-1063 i 00-001-0657 strukture (prema JCPDS brojevima), dok je samo poslednja od navedenih identifikovana u uzorku KT. Osim  $\text{SnO}_2$  faze, u uzorku AM identifikovane su i faze  $\text{PbSO}_4$  (JCPDS br. 00-05-0577),  $\text{SiO}_2$  (JCPDS br. 01-086-2237),  $\text{PbO}_2$  (JCPDS br. 00-025-0447 i 00-045-1416), Ag (JCPDS br. 00-004-0783), AgO (JCPDS br. 01-076-1489 i 01-074-1748) i Cu (JCPDS br. 00-04-0836), dok su u uzorku KT sve faze, osim već pomenute  $\text{SnO}_2$ , bile ispod detekcionog limita primenjene metode. Takođe, uzorak kalajnog taloga karakteriše amorfnu fazu, na šta ukazuje visok fon difraktograma, potvrđujući pretpostavku hidratacije odnosno niske kristalne uređenosti  $\text{SnO}_2$  strukture, karakteristične za metastanatnu kiselinu.



Slika 35. Uporedni prikaz difraktograma uzoraka kalajnog taloga i anodnog mulja, autor [137].

Komparativni rezultati određivanja termičkih osobina uzoraka KT i AM dati su na Slici 36. Kod oba uzorka zabeležen je kontinuiran gubitak mase u intervalu od 100 do 800 °C, kao posledica *i*) dehidracije (100 – 400 °C sa karakterističnom endotermnom diferencijalno termičkom (DT) linijom na 150 °C), *ii*) dehidroksilacije/kristalizacije (400 – 600 °C sa širokom egzotermnom DT linijom) i *iii*) dekompozicije i/ili disocijacije sulfida u opsegu 600 – 800 °C.



Slika 36. TG-DT analiza: uporedni prikaz rezultata termičkih osobina uzoraka kalajnog taloga i anodnog mulja, autor [137].

Poredeći rezultate uzoraka, opisane promene su različitog intenziteta, a značajna razlika u vrednosti gubitka mase zapažena je na temperaturi od oko 510 °C na kojoj je gubitak mase KT uzorka izraženiji indikujući viši nivo hidratacije. Još jedna značajna razlika termičkih osobina

ispitivanih uzoraka zapažena je na temperaturi  $>800$  °C. U toj gornjoj granici ispitivanog temperaturnog opsega kod KT uzorka nema značajnih promena u masi dok je gubitak iste kod AM uzorka 15,75%, što je preko 60% ukupnog gubitka mase ovog uzorka. Ovo je posledica dekompozicije sulfata, prvenstveno  $PbSO_4$ , i hlorida, što potvrđuje i endotermna DT linija. Ukupan gubitak mase uzorka je 24,88% kod AM odnosno 13,76% kod KT, a razlika u rezultatu, od preko 40%, posledica je razlike hemijskog sastava uzoraka, prvenstveno koncentracije metastanatne kiseline, sulfata i hlorida.

Hemijski sastav eksperimentalno dobijenih anoda korišćenih u procesu elektrorafinacije te dobijenih anodnog mulja i kalajnog taloga, određen je kombinovanjem različitih instrumentalnih metoda. Rezultati pokazuju da su anode dobijene topljenjem e-otpada izrazito nestandardnog hemijskog sastava koji se odlikuje visokim sadržajem prvenstveno kalaja i olova (7,12 i 2,92%, redom) ali i gvožđa, cinka i nikla koji zajedno čine skoro 10% anode (Tabela 15).


Tabela 15. Hemijski sastav anoda korišćenih u procesu elektrorafinacije, autor [137]

Anoda			
Element	%	Element	%
Sn	7,12	Si	2,21
Pb	2,92	Ni	2,36
Cu	79,01	S	0,12
Ag	1,30	P	0,02
Au	0,12	In	0,04
Fe	2,97	Ga	0,01
Sb	0,07	Bi	0,0011
Zn	4,61		



Anodni mulj (AM) dobijen rafinacijom anoda takođe je izrazito nestandardnog sastava, sa preko 50% Sn i Pb, čime je ostvaren prvobitni cilj dobijanja specifičnih uzoraka za dalje istraživanje. Sadržaj Ag i Au deset puta prevazilazi sadržaj karakterističan za anodni mulj dobijen ustaljenim procesima. Kalajni talog (KT), kao generalno nestandardni proizvod elektrorafinacije, sadrži preko 90% hidratisanog kalaj(IV)-oksida što odgovara sadržaju od skoro 57,5% kalaja (izračunato prema preporučenoj formuli metastanatne kiseline,  $H_2Sn_5O_{11} \times 9H_2O$ ). Ostatak pretežno čine plemeniti metali i jedinjenja Pb, Cu i Fe, dok su drugi elementi prisutni u tragovima i smatraju se nečistoćama. Detaljan hemijski sastav uzoraka AM i KT dat je u Tabeli 16.

Tabela 16. Hemijski sastav sporednih proizvoda elektrolitičke rafinacije, korišćenih u daljem eksperimentalnom radu, autor [137]



Anodni mulj				Kalajni talog			
Element	%	Element	%	Element	%	Element	%
Sn	28,13	Ni	<LD*	Sn	57,44	Ni	0,15
Pb	23,68	S	5,14	Pb	0,46	S	1,49
Cu	4,79	C	0,38	Cu	0,91	C	0,29
Ag	6,80	H	0,88	Ag	0,53	H	1,28
Au	0,84	Cl	1,57	Au	0,04	Cl	0,05
Fe	0,47	P	<LD	Fe	1,40	P	0,25
Sb	0,59	In	<LD	Sb	0,72	In	0,11
Zn	0,32	Ga	<LD	Zn	0,15	Ga	0,03
Si	1,89	Bi	0,0096	Si	0,17	Bi	0,0088

\* Ispod limita detekcije primenjene metode

#### 4.2.2 Termodinamička analiza transformacija jedinjenja kalaja

Ispitivanjem reakcija sistema kalaj(IV)-oksida i mineralnih kiselina (sumporne, hlorovodonične i azotne) na odabranim temperaturama, utvrđeno je da, sa termodinamičkog stanovišta, reakcije imaju nizak hemijski potencijal spontanog odvijanja (pozitivne vrednosti standardne Gibsove energije,  $\Delta G^\ominus$ ) te da se u pomenutim sistemima rastvaranje  $\text{SnO}_2$  ne može očekivati. Neophodno je naglasiti da su, zbog ograničenja korišćenog softverskog paketa odnosno nepostojanja metastanatanne kiseline u bazi podataka, za termodinamičku analizu korišćeni  $\text{SnO}_2$  i  $\text{SnO}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ; s obzirom da se trendovi hemijskog potencijala reakcija pomenutih kalajnih jedinjenja ne razlikuju, za prikazivanje te tumačenje rezultata termodinamičke analize odabran je  $\text{SnO}_2$ .

Imajući u vidu literaturne podatke o uslovima formiranja metastanatanne kiseline a koji se prvenstveno odnose na oksido-redukcione uslove sredine, dalja termodinamička analiza hemijskog potencijala rastvaranja usmerena je ka ispitivanju sistema sa učešćem redukcionog sredstva. Na osnovu standardnog elektrodnog potencijala u odnosu na vodonik kao referentnu elektrodu [138], odabrani su  $\text{Zn}^0$  ( $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0 = -0,76 \text{ V}$ ) i  $\text{Mg}^0$  ( $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0 = -2,37 \text{ V}$ ) kao redukciona sredstva visoke reaktivnosti sa mogućnošću redukcije kalaja ( $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+} = 0,15 \text{ V}$  i  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0 = -0,14 \text{ V}$ ). Shodno navedenom, urađena je termodinamička analiza za sistem  $\text{SnO}_2$  – mineralne kiseline – redukciono sredstvo. Utvrđeno je da, sa termodinamičkog stanovišta, reakcije imaju povoljan hemijski potencijal (negativne vrednosti  $\Delta G^\ominus$ ) te da se u pomenutim sistemima rastvaranje  $\text{SnO}_2$  može očekivati. Neophodno je naglasiti da azotna kiselina, u poređenju sa druge dve razmatrane, ima najnepovoljniji hemijski potencijal zbog čega je isključena iz daljeg razmatranja. Na osnovu hemijskih potencijala sporednih hemijskih reakcija u sistemu sa preostala dva medijuma ( $\text{HCl}$  ili  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), a koji ukazuju na nisku selektivnost sistema sumporne kiseline (spontane reakcije koje vode formiranju rastvornih jedinjenja metala), i uzimajući u obzir literaturne podatke, za detaljnije ispitivanje te određivanje uticaja dodatka redukcionog sredstva, odabrana je hlorovodonična kiselina kao sredstvo luženja.

Dakle, u nastavku termodinamičke analize razmatran je sistem  $\text{SnO}_2 - \text{HCl} - \text{Zn}^0/\text{Mg}^0$  na odabranim temperaturama, uzimajući u obzir i moguće sporedne reakcije. Vrednosti  $\Delta G^\ominus$  odabranih reakcija date su u Tabeli 17. Sa termodinamičkog stanovišta, utvrđeno je da *i)* promena temperature nema značajan uticaj na povoljnost hemijskog potencijala reakcija, *ii)* sistemi u kojima učestvuje  $\text{Mg}^0$  imaju prioritet odvijanja reakcija u odnosu na sisteme u kojima je  $\text{Zn}^0$  redukciono sredstvo. Analizom je utvrđen povoljan hemijski potencijal reakcija transformacije  $\text{SnO}_2$  u rastvorne hloridne soli (5.20.) i (5.26.). Međutim, u višku redukcionog sredstva dolazi do transformacije u elementarni Sn (5.21.) i (5.27.). Ipak, ovaj efekat nije ograničenje sistema jer  $\text{Sn}^0$  dalje reaguje, opet do formiranja rastvorne hloridne soli (5.24.), što u prisustvu redukcionog sredstva ima povoljniji potencijal odvijanja (5.23.) i (5.29.). Uz to, posmatrajući reakcije (5.20.) i (5.22.) odnosno (5.26.) i (5.28.) kao zbirne, hemijski potencijal je povoljan uz izdvajanje vodonika.

Tabela 17. Hemijski potencijal reakcija transformacije kalaj(IV)-oksida (s, ia, l, g – čvrsto, jonizovano, tečno i gasovito stanje, redom), autor [137]

Reakcije	$\Delta G^\ominus$ , kJ/mol			Broj reakcije
	20 °C	60 °C	100 °C	
$\text{SnO}_2(\text{s}) + 4\text{HCl}(\text{ia}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{SnCl}_2(\text{ia}) + \text{ZnCl}_2(\text{ia}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-138,0	-138,1	-138,9	(5.20.)
$\text{SnO}_2(\text{s}) + 4\text{HCl}(\text{ia}) + 2\text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Sn}(\text{s}) + 2\text{ZnCl}_2(\text{ia}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-249,2	-242,9	-237,2	(5.21.)
$\text{SnCl}_2(\text{ia}) + \text{Zn}(\text{s}) + 4\text{HCl}(\text{ia}) \rightarrow \text{SnCl}_4(\text{ia}) + \text{ZnCl}_2(\text{ia}) + 2\text{H}_2(\text{g})$	-110,2	-108,1	-107,3	(5.22.)
$\text{Sn}(\text{s}) + 4\text{HCl}(\text{ia}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{SnCl}_2(\text{ia}) + \text{ZnCl}_2(\text{ia}) + 2\text{H}_2(\text{g})$	-158,7	-173,9	-187,3	(5.23.)
$\text{Sn}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{ia}) \rightarrow \text{SnCl}_2(\text{ia}) + \text{H}_2(\text{g})$	-35,9	-41,6	-47,4	(5.24.)
$\text{Zn}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{ia}) \rightarrow \text{ZnCl}_2(\text{ia}) + \text{H}_2(\text{g})$	-147,1	-146,4	-145,8	(5.25.)
$\text{SnO}_2(\text{s}) + 4\text{HCl}(\text{ia}) + \text{Mg}(\text{s}) \rightarrow \text{SnCl}_2(\text{ia}) + \text{MgCl}_2(\text{ia}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-446,0	-445,0	-444,0	(5.26.)
$\text{SnO}_2(\text{s}) + 4\text{HCl}(\text{ia}) + 2\text{Mg}(\text{s}) \rightarrow \text{Sn}(\text{s}) + 2\text{MgCl}_2(\text{ia}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-865,2	-856,8	-847,5	(5.27.)
$\text{SnCl}_2(\text{ia}) + \text{Mg}(\text{s}) + 4\text{HCl}(\text{ia}) \rightarrow \text{SnCl}_4(\text{ia}) + \text{MgCl}_2(\text{ia}) + 2\text{H}_2(\text{g})$	-417,2	-409,4	-401,4	(5.28.)
$\text{Sn}(\text{s}) + 4\text{HCl}(\text{ia}) + \text{Mg}(\text{s}) \rightarrow \text{SnCl}_2(\text{ia}) + \text{MgCl}_2(\text{ia}) + 2\text{H}_2(\text{g})$	-383,3	-398,0	-410,8	(5.29.)
$\text{Mg}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{ia}) \rightarrow \text{MgCl}_2(\text{ia}) + \text{H}_2(\text{g})$	-331,8	-335,0	-338,8	(5.30.)
$\text{SnCl}_2(\text{ia}) + 2\text{HCl}(\text{ia}) \rightarrow \text{SnCl}_4(\text{ia}) + \text{H}_2(\text{g})$	37,9	43,9	49,5	(5.31.)
$\text{Sn}(\text{s}) + 4\text{HCl}(\text{ia}) \rightarrow \text{SnCl}_4(\text{ia}) + 2\text{H}_2(\text{g})$	53,1	37,0	22,3	(5.32.)

Analizom je utvrđeno da osim kalaja, sa hloridnim jonima reaguju i Zn odnosno Mg (5.25.) i (5.30.). Usled ovih kompeticijskih reakcija, koje generalno karakteriše prioritet povoljnosti hemijskog potencijala, neophodan je višak kiseline odnosno hloridnih jona u sistemu (5.22.), (5.23.), (5.28.), i (5.29.), da bi se postigla efikasna transformacija  $\text{SnO}_2$  u  $\text{SnCl}_2$ . U opisanom sistemu, sa termodinamičkog stanovišta, moguće je i formiranje  $\text{SnCl}_4^{2-}$  kompleksa ali ne i bez prisustva redukcionog sredstva (5.31.) i (5.32.).

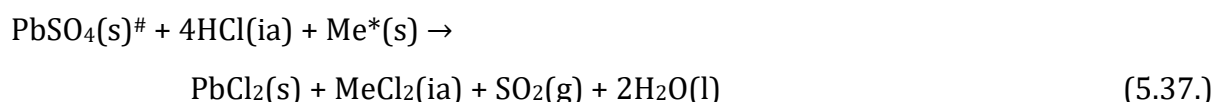


Imajući u vidu mogućnost formiranja različitih Sn – Cl kompleksa, razmotrene su i vrednosti njihovih konstanti formiranja (Tabela 18). Maksimalnu vrednost ovog parametra ima ravnotežna reakcija formiranja SnCl<sub>2</sub> ( $\beta_{\text{SnCl}_2} = 10^{2,31}$ , (5.34.)) te se upravo ovo jedinjenje smatra najstabilnijim Sn-Cl kompleksom. Sa termodinamičkog stanovišta, formiranju SnCl<sub>2</sub> u razmatranom sistemu pogoduju uslovi viška odabrane kiseline odnosno hloridnih jona kao i viška redukcionog sredstva.

Tabela 18. Ravnotežne reakcije i stabilnost Sn-Cl kompleksa, autor [137]

Ravnotežne reakcije	Konstanta formiranja	Br. reakcije
$\text{Sn}^{2+} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{SnCl}^+$	$\beta=10^{1,65}$	(5.33.)
$\text{SnCl}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{SnCl}_2$	$\beta=10^{0,66}$	(5.34.)
$\text{SnCl}_2 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{SnCl}_3^-$	$\beta=10^{-0,22}$	(5.35.)
$\text{SnCl}_3^- + \text{Cl}^- \rightarrow \text{SnCl}_4^{2-}$	$\beta=10^{-0,59}$	(5.36.)

Termodinamička analiza uključila je i utvrđivanje povoljnosti potencijalnih reakcija pratećih metala KT uzorka, i to Pb, Ag, Cu, i Fe odnosno njihovih jedinjenja – sulfata, oksida i sulfida. Negativne vrednosti  $\Delta G^0$  ukazuju na to da u razmatranom sistemu reakcije jesu spontane i da transformacija rezultuje formiranjem čvrstih jedinjenja: hlorida bakra (CuCl,  $K_{\text{sp}}=1,7 \times 10^{-7}$ ), srebra (AgCl,  $K_{\text{sp}}=1,8 \times 10^{-10}$ ) i olova (PbCl<sub>2</sub>,  $K_{\text{sp}}=1,7 \times 10^{-5}$ ), čiji proizvodi rastvorljivosti ( $K_{\text{sp}}$  prema [138]) indikuju da će navedeni elementi biti zadržani u ostatku rastvaranja. Jedino se gvožđe može očekivati u rastvoru jer u posmatranom sistemu dolazi do formiranja rastvornih gvožđe(II)- i gvožđe(III)-hlorida. Istovremeno, u ispitivanom sistemu (rastvor HCl uz dodatak čvrstog redukcionog sredstva Zn<sup>0</sup>/Mg<sup>0</sup>), čvrsti olovo(II)-sulfat (PbSO<sub>4</sub>) reaguje uz oslobađanje gasa sumpor(IV)-oksida (SO<sub>2</sub>), prema sledećoj reakciji:



\* Me=Zn, Mg

# s, ia, g, l – čvrsto, jonizovano, gasovito i tečno stanje, redom

Termodinamička analiza je pokazala povoljan hemijski potencijal (negativna  $\Delta G^0$  vrednost) reagovanja SnO<sub>2</sub> i oslobođenog SO<sub>2</sub>, iz (5.37.), zbog čega dolazi do transformacije kalaja u čvrsti kalaj(II)-sulfid (SnS), čije formiranje je nepoželjno (Tabela 19). Prioritet odvijanja reakcije formiranja pomenutog sulfida ima sistem u kom je Mg<sup>0</sup> redukciono sredstvo (5.38.) i (5.39.).

Tabela 19. Hemijski potencijal formiranja kalaj(II)-sulfida (s, ia, l, g – čvrsto, jonizovano, tečno i gasovito stanje, redom), autor [137]

Reakcija	$\Delta G^\ominus$ , kJ/mol			Broj reakcije
	20 °C	60 °C	100 °C	
$\text{SnO}_2(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g}) + 8\text{HCl}(\text{ia}) + 4\text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{SnS}(\text{s}) + 4\text{ZnCl}_2(\text{ia}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-269,4	-292,2	-317,6	(5.38.)
$\text{SnO}_2(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g}) + 8\text{HCl}(\text{ia}) + 4\text{Mg}(\text{s}) \rightarrow \text{SnS}(\text{s}) + 4\text{MgCl}_2(\text{ia}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-778,3	-802,6	-829,7	(5.39.)

Osim što se ponaša kompeticijski, oslobođeni  $\text{SO}_2$  generalno stvara oksidacione uslove koji ne pogoduju transformaciji  $\text{SnO}_2$  u rastvorne hloridne soli. Ovo dovodi do zaključka da je negativni uticaj  $\text{SO}_2$  moguće izbeći uklanjanjem sumpornih jedinjenja iz ulaznog uzorka. U tom smislu, razmatrana je povoljnost reakcija transformacije  $\text{PbSO}_4$  te prevođenja sumpora u vodeni rastvor (Tabela 20).

Tabela 20. Hemijski potencijal desulfurizacije uzorka kalajnog taloga (s, ia – čvrsto i jonizovano stanje)

Reakcija	$\Delta G^\ominus$ , kJ/mol			Broj reakcije
	20 °C	60 °C	100 °C	
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{PbCO}_3(\text{s}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{ia})$	-34,3	-34,0	-33,8	(5.40.)
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{NaCl}(\text{s}) \rightarrow \text{PbCl}_2(\text{s}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{ia})$	-2,3	-2,7	-2,4	(5.41.)
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{ia}) \rightarrow \text{PbCO}_3(\text{s}) + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{ia})$	-27,3	-28,9	-31,5	(5.42.)

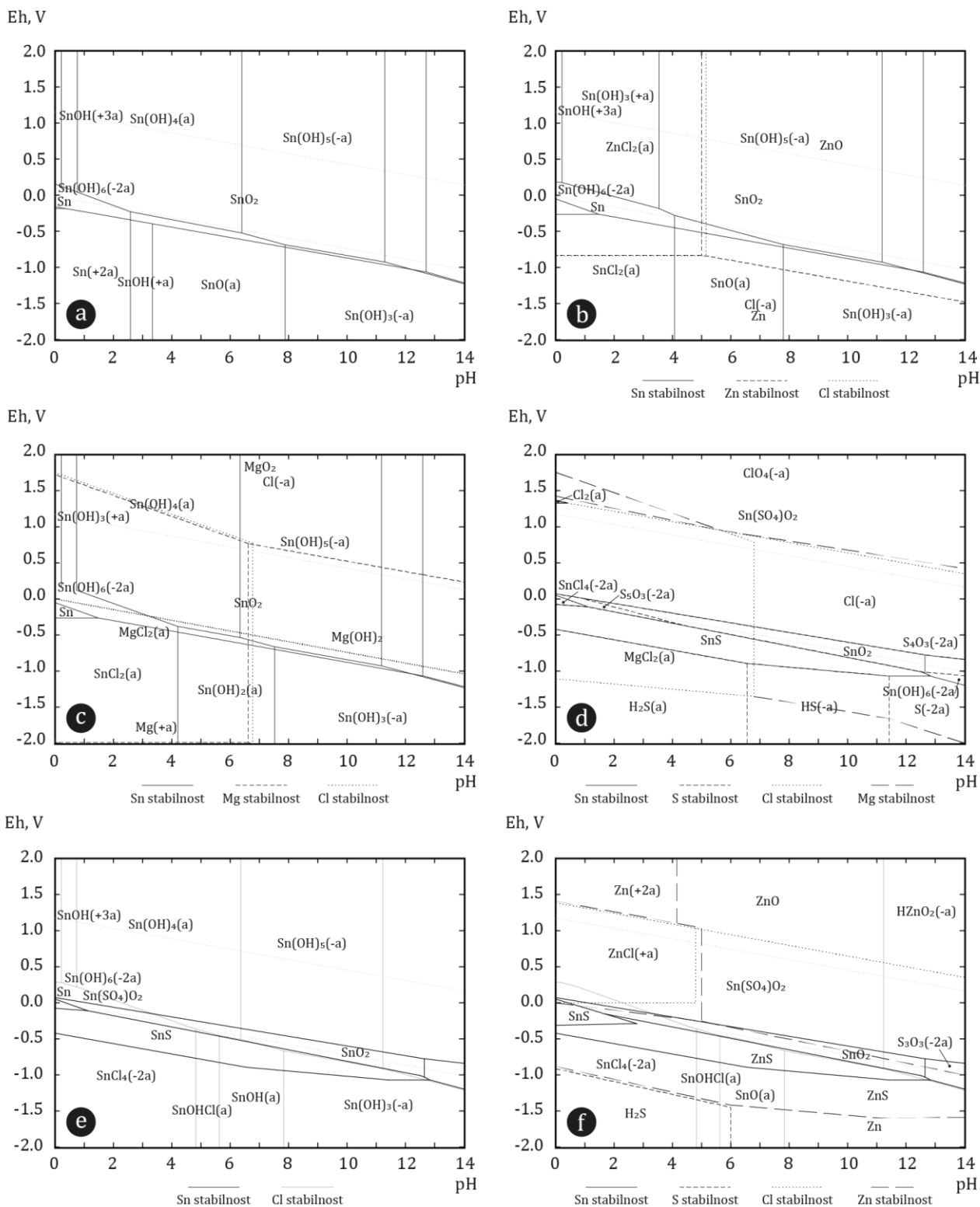
Termodinamičkom analizom utvrđen je povoljan hemijski potencijal prevođenja sulfata u rastvor i da je uticaj temperature, sa aspekta povoljnosti odvijanja reakcija – zanemarljiv. Imajući u vidu vrednosti  $\Delta G^\ominus$ , reakcija (5.40.) je najpovoljnija. Uz to, poredeći vrednosti konstanti proizvoda rastvorljivosti olovnih jedinjenja [138] -  $\text{PbSO}_4$  ( $2,5 \times 10^{-8}$ ) prema  $\text{PbCO}_3$  i  $\text{PbCl}_2$  ( $7,4 \times 10^{-14}$  i  $1,7 \times 10^{-5}$ ) – korišćenje karbonata natrijuma za proces desulfurizacije je najpovoljnija opcija.

Osim do sada navedenih reakcija te sagledanih svih rezultata obuhvaćenih termodinamičkom analizom transformacije jedinjenja kalaja, urađen je i set provere hemijskog potencijala reakcija  $\text{SnO}_2 - \text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ , bez i sa  $\text{HCl}$  odnosno  $\text{SO}_2$  u sistemu. Rezultati sugerišu nepovoljan hemijski potencijal (pozitivne vrednosti  $\Delta G^\ominus$ ) formiranja rastvornih kalajnih jedinjenja (nije prikazano).

Analizom je obuhvaćeno i konstruisanje dijagrama stabilnosti jonskih faza kalaja u različitim sistemima u funkciji elektrohemijskog potencijala i pH vrednosti. Određeni parametri imaju izuzetan značaj na definisanje uslova reakcija transformacije kalajnih jedinjenja.

Na osnovu rezultata analize (Slika 37) zaključeno je da temperatura, u ispitivanom opsegu od 20 do 100 °C kao i koncentracija metala, pri graničnim vrednostima 1/10 i 1/100 mol/dm<sup>3</sup> (metala)/ kg H<sub>2</sub>O, nemaju uticaj na vrstu i stabilnost jonskih faza i da zanemarljivo utiču na pomeranje regiona stabilnosti. Shodno tome, rezultati variranja temperature i koncentracije metala nisu prikazani.





Slika 37. Pourbaix dijagrami stabilnosti jonskih faza kalaja za koncentraciju od 1 mol/dm<sup>3</sup>(metala)/kg H<sub>2</sub>O, 90 °C: a) Sn, b) Sn-Zn-Cl, c) Sn-Mg-Cl, d) Sn-Cl-Mg-S, e) Sn-Cl-S i f) Sn-Cl-Zn-S, ((+/- a) – jonizovana vrsta odgovarajućeg naelektrisanja; (a) – nedisovana vodena vrsta), autor [137].

Na dijagramu se jasno vidi da je  $\text{Sn}^{4+}$  stabilan u oksidacionim uslovima kroz ceo pH opseg te da dolazi do njegove hidrolize i formiranja stabilnih faza  $\text{Sn}(\text{OH})_n^{(4-n)}$ , za  $3 < n < 6$ . Zaključeno je i da je samo u regionu uskog Eh opsega (vrednosti susedne Eh od 0,0) i  $\text{pH} < 0,4$  kalaj stabilan kao metalna faza (Slika 37a). Do širenja regiona stabilne  $\text{Sn}^0$  faze dolazi u prisustvu  $\text{Zn}^0$  ili  $\text{Mg}^0$  (Slika 37b, c i e), naročito u pravcu viših pH vrednosti (do 2). Međutim, u prisustvu S u sistemu, u pomenutoj oblasti dolazi do formiranja  $\text{SnS}$ , stabilan do  $\text{pH} = 3$  (Slika 37f). U redukcionim uslovima ( $\text{Eh} < 0,0 \text{ V}$ ), od pH vrednosti zavisi stabilnost  $\text{Sn}^{2+}$  vrste, tako da pri  $\text{pH} > 2,5$  dolazi do hidrolize, dok je u oblasti  $4 < \text{pH} < 8$  stabilan  $\text{SnO}$  (Slika 37a). Dodatkom redukcionog sredstva, polja stabilnosti faza  $\text{Sn}^{2+}$  pomeraju se ka višim pH vrednostima. U istim redukcionim ali kiselim uslovima sredine, u prisustvu jona hlora stabilne su hloridne vrste kalaja (Slika 37b-f), čije se polje stabilnosti smanjuje prisustvom S u sistemu (Slika 37d i f). Prisustvo S dovodi i do formiranja stabilnog sulfida kalaja, čija oblast stabilnosti za  $\text{pH} < 3$  nije u funkciji uticaja redukcionog sredstva (Slika 37d-f).

Rezultati termodinamičke analize pokazali su da transformaciji kalaja iz stabilnog kalaj(IV)-oksida u rastvoran kalaj(II)-hlorid pogoduju kiseli redukcionni uslovi sredine, pri čemu reakcije sa  $\text{Mg}^0$  imaju prioritet odvijanja u odnosu na sisteme u kojima je  $\text{Zn}^0$  redukcionno sredstvo. Uz to, usled kompeticijskih reakcija, neophodno je uklanjanje sumpornih jedinjenja iz sistema pre procesa transformacije kalaja ali i da sistem sadrži višak hlorovodonične kiseline (hloridnih jona) i redukcionog sredstva. Određivanje hemijskog potencijala ( $\Delta G^\ominus$ ) pokazalo je povoljnost odvijanja sporednih reakcija (drugih metala i njihovih jedinjenja prisutnih u uzorku) ali da one ne utiču na selektivnost rastvaranja stabilnog kalaj(IV)-oksida.

#### 4.2.3 Ispitivanje uticaja reakcionih parametara na efikasnost transformacije metastanatne kiseline

Na osnovu termodinamičke analize reakcija transformacije jedinjenja  $\text{Sn}^{4+}$ , a uzimajući u obzir i literaturna saznanja, urađen je niz eksperimenata optimizacije reakcionih parametara transformacije metastanatne kiseline u rastvorna jedinjenja kalaja. Imajući u vidu hemijski sastav uzoraka kalajnog taloga (KT) i anodnog mulja (AM), za početna ispitivanja odabran je KT kao uzorak višeg sadržaja metastanatne kiseline i nižeg sadržaja pratećih elemenata i njihovih jedinjenja (nečistoća) u odnosu na uzorak AM.

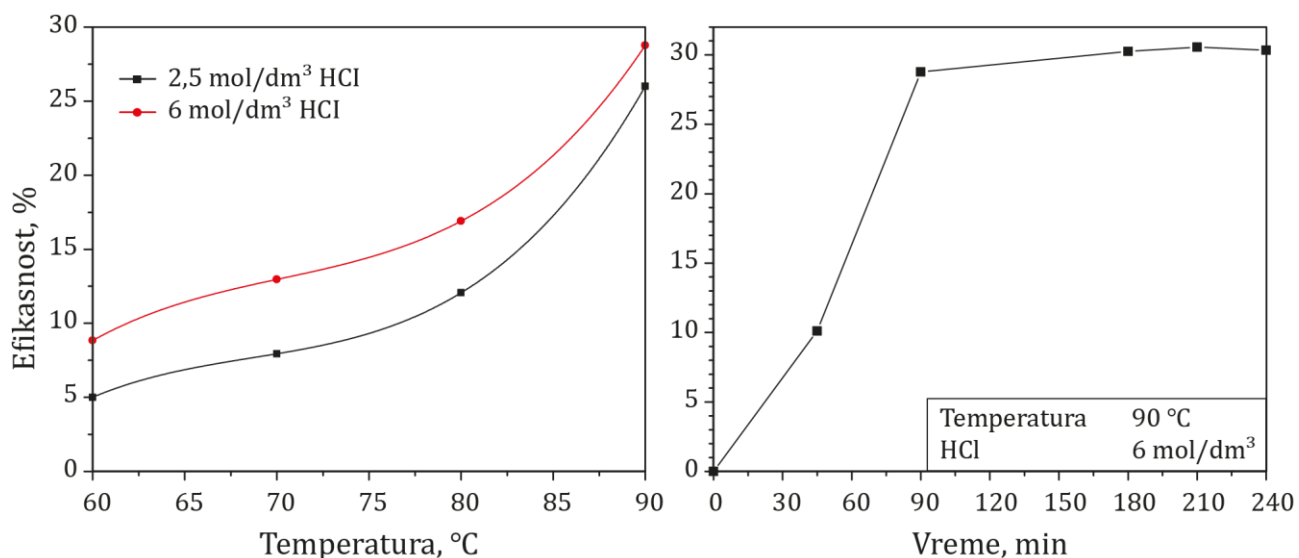
##### 4.2.3.1 Uticaj temperature, koncentracije HCl i vremena trajanja procesa

Eksperimentalni rezultati luženja metastanatne kiseline (njene transformacije u rastvorni  $\text{SnCl}_2$ ) u funkciji temperature i koncentracije HCl prikazani su na Slici 38a, kao srednja vrednost tri ponovljena eksperimenta čija je standardna greška srednje vrednosti – SGSV (*engl. standard error of the mean*) od 0,05 do 0,13. Utvrđeno je da efikasnost procesa zavisi od oba ispitivana parametra i da raste sa njihovim porastom. Ipak, ni u gornjim graničnim vrednostima ispitivanih oblasti temperature i koncentracije HCl, efikasnost nije prešla 30%.

Dobijeni rezultat je u saglasnosti sa rezultatima termodinamičke analize.

Dalje je ispitan uticaj vremena na efikasnost procesa, a rezultati (SGSV=0,05-0,19) su pokazali da efikasnost naglo raste do 90 min, dostižući 30%, nakon čega je promena efikasnosti zanemarljiva (Slika 38b). Produženo vreme reakcije u primenjenim uslovima (90 °C i

6 mol/dm<sup>3</sup> HCl) verovatno vodi do pasivizacije površine čestice i stvaranja difuzione barijere koja onemogućava dalju transformaciju metastanatne kiseline te njeno rastvaranje.

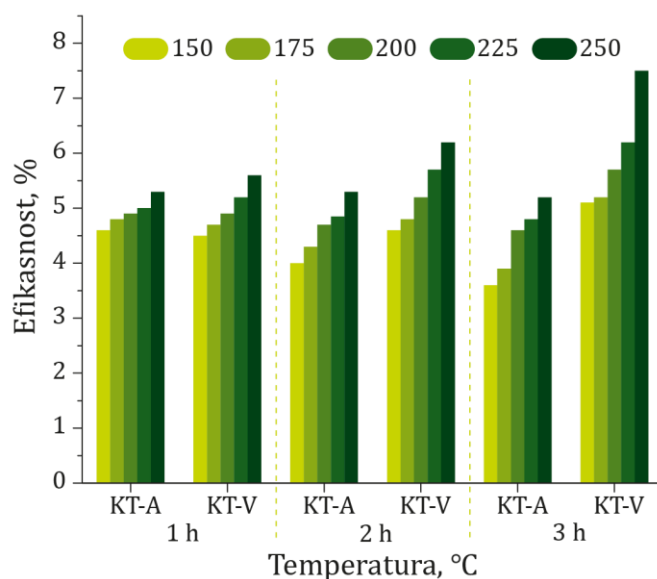


Slika 38. Efikasnost luženja metastanatne kiseline pri Č:T odnosu 1:20 u funkciji a) temperature i koncentracije HCl, tokom 90 min i b) vremena, autor [137].

Shodno navedenom, koncentracija HCl od 6 mol/dm<sup>3</sup>, temperatura od 90 °C i vreme od 90 min definisani su kao optimalni te primenjeni u daljim eksperimentima.

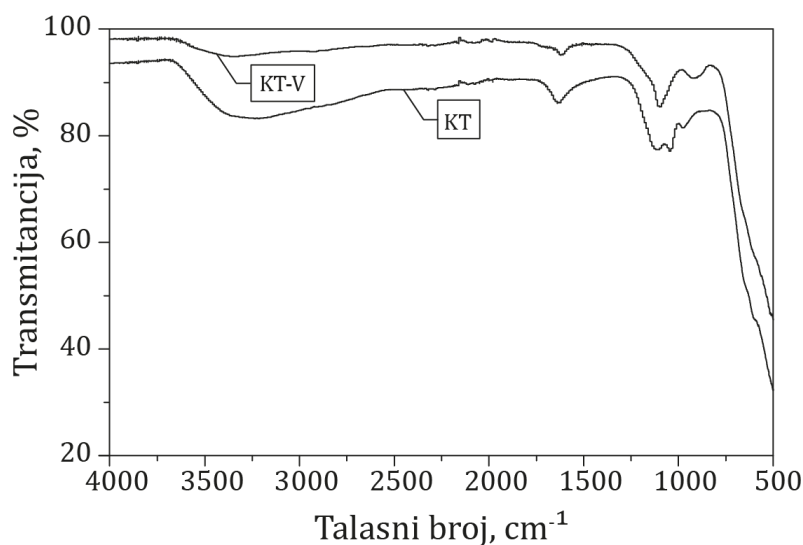
#### 4.2.3.2 Uticaj termičkog predtretmana

Termičkim tretmanom uzorka kalajnog taloga utvrđeno je da je efikasnost dehidracije izraženija u vakuumu (uzorci označeni kao KT-V) u odnosu na rezultate postignute sušenjem u prisustvu vazduha (uzorci označeni kao KT-A) i da efikasnost raste sa porastom temperature i produženjem vremena trajanja procesa (Slika 39), što je i očekivano ali da produženo vreme dehidracije u atmosferi vazduha ima opadajući trend efikasnosti dok je trend suprotan kada se proces odvija u vakuumu.



Slika 39. Efikasnost dehidracije u funkciji uslova termičkog predtretmana, autor [137].

Ispitivanje promene nivoa hidratacije metastanatanne kiseline urađeno je FTIR analizom netretiranog i uzorka podvrgnutom termičkom tretmanu, pod prethodno utvrđenim optimalnim uslovima - termički tretman u vakuumu tokom 3 h, na temperaturi od 250 °C (Slika 40).



Slika 40. FTIR spektri pre (oznaka KT) i nakon termičkog tretmana uzorka pod optimalnim uslovima (oznaka KT-V), autor [137].

Jaka i široka traka apsorpcionog maksimuma u oblasti 3000 – 3500  $\text{cm}^{-1}$  ukazuje na valencionu vibraciju O–H grupe,  $\nu(\text{OH})$  molekula vode apsorbovanih na površini  $\text{SnO}_2$ . Apsorpcioni maksimum u oblasti 1600-1650  $\text{cm}^{-1}$  može se pripisati deformacionim vibracijama molekula vode unutrašnjih slojeva omotača. Trake oba pomenuta apsorpciona maksimuma manje su izražene kod termički tretiranog (KT-V) uzorka, ukazujući na niži nivo hidratacije, ali ne i potpunu dehidraciju, u odnosu na netretirani (KT) uzorak. Osim toga, apsorpcioni maksimum u oblasti 1050-1200  $\text{cm}^{-1}$  može se pripisati asimetričnim valencionim vibracijama

sulfatnog anjona,  $\nu_{as}(SO)$ , dok je jaka traka apsorpcionog maksimuma u oblasti 500-700  $cm^{-1}$  karakteristična za  $SnO_2$ , i to Sn-O i O-Sn-O vibracije.

Kao što je i očekivano, termički tretman nije doveo do značajnih promena u hemijskom sastavu uzorka osim u pogledu udela hemijskih vrsta (Tabela 21), čiji porast odgovara gubitku vode, još jednom potvrđujući tretman u vakuumu kao efikasniji.

Tabela 21. Udeo elemenata od interesa nakon termičkog tretmana uzorka, autor [137]

Uzorak	Element, %							
	Sn*	Pb	Cu	Ag	Fe	Sb	Zn	S
TP-A	60,93	0,48	0,93	0,56	1,45	0,76	0,12	1,55
TP-V	62,52	0,51	0,96	0,60	1,48	0,79	0,13	1,65

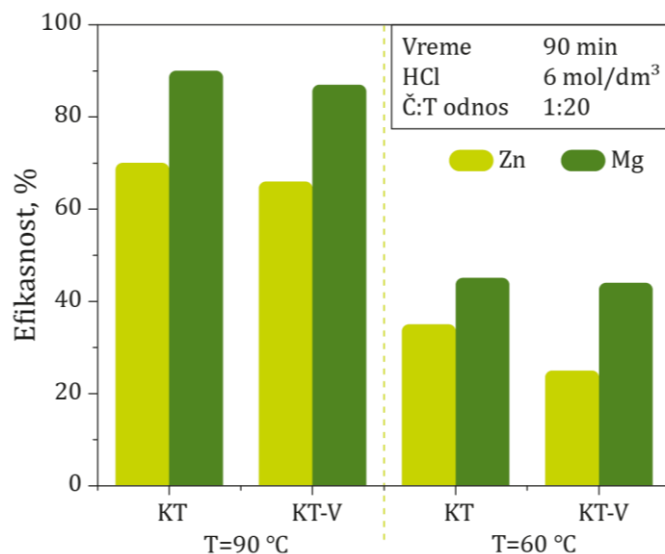
\*preračunato u odnosu na metastanatnu kiselinu ( $H_2Sn_5O_{11} \times 9H_2O$ )

Nakon termičkog predtretmana te luženja pod prethodno definisanim reakcionim uslovima, utvrđeno je da efikasnost transformacije metastanatne kiseline u rastvorno jedinjenje ne prelazi 30% (rezultat nije grafički prikazan), što se ne razlikuje značajno od rezultata postignutog luženjem netretiranog uzorka. Ovakav rezultat nije u skladu sa očekivanim, imajući u vidu literaturne podatke koji indikuju laku rastvorljivost dehidratiranog  $SnO_2$  (poglavlje 2.1.4).

Stoga je zaključeno da snižen nivo hidratisanosti metastanatne kiseline odnosno transformacija ka uređenijoj, kristalnoj formi nema presudan uticaj na efikasnost luženja metastanatne kiseline.

#### 4.2.3.3 Uticaj redukcionog sredstva

Eksperimentalni rezultati (kao srednja vrednost tri ponovljena eksperimenta, SGSV od 0,04 do 0,11) uticaja dodatog redukcionog sredstva na efikasnost transformacije metastanatne kiseline u rastvorna kalajna jedinjenja dati su na Slici 41. Utvrđeno je da, pri graničnim vrednostima ispitivanog temperaturnog opsega, dodatkom  $Zn^0$  dolazi do porasta efikasnosti luženja sa 35 na 70%, pri 60 odnosno 90 °C. Na istim temperaturama, dodatkom  $Mg^0$  efikasnost raste sa 44 na 90%, što je i očekivano, imajući u vidu redukcionu potencijale pomenutih metala.



Slika 41. Efikasnost luženja metastanatne kiseline u funkciji učešća i vrste redukcionog sredstva, temperature i termičkog predtretmana, autor [137].

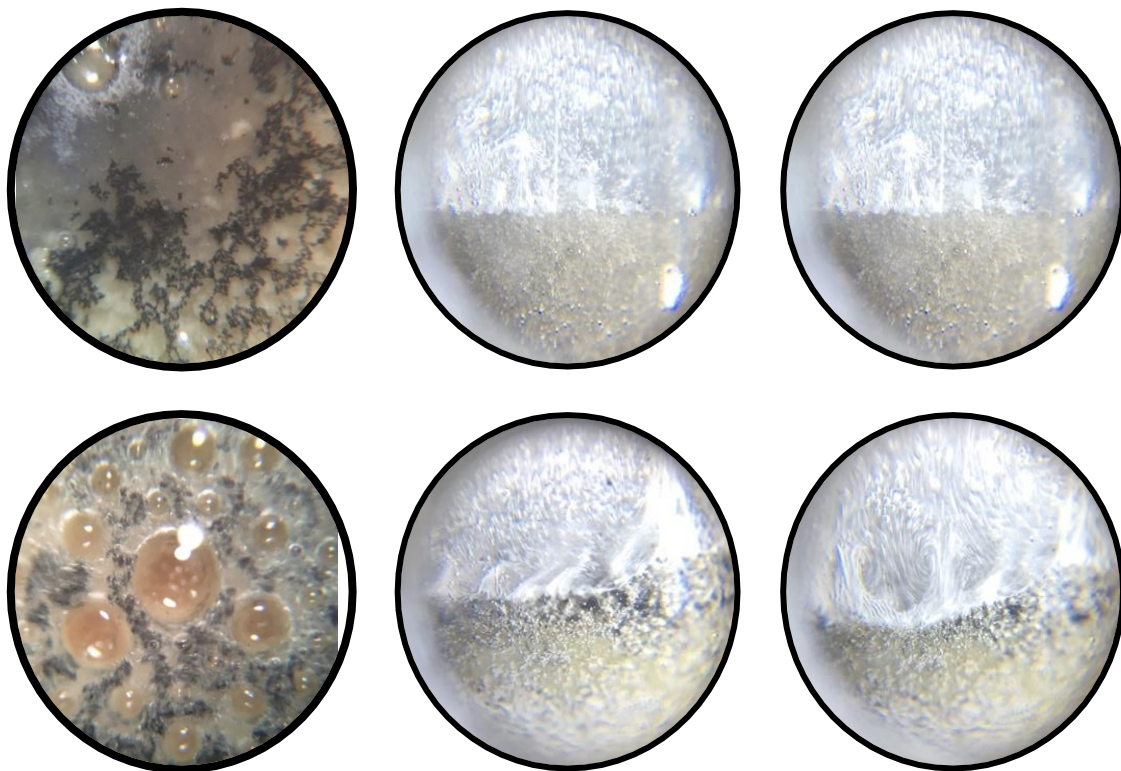
Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa termodinamičkom analizom. Dodatak redukcionog sredstva doprinosi povoljnosti odvijanja reakcije, verovatno kroz stvaranje intermedijera i sporednim reakcijama, prvenstveno formiranjem hlorida cinka odnosno magnezijuma uz oslobađanje  $H_2$ . Kako je hemijski potencijal reakcija sa  $Mg^0$  u sistemu povoljniji, promovisano je i oslobađanje  $H_2$ , što navodi na zaključak da je njegovo učešće u reakciji luženja metastanatne kiseline od značaja (Tabela 17, poglavlje 4.2.2). Jasno je i da se na nižoj graničnoj temperaturi dodatkom redukcionog sredstva postiže viša efikasnost u poređenju sa rezultatima dobijenim eksperimentima bez redukcionog sredstva u sistemu, što takođe ide u prilog prethodno navedenom.

Slični trend i efikasnost utvrđeni su i luženjem termički tretiranog uzorka, potvrđujući prethodni zaključak da nivo hidratacije nema značajnog uticaja na efikasnost transformacije/luženja metastanatne kiseline. Takođe, još jednom je potvrđeno da efikasnost raste sa porastom temperature, neovisno od termičkog predtretmana, i to značajno, što suštinski odstupa od rezultata termodinamičke analize koja je pokazala da pomenuti parametar ima zanemarljiv uticaj na hemijski potencijal reakcija.

Na Slikama 42 i 43 prikazane su suspenzije i ostaci nakon luženja kao i 20 puta uvećan izgled sistema (KT,  $6 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$ ) po dodatku  $Zn^0$  odnosno  $Mg^0$  praha.



Slika 42. Suspenzije i ostaci nakon luženja ( $6 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$ ,  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $90 \text{ min}$ ).



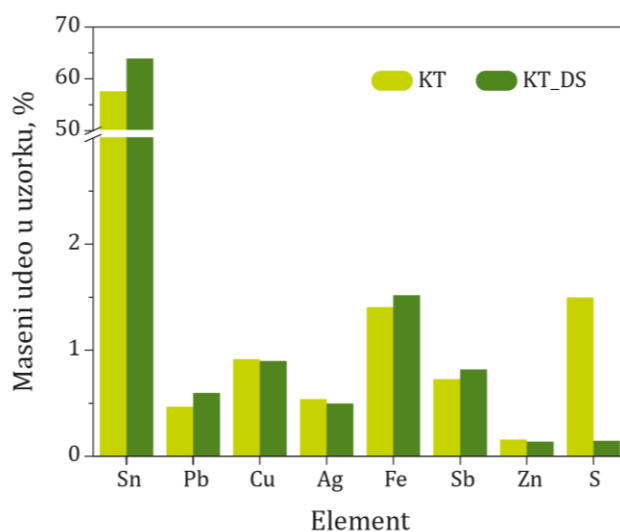
Slika 43. Promene u sistemu po dodatku  $\text{Zn}^0$  (gore) odnosno  $\text{Mg}^0$  praha (dole), (KT,  $6 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$ ).

U toku eksperimenata merene su pH i Eh vrednosti rastvora. Promena pH tokom procesa, poredeći rezultate prilikom rastvaranja KT i KT-V uzoraka, nije značajna ali je ipak primećena

nešto viša vrednost ovog parametra tokom rastvaranja KT uzorka. Ovo je verovatno posledica razlike u nivou hidratacije ova dva uzorka te količine oslobođene vode iz metastanatne kiseline tokom redukcije  $\text{SnO}_2$ . Naime, kako termički tretiran uzorak sadrži manji procenat vezane vode, niži je i nivo disproporcije hidrata tokom transformacije metastanatne kiseline, pa i manja frakcija vode ulazi u sistem. Sa druge strane, značajnije su promene Eh vrednosti gde je zapažena anomalija sistema. Očekivano je da u sistemu vladaju redukcionni uslovi. Međutim, pozitivne vrednosti Eh u sistemu ukazuju da nije tako. Izraženo pomeranje Eh prema višim pozitivnim vrednostima primećeno je neposredno po dodatku redukcionnog sredstva, a po postizanju ravnoteže Eh se ustaljuje na 0,41-0,45 V (blagi oksidacioni uslovi). Uzimajući u obzir hemijski sastav uzoraka i termodinamičku analizu, ovakav rezultat je verovatno posledica sporedne kompeticijske reakcije olovo(II)-sulfata te izdvajanja  $\text{SO}_2$  koji u datom sistemu ispoljava svoje oksidacione osobine, potvrđujući pretpostavku o neophodnosti desulfurizacije uzorka pre procesa luženja.

#### 4.2.3.4 Uticaj jedinjenja sumpora

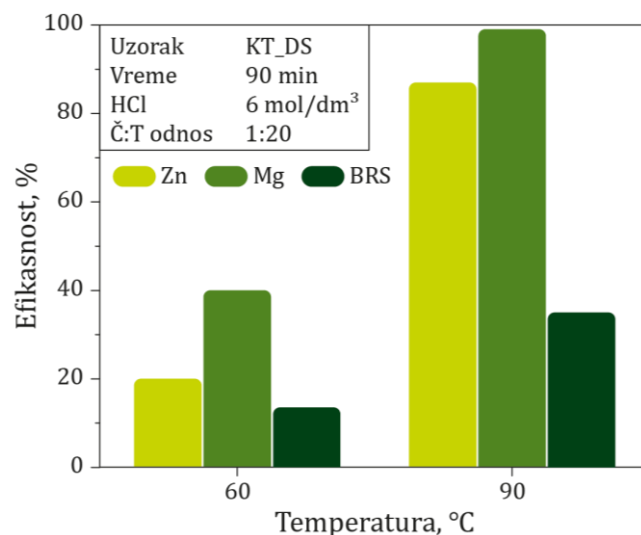
Prema rezultatima indikovanim termodinamičkom analizom te smetnjama od strane sumpora i njegovih jedinjenja, urađena je desulfurizacija ulaznog uzorka kalajnog taloga. Rezultati analize hemijskog sastava pre i nakon procesa desulfurizacije pokazali su da je preko 90% S uklonjeno iz uzorka. Sadržaj Sn i Pb je povećan dok nije došlo do značajnih promena u sadržaju pratećih metala nečistoća, u odnosu na njihov početni udeo (Slika 44).



Slika 44. Udeo elemenata od interesa nakon desulfurizacije uzorka kalajnog taloga.

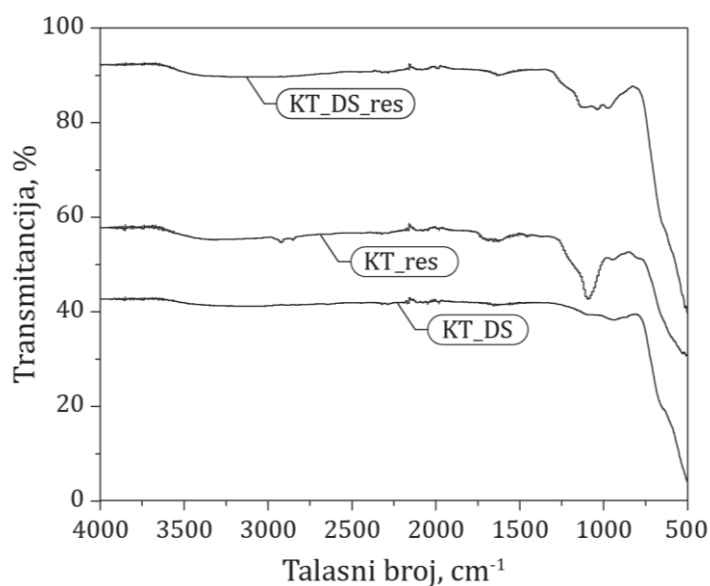
Rezultati luženja desulfurizovanog uzorka, pri prethodno definisanim optimizovanim reakcionim uslovima, na graničnim vrednostima ispitivanog temperaturnog opsega i uz primenu Zn ili Mg kao redukcionog sredstva, prikazani su na Slici 45, kao srednja vrednost tri ponovljena eksperimenta (SGSV od 0,03 do 0,06). Rezultati pokazuju da se luženjem desulfurizovanog uzorka postiže 99% efikasnosti transformacije metastanatne kiseline u rastvorno kalajno jedinjenje, uz dodatak  $\text{Mg}^0$  kao redukcionog sredstva, i to u 2/1 višku u odnosu na sadržaj kalaja u uzorku.





Slika 45. Efikasnost luženja metastannatne kiseline desulfurizovanog uzorka u funkciji temperature i dodatka redukcionog sredstva, autor [137].

Urađena je i FTIR analiza desulfurizovanog uzorka kao i ostataka rastvaranja osnovnog i desulfurizovanog uzorka (Slika 46).

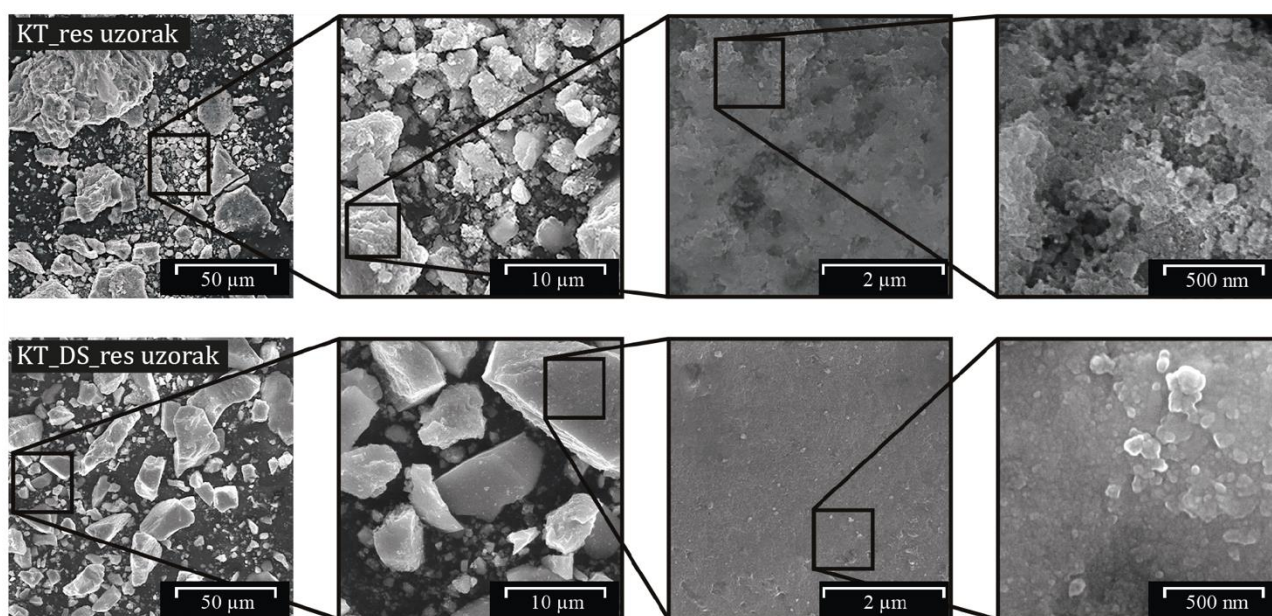


Slika 46. FTIR spektri desulfurizovanog uzorka pre (KT\_DS) i nakon luženja (KT\_DS\_res) i ostatka luženja osnovnog uzorka (KT\_res), autor [137].

Poredeći apsorpcione maksimume spektara analiziranih uzoraka, jasno je odsustvo trake u oblasti 1050-1200  $\text{cm}^{-1}$  (koja se pripisuje asimetričnim valencionim vibracijama sulfatnog anjona,  $\nu_{\text{as}}(\text{SO})$ ) kod KT\_DS uzorka, potvrđujući prethodni rezultat o efikasnoj desulfurizaciji. Kod sva tri analizirana uzorka identifikovan je apsorpcioni maksimum u oblasti 500-700  $\text{cm}^{-1}$  (Sn-O i O-Sn-O vibracije) pri čemu je traka jaka kod desulfurizovanih uzoraka usled generalnog povećanja udela metastannatne kiseline prethodnim uklanjanjem sulfatnih jedinjenja.

Da bi se bolje razumeo uticaj sumpornih jedinjenja na efikasnost transformacije metastanatne kiseline u rastvorna jedinjenja, urađena je komparativna analiza morfologije površine čestica ostatka luženja osnovnog i desulfurizovanog uzorka pod prethodno definisanim optimalnim uslovima. Na fotografiji morfologije površine čestica ostatka luženja KT\_res uzorka (Slika 47, gore) vidi se neujednačena, gruba površina čestica koju karakterišu i brojne šupljine i niše. Takođe, po površini su, kao paperjaste strukture, rasuta sumporna jedinjenja, najverovatnije SnS, prema hemijskoj reakciji (5.39.) (Tabela 19), očekivanoj u primenjenom sistemu luženja.

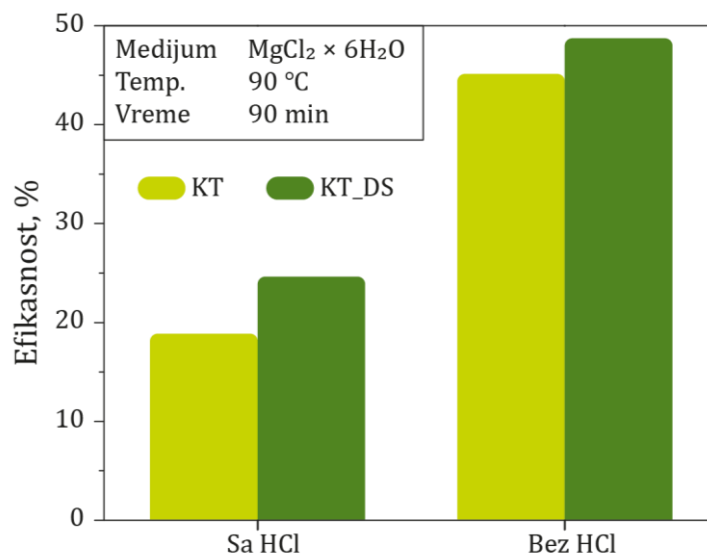
Formirani sulfid kalaja predstavlja pasivizacioni sloj, ponašajući se kao barijera koja sprečava difuziju reagenasa te umanjuje efikasnost luženja i generalno transformaciju kalaja u rastvorna jedinjenja. Sa druge strane, mikrofotografije KT\_DS\_res (Slika 47, dole) karakteriše homogena, glatka površina, bez šupljina. Nije uočeno ni prisustvo paperjastih sumpornih jedinjenja. Rezultati ukazuju na to da luženjem desulfurizovanog uzorka ne dolazi do pasivizacije površine čestica te stvaranja difuzione barijere što olakšava odvijanje reakcije na nivou čestica, vodeći ka postizanju visoke efikasnosti luženja odnosno građenja rastvornih jedinjenja kalaja.



Slika 47. Komparativna SEM analiza morfologije površine čestica ostatka luženja uzoraka KT: osnovnog (gore) i desulfurizovanog (dole), autor [137].

#### 4.2.3.5 Uticaj magnezijum(II)-hlorida-heksahidrata

Rezultati seta eksperimenata efikasnosti transformacije metastanatne kiseline u rastvorna jedinjenja u sistemu sa  $MgCl_2 \times 6H_2O$ , sa ili bez dodatka kiseline, koristeći osnovni (KT) ili desulfurizovani uzorak (KT\_DS) pokazali su generalno nisku efikasnost (Slika 48). Dobijeni eksperimentalni rezultati su u saglasnosti sa rezultatima termodinamičke analize koja je sugerisala nizak potencijal odvijanja hemijskih reakcija u pomenutim sistemima.



Slika 48. Efikasnost luženja metastanatne kiseline magnezijum(II)-hloridom-heksahidratom u funkciji prisustva sulfata i hlorovodonične kiseline.

Prikazani rezultati potvrđuju značaj prisustva redukcionog sredstva u sistemu te učešće gasovitog vodonika koji se oslobađa tokom oksido-redukcije, što je u saglasnosti sa rezultatima termodinamičke analize (poglavlje 4.2.2). Uz to, viša efikasnost luženja KT\_DS uzoraka još jednom potvrđuje negativan uticaj sumpornih jedinjenja u sistemu.

Na Slici 49 prikazan je izgled ostataka nakon luženja KT\_DS uzoraka koristeći Mg<sup>0</sup> odnosno MgCl<sub>2</sub>×6H<sub>2</sub>O. Zbog niske efikasnosti, poslednji navedeni ostatak nije dalje analiziran.



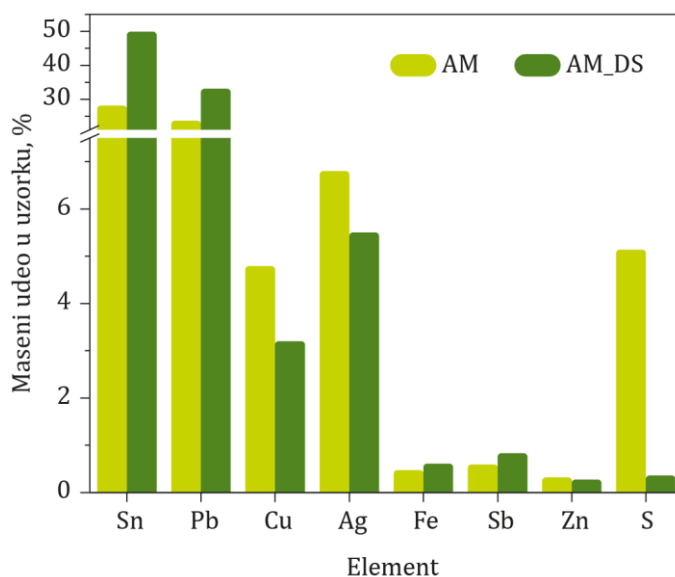
Slika 49. Ostaci nakon luženja pri optimalnim reakcionim uslovima primenom Mg<sup>0</sup> praha (levo) odnosno MgCl<sub>2</sub>×6H<sub>2</sub>O (desno) kao redukcionih sredstava.

#### 4.2.4 Efikasnost luženja metastanatne kiseline anodnog mulja

Po definisanju optimalnih reakcionih uslova rastvaranja kalaja odnosno transformacije metastanatne kiseline uzorka kalajnog taloga u rastvorna jedinjenja, ispitana je efikasnost transformacije koristeći anodni mulj kao ulazni uzorak.

U prvom koraku urađena je desulfurizacija AM sa efikasnošću od skoro 95% (Slika 50), pri čemu je došlo do koncentrovanja kalaja i olova u ispitivanom uzorku. Dalje je urađeno luženje pri prethodno definisanim optimalnim uslovima, a rezultati analize pokazali su da efikasnost ne prelazi 30% (izraženo kao srednja vrednost tri ponovljena eksperimenta, SGSV od 0,17; rezultati nisu grafički prikazani).

Niska efikasnost transformacije metastanatne kiseline u rastvorna jedinjenja te luženje kalaja može biti posledica kompeticijskih reakcija sistema. Naime, poredeći hemijski sastav desulfurizovanih uzoraka kalajng taloga i anodnog mulja (Slike 44 i 50), jasno je da uzorak anodnog mulja sadrži manje metastanatne kiseline (oko 20%), dok je udeo pratećih kompeticijskih metala, naročito olova (preko 55 puta) ali i bakra – veći.



Slika 50. Udeo elemenata od interesa nakon desulfurizacije uzorka anodnog mulja.

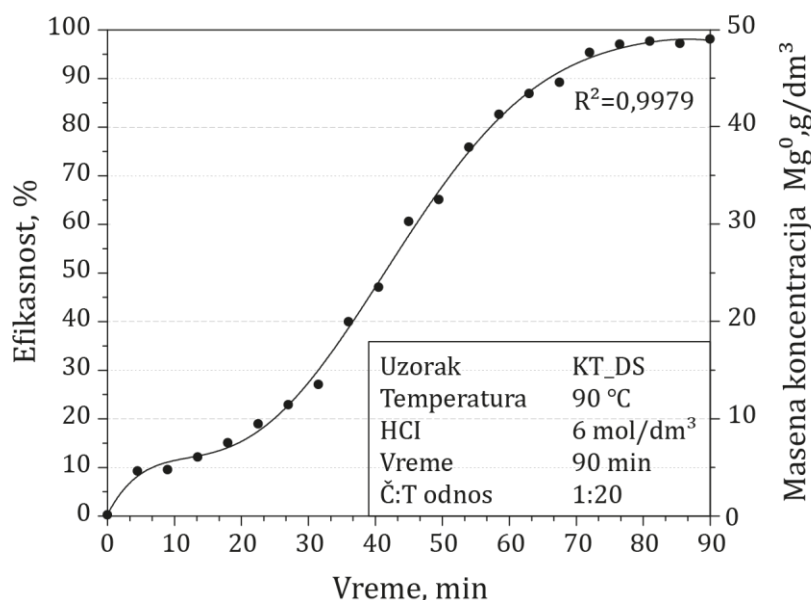
Imajući u vidu rezultate termodinamičke analize koji indikuju povoljan potencijal reakcija navedenih pratećih metala u primenjenom sistemu, a zbog njihovog značajnog udela u uzorku AM\_DS, kompeticija ima značajan negativni efekat na luženje kalaja odnosno transformaciju metastanatne kiseline u rastvorna jedinjenja. Iznetom u prilog ide i redukcionni potencijal navedenih metala, gde prema naponskom nizu, svi mogu biti redukovani magnezijum prahom (Tabela 22).

Tabela 22. Naponski niz metala od interesa za transformaciju metastanatne kiseline [138]

Element	$E^\circ, V$
$Cu^{2+}/0$	+0,34
$Sn^{4+}/2+$	+0,15
$Pb^{2+}/0$	-0,13
$Mg^{2+}/0$	-2,37

#### 4.2.5 Laboratorijski test na uvećanom nivou i kinetika luženja metastanatne kiseline

Optimalni reakcioni uslovi, definisani na osnovu opsežnih eksperimentalnih rezultata, primenjeni su u laboratorijskom testu uvećanog nivoa. Osim provere efikasnosti transformacije stabilne metastanatne kiseline u rastvorna jedinjenja kalaja, kvantifikovana je i transformacija tokom vremena odnosno kinetika luženja. Rezultati su prikazani na Slici 51.



Slika 51. Efikasnost transformacije stabilne metastanatne kiseline u rastvorna jedinjenja kalaja u funkciji količine dodatog redukcionog sredstva i vremena.

Rezultati pokazuju da su definisani optimalni reakcioni uslovi reproduktivni, poredeći eksperimentalne podatke različitih nivoa laboratorijskih ispitivanja, i da se testom na uvećanom nivou postiže skoro 98% efikasnosti luženja te da je transformacija metastanatne kiseline iz stabilnog, uslovno rečeno nerastvornog jedinjenja, prevedena u rastvorno jedinjenje.

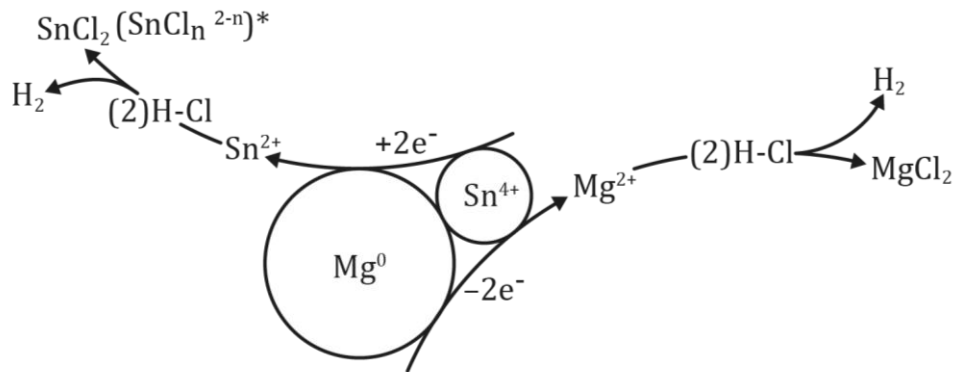
#### 4.2.6 Mehanizam luženja – reakciona ograničenja

Na osnovu svih dobijenih rezultata, konstruisana je uprošćena šema mehanizma luženja kalaja odnosno transformacije metastanatne kiseline u rastvorna hloridna jedinjenja, prvenstveno  $\text{SnCl}_2$  (Slika 52).

U postavljenom sistemu  $\text{Sn}^{4+}$  (stabilan katjon kalaja iz metastanatne kiseline) ponaša se kao akceptor i biva oksidovan do  $\text{Sn}^{2+}$  elektronima oslobođenim oksidacijom  $\text{Mg}^0$ . Redukovani katjon kalaja nižeg oksidacionog broja dalje reaguje sa anjonima hlora, koji potiču od disocijacije hlorovodonične kiseline, te dolazi do formiranja  $\text{Sn-Cl}$  kompleksa, pri čemu je najstabilniji vodorastvorni  $\text{SnCl}_2$ . Osim navedenog, moguće je i formiranje drugih kompleksa ( $\text{SnCl}^+$ ,  $\text{SnCl}_3^-$ ,  $\text{SnCl}_4^{2-}$ ). Uz to, dolazi do oslobađanja vode iz metastanatne kiseline, što je potvrđeno ranije analizama ostatka luženja. Utvrđeno je i da  $\text{H}_2$ , kao proizvod reakcija oksido-redukcije delovanjem  $\text{Mg}^0$ , napušta sistem (usled svoje niske rastvorljivosti na povišenim temperaturama [142]) ali i da je njegova uloga u celokupnom procesu od značaja. Ovo je



eksperimentalno potvrđeno razlikom u efikasnosti transformacije metastanatne kiseline u rastvorna jedinjenja postignutoj primenom  $Mg^0$  odnosno  $MgCl_2 \times 6H_2O$  (poglavlje 4.2.3.5).



Slika 52. Uprošćena šema transformacije metastanatne kiseline u HCl- $Mg^0$  sistemu (n – br. hloraniona >2, u kompleksu sa Sn), autor [137].

Kako je eksperimentalno utvrđeno, mehanizam transformacije stabilne metastanatne kiseline u rastvorna jedinjenja kalaja ograničen je sporednim reakcijama odnosno povećanjem kompleksnosti sistema a naročito udelom metala nečistoća u istom (uticaja Pb, Cu, S prisutnih u sistemu).

U tom smislu, primenom eksperimentalno definisanih optimalnih reakcionih uslova na uzorke u kojima prevladava metastannatna kiselina – poput kalajnog taloga bilo kao proizvoda piro-elektro tretmana e-otpada ili proizvoda izdvojenog hidrometalurškim tretmanom– može se očekivati visoko efikasna transformacija metastannatne kiseline u rastvorna kalajna jedinjenja. Na Slici 53 prikazani su sumirani rezultati zavisnosti efikasnosti pomenutog procesa u funkciji reakcionih uslova.



Slika 53. Uprošćena šema celokupnog procesa transformacije metastannatne kiseline u rastvorna kalajna jedinjenja (1 – vakuum piroliza, 2- topljenje i izlivanje anoda, 3 – elektrorefinacija, 4 – rastvaranje), autor [137].

### 4.3 Izdvajanje bakra iz elektrolita metodom tečno-tečne ekstrakcije

#### 4.3.1 Hemijska karakterizacija ulaznog materijala

U Tabeli 23 prikazan je hemijski sastav metalnog granulata, koji je činio 65% ulaznog materijala korišćenog u pirometalurškom procesu transformacije e-otpada (redukciono topljenje), i hemijski sastav proizvoda *i*) topljenja - dobijenih anoda korišćenih u pratećem, elektrometalurškom, procesu, i *ii*) elektrolita – nastalog elektrorafinacijom anoda, a koji je korišćen kao ulazni rastvor procesa tečno-tečne ekstrakcije (TTE).

Tabela 23. Hemijski sastav ulaza i ključnih proizvoda piro-elektrometalurških procesa, autor [143]

Element	Metalni granulat		Anoda		Elektrolit	
	%	mg/kg	%	mg/kg	g/dm <sup>3</sup>	mg/dm <sup>3</sup>
Cu	69,12	-	83,40	-	41,37	-
Fe	5,90	-	3,90	-	20,67	-
Zn	12,71	-	5,40	-	26,55	-
Ni	1,68	-	2,32	-	9,89	-
Sn	5,89	-	7,27	-	-	453,1
Pb	3,30	-	3,52	-	-	3,1
Bi	<LD*		0,04	-	-	112,9
Ca	<LD		0,10	-	-	346,3
Co	0,01	-	0,05	-	-	163,4
Cr	0,12	-	0,03	-	-	95,8
Mg	<LD		0,03	-	-	61,1
Ag	0,64	-	0,64	-	<LD	
Au	-	30	0,11	-	<LD	
Al	0,12	-	-	63	-	19,3
Cd	0,04	-	-	62	-	21,7
Mn	0,10	-	-	84	-	29,7
B	<LD		-	32	-	8,7
Na	<LD		-	120	-	41,8
Sb	<LD		-	23	-	5,8
Ga	<LD		-	47	-	12,5
Ge	<LD		-	4	-	1,2

\* Ispod limita detekcije primenjene metode

U prikazanoj tabeli se vidi da je hemijski sastav ulaznog materijala kao i dobijenih proizvoda izuzetno složen te da sadrži preko 20 elemenata. Ovakav nestandardni hemijski sastav proizvoda posledica je reakcionih mehanizama primenjenih procesa. Naime, u procesu dobijanja anoda, iako se uklanja preko 50% početnog Zn i deo Fe njihovom raspodelom u proizvode topljenja (šljaku i filter prašinu), dolazi do koncentrovanja drugih metala, poput Cu, Sn, Co, Ni i Au. Uz to, imajući u vidu da je pirometalurški proces specijalno dizajniran za potrebe ovog istraživanja, te da je standardni korak oksidativne rafinacije anoda izbegnut radi dobijanja hemijski kompleksnog proizvoda, koncentracija metala nečistoća u anodama je visoka. Sa druge strane, elektrolit, koji je sa preko 40 g/dm<sup>3</sup> Cu<sup>2+</sup> pogodan za TTE ovog jona, opterećen je i jonima pratećih metala - nečistoćama rastvorenim iz anoda tokom procesa elektrorafinacije. To su prvenstveno Fe, Ni i Zn, koji, kako se navodi u literaturi (poglavlje 2.2.3), mogu negativno uticati na efikasnost i selektivnost TTE. Značajna je i koncentracija kalaja, koji je ipak većinski - zajedno sa plemenitim metalima i olovom - uklonjen iz sistema izdvajanjem anodnog mulja i suspendovanih čestica (kalajni talog).

Prikazani hemijski sastav anoda i elektrolita značajno se razlikuje od sastava ovih proizvoda dobijenih ustaljenim procesima reciklaže e-otpada, koji podrazumevaju obavezno razblaživanje ulaznog materijala pre topljenja. Zato, ovakvi rezultati hemijskog sastava se mogu očekivati u budućnosti i onda kada se kao ulazni materijal koristi većinski ili isključivo e-otpad, što je najčešće slučaj u malim reciklažnim postrojenjima.

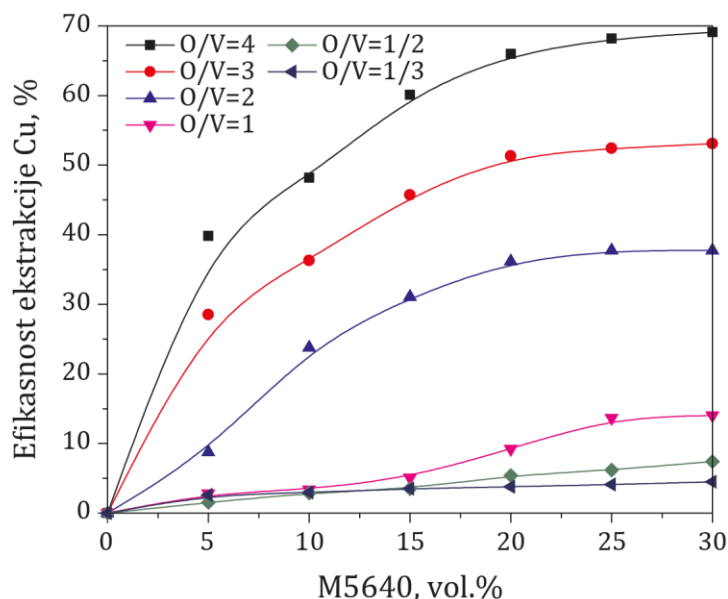
### **4.3.2 Ekstrakcija - ispitivanje uticaja reakcionih parametara na efikasnost i selektivnost**

#### **4.3.2.1 Uticaj koncentracije ekstrakcionog sredstva i odnosa faza**

Rezultati prve serije eksperimenata, kojom je ispitan uticaj koncentracije ekstrakcionog sredstva aktivnog centra aldoksimske vrste (Acorga®, oznaka M5640) i odnosa organske i vodene faze (O/V) na efikasnost i selektivnost ekstrakcije bakra, prikazani su na Slici 54.

Utvrđeno je da efikasnost ekstrakcije bakra raste sa porastom koncentracije M5640 do 20 vol.%, dok je za koncentracije >20 vol.% porast efikasnosti zanemarljiv. Takođe je utvrđeno da efikasnost raste sa udelom organske faze (OF) u sistemu te da u eksperimentima u kojima je  $O/V \leq 1$  efikasnost ekstrakcije bakra ne prelazi 14% dok je za istu koncentraciju ekstrakcionog sredstva ali 4 puta viši udeo OF efikasnost skoro 70%. Isti trend zavisnosti ekstrakcije ustanovljen je i za jone metala nečistoća (ko-ekstrakcija), gde za  $O/V \leq 1$ , procenat ekstrakcije ne prelazi 5%.





Slika 54. Efikasnost ekstrakcije bakra u funkciji koncentracije ekstrakcionog sredstva M5640 i O/V odnosa (elektrolit pH=0, temperatura 20 °C, vreme kontakta faza 10 min), autor [143].

Na osnovu prvih rezultata, dalje ispitivanje ponašanja bakra i jona nečistoća urađeno je kroz setove eksperimenata u kojima je odnos  $O/V > 1$ . Rezultati su prikazani na Slikama 55 i 56 kao efikasnost i selektivnost ekstrakcije, redom. Utvrđeno je da pri ispitivanom odnosu faza, za ceo opseg M5640 koncentracije u OF (5 – 30 vol.%) ne dolazi do ko-ekstrakcije jona B, Ca, Na, Mg, Pb, Ga, i Ge, te da se oni kvantitativno zadržavaju u rafinatu. Poredeći postignute rezultate (Slika 55), jasno je da je pri odnosu faza od 2 efikasnost najniža, i da ni selektivnost nije zadovoljavajuća (Slika 56), te je pomenuti odnos faza isključen iz daljeg razmatranja.

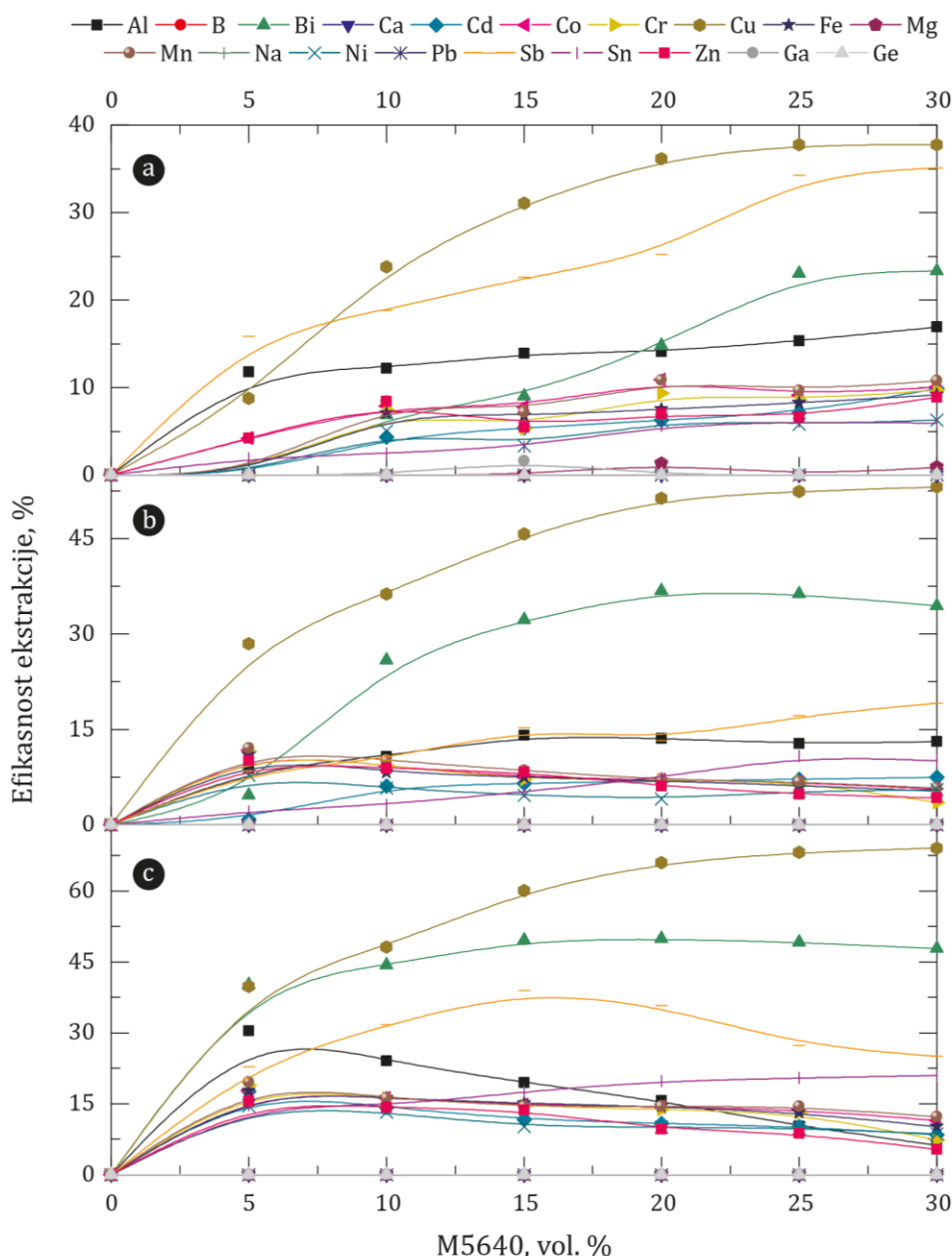
Razmatrajući rezultate efikasnosti i selektivnosti za preostala dva O/V odnosa: 3 i 4 (Slika 55a i b i Slika 56a i b) primećeno je:

-za oba posmatrana O/V odnosa, plato ekstrakcije bakra postiže se koncentracijom M5640 od 20 vol.%,

-ekstrakcija nečistoća prisutnih u visokoj koncentraciji u ulaznom rastvoru (Fe, Zn, Ni) zanemarljivo opada sa povećanjem koncentracije ekstrakcionog sredstva na >20 vol.%,

-pri  $O/V=4$  postiže se najviša efikasnost ekstrakcije bakra ali i značajna ko-ekstrakcija nečistoća u odnosu na  $O/V=3$  (Cu – 65,96 i 51,34; Fe – 14,42 i 6,93; Zn – 9,63 i 6,09; Ni – 10,05 i 4,12; Sn – 19,81 i 7,44, redom za  $O/V=4$  i 3 za 20 vol.% M5640),

-selektivnost, iskazana separacionim koeficijentom, izraženija je pri  $O/V=4$  ali samo pri višim vrednostima koncentracije M5640, za koji je prethodno utvrđeno da nema uticaj na efikasnost ekstrakcije bakra, dok je pri  $O/V=3$  i nižim vrednostima koncentracije M5640, separacioni koeficijent povoljniji.

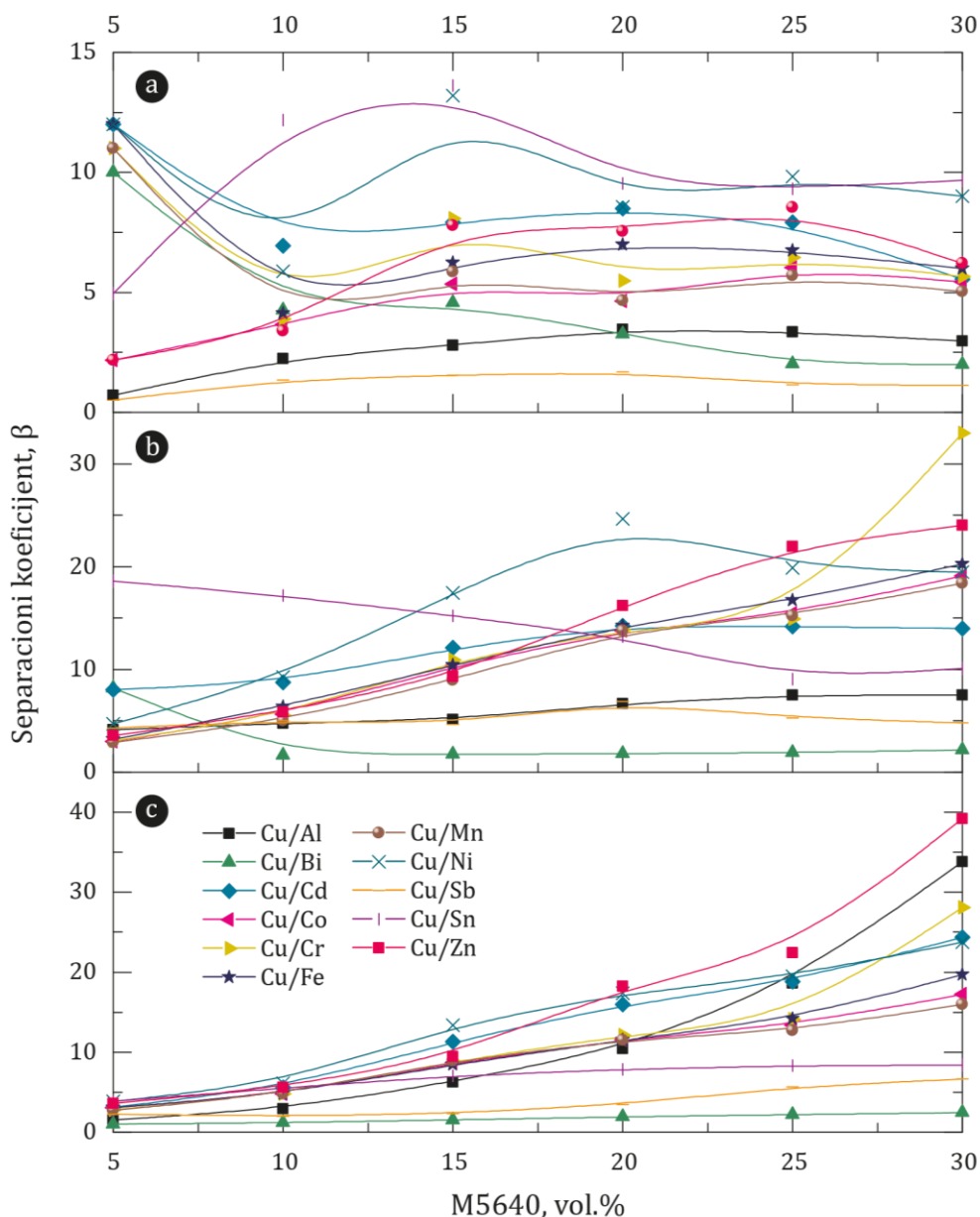


Slika 55. Efikasnost ekstrakcije bakra i jona metala nečistoća u funkciji koncentracije ekstrakcionog sredstva M5640 i odnosa faza: a) O/V=2, b) O/V=3 i c) O/V=4 (elektrolit pH=0, temperatura 20 °C, vreme kontakta faza 10 min), autor [143].

Rezultati prikazani na Slikama 55 i 56 mogu se objasniti visokim afinitetom aldoksimskog aktivnog centra ekstrakcionog sredstva (M5640) prema bakru nasuprot pratećim metalima, prvenstveno Sn, Fe, Zn i Ni. Ipak, približavanjem postizanja zasićenja ekstrakcionog sredstva bakrom usled viška slobodnih aktivnih centara (O/V=4) dolazi do značajnog kompleksiranja pratećih jona metala što objašnjava generalno povećanje njihove ko-ekstrakcije sa porastom udela organske faze. Prema (5.43.)



za ekstrakciju jona bakra neophodna je dimerizacija ekstrakcionog sredstva (2HA); ovaj proces je olakšan pri višim koncentracijama istog u organskoj fazi. Međutim, visoka koncentracija ekstrakcionog sredstva olakšava i formiranje oligomera (nHA) te kompleksiranje jona višeg valentnog stanja od bakra (poput  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sb}^{4+}$ ), (5.44.) i (5.45.):



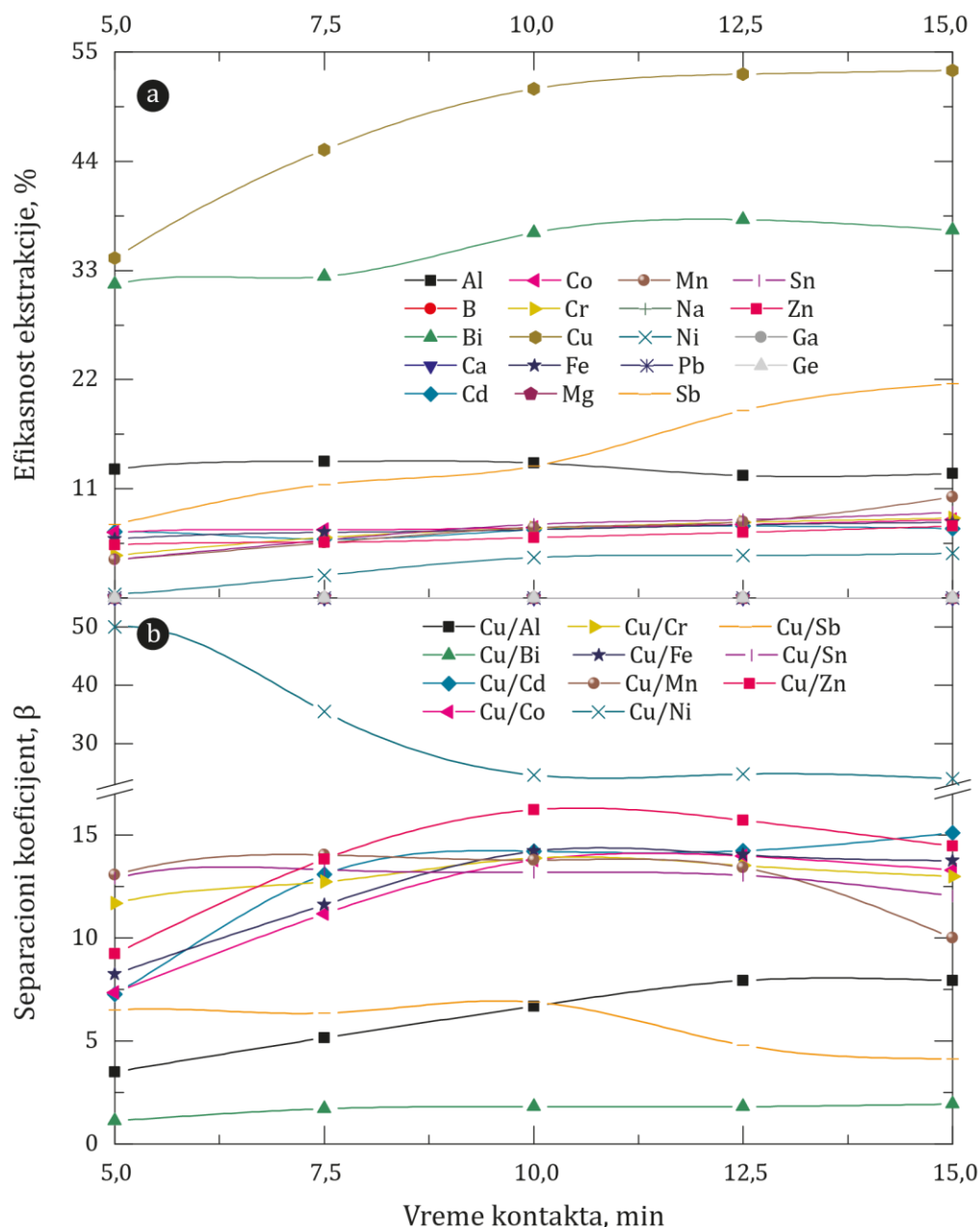
Slika 56. Selektivnost ekstrakcije bakra i jona metala nečistoća, iskazana kao separacioni koeficijent, u funkciji koncentracije ekstrakcionog sredstva M5640 i odnosa faza: a) O/V=2, b) O/V=3 i c) O/V=4 (elektrolit pH=0, temperatura 20 °C, vreme kontakta faza 10 min), autor [143].

Na osnovu navedenog – visoke koncentracije ekstrakcionog sredstva u OF i mehanizam ekstrakcije - očekivalo bi se i olakšano kompleksiranje  $\text{Fe}^{2+/3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ili  $\text{Zn}^{2+}$ . Međutim, rezultati su pokazali suprotno. Niska ko-ekstrakcija pomenutih jona može se objasniti njihovim jonskim radijusom ( $\text{Fe}^{2+/3+}$  78/55 pm,  $\text{Ni}^{2+}$  69 pm, [144]) koji se značajno razlikuju od radijusa bakra te sternim smetnjama usled neophodne di- i trimerizacije aktivnih centara ekstrakcionog sredstva. U slučaju  $\text{Zn}^{2+}$ , iako je njegov jonski radijus približan  $\text{Cu}^{2+}$  ( $r_{\text{Zn}^{2+}}=74$  pm i  $r_{\text{Cu}^{2+}}=73$  pm [144]), niska ko-ekstrakcija  $\text{Zn}^{2+}$  može se objasniti tzv. efektom isoljavanja. Naime, u kiseloj sulfatnoj sredini, kakav je elektrolit korišćen kao ulazni rastvor,  $\text{Zn}^{2+}$  formira anjon ( $\text{Zn}(\text{SO}_4)^{2-}$ ). Imajući u vidu da aldoksimski aktivni centri ne grade kompleksna jedinjenja sa anjonima, ko-ekstrakcija jona cinka je minimalna i posledica fizičkog prelaza ovog metala tokom procesa ekstrakcije.

Uzimajući u obzir rezultate efikasnosti ekstrakcije bakra i selektivnost, koncentracija M5640 od 20 vol.% i O/V odnos 3 definisani su kao optimalni početni parametri procesa, pri kojima se postiže preko 50% efikasnosti ekstrakcije Cu dok svega 34 ppm Sn, odnosno 1,4, 1,6 i 0,4 g/dm<sup>3</sup>, Fe, Zn i Ni, redom, kao najzastupljenijih nečistoća u ulaznom rastvoru, biva ko-ekstrahovano. Definisana koncentracija ekstrakcionog sredstva pogodna je i sa stanovišta viskoznosti OF jer je primećeno da, počevši sa 25 vol.% koncentracije dolazi do povećanja viskoziteta te otežanog mešanja i produženog vremena neophodnog za razdvajanje faza.

#### 4.3.2.2 Uticaj vremena kontakta faza

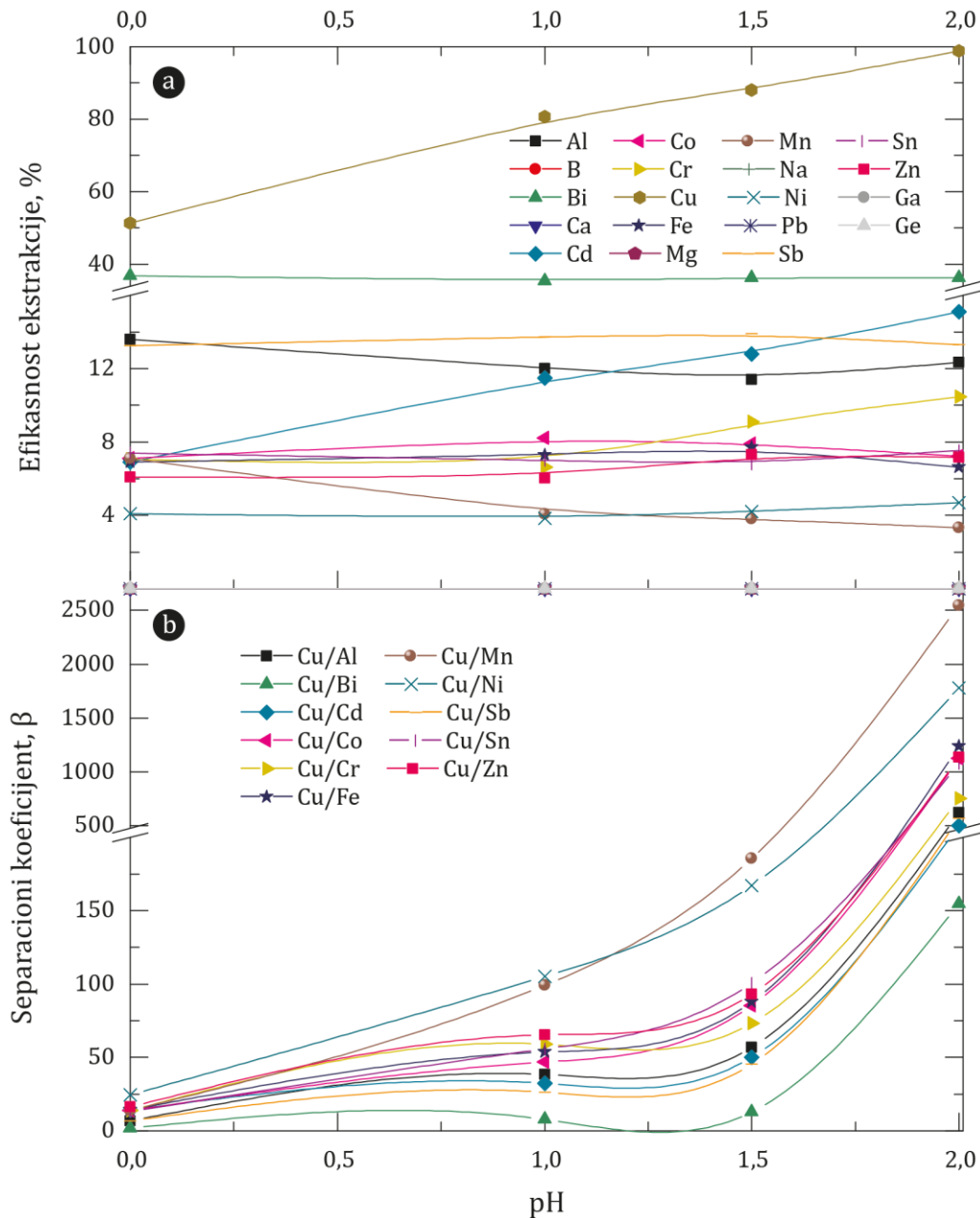
Nakon definisanja početnih parametara ekstrakcije, usledio je niz eksperimenata kojima je utvrđeno optimalno vreme kontakta faza. Rezultati su prikazani na Slici 57. Utvrđeno je da sa produženjem vremena kontakta faza generalno raste i efikasnost ekstrakcije bakra dok je ovaj efekat zanemarljiv za najzastupljenije nečistoće (Sn, Fe, Ni, Zn) i većinu jona metala u tragovima. Produženo vreme kontakta faza ne dovodi do ko-ekstrakcije sledećih jona metala nečistoća: B, Ca, Na, Mg, Pb, Ga, i Ge. Izneto jasno ukazuje da pri primenjenim uslovima aldoksimski aktivni centar ne kompleksira navedene jone metala. Sa stanovišta kinetike ekstrakcije, rezultati ukazuju na sporu ekstrakcionu kinetiku antimona, čiji se porast ko-ekstrakcije sa 13,26 na 21,59%, zapaža nakon 10.og minuta kontakta faza dok bakar, do tog momenta već dostiže ravnotežnu koncentraciju. Ovi rezultati mogu biti objašnjeni izraženim afinitetom i bržom kinetikom Cu-M5640 kompleksiranja, u poređenju sa kompleksiranjem ostalih metala primenjenim aldoksimom. Jasan pokazatelj kinetike kompleksiranja i značaja vremena kontakta faza vidi se na Slici 57b, gde je do 10.og minuta selektivnost u ekstrakciji bakra nad ostalim jonima metala izražena dok nakon te vremenske tačke selektivnost značajno opada, što ukazuje na činjenicu da je selektivnost posledica kinetičkih a manje ravnotežnih faktora.



Slika 57. Uticaj vremena kontakta faza na efikasnost (a) i selektivnost (b) ekstrakcije (elektrolit pH=0, temperatura 20 °C, koncentracija ekstrakcionog sredstva 20 vol.%, O/V=3), autor [143].

#### 4.3.2.3 Uticaj pH vrednosti ulaznog rastvora

Prema generalnoj reakciji ekstrakcije ( $M^{n+} + nHA = MA_n + nH^+$ ) koncentracija  $H^+$  jona u sistemu ima značajan uticaj na ravnotežu ekstrakcije i re-ekstrakcije. Eksperimentalni rezultati to i potvrđuju (Slika 58). Naime, sa porastom pH vrednosti ulaznog rastvora sa 0 na 2 ekstrakcija bakra raste sa 51,34 na 98,87% (Slika 58a). Iako se na pH=2 ne postiže plato ekstrakcije bakra, dalje ispitivanje sa proširenim opsegom pH ka višim vrednostima nije bilo moguće usled taloženja  $Fe^{3+}$  kao hidroksida i ko-taloženja bakra i jona drugih metala te njihovog gubitka, zbog čega dalje ispitivanje odnosno eksperimenti TTE nisu ni razmatrani.



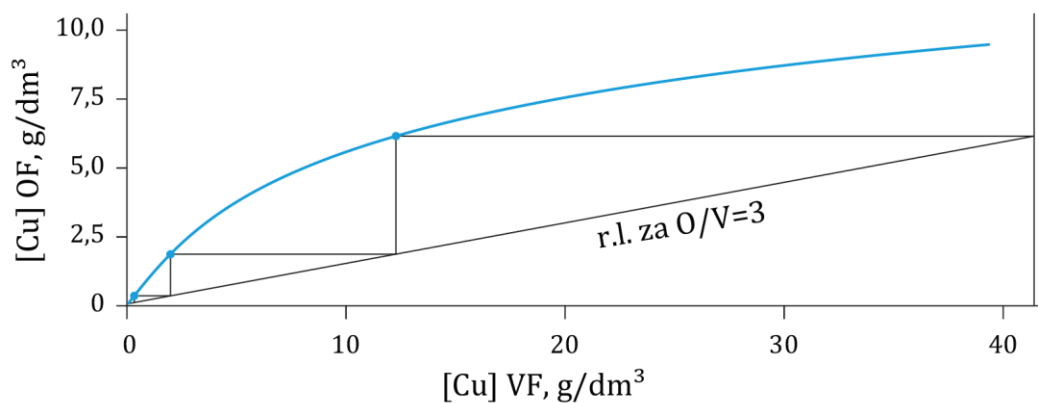
Slika 58. Uticaj pH vrednosti ulaznog rastvora na efikasnost (a) i selektivnost (b) ekstrakcije (temperatura 20 °C, koncentracija ekstrakcionog sredstva 20 vol.%, O/V=3, vreme kontakta faza 10 min), prema [143]

Analiza rezultata uticaja pH vrednosti na ekstrakciju aldoksimskim aktivnim centrom ekstrakcionog sredstva bazira se na pomenutom mehanizmu ekstrakcije i re-ekstrakcije. Dakle, u izuzetno kiselim uslovima tokom ekstrakcije simultano dolazi do re-ekstrakcije bakra iz organske faze odnosno razaranja prethodno formiranog helatnog Cu-M5640 kompleksa. Ovaj efekat je značajno umanjen na povišenoj pH (gornja granična vrednost ispitivanog pH opsega) gde je usled manje koncentracije  $H^+$  jona ekstrakciona ravnoteža pomerena u pravcu ekstrakcije. Uz to, povišena pH vrednost pogoduje jonizaciji ekstrakcionog sredstva aldoksimske vrste, olakšavajući kompleksiranje te generalno ekstrakciju jona metala. Ova tvrdnja je u suprotnosti sa rezultatima koji se tiču ko-ekstrakcije nečistoća a na koje promena

pH ima zanemarljiv uticaj. Ipak, odstupanje od očekivanog generalno ide u prilog cilju istraživanja a može se objasniti preimućtvom kompleksiranja jona bakra u primenjenim uslovima sredine zbog čega su reakcije kompeticije te ko-ekstrakcije jona metala nečistoća manje izražene te vrednosti njihove ekstrakcije ostaju na niskom nivou. Potvrda ove tvrdnje su rezultati izračunatog separacionog faktora, prikazani na Slici 58b na kojoj se vidi da već nakon pH od 1,5 (na kojoj je  $E(\text{Cu}) = 88,12\%$ ) dolazi do povećanja selektivnosti a da je na pH=2 separacija Cu od ostalih ekstrahovanih jona metala nečistoća generalno za red veličine veća. Ipak, imajući u vidu da je pri podešavanju pH ulaznog rastvora na 2 došlo do pojave blagog zamućenja vodene faze usled transformacije gvožđa u hidroksid, što je kasnije dovelo do otežanog mešanja faza te produženog vremena separacije istih, kao optimalna pH procesa ekstrakcije definisana je vrednost 1,5. Na ovaj način izbegnuti su negativni efekti povećanja pH uz visoku efikasnost ekstrakcije bakra i zadovoljavajuću selektivnost procesa.

#### 4.3.2.4 McCabe-Thiele dijagram ekstrakcije

Koristeći rezultate efikasnosti ekstrakcije bakra pri različitom odnosu faza dok su pH ulaznog rastvora (1,5), koncentracija ekstrakcionog sredstva (M5640, 20 vol.%) , temperatura (20 °C) i vreme kontakta faza (10 min) bili konstantni, konstruisana je ekstrakciona izoterma. Dalje, podaci o koncentraciji Cu u organskoj odnosno vodenoj fazi korišćeni su za konstruisanje *McCabe-Thiele* dijagrama, uz pretpostavku da je koncentracija ovog jona metala u početnoj organskoj fazi bila 0 g/dm<sup>3</sup>. Na osnovu ovog dijagrama određen je teorijski broj koraka neophodan za postizanje kvantitativne ekstrakcije bakra (radna linija za  $O/V=3$ ), i on iznosi 3 (Slika 59).



Slika 59. Teorijski broj koraka neophodan za postizanje kvantitativne ekstrakcije bakra – McCabe-Thiele dijagram, autor [143].

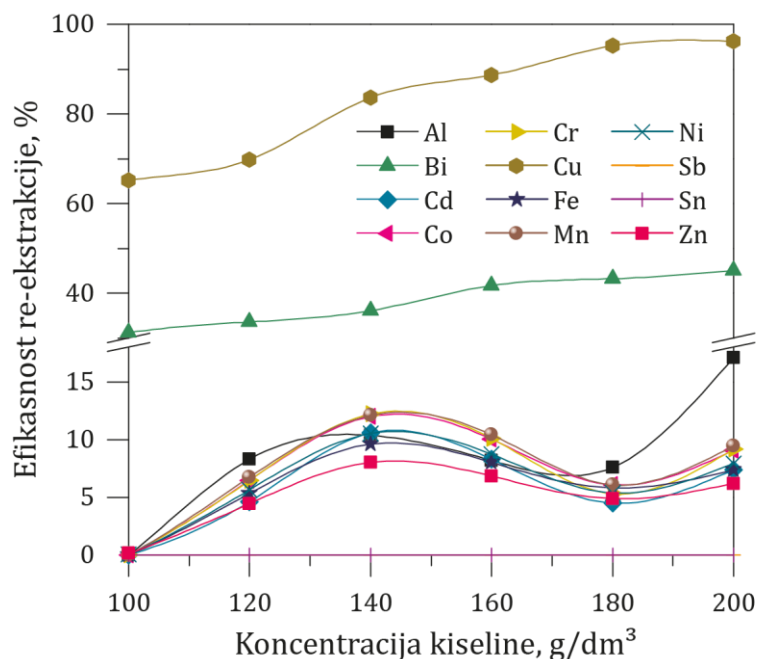
### 4.3.3 Re-ekstrakcija - ispitivanje uticaja reakcionih parametara na efikasnost i selektivnost

#### 4.3.3.1 Uticaj koncentracije re-ekstrakcionog sredstva

Metali kompleksirani aktivnim centrom ekstrakcionog sredstva iz organske faze re-ekstrahovani su dovođenjem iste u kontakt sa sumpornom kiselinom te pomeranjem ravnoteže reakcije u pravcu raskidanja veze kompleksa (prema opštoj reakciji  $M^{n+} + nHA = MA_n + nH^+$ ).

Rezultati ispitivanja uticaja koncentracije kiseline odnosno  $H^+$  jona na efikasnost re-ekstrakcije metala, prvenstveno bakra, prikazani su na Slici 60.

Rezultati su pokazali visoku efikasnost re-ekstrakcije bakra, koja raste sa porastom masene koncentracije kiseline od 100 do 180  $g/dm^3$  sa 65,22 na 95,31% efikasnosti. Dalji porast masene koncentracije kiseline korišćene za re-ekstrakciju ima zanemarljiv uticaj na efikasnosti procesa, zbog čega koncentracije  $>200 g/dm^3$  nisu razmatrane.



Slika 60. Uticaj koncentracije sumporne kiseline na efikasnost re-ekstrakcije (temperatura 20 °C, koncentracija ekstrakcionog sredstva u OF 20 vol.%, O/V=2, vreme kontakta faza 5 min), autor [143].

Posmatrajući re-ekstrakciju pratećih metala, jasno je da Bi prati trend bakra i da se ekstrahuje do 45% u gornjim graničnim vrednostima ispitivanog opsega masene koncentracije kiseline. Ovo može biti objašnjeno viškom  $H^+$  jona te njihovom dostupnošću građenja AH veze ekstrakcionog sredstva i olakšanog oslobađanja kompleksiranog bizmuta (5.46.), koji, na prvom mestu, zbog jonskog radijusa 1,4 puta većeg od radijusa  $Cu^{2+}$  te sternih smetnji verovatno gradi slabiju kompleksu vezu:

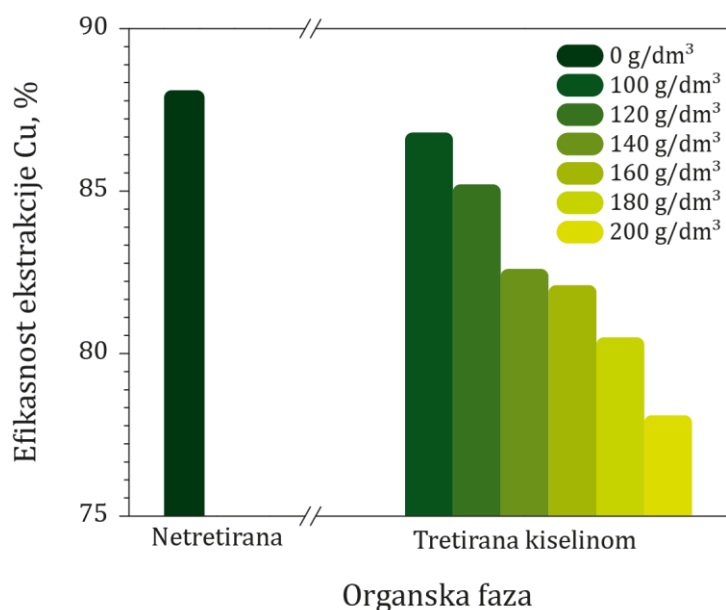


Sa druge strane, generalna re-ekstrakcija pratećih metala nečistoća je na niskom nivou, dok se antimon i kalaj, pri primenjenim reakcionim uslovima, kvantitativno zadržavaju u OF. Razlog ovakvom ponašanju metala dovodi se u vezu sa afinitetom metal –  $A_n$  –  $H^+$  sistemom i generalnom koncentracijom bakra nasuprot ostalim metalima u OF odnosno njegovim preimućtvom (tzv. efekat nagomilavanja). Naime, koncentracija bakra u OF nakon ekstrakcije, pri prethodno definisanim optimalnim reakcionim uslovima, iznosi 36,5  $g/dm^3$  dok je ta



vrednost za Zn i Fe 1,6 i 1,9 g/dm<sup>3</sup> odnosno za Ni, Sn i Sb 415, 31 i 41 ppm, redom. Svi ostali metali zajedno prisutni su u koncentraciji nižoj od 30 ppm.

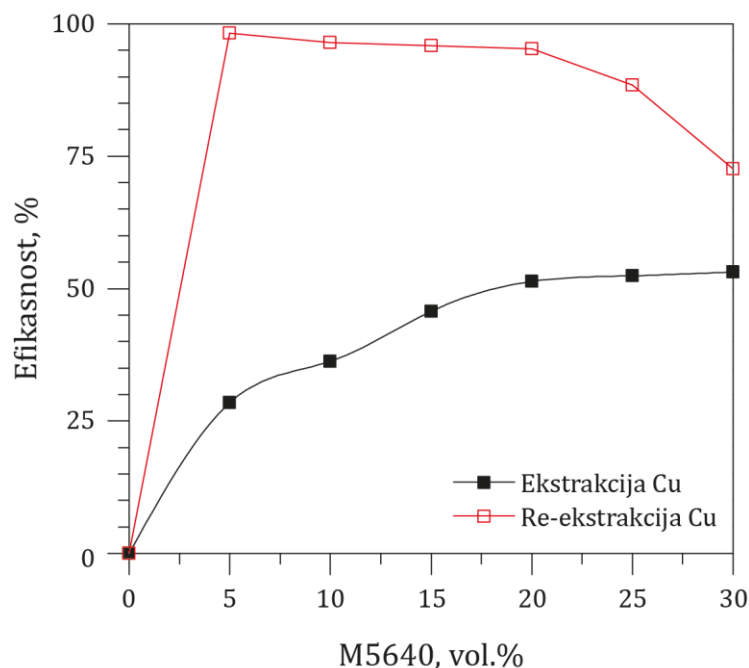
Osim što je utvrđeno da visoke koncentracije sumporne kiseline imaju zanemarljiv uticaj na efikasnost procesa, visoka koncentracija H<sup>+</sup> jona je nepovoljna jer može dovesti do hidrolitičke degradacije ekstrakcionog sredstva, negativno utičući na mogućnost recirkulacije OF te ponovnog korišćenja iste u procesu ekstrakcije. Ova pretpostavka ispitana je i eksperimentalno: OF nakon re-ekstrakcije metala kiselinom različitih koncentracija (100 – 200 g/dm<sup>3</sup>) korišćena je ponovo u procesu ekstrakcije. Na Slici 61 prikazani su rezultati koji ukazuju na pad efikasnosti ekstrakcije bakra, u odnosu na sveže pripremljenu OF, sugerišući degradaciju ekstrakcionog sredstva nakon izlaganja istog visokim koncentracijama H<sup>+</sup> jona.



Slika 61. Upporedni prikaz efikasnosti ekstrakcije bakra sveže pripremljenom i OF koja je prethodno bila izložena visokim koncentracijama H<sup>+</sup> jona re-ekstrakcionog sredstva (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Shodno rezultatima, koncentracija H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> od 180 g/dm<sup>3</sup> odabrana je kao optimalna za proces re-ekstrakcije bakra.

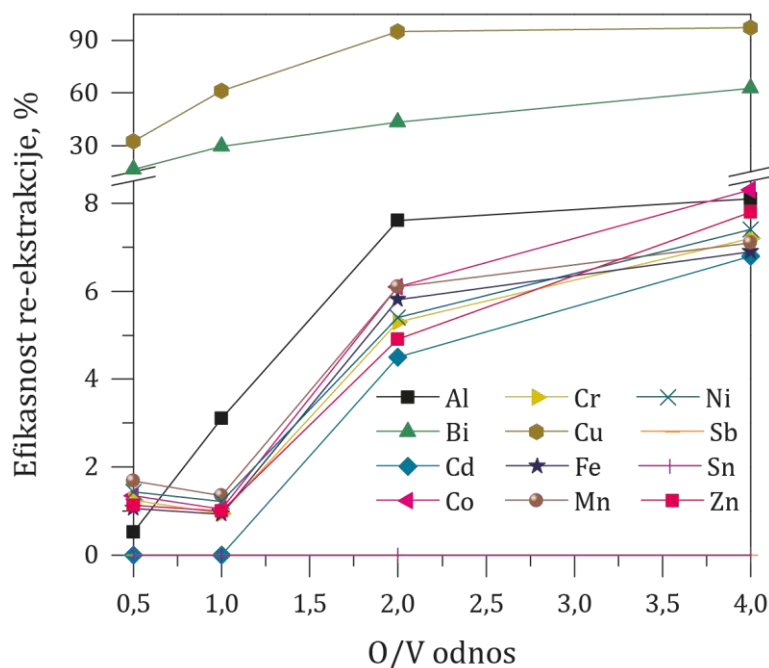
Pri istim reakcionim uslovima temperature, O/V odnosa i vremena kontakta faza kao u eksperimentima prikazanim na Slici 60, sumporna kiselina masene koncentracije 180 g/dm<sup>3</sup> korišćena je za proces re-ekstrakcije metala iz OF koja sadrži različite koncentracije ekstrakcionog sredstva. Cilj je bio ispitati uticaj sadržaja metala i udela ekstrakcionog sredstva na efikasnost re-ekstrakcije. Rezultati su prikazani na Slici 62 i ukazuju na otežanu re-ekstrakciju metala iz koncentrovanije OF. Naime, efikasnost re-ekstrakcije bakra opada sa 98,22 na čak 72,65% za porast koncentracije M5640 u OF sa 5 na 30 vol.%. Ovakav rezultat može se objasniti generalnom koncentracijom bakra dostupnom za ekstrakciju i smanjenim efektom nagomilavanja idući ka višim vrednostima koncentracije ekstrakcionog sredstva (detaljno objašnjeno u poglavlju 4.3.2.1). U istom pravcu raste i viskozitet OF. Pomenuti efekti negativno utiču na efikasnost re-ekstrakcije: *i*) niska koncentracija bakra u OF sa značajnim udelom pratećih metala, *ii*) nizak efekat nagomilavanja bakra i *iii*) povećan viskozitet OF. Prikazana korelacija ekstrakcije i re-ekstrakcije u funkciji koncentracije ekstrakcionog sredstva u OF potvrđuje prethodno definisanu optimalnu vrednost M5640 od 20 vol.%.



Slika 62. Korelacija efikasnosti ekstrakcije i re-ekstrakcije: uticaj koncentracije ekstrakcionog sredstva u OF na efikasnost re-ekstrakcije metala, autor [143].

#### 4.3.3.2 Uticaj odnosa re-ekstrakcionih faza

Efikasnost re-ekstrakcije ispitana je i u funkciji odnosa organske i vodene faze. Rezultati su prikazani na Slici 63 i upućuju na zaključak da sa porastom udela OF u sistemu generalno raste re-ekstrakcija metala nečistoća ali ne prelazi 8%.



Slika 63. Uticaj odnosa faza na efikasnost re-ekstrakcije (temperatura 20 °C, koncentracija ekstrakcionog sredstva u OF 20 vol.%, masena koncentracija sumporne kiseline 180 g/dm<sup>3</sup>, vreme kontakta faza 5 min), autor [143].

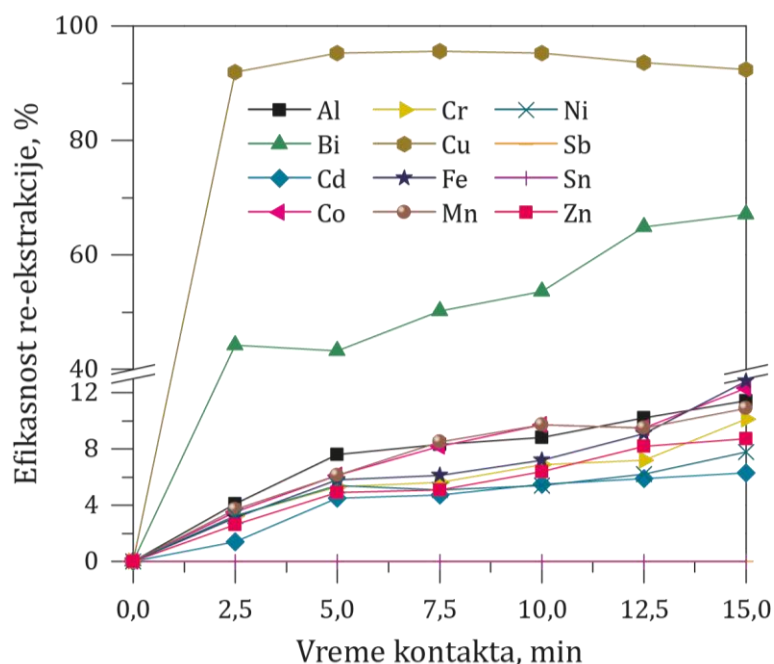
Ispitivani parametar na bakar ima zanemarljiv uticaj: porast efikasnosti sa 95,33 na 97,24% za  $O/V=2$  i 4, redom, dok su vrednosti za  $O/V<2$  značajno niže.

Dobijeni rezultati su u skladu sa očekivanim trendom i idu u prilog prethodnom objašnjenju u vezi generalne koncentracije bakra u odnosu na ostale metale te njegovim preimućtvom u OF nakon ekstrakcije.

Imajući u vidu da je za proces ekstrakcije utvrđen optimalni  $O/V$  odnos od 3, što dovodi do razblaženja koncentracije metala nakon ekstrakcije, u procesu re-ekstrakcije povoljan odnos faza, sa stanovišta razblaženja/koncentrovanja metala, bio bi onaj veći od 3. Međutim, s obzirom da eksperimentalni rezultati selektivnosti ne idu u prilog ovakvoj postavci reakcionih uslova, kao optimalan odnos organske i vodene faze u procesu re-ekstrakcije je 2.

#### 4.3.3.3 Uticaj vremena kontakta re-ekstrakcionih faza

U cilju definisanja optimalnog vremena kontakta faza procesa re-ekstrakcije, urađen je set eksperimenata, a rezultati su prikazani na Slici 64. Utvrđeno je da porast vremena sa 2,5 na 15 min ima zanemarljiv uticaj na efikasnost re-ekstrakcije bakra iz organske faze ali da vrednost generalno opada. Na suprot tome, produženo vreme kontakta dovodi do porasta koncentracije re-ekstrahovanih nečistoća, što je naročito izraženo u slučaju bizmuta. Dobijeni rezultati upućuju na sporu kinetiku reagovanja sistema metal –  $A_n$  sa  $H^+$ , osim u slučaju bakra kada se već nakon 2,5 min kontakta uspostavlja ravnoteža.

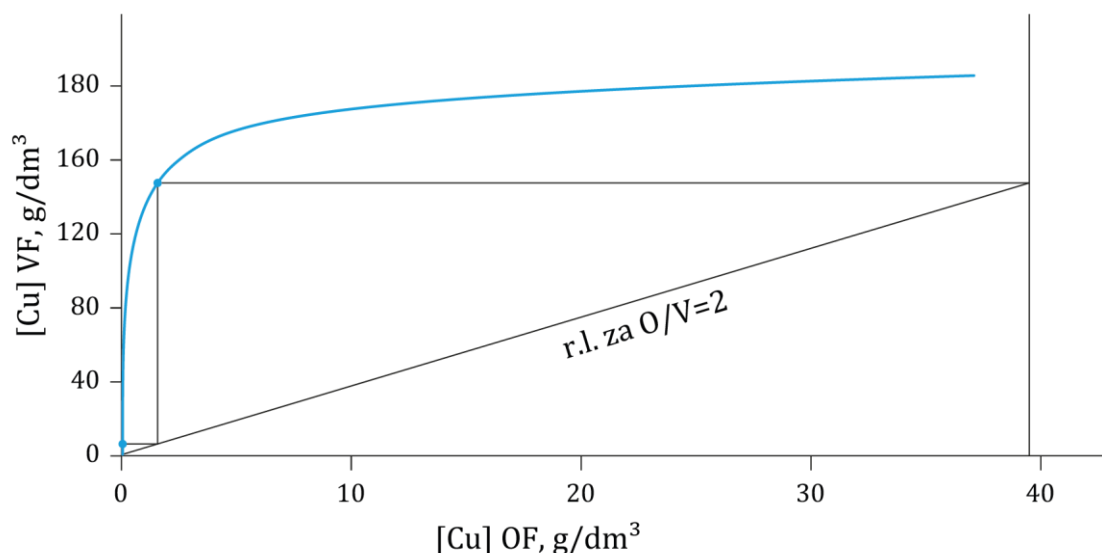


Slika 64. Uticaj vremena kontakta faza na efikasnost re-ekstrakcije (temperatura 20 °C, koncentracija ekstrakcionog sredstva u OF 20 vol.%, masena koncentracija sumporne kiseline 180 g/dm<sup>3</sup>,  $O/V=2$ ), autor [143].

Na osnovu rezultata ispitivanja vremena kontakta faza, utvrđeno je da donje granične vrednosti ispitivanog vremenskog opsega pogoduju visokoj efikasnosti ali i selektivnosti re-ekstrakcije bakra u odnosu na metale nečistoće, te je kao optimalno vreme odabrano 5 min.

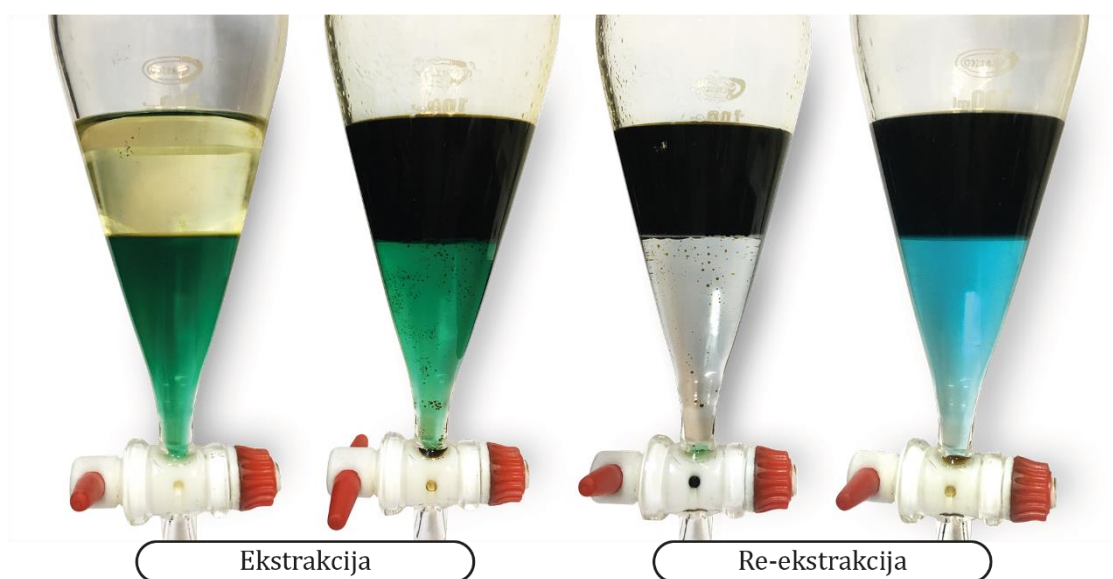
#### 4.3.3.4 McCabe-Thiele dijagram re-ekstrakcije

Koristeći rezultate efikasnosti re-ekstrakcije bakra pri različitom odnosu faza dok su koncentracija ekstrakcionog sredstva u OF (M5640 20 vol.%), masena koncentracija sumporne kiseline (180 g/dm<sup>3</sup>), temperatura (20 °C) i vreme kontakta faza (5 min) bili konstantni, konstruisana je re-ekstrakciona izoterma. Dalje, podaci o koncentraciji Cu u vodenoj odnosno organskoj fazi korišćeni su za konstruisanje *McCabe-Thiele* dijagrama. Na osnovu ovog dijagrama određen je teorijski broj koraka neophodan za postizanje kvantitativne re-ekstrakcije bakra (radna linija za  $O/V=2$ ), i on iznosi 2 (Slika 65).



Slika 65. Teorijski broj koraka neophodan za postizanje kvantitativne re-ekstrakcije bakra - McCabe-Thiele dijagram, autor [143].

Na Slici 66 prikazan je objedinjen tok eksperimenata procesa TTE pri optimalnim uslovima, odakle se i na osnovu promene boje rastvora može naslutiti izdvajanje bakra u re-ekstrat.

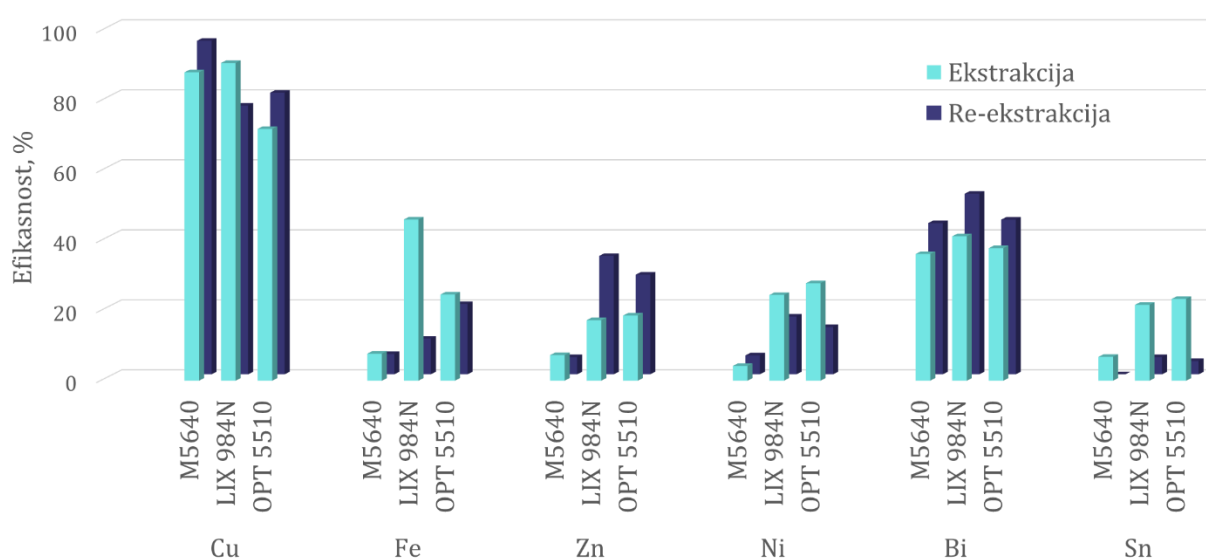


Slika 66. Proces TTE – ekstrakcija jona metala u organsku fazu i re-ekstrakcija bakra sumpornom kiselinom.

#### 4.3.4 Uticaj vrste aktivnog centra ekstrakcionog sredstva na efikasnost i selektivnost

Nakon optimizacije reakcionih uslova procesa ekstrakcije koristeći ekstrakciono sredstvo aldoksimskog aktivnog centra (M5640), i re-ekstrakcije bakra, uz praćenje ponašanja pratećih metala nečistoća, urađen je niz eksperimenata primenom modifikovanog (OPT 5510) ili nemodifikovanog (LIX<sup>®</sup> 984N) aldoksim/ketoksimskog aktivnog centra ekstrakcionog sredstva. Cilj je bio ispitivanje efikasnosti oba procesa u funkciji vrste aktivnog centra ekstrakcionog sredstva, te definisanje optimalnog u svrhu primene u procesu TTE odabranih metala iz ulaznog rastvora složenog hemijskog sastava. Uporedni rezultati TTE za sva tri ispitivana komercijalna ekstrakciona sredstva prikazani su na Slici 67, za reakcione uslove procesa ekstrakcije: pH ulaznog rastvora 1,5; koncentracija ekstrakcionog sredstva 20 vol.%; O/V=3; vreme kontakta faza 10 min, odnosno re-ekstrakcije: masena koncentracija H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 180 g/dm<sup>3</sup>; O/V=2; vreme kontakta faza 5 min.

Rezultati ukazuju na visoku efikasnost ekstrakcije bakra nezavisno od primenjenog ekstrakcionog sredstva. Međutim, OPT 5510 pokazuje nešto lošije rezultate efikasnosti ekstrakcije bakra pa čak i njegove re-ekstrakcije, iako je izvorno modifikovan upravo u cilju olakšane re-ekstrakcije pomenutog metala. Sa druge strane, nemodifikovani aldoksim/ketoksimski aktivni centar (LIX<sup>®</sup> 984N), koji se generalno često koristi za ekstrakciju bakra iz sulfatnih sistema, i u ovim eksperimentima rezultuje visokom efikasnošću ekstrakcije. Međutim, njegova selektivnost je niska te joni osnovnih metala nečistoća (Sn, Fe, Zn i Ni) bivaju ko-ekstrahovani u značajnoj meri (21,66, 46,03, 17,28 i 24,49%, redom). Kao i u procesu ekstrakcije, efikasnost re-ekstrakcije bakra pokazuje visoke vrednosti za sve tri ispitivane vrste aktivnog centra, pri čemu je proces generalno povoljniji sa M5640 u sistemu. Suprotno tome, re-ekstrakcija pratećih metala nečistoća olakšana je iz OF u kojoj je aktivni centar aldoksim/ketoksimske vrste, te je i selektivnost manja. Ovo je naročito izraženo kada je kompleks Sn-A<sub>n</sub>-H<sup>+</sup> u pitanju: re-ekstrakcija kalaja je do 5% za oba ispitivana aldoksim/ketoksimska aktivna centra.



Slika 67. Komparativna analiza efikasnosti i selektivnosti ekstrakcije i re-ekstrakcije metala u funkciji ekstrakcionog sredstva, autor [143].

Dobijeni rezultati mogu se objasniti stabilnošću kompleksa metal- $A_n$  i formiranjem intermedijera. Naime,  $Cu^{2+}$  rastvoren u sumpornoj kiselini je solvatisan i formira intermedijer  $(Cu(H_2O)_m)^{n+}$  koji utiče na stabilnost kompleksa koja zavisi i od kiselosti aktivnog centra ekstrakcionog sredstva: aldoksimi kao kiseliji olakšavaju kompleksiranje i stoga transfer jona iz vodene u organsku fazu, u poređenju sa manje kiselim aktivnim centrima – ketoksimuma [145]. Istovremeno, ketoksimi u kompleksu grade vezu manje stabilnosti pa je re-ekstrakcija vezanih metala olakšana. Ovakve osobine aldoksima i ketoksima idu u prilog čistim sistemima neopterećenim pratećim jonima metala nečistoća ali, shodno dobijenim rezultatima ispitivanja, nisu pogodni za sisteme kompleksnog hemijskog sastava u kome ispoljavaju značajnu neselektivnost ka bakru.

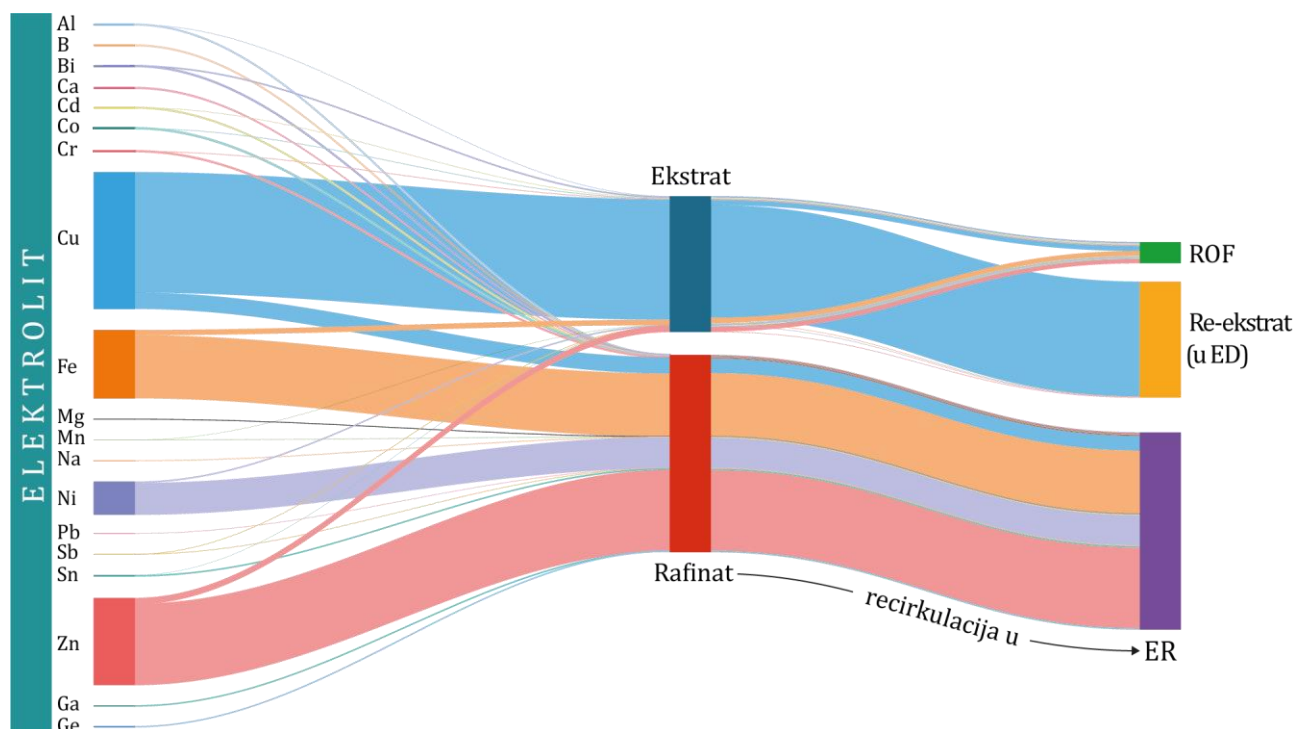
Uzimajući u obzir efikasnost i selektivnost procesa TTE metala iz hemijski kompleksnog sistema, kakav se očekuje u procesu reciklaže isključivo e-otpada, aldoksimska vrsta aktivnog centra ekstrakcionog sredstva (u ovom slučaju ispitivanog komercijalnog reagensa Acorga® M5640) pokazuje zadovoljavajuće rezultate, u poređenju sa drugim vrstama ispitivanih ekstrakcionih sredstava.

#### 4.3.5 Distribucija jona metala u procesu tečno-tečne ekstrakcije

Na osnovu rezultata eksperimenata i računski dobijenih vrednosti efikasnosti procesa pri definisanim optimalnim uslovima reakcija ekstrakcije i re-ekstrakcije, konstruisan je Senkijev dijagram distribucije elemenata u procesu TTE (*Sankey* dijagram), prikazan na Slici 68 (neophodno je naglasiti da je debljina linija na dijagramu proporcionalna transferu mase kroz faze procesa, osim za elemente u tragovima čije su linije blago proširene u svrhu lakše vizualizacije).

Prateći distribuciju elemenata pri primenjenim reakcionim uslovima pojedini joni metala nečistoća (B, Ca, Mg, Na, Pb, Ga, i Ge) kvantitativno zaostaju u rafinatu. Slično je i sa jonima osnovnih metala (Sn, Fe, Ni i Zn) i onih prisutnih u tragovima koji u rafinatu zaostaju sa preko 90% svoje ulazne masene koncentracije. Ovo je značajno sa stanovišta recirkulacije sistema. Naime, rafinat se nakon ekstrakcije ne odbacuje već se vraća u prethodni korak – proces elektrorafinacije. Na taj način, nakon  $n$  koraka recirkulacije dolazi do značajnog povećanja koncentracije pomenutih jona u sistemu što, sa jedne strane, može negativno da utiče na proces ER ali, sa druge strane, takav rastvor je potencijalno sekundarni izvor gorepomenutih metala. Tako, povećane koncentracije jona osnovnih metala (Sn, Fe, Ni i Zn) u rafinatu omogućavaju njihovo međusobno razdvajanje te valorizaciju odgovarajućim metodama:

- Fe može selektivno biti ekstrahovan iz kiselih sulfatnih rastvora primenom ekstrakcionih sredstava organofosfonskih ili aldoksimskih aktivnih centara (komercijalni P507 ili MOC 55, redom) [146,147],
- Ni i Zn, nakon podešavanja pH vrednosti ulaznog rastvora, mogu biti selektivno ekstrahovani primenom organofosforne kiseline kao aktivnog centra ekstrakcionog sredstva, varirajući uslove TTE (komercijalni Cyanex 302) [135],
- Sn može biti izdvojen primenom fizičkih metoda (koagulacija-taloženje-filtracija) ili ekstrakcija primenom organofosforne kiseline kao aktivnog centra ekstrakcionog sredstva (komercijalni PC-88A) [148].



Slika 68. Dijagram distribucije elemenata i maseni bilans procesa TTE – Sankey dijagram (ROF – regenerisana organska faza, ED – elektrodepozicija, ER - elektrorafinacija), autor [143].

Recirkulacija rafinata može biti naročito značajna u pogledu koncentrisanja tehnoloških metala - Ga i Ge - koji su okarakterisani kao kritični, prema kriterijumima proizvodnje, ponude i potražnje, i čija valorizacija postaje moguća i isplativa [149].

Dalje, razmatrajući efekat koncentrovanja metala nečistoća u organskoj fazi, nakon selektivne re-ekstrakcije bakra te njegovog uklanjanja iz iste, zapaženo je da koncentracije ne prelaze 30 ppm, što može imati dvojak benefit:

- ne očekuje se negativan uticaj na efikasnost ekstrakcije bakra recirkulacijom OF,
- akumulacija metala nečistoća nakon  $n$  recirkulacija OF otvara mogućnost njihove valorizacije pogodnim metodama u zasebnim, dodatnim, koracima.

Maseni bilans ukazuje na još jedan značajan rezultat: utvrđeno je da pri definisanim optimalnim reakcionim uslovima TTE, osim što rastvor re-ekstrakcije biva značajno prečišćen od jona metala nečistoća, skoro kvantitativno je uklonjeno i gvožđe: 99,56%. Njegova masena koncentracija sa 20,67 g/dm<sup>3</sup> (ulazni rastvor) opada na 0,09 g/dm<sup>3</sup> (u rastvoru re-ekstrakcije) što je 10 puta niža vrednost od maksimalno dozvoljene koncentracije ovog metala u rastvorima za naredni proces dobijanja bakra – elektrodepoziciju.

#### 4.4 Predlog procesne šeme piro-elektro-hidrometalurškog tretmana OŠP

Rezultati eksperimentalnog istraživanja sugerišu da predloženi procesni koraci i definisani reakcioni uslovi dovode do visokoeffikasne transformacije stabilne metastanantne kiseline u rastvorna kalajna jedinjenja – preko 99% efikasnosti. Na osnovu sveobuhvatnog literaturnog



pregleda i u okviru saznanja autora ove doktorske disertacije, do sada je metastanatna kiselina predstavljala problem u hidrometalurškim sistemima, te je kalaj ostajao zarobljen u pomenutom jedinjenju uz to otežavajući dalji tretman proizvoda i valorizaciju drugih vrednih metala ili je pak valorizaciji pristupano pirometalurškim metodama koje, kako je ranije rečeno, imaju svoja ograničenja. Pomenuti problem formiranja metastanatne kiseline potvrđen je i u prvom delu eksperimentalnog istraživanja u okviru ove disertacije, koji se tiče hidrometalurškog tretmana e-otpada.

Na Slici 69 dat je predlog procesne šeme za transformaciju metastanatne kiseline u rastvorna jedinjenja pogodna za dalju valorizaciju. Na istoj slici dat je i predlog procesne šeme iskorišćenja elektrolita, nastalog tretmanom e-otpada, koja se zasniva na eksperimentalnim rezultatima obuhvaćenim istraživanjem u okviru ove disertacije, a koji ukazuju na efikasno selektivno izdvajanje bakra iz rastvora (od 88,12 odnosno 95,31% efikasnosti ekstrakcije odnosno re-ekstrakcije) opterećenog jonima metala nečistoća, prvenstveno Sn, Fe, Ni i Zn. Pomenuti metali, a naročito Fe, u tradicionalnom pristupu dobijanja bakra, a koji se zasniva na elektrolizi praćenoj TTE Cu iz prečišćenog rastvora, predstavljaju ograničavajući faktor procesa. Uz to, primena TTE nakon ER procesa je generalno neuobičajen pristup baš zbog kompleksnosti sistema u pogledu hemijskog sastava. Međutim, kako rezultati ove disertacije sugerišu, primenom ekstrakcionog sredstva aldoksimske vrste aktivnog centra, selektivno izdvajanje bakra je moguće, uz dodatni benefit kontrole raspodele metala nečistoća te njihove dalje, olakšane, valorizacije iz različitih faza sistema.





## **5. ZAKLJUČAK**

*"The science of today  
is the technology of tomorrow."*

*Elbert Teller*

Proučavanje kompleksnog sistema i hemijskih reakcija transformacija daje mogućnost valorizacije i drugih metala iz otpadnih štampanih ploča (OŠP), a ne samo uobičajenih Cu i Au:

- pirometalurški pristup ne ide u korak sa stalnim promenama sastava materijala,
- u istraživanju se često koriste sintetski rastvori koji blede oslikavaju složenost realnog sistema,
- gotovo da ne postoje rezultati hidrometalurškog pristupa ispitani na laboratorijskom testu uvećanog nivoa,
- bakar i plemeniti metali su u istraživačkom fokusu,
- valorizacija kalaja i njegovo vraćanje u proizvodne tokove je nedovoljno istraženo,
- neizbežna je transformacija kalaja u metastanatnu kiselinu usled značajnog udela ovog metala (sa tendencijom rasta) u ulaznom materijalu,
- malobrojni naučni rezultati odnose se na rastvaranje metastanatne kiseline, pritom ukazujući na oprečne zaključke,
- uobičajene metode prečišćavanja rastvora u finalnim koracima dobijanja metala ograničene su hemijskom složenošću sistema.

Cilj ove doktorske disertacije postignut je detaljnim eksperimentalnim proučavanjem tri sistema transformacije metala iz OŠP.

Fizičko-hemijskom karakterizacijom ulaznih uzoraka (sadržaj vlage, određivanje granulometrijskog, hemijskog i faznog sastava, morfologije čestica, termičkih osobina, strukture i funkcionalnih grupa uzoraka) utvrđeno je da su uzorci kompleksnog sastava. Precizno određivanje sadržaja plemenitih metala urađeno je modifikovanom metodom kupelacije koja doprinosi uštedi vremena i hemikalija u odnosu na tradicionalnu metodu. Okarakterisani su i svi proizvodi dobijeni tokom eksperimentalnog rada.

Urađena je termodinamička analiza inicijalno postavljenih reakcija sistema, radi predviđanja hemijskog potencijala njihovog odvijanja te analiza stabilnosti ciljanih hemijskih vrsta u funkciji oksido-redukcionih i pH uslova sredine čiji rezultati su doprineli smanjenju broja eksperimenata te utroška vremena i hemikalija.

Izučavanjem procesa selektivnog dobijanja metala iz granulata OŠP hidrometalurškim pristupom – kroz optimizaciju reakcionih parametara, primenom sumporne kiseline ( $2 \text{ mol/dm}^3$ ) kao sredstva luženja, utvrđeno je:

- u ispitivanom temperaturnom opsegu ( $50 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ) uticaj na generalno visoku efikasnost procesa luženja osnovnih metala je zanemarljiv,
- pri gornjoj graničnoj vrednosti ispitivanog temperaturnog opsega efikasnost je najniža što je posledica razgradnje oksidacionog sredstva ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) te da je optimalna reakciona temperatura  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,
- efikasnost izluženja Cu je direktno proporcionalna povećanju zapreminske koncentracije peroksida u sistemu ( $0 - 40 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2/\text{h}$ ),
- povećanje brzine mešanja ( $300 \text{ o/min}$ ) doprinosi efikasnosti omogućavajući bolji kontakt tečne faze sa metalnim komponentama uzorka visoke specifične gustine,
- odnos faza utiče na kinetiku a manje na efikasnost procesa te je zbog ekonomičnosti viši udeo čvrstog u sistemu odabran kao optimalan ( $\text{Č:T}=1:5$ )
- pri optimizovanim reakcionim parametrima postiže se luženje bakra efikasnosti preko 95%,
- suspendovane čestice iz rastvora luženja (metastanatna kiselina) izdvajaju se selektivno (88,5% Sn, 3,5% Pb i <1% Zn, Fe i Cu zajedno) dvostepenom separacijom faza a efikasnost dobijanja kalaja je 55,4%,

- selektivnim sulfatno-oksidacionim luženjem osnovnih metala rastvara se i do 3% Ag koje se sa efikasnošću od >95% izdvaja cementacijom Cu prahom,
- efikasnost cementacije opada sa povećanjem temperature kao posledica pada potencijala oksido-redukcionog Cu/Ag para
- za izdvajanje Cu iz rastvora luženja elektrodepozicijom, a nakon uklanjanja Sn i Ag, niža gustina struje ( $135$  u odnosu na  $250 \text{ A/m}^2$ ) i produženo vreme dvostepenog procesa ( $> 2 \text{ h}$ ) omogućavaju selektivno dobijanje katodnog bakra sa efikasnošću celokupnog procesa od 92,4%.

U sukcesivnom koraku selektivnog dobijanja Pb i Ag utvrđeno je:

- povećanje koncentracije  $\text{HNO}_3$  ( $1 - 8 \text{ mol/dm}^3$ ), značajno utiče na efikasnost luženja Ag, ali ne i Pb,
- produžavanje vremena reakcije ka gornjoj graničnoj vrednosti ispitivanog opsega ( $30 - 180 \text{ min}$ ) dovodi do povećanja efikasnosti, ali da se u susedstvu 120.og min postiže plato luženja za oba metala,
- Č:T odnos ((1-5):10) ima uticaj na kinetiku procesa ali ne i na efikasnost istog te je odnos faza od 1:2 definisan kao optimalan,
- dobijanje Pb i Ag iz rastvora luženja, kojim je postignuta efikasnost od 98,5 odnosno 96,8%, postignuto je jednostavnim metodom taloženja njihovih hlorida efikasnošću preko 99%,
- generalna efikasnost transformacije te dobijanja ciljanih metala iz uzorka granulata OŠP je preko 98%.

Na kraju su određeni kinetika i efikasnost transformacije Au u korisni proizvod, luženjem carskom vodom te izdvajanjem jednostavnim metodom redukcionog taloženja:

- plato koncentracije zlata u rastvoru dostiže se nakon 120 min uz efikasnost koja prevazilazi 99%,
- taloženjem se dobijaju aglomerat finih čestica tako da celokupna valorizacija Au iz OŠP prevazilazi 98%.

Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa rezultatima termodinamičke analize. Potvrđeno je da se teorijsko razmatranje hemijskih reakcija složenog sistema može uzeti kao vodeća smernica planiranja eksperimentalnog istraživanja.

Eksperimentalno je proučena transformacija metastanatne kiseline iz uzoraka kalajnog taloga i anodnog mulja, dobijenih specijalno dizajniranim piro-elektrometalurškim postupkom, u rastvorna jedinjenja kalaja. Na osnovu rezultata termodinamičke analize kao medijum reakcija transformacije odabrana je hlorovodonična kiselina. Optimizacijom osnovnog reakcionog sistema utvrđeno je:

- efikasnost procesa direktno je proporcionalna povišenju temperature ( $60 - 90 \text{ }^\circ\text{C}$ ), koncentracije  $\text{HCl}$  ( $2,5 - 6 \text{ mol/dm}^3$ ) i produženim reakcionim vremenom ( $45 - 210 \text{ min}$ ) dostižući plato na 90.om minutu,
- i pri optimalnim uslovima reakcionih parametara ( $6 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$  i  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $90 \text{ min}$ ) efikasnost transformacije ne prelazi 30%, što je posledica pasivizacije površine čestice i stvaranja difuzione barijere koja ograničava dalju transformaciju metastanatne kiseline.

Kako su literaturni podaci sugerisali olakšano rastvaranje metastanatne kiseline sniženog nivoa hidratacije, uzorak kalajnog taloga podvrgnut je termičkom predtretmanu u cilju dehidratacije te približavanja metastanatne kiseline kristalnoj strukturi  $\text{SnO}_2$ . FTIR analizom

potvrđena je promena sadržaja funkcionalnih grupa tretiranog uzorka. Međutim, transformacija termički tretiranog uzorka pri prethodno definisanim reakcionim uslovima nije bila efikasnija. Ovakav rezultat pokazuje da samo smanjenje nivoa hidratacije nije dovoljno za efikasnu transformaciju metastanatne kiseline.

U nastavku je ispitan uticaj redukcionog sredstva ( $Zn^0$  ili  $Mg^0$ ) na reakcioni proces. Utvrđeno je sledeće:

- dodatak redukcionog sredstva doprinosi povoljnosti odvijanja reakcije kroz stvaranje intermedijera te odvijanje sporednih reakcija i oslobađanje  $H_2$  na šta ukazuju rezultati termodinamičke analize a potvrđuju eksperimentalne vrednosti
- učešće  $Mg^0$ , kao jačeg redukcionog sredstva u odnosu na  $Zn^0$ , doprinosi povoljnosti hemijskog potencijala što rezultuje višom efikasnošću transformacije od 90 odnosno 70% za ispitivana redukciona sredstva, redom,
- promena elektrodnog potencijala sistema dodatkom redukcionog sredstva ispoljava anomaliju te su uslovi sredine oksidacioni,
- uključivanjem olovo(II)-sulfata u sistem (kao vrste koja po sadržaju prati sadržaj kalaja u uzorku) dolazi do izdvajanja  $SO_2$  koji ispoljava svoje oksidacione osobine te reaguje sa kalajem formirajući čvrsto  $SnS$  jedinjenje koje ima tendenciju pasivizacije površine čestice i blokiranja efikasne transformacije metastanatne kiseline.

Ovakvi rezultati zahtevali su dodatna eksperimentalna ispitivanja:

- uticaj jedinjenja sumpora na efikasnost transformacije, i
- ispitivanje potencijala transformacije primenom  $MgCl_2 \times 6H_2O$ ,

kojima je utvrđeno da:

- efikasnost transformacije metastanatne kiseline, pri prethodno optimizovanim reakcionim uslovima, a iz uzorka iz kog su prethodno uklonjena sulfatna jedinjenja prevazilazi 99%;
- prisustvo sumpornih jedinjenja u reakcionom sistemu ima karakter inhibitora procesa transformacije, što je komparativnom analizom morfologije površine čestica ostatka luženja osnovnog i desulfurizovanog uzorka potvrđeno,
- prisustvo redukcionog sredstva u sistemu te učešće gasovitog vodonika koji se oslobađa tokom procesa oksido-redukcije kroz stvaranje reakcionih intermedijera je značajno, na šta ukazuje niska efikasnost transformacije metastanatne kiseline u rastvorna jedinjenja primenom  $MgCl_2 \times 6H_2O$  kada izostaje oslobađanje pomenutog gasa.

Proučena je reproduktivnost efikasnosti transformacije metastanatne kiseline uzorka anodnog mulja, kompleksnijeg sastava u odnosu na kalajni talog. Utvrđeno je da se usled sporednih reakcija metala iz uzorka (prvenstveno olova i bakra) postiže nezadovoljavajuća efikasnost od 30%.

Po prvi put u ovoj disertaciji optimizovani su reakcioni uslovi transformacije metastanatne kiseline u rastvorna jedinjenja kalaja primenom redukcionog sredstva i na osnovu eksperimentalno dobijenih rezultata po prvi put rasvetljen je mehanizam reakcije transformacije. Utvrđeno je i da je transformacija ograničena sporednim reakcijama, prvenstveno reakcijama sulfata ali i drugih metala iz uzorka.

Ispitan je uticaj metala nečistoća iz rastvora elektrolita složenog hemijskog sastava na efikasnost i selektivnost ekstrakcije bakra i proučen je hemijski proces koji omogućava kontrolu jona kalaja u sistemu. Rezultati su pokazali da:

- efikasnost ekstrakcije bakra dostiže plato pri koncentraciji ekstrakcionog sredstva od 20 vol.%, a dalji porast koncentracije ispitivanog opsega (5 – 30 vol.%) dovodi do

- povećanja viskoziteta rezultujući otežanim mešanjem i produženim vremenom razdvajanja faza,
- efikasnost je obrnuto proporcionalna selektivnosti sa porastom udela organske faze (OF) u sistemu ( $O/V=1/3-4$ ), a optimalno odnos efikasnosti i selektivnosti ostvaren je pri  $O/V=3$ ,
  - vreme kontakta faza (2,5 – 15 min) direktno utiče na efikasnost ekstrakcije bakra, a zanemarljivo na najzastupljenije nečistoće (Sn, Fe, Ni, Zn) i većinu jona metala u tragovima,
  - ko-ekstrakcija pojedinih jona metala nečistoća (B, Ca, Na, Mg, Pb, Ga, i Ge) je bliska nuli za ceo ispitivani opseg koncentracije ekstrakcionog sredstva, definisani  $O/V$  odnos i vreme kontakta faza,
  - selektivnost ekstrakcije bakra je posledica kinetičkih a manje ravnotežnih faktora i vreme od 10 min definisano je kao optimalno,
  - pri optimalnim uslovima postignuto je više od 50% efikasnosti ekstrakcije Cu i svega 34 ppm Sn, odnosno  $1,4 \text{ g/dm}^3$  (Fe),  $1,6 \text{ g/dm}^3$  (Zn) i  $0,4 \text{ g/dm}^3$  Ni; povoljni rezultati ekstrakcije bakra posledica su visokog afiniteta ispitivanog aldoksimskog aktivnog centra prema Cu u odnosu na Sn, Fe, Zn i Ni kao prateće metale visokog potencijala ko-ekstrakcije,
  - sa porastom pH (0-2) vrednosti ulaznog rastvora ekstrakcija bakra raste sa 51,34 na 98,87% a rezultati pokazuju da ni tada nije dostignut plato,
  - dalje povećanje pH vrednosti dovodi do taloženja  $\text{Fe}^{3+}$  kao hidroksida te ko-taloženja bakra i jona drugih metala prisutnih u elektrolitu te i njihovog gubitka, zbog čega dalje povećanje vrednosti ovog parametra nije razmatrano,
  - pH vrednost odnosno koncentracija  $\text{H}^+$  jona u sistemu utiče na ravnotežu procesa kompleksiranja te visoka koncentracija pomenutog jona dovodi do simultane re-ekstrakcije bakra rezultujući niskom efikasnošću procesa, zbog čega je pomeranje pH ka višim vrednostima (pH=1,5) povoljnije i definisano kao optimalno,
  - porast pH direktno je proporcionalna selektivnosti procesa promovišući jonizaciju aldoksimskog aktivnog centra te kompleksiranju i ekstrakciji bakra, dok je ko-ekstrakcija B, Ca, Na, Mg, Pb, Ga, i Ge u obliku odgovarajućih jona bliska nuli te se za njih može zaključiti da pri opisanim optimalnim ekstrakcionim uslovima kvantitativno zaostaju u rafinatu,
  - optimizovani reakcioni parametri ekstrakcije upotrebljeni su za teorijsko određivanje optimalnog broja koraka ekstrakcije za koji je utvrđeno da za ispitivani sistem iznosi 3.

Proučen je i proces re-ekstrakcije i utvrđeno je sledeće:

- efikasnost re-ekstrakcije bakra raste sa porastom masene koncentracije kiseline od 100 do  $180 \text{ g/dm}^3$  sa 65,22 na 95,31% a dalji porast ima zanemarljiv uticaj na efikasnosti procesa,
- visoka koncentracija  $\text{H}^+$  jona u re-ekstrakcionom sredstvu dovodi do hidrolitičke degradacije ekstrakcionog sredstva što negativno utiče na mogućnost recirkulacije OF te njenog ponovnog korišćenja u procesu ekstrakcije,
- generalna selektivnost ka bakru je na visokom nivou kao posledica efekta nagomilavanja ovog elementa u OF zbog čega se elementi prisutni u tragovima (prvenstveno kalaj) kvantitativno zadržavaju u OF,
- efikasnost re-ekstrakcije obrnuto je proporcionalna koncentraciji ekstrakcionog sredstva u OF a direktno koncentraciji bakra u njoj te efektu nagomilavanja,

- porast udela OF ( $O/A=1/2-4$ ) i produženo vreme kontakta faza (2,5 – 15 min) u procesu re-ekstrakcije obrnuto su proporcionalni selektivnosti dok na re-ekstrakciju bakra imaju zanemarljiv uticaj te su kao optimalni reakcioni parametri definisani  $O/A=2$  i 5 min,
- selektivnost re-ekstrakcije bakra posledica je kinetičkih a manje ravnotežnih faktora,
- teorijski broj koraka re-ekstrakcije za ispitivani sistem iznosi 2, uz primenu prethodno optimizovanih reakcionih parametara.

Komparativnom analizom uticaja hemijske vrste ekstrakcionog sredstva na efikasnost i selektivnost procesa TTE pri prethodno definisanim eksperimentalnim uslovima zaključeno je:

- najniža efikasnost ekstrakcije bakra postignuta je modifikovanom aldoksim/ketoksimskom vrstom aktivnog centra ekstrakcionog sredstva,
- selektivnost ekstrakcije zavisi od primenjenog ekstrakcionog sredstva i nemođifikovana aldoksim/ketoksimska smeša kojom se Sn, Fe, Zn i Ni simultano ekstrahuju 21,66, 46,03, 17,28 i 24,49%, redom, uz Cu definisana je kao neadekvatna za ispitivani sistem,
- sa aspekta efikasnosti i selektivnosti re-ekstrakcije bakra i jona metala nečistoća, primarno ispitivano aldoksimsko ekstrakciono sredstvo ima preimućstvo nad druge dve hemijske vrste aktivnog centra, što je posledica njihovih osobina, prvenstveno kiselošću a time i afinitetom i stabilnošću formiranih kompleksa.

Na osnovu masenog bilansa TTE utvrđeno je da:

- B, Ca, Mg, Na, Pb, Ga, i Ge kvantitativno zaostaju u rafinatu,
- joni metala nečistoća najizraženijeg potencijala ometanja (Sn, Fe, Ni i Zn) zajedno sa jonima metala prisutnih u tragovima (Al, Bi, Cd, Co, Cr, Mn, Sb) zaostaju u rafinatu sa preko 90% svoje ulazne masene koncentracije,
- u jednom koraku postiže se ekstrakcija bakra od 88,12% dok je efikasnost re-ekstrakcije preko 95%; za kvantitativnu ekstrakciju odnosno re-ekstrakciju optimalan teorijski broj koraka iznosu 3 odnosno 2, redom.

U ovoj doktorskoj disertaciji po prvi put rezultati laboratorijskog nivoa ispitivanja proučeni su na uvećanim testovima, u kojima je, koristeći realne uzorke i primenjujući optimizovane reakcione uslove laboratorijskih ispitivanja, ostvarena uspešna reproduktivnost rezultata; urađena je i kinetika procesa, dat mehanizam transformacije metastanatanne kiseline u rastvorna jedinjenja kalaja i dat predlog šeme integralnog pristupa ponovnog dobijanja metala iz OŠP čime je omogućeno efikasno vraćanje metala u proizvodne tokove.

Na osnovu proučavanja obuhvaćenog ovom doktorskom disertacijom i svega iznetog, zaključeno je sledeće: i) integralnim hidrometalurškim pristupom moguće je efikasno i selektivno izdvojiti i valorizovati Cu, Pb, Ag i Au iz granulata OŠP ali da kalaj, zbog svojih hemijskih osobina te reakcionih uslova sredine luženja formira visoko stabilno jedinjenje – metastanatanu kiselinu, što otežava kontrolu mehanizma rastvaranja i posledično je njegova valorizacija nezadovoljavajuća; ii) pri uslovima definisanim u ovoj disertaciji te rasvetljenim reakcionim mehanizmom transformacije metastanatanne kiseline omogućeno je njeno efikasno prevođenje u rastvorna jedinjenja kalaja; iii) aldoksimskom vrstom aktivnog centra ekstrakcionog sredstva postignuta je kontrola raspodele kalaja i pratećih jona metala nečistoća u sistemu tečno-tečne ekstrakcije iz elektrolita složenog hemijskog sastava, čime je omogućena i efikasna i selektivna ekstrakcija bakra bez uobičajenih dodatnih koraka prečišćavanja.

## 6. LITERATURA

1. Charles, R.G.; Douglas, P.; Hallin, I.L.; Matthews, I.; Liversage, G. An Investigation of Trends in Precious Metal and Copper Content of RAM Modules in WEEE: Implications for Long Term Recycling Potential. *Waste Management* 2017, 60, 505–520, doi:10.1016/j.wasman.2016.11.018.
2. Ramprasad, C.; Gwenzi, W.; Chaukura, N.; Izyan Wan Azelee, N.; Upamali Rajapaksha, A.; Naushad, M.; Rangabhashiyam, S. Strategies and Options for the Sustainable Recovery of Rare Earth Elements from Electrical and Electronic Waste. *Chemical Engineering Journal* 2022, 442, 135992, doi:10.1016/j.cej.2022.135992.
3. Charles, R.G.; Douglas, P.; Dowling, M.; Liversage, G.; Davies, M.L. Towards Increased Recovery of Critical Raw Materials from WEEE– Evaluation of CRMs at a Component Level and Pre-Processing Methods for Interface Optimisation with Recovery Processes. *Resources, Conservation and Recycling* 2020, 161, 104923, doi:10.1016/j.resconrec.2020.104923.
4. EPA - S.I. No. 149/2014 European Union (Waste Electrical and Electronic Equipment, Regulations 2014.
5. Step Initiative, One Global Definition of E-Waste (White Paper), StEP Initiative c/o United Nations University Institute for Sustainability and Peace (UNU-ISP) Operating Unit SCYCLE, Bonn, Germany, 2014.
6. UNEP - Policy Brief on e-Waste What, Why and How, International Environmental Technology Centre, United Nations Environment Programme, 2013.
7. Evropski Parlament - Directive 2012/19/EU of the European Parliament and of the Council on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE), Official Journal of the European Union - EUR-Lex, L197/38, 2012.
8. USEPA - Cleaning Up Electronic Waste (E-Waste), <https://www.epa.gov/international-cooperation/cleaning-electronic-waste-e-waste>, pristupljeno: mart 2022.
9. Forti, V.; Baldé, C.P.; Kuehr, R.; Bel, G. The Global E-Waste Monitor 2020, 120, ISBN 978-92-808-9114-0.
10. EEA - Europe's Consumption in a Circular Economy: The Benefits of Longer- Lasting Electronics. Kongens Nytorv 6, 1050 Copenhagen K, Denmark, 2020.
11. Habib, H.; Wagner, M.; Baldé, C.P.; Martínez, L.H.; Huisman, J.; Dewulf, J. What Gets Measured Gets Managed – Does It? Uncovering the Waste Electrical and Electronic Equipment Flows in the European Union. *Resources, Conservation and Recycling* 2022, 181, 106222, doi:10.1016/j.resconrec.2022.106222.
12. Worrell, E.; Reuter, M.A. Handbook of Recycling, Elsevier, 2014, ISBN 978-0-12-396459-5.
13. The World Counts, Tons of Electronic Waste Thrown out, <https://www.theworldcounts.com/challenges/planet-earth/waste/electronic-waste-facts/story>, pristupljeno april 2022.
14. Tabelin, C.B.; Park, I.; Phengsaart, T.; Jeon, S.; Villacorte-Tabelin, M.; Alonzo, D.; Yoo, K.; Ito, M.; Hiroyoshi, N. Copper and Critical Metals Production from Porphyry Ores and E-Wastes: A Review of Resource Availability, Processing/Recycling Challenges, Socio-Environmental Aspects, and Sustainability Issues. *Resources, Conservation and Recycling* 2021, 170, 105610, doi:10.1016/j.resconrec.2021.105610.



15. The Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and Their Disposal, Secretariat of the Basel Convention, UNEP/SBC, International Environment House, 1991.
16. Evropski Parlament, Directive 2002/96/EC, 2002/95/EC (Restriction of Hazardous Substances, RoHS) i 2012/19/EU, Official Journal of the European Union - EUR-Lex, L37 i L197/38.
17. Purchase, D.; Abbasi, G.; Bisschop, L.; Chatterjee, D.; Ekberg, C.; Ermolin, M.; Fedotov, P.; Garelick, H.; Isimekhai, K.; Kandile, N.G.; et al. Global Occurrence, Chemical Properties, and Ecological Impacts of e-Wastes (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 2020, 92, 1733–1767, doi:10.1515/pac-2019-0502.
18. Evropska Komisija - Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards Greater Security and Sustainability, Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions, 2020.
19. Hagelüken, C.; Corti, C.W. Recycling of Gold from Electronics: Cost-Effective Use through 'Design for Recycling.' *Gold Bulletin* 2010, 43, 209–220, doi:10.1007/BF03214988.
20. Hsu, E.; Barmak, K.; West, A.C.; Park, A.-H.A. Advancements in the Treatment and Processing of Electronic Waste with Sustainability: A Review of Metal Extraction and Recovery Technologies. *Green Chemistry* 2019, 21, 919–936, doi:10.1039/C8GC03688H.
21. Rai, V.; Liu, D.; Xia, D.; Jayaraman, Y.; Gabriel, J.-C.P. Electrochemical Approaches for the Recovery of Metals from Electronic Waste: A Critical Review. *Recycling* 2021, 6, 53, doi:10.3390/recycling6030053.
22. Printed Circuit Board – an Overview, Science Direct, <https://www.sciencedirect.com/topics/computer-science/printed-circuit-board>, pristupljeno: mart 2022.
23. Maurice, A.A.; Dinh, K.N.; Charpentier, N.M.; Brambilla, A.; Gabriel, J.-C.P. Dismantling of Printed Circuit Boards Enabling Electronic Components Sorting and Their Subsequent Treatment Open Improved Elemental Sustainability Opportunities. *Sustainability* 2021, 13, 10357, doi:10.3390/su131810357.
24. Li, J.; Shrivastava, P.; Gao, Z; Zhang, H.C. Printed Circuit Board Recycling: A State-of-the-Art Survey. *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing* 2004, 27, 33–42, doi:10.1109/TEPM.2004.830501.
25. Wilkinson S.; Duffy N.; Crowe M. Waste from Electrical and Electronic Equipment in Ireland: A Status Report, EPA Topic Report 2001.
26. Ilankoon, I.M.S.K.; Ghorbani, Y.; Chong, M.N.; Herath, G.; Moyo, T.; Petersen, J. E-Waste in the International Context – A Review of Trade Flows, Regulations, Hazards, Waste Management Strategies and Technologies for Value Recovery. *Waste Management* 2018, 82, 258–275, doi:10.1016/j.wasman.2018.10.018.
27. Wang, L.; Li, Q.; Sun, X.; Wang, L. Separation and Recovery of Copper from Waste Printed Circuit Boards Leach Solution Using Solvent Extraction with Acorga M5640 as Extractant. *Separation Science and Technology* 2019, 54, 1302–1311, doi:10.1080/01496395.2018.1539106.
28. Ogunniyi, I.O.; Vermaak, M.K.G.; Groot, D.R. Chemical Composition and Liberation Characterization of Printed Circuit Board Comminution Fines for Beneficiation Investigations. *Waste Management* 2009, 29, 2140–2146, doi:10.1016/j.wasman.2009.03.004.

29. Kaya, M. Recovery of Metals and Nonmetals from Electronic Waste by Physical and Chemical Recycling Processes. *Waste Management* 2016, 57, 64–90, doi:10.1016/j.wasman.2016.08.004.
30. Hubau, A.; Chagnes, A.; Minier, M.; Touzé, S.; Chapron, S.; Guezennec, A.-G. Recycling-Oriented Methodology to Sample and Characterize the Metal Composition of Waste Printed Circuit Boards. *Waste Management* 2019, 91, 62–71, doi:10.1016/j.wasman.2019.04.041.
31. Valuable Substances in e-Waste, Sustainable recycling of e-waste, EWasteGuide.Info, [https://ewasteguide.info/valuable\\_materials\\_in\\_e\\_waste](https://ewasteguide.info/valuable_materials_in_e_waste), mart 2022.
32. Zhan, L.; Zhao, X.; Ahmad, Z.; Xu, Z. Leaching Behavior of Sb and Br from E-Waste Flame Retardant Plastics. *Chemosphere* 2020, 245, 125684, doi:10.1016/j.chemosphere.2019.125684.
33. Someya, M.; Suzuki, G.; Ionas, A.C.; Tue, N.M.; Xu, F.; Matsukami, H.; Covaci, A.; Tuyen, L.H.; Viet, P.H.; Takahashi, S.; et al. Occurrence of Emerging Flame Retardants from E-Waste Recycling Activities in the Northern Part of Vietnam. *Emerging Contaminants* 2016, 2, 58–65, doi:10.1016/j.emcon.2015.10.002.
34. Evropski Parlament – Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council on Waste and Repealing Certain Directives, Official Journal of the European Union L312/3, 2008.
35. Hagelucken, C.; Opportunities and Challenges to Recover Scarce and Valuable Metals from Electronic Waste, *OECD-UNEP Conference on Resource Efficiency*, Paris, april 2008.
36. Fizaine, F. The Economics of Recycling Rate: New Insights from Waste Electrical and Electronic Equipment. *Resources Policy* 2020, 67, 101675, doi:10.1016/j.resourpol.2020.101675.
37. ITA - Report on Global Tin Resources and Reserves, Security of Long-Term Tin Supply, 2020, <https://www.Internationaltin.Org/Wp-Content/Uploads/2020/02/Global-Resources-Reserves-2020-Update.Pdf>, mart 2022.
38. Su, Z.; Zhang, Y.; Liu, B.; Lu, M.; Li, G.; Jiang, T. Extraction and Separation of Tin from Tin-Bearing Secondary Resources: A Review. *Journal of The Minerals, Metals & Materials Society* 2017, 69, 2364–2372, doi:10.1007/s11837-017-2509-1.
39. ITA – Tin for the Future, An Introduction to the Tin Market and the International Tin Association, 2020, <https://www.Internationaltin.Org/Wp-Content/Uploads/2018/08/Tin-for-the-Future-Introduction-to-the-Tin-Market-and-the-International-Tin-Association.Pdf>, mart 2022.
40. Chen, Y.; Chen, M.; Li, Y.; Wang, B.; Chen, S.; Xu, Z. Impact of Technological Innovation and Regulation Development on E-Waste Toxicity: A Case Study of Waste Mobile Phones. *Scientific Reports* 2018, 8, 7100, doi:10.1038/s41598-018-25400-0.
41. Cornelius, B.; Treivish, S.; Rosenthal, Y.; Pecht, M. The Phenomenon of Tin Pest: A Review. *Microelectronics Reliability* 2017, 79, 175–192, doi:10.1016/j.microrel.2017.10.030.
42. REUTERS - Tin Surge Worsens Supply Chain Woes for Electronics, Solar and Auto Firms <https://www.Reuters.Com/Markets/Commodities/Tin-Surge-Worsens-Supply-Chain-Woes-Electronics-Solar-Auto-Firms-2021-12-03/>, april 2022.
43. Borthakur, A.; Govind, M. Emerging Trends in Consumers' E-Waste Disposal Behaviour and Awareness: A Worldwide Overview with Special Focus on India. *Resources, Conservation and Recycling* 2017, 117, 102–113, doi:10.1016/j.resconrec.2016.11.011.
44. Scopus, Bibliometrijski pregled, <https://Www.Scopus.Com/>, mart 2022.

45. Ghosh, B.; Ghosh, M.K.; Parhi, P.; Mukherjee, P.S.; Mishra, B.K. Waste Printed Circuit Boards Recycling: An Extensive Assessment of Current Status. *Journal of Cleaner Production* 2015, *94*, 5–19, doi:10.1016/j.jclepro.2015.02.024.
46. Reck, B.K.; Graedel, T.E. Challenges in Metal Recycling. *Science* 2012, *337*, 690–695, doi:10.1126/science.1217501.
47. Cayumil, R.; Khanna, R.; Rajarao, R.; Mukherjee, P.S.; Sahajwalla, V. Concentration of Precious Metals during Their Recovery from Electronic Waste. *Waste Management* 2016, *57*, 121–130, doi:10.1016/j.wasman.2015.12.004.
48. Wan, X.; Fellman, J.; Jokilaakso, A.; Klemettinen, L.; Marjakoski, M. Behavior of Waste Printed Circuit Board (WPCB) Materials in the Copper Matte Smelting Process. *Metals* 2018, *8*, 887, doi:10.3390/met8110887.
49. Đokić J.; Kamberović Ž.; Korać M.; Ranitović M.; Todorović N. Conceptual Study for Valorization of In, Ga and Ge, *49th International October Conference on Mining and Metallurgy*, Bor Lake, Serbia, 18-21 October, 2017, 452-455, ISBN 978-86-6305-066-2.
50. Cui, J.; Forssberg, E. Mechanical Recycling of Waste Electric and Electronic Equipment: A Review. *Journal of Hazardous Materials* 2003, *99*, 243–263, doi:10.1016/S0304-3894(03)00061-X.
51. Laurila, T.; Vuorinen, V.; Kivilahti, J.K. Interfacial Reactions between Lead-Free Solders and Common Base Materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 2005, *49*, 1–60, doi:10.1016/j.mser.2005.03.001.
52. Guo, C.; Wang, H.; Liang, W.; Fu, J.; Yi, X. Liberation Characteristic and Physical Separation of Printed Circuit Board (PCB). *Waste Management* 2011, *31*, 2161–2166, doi:10.1016/j.wasman.2011.05.011.
53. Sarvar, M.; Salarirad, M.M.; Shabani, M.A. Characterization and Mechanical Separation of Metals from Computer Printed Circuit Boards (PCBs) Based on Mineral Processing Methods. *Waste Management* 2015, *45*, 246–257, doi:10.1016/j.wasman.2015.06.020.
54. Hagelūken, C. Recycling of Electronic Scrap at Umicore's Integrated Metals Smelter and Refinery. *World of Metallurgy* 2006, 11.
55. Lennartsson, A.; Engström, F.; Samuelsson, C.; Björkman, B.; Pettersson, J. Large-Scale WEEE Recycling Integrated in an Ore-Based Cu-Extraction System. *Journal of Sustainable Metallurgy* 2018, *4*, 222–232, doi:10.1007/s40831-018-0157-5.
56. Ariizumi, M.; Takagi, M.; Inoue, O.; Oguma, N. Integrated Processing of e-Scrap at Naoshima Smelter and Refinery. *Proceedings of the Copper*, Kobe, Japan, 13–16 November 2016, 6, 1–2.
57. Kamberović, Ž.; Ranitović, M.; Korać, M.; Jovanović, N.; Tomović, B.; Gajić, N. Pyro-Refining of Mechanically Treated Waste Printed Circuit Boards in a DC Arc-Furnace. *Journal of Sustainable Metallurgy* 2018, *4*, 251–259, doi:10.1007/s40831-018-0167-3.
58. Hiraki, T.; Takeda, O.; Nakajima, K.; Matsubae, K.; Nakamura, S.; Nagasaka, T. Thermodynamic Criteria for the Removal of Impurities from End-of-Life Magnesium Alloys by Evaporation and Flux Treatment. *Science and Technology of Advanced Materials* 2011, *12*, 035003, doi:10.1088/1468-6996/12/3/035003.
59. Zhang, L.; Xu, Z. A Review of Current Progress of Recycling Technologies for Metals from Waste Electrical and Electronic Equipment. *Journal of Cleaner Production* 2016, *127*, 19–36, doi:10.1016/j.jclepro.2016.04.004.
60. Khaliq, A.; Rhamdhani, M.; Brooks, G.; Masood, S. Metal Extraction Processes for Electronic Waste and Existing Industrial Routes: A Review and Australian Perspective. *Resources* 2014, *3*, 152–179, doi:10.3390/resources3010152.

61. Rocchetti L.; Amato A.; Beolchini F. Printed Circuit Board Recycling: A Patent Review, *Journal of Cleaner Production* 2018, 178, 814-832, doi:10.1016/j.jclepro.2018.01.076.
62. Ranitović M.; Đokić J.; Kamberović Ž.; Korać M.; Sokić M.; Debelak M. Improving the WEEE Potentials: Comprehensive Characterization of Magnetic Fraction and Proposal for Recycling Process, *VIIIth International Metallurgical Congress*, Ohrid, 2018.
63. Forsén, O.; Aromaa, J.; Lundström, M. Primary Copper Smelter and Refinery as a Recycling Plant—A System Integrated Approach to Estimate Secondary Raw Material Tolerance. *Recycling* 2017, 2, 19, doi:10.3390/recycling2040019.
64. Cui, J.; Zhang, L. Metallurgical Recovery of Metals from Electronic Waste: A Review. *Journal of Hazardous Materials* 2008, 158, 228–256, doi:10.1016/j.jhazmat.2008.02.001.
65. Amer A.M., Processing of Copper Anode Slime for Extraction of Metal Values, *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 2002, 36, 123-134.
66. Hait, J.; Jana, R.K.; Sanyal, S.K. Processing of Copper Electrorefining Anode Slime: A Review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy* 2009, 118, 240–252, doi:10.1179/174328509X431463.
67. Havuz, T.; Dönmez, B.; Çelik, C. Optimization of Removal of Lead from Bearing-Lead Anode Slime. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2010, 16, 355–358, doi:10.1016/j.jiec.2009.10.001.
68. Marković, R.; Friedrich, B.; Stajić–Trošić, J.; Jordović, B.; Jugović, B.; Gvozdrenović, M.; Stevanović, J. Behaviour of Non-Standard Composition Copper Bearing Anodes from the Copper Refining Process. *Journal of Hazardous Materials* 2010, 182, 55–63, doi:10.1016/j.jhazmat.2010.05.137.
69. Ding, Y.; Zhang, S.; Liu, B.; Li, B. Integrated Process for Recycling Copper Anode Slime from Electronic Waste Smelting. *Journal of Cleaner Production* 2017, 165, 48–56, doi:10.1016/j.jclepro.2017.07.094.
70. Kamberović, Ž., Sokić, M., Korać, M. On the Physicochemical Problems of Aqueous Oxidation of Polymetallic Gold Bearing Sulphide Ore in an Autoclave. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 2003, 37, 107-114.
71. Lee, J.; Kim, S.; Kim, B.; Lee, J. Effect of Mechanical Activation on the Kinetics of Copper Leaching from Copper Sulfide (CuS). *Metals* 2018, 8, 150, doi:10.3390/met8030150.
72. Tuncuk, A.; Stazi, V.; Akcil, A.; Yazici, E.Y.; Deveci, H. Aqueous Metal Recovery Techniques from E-Scrap: Hydrometallurgy in Recycling. *Minerals Engineering* 2012, 25, 28–37, doi:10.1016/j.mineng.2011.09.019.
73. Van Yken, J.; Boxall, N.J.; Cheng, K.Y.; Nikoloski, A.N.; Moheimani, N.R.; Kaksonen, A.H. E-Waste Recycling and Resource Recovery: A Review on Technologies, Barriers and Enablers with a Focus on Oceania. *Metals* 2021, 11, 1313, doi:10.3390/met11081313.
74. Hao, J.; Wang, Y.; Wu, Y.; Guo, F. Metal Recovery from Waste Printed Circuit Boards: A Review for Current Status and Perspectives. *Resources, Conservation and Recycling* 2020, 157, 104787, doi:10.1016/j.resconrec.2020.104787.
75. Kamberović, Ž.; Korać M.; Ranitović M. Hydrometallurgical process for extraction of metals from electronic waste-part ii: development of the processes for the recovery of copper from printed circuit boards (PCB). *Association of Metallurgical Engineers of Serbia*, 2011, 17, 11.
76. Ranitović M.; Kamberović Ž.; Korać M.; Jovanović N.; Mihjalović A. Hydrometallurgical Recovery of Tin and Lead from Waste Printed Circuit Boards (Wpcbs): Limitations and Opportunities. *Metalurgija*, 2016, 55,153-156.

77. Mecucci, A.; Scott, K. Leaching and Electrochemical Recovery of Copper, Lead and Tin from Scrap Printed Circuit Boards. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 2002, 77, 449–457, doi:10.1002/jctb.575.
78. Hinoda Y.; Enmoto K. USA Patent, US4432844A, 1982.
79. De, A.K. A Textbook Of Inorganic Chemistry. New Age International (P) Limited, 2007, ISBN 978-81-224-1384-7.
80. Posnjak, E. The Nature of Stannic Acids. *Journal of Physical Chemistry* 1926, 30, 1073–1077, doi:10.1021/j150266a009.
81. Bonu, V.; Das, A.; Amirthapandian, S.; Dhara, S.; Tyagi, A.K. Photoluminescence of Oxygen Vacancies and Hydroxyl Group Surface Functionalized SnO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2015, 17, 9794–9801, doi:10.1039/C5CP00060B.
82. Misak, N.Z. Outlines of the Ion Exchange Characteristics of Hydrous Oxides. *Advances in Colloid and Interface Science* 1994, 51, 29–135, doi:10.1016/0001-8686(94)80034-0.
83. Toledo-Antonio, J.A.; Gutiérrez-Baez, R.; Sebastian, P.J.; Vázquez, A. Thermal Stability and Structural Deformation of Rutile SnO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry* 2003, 174, 241–248, doi:10.1016/S0022-4596(03)00181-6.
84. Donaldson D.; Fuller, M.J. Ion Exchange Properties of Tin (IV) Materials I – Hydrous Tin (IV) Oxide and Its Cation Exchange Properties, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 1968, 30, 1083-1092, doi:10.1016/0022-1902(68)80328-8.
85. Mikhail, R.S.H.; Selim, S.A.; Zeidan, F.I. Thermal Decomposition and Pore Structure of Pure and Doped Stannic Oxide Gel. *Journal of Applied Chemistry* 2007, 26, 191–198, doi:10.1002/jctb.5020260131.
86. Batzill, M.; Diebold, U. The Surface and Materials Science of Tin Oxide. *Progress in Surface Science* 2005, 79, 47–154, doi:10.1016/j.progsurf.2005.09.002.
87. Misak, N. Z.; Mikhail, E. M.; Ghoneimy H. F. Thermodynamics of Alkali Ion Exchange from Methanolic Solutions on Hydrous Stannic Oxide: Excess Thermodynamic Functions of Mixing, *Journal of Colloid and Interface Science* 1996, 177, 633-645, doi:10.1006/jcis.1996.0078.
88. Kamberović, Ž.; Ranitović, M.; Korać, M.; Andjić, Z.; Gajić, N.; Djokić, J.; Jevtić, S. Hydrometallurgical Process for Selective Metals Recovery from Waste-Printed Circuit Boards. *Metals* 2018, 8, 441, doi:10.3390/met8060441.
89. Vasilyev, F.; Virolainen, S.; Sainio, T. Modeling the Liquid–Liquid Extraction Equilibrium of Iron (III) with Hydroxyoxime Extractant and Equilibrium-Based Simulation of Counter-Current Copper Extraction Circuits. *Chemical Engineering Science* 2018, 175, 267–277, doi:10.1016/j.ces.2017.10.003.
90. Das, S.C.; Gopala K.P. Effect of Fe(III) during Copper Electrowinning at Higher Current Density. *International Journal of Mineral Processing* 1996, 46, 91–105, doi:10.1016/0301-7516(95)00056-9.
91. Lister, T.E.; Wang, P.; Anderko, A. Recovery of Critical and Value Metals from Mobile Electronics Enabled by Electrochemical Processing. *Hydrometallurgy* 2014, 149, 228–237, doi:10.1016/j.hydromet.2014.08.011.
92. Agarwal, S.; Ferreira, A.E.; Santos, S.M.C.; Reis, M.T.A.; Ismael, M.R.C.; Correia, M.J.N.; Carvalho, J.M.R. Separation and Recovery of Copper from Zinc Leach Liquor by Solvent Extraction Using Acorga M5640. *International Journal of Mineral Processing* 2010, 97, 85–91, doi:10.1016/j.minpro.2010.08.009.
93. Ochromowicz, K.; Chmielewski, T. Solvent Extraction of Copper(II) from Concentrated Leach Liquors. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 2013, ISSN 2084-4735, doi:10.5277/PPMP130132.

94. Rydberg, J. *Solvent Extraction Principles and Practice, Revised and Expanded*, Taylor & Francis, 2004; ISBN 978-0-8247-5220-0.
95. Blumberg, R. *Liquid-Liquid Extraction*, Academic Press: London ; San Diego, 1988, ISBN 978-0-12-107820-1.
96. Blečić, D.; *Teorija Metalurških Procesa*, ITP Unireks, Nikšić, 1994, ISBN 86-427-0389-X.
97. Starý, J. *Solvent Extraction of Metal Chelate*, Elsevier Science, 1964, ISBN 978-1-322-28439-2.
98. Filipović, J.; Lipanović S., *Opća i Anorganska Kemija, Školska Knjiga Zagreb*, 1973, ISBN 953-0-30905-8.
99. Marcus, Y.; Kertes, A.S. *Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*; Wiley-Interscience: London, New York [etc.], 1969, ISBN 978-0-471-56858-2.
100. Irving, H. Solvent Extraction of Metals. *Chemical Geology* 1972, 10, 258, doi:10.1016/0009-2541(72)90010-1.
101. Habashi, F. *A Textbook of Hydrometallurgy*, Métallurgie extractive Québec: Sainte-Foy, 1999, ISBN 978-2-9803247-7-2.
102. Birloaga, I.; De Michelis, I.; Ferella, F.; Buzatu, M.; Vegliò, F. Study on the Influence of Various Factors in the Hydrometallurgical Processing of Waste Printed Circuit Boards for Copper and Gold Recovery. *Waste Management* 2013, 33, 935–941, doi:10.1016/j.wasman.2013.01.003.
103. Silva, W.C.; de Souza Corrêa, R.; da Silva, C.S.M.; Afonso, J.C.; da Silva, R.S.; Vianna, C.A.; Mantovano, J.L. Recovery of Base Metals, Silicon and Fluoride Ions from Mobile Phone Printed Circuit Boards after Leaching with Hydrogen Fluoride and Hydrogen Peroxide Mixtures. *Waste Management* 2018, 78, 781–788, doi:10.1016/j.wasman.2018.06.049.
104. Guo, X.; Qin, H.; Tian, Q.; Li, D. Recovery of Metals from Waste Printed Circuit Boards by Selective Leaching Combined with Cyclone Electrowinning Process. *Journal of Hazardous Materials* 2020, 384, 121355, doi:10.1016/j.jhazmat.2019.121355.
105. Kumari, A.; Jha, M.K.; Singh, R.P. Recovery of Metals from Pyrolysed PCBs by Hydrometallurgical Techniques. *Hydrometallurgy* 2016, 165, 97–105, doi:10.1016/j.hydromet.2015.10.020.
106. Jha, M.K.; Kumari, A.; Choubey, P.K.; Lee, J.; Kumar, V.; Jeong, J. Leaching of Lead from Solder Material of Waste Printed Circuit Boards (PCBs). *Hydrometallurgy* 2012, 121–124, 28–34, doi:10.1016/j.hydromet.2012.04.010.
107. Moosakazemi, F.; Ghassa, S.; Mohammadi, M.R.T. Environmentally Friendly Hydrometallurgical Recovery of Tin and Lead from Waste Printed Circuit Boards: Thermodynamic and Kinetics Studies. *Journal of Cleaner Production* 2019, 228, 185–196, doi:10.1016/j.jclepro.2019.04.024.
108. Park, Y.J.; Fray, D.J. Recovery of High Purity Precious Metals from Printed Circuit Boards. *Journal of Hazardous Materials* 2009, 164, 1152–1158, doi:10.1016/j.jhazmat.2008.09.043.
109. Jing-ying, L.; Xiu-li, X.; Wen-quan, L. Thiourea Leaching Gold and Silver from the Printed Circuit Boards of Waste Mobile Phones. *Waste Management* 2012, 32, 1209–1212, doi:10.1016/j.wasman.2012.01.026.
110. Petter, P.M.H.; Veit, H.M.; Bernardes, A.M. Evaluation of Gold and Silver Leaching from Printed Circuit Board of Cellphones. *Waste Management* 2014, 34, 475–482, doi:10.1016/j.wasman.2013.10.032.
111. Ha, V.H.; Lee, J.; Huynh, T.H.; Jeong, J.; Pandey, B.D. Optimizing the Thiosulfate Leaching of Gold from Printed Circuit Boards of Discarded Mobile Phone. *Hydrometallurgy* 2014, 149, 118–126, doi:10.1016/j.hydromet.2014.07.007.

112. Kim, E.; Kim, M.; Lee, J.; Pandey, B.D. Selective Recovery of Gold from Waste Mobile Phone PCBs by Hydrometallurgical Process. *Journal of Hazardous Materials* 2011, *198*, 206–215, doi:10.1016/j.jhazmat.2011.10.034.
113. Gámez, S.; Garcés, K.; de la Torre, E.; Guevara, A. Precious Metals Recovery from Waste Printed Circuit Boards Using Thiosulfate Leaching and Ion Exchange Resin. *Hydrometallurgy* 2019, *186*, 1–11, doi:10.1016/j.hydromet.2019.03.004.
114. Birloaga, I.; Coman, V.; Kopacek, B.; Vegliò, F. An Advanced Study on the Hydrometallurgical Processing of Waste Computer Printed Circuit Boards to Extract Their Valuable Content of Metals. *Waste Management* 2014, *34*, 2581–2586, doi:10.1016/j.wasman.2014.08.028.
115. Yang, H.; Liu, J.; Yang, J. Leaching Copper from Shredded Particles of Waste Printed Circuit Boards. *Journal of Hazardous Materials* 2011, *187*, 393–400, doi:10.1016/j.jhazmat.2011.01.051.
116. Behnamfard, A.; Salarirad, M.M.; Veglio, F. Process Development for Recovery of Copper and Precious Metals from Waste Printed Circuit Boards with Emphasize on Palladium and Gold Leaching and Precipitation. *Waste Management* 2013, *33*, 2354–2363, doi:10.1016/j.wasman.2013.07.017.
117. Syed, S. Recovery of Gold from Secondary Sources—A Review. *Hydrometallurgy* 2012, *115–116*, 30–51, doi:10.1016/j.hydromet.2011.12.012.
118. Birich, A. Cyanide Free Gold Recovery from Electronic Scrap. *Getlin Cicero Online workshop* 2020, doi:10.13140/RG.2.2.17699.89124.
119. Li, D.; Guo, X.; Xu, Z.; Xu, R.; Feng, Q. Metal Values Separation from Residue Generated in Alkali Fusion-Leaching of Copper Anode Slime. *Hydrometallurgy* 2016, *165*, 290–294, doi:10.1016/j.hydromet.2016.01.021.
120. Li, D.; Guo, X.; Xu, Z.; Tian, Q.; Feng, Q. Leaching Behavior of Metals from Copper Anode Slime Using an Alkali Fusion-Leaching Process. *Hydrometallurgy* 2015, *157*, 9–12, doi:10.1016/j.hydromet.2015.07.008.
121. Han, J.; Liang, C.; Liu, W.; Qin, W.; Jiao, F.; Li, W. Pretreatment of Tin Anode Slime Using Alkaline Pressure Oxidative Leaching. *Separation and Purification Technology* 2017, *174*, 389–395, doi:10.1016/j.seppur.2016.10.056.
122. Steinlechner, S. Characterization and Process Development for the Selective Removal of Sn, Sb, and As from Anode Slime Obtained from Electrolytic Copper Refining. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B* 2018, *54*, 81–89, doi:10.2298/JMMB170504051S.
123. Li, W.; Guo, W.; Qiu, K. Vacuum Carbothermal Reduction for Treating Tin Anode Slime. *Journal of The Minerals, Metals & Materials Society* 2013, *65*, 1608–1614, doi:10.1007/s11837-013-0739-4.
124. Harangi, Z.; Nagy, G.; Kékesi, T. Leaching Behavior of the Anode Slime Generated by the Electrorefining of Sn-Ag-Cu Alloys. *Proceedings of the The publications of the MultiScience - XXIX. MicroCAD International Scientific Conference, University of Miskolc, 2015*, ISBN 978-963-358-061-5.
125. Stewart M.L. USA Patent, US4283224A, 1980.
126. Deep, A.; Kumar, P.; Carvalho, J.M.R. Recovery of Copper from Zinc Leaching Liquor Using ACORGA M5640. *Separation and Purification Technology* 2010, *76*, 21–25, doi:10.1016/j.seppur.2010.09.015.
127. Ferreira, A.E.; Agarwal, S.; Machado, R.M.; Gameiro, M.L.F.; Santos, S.M.C.; Reis, M.T.A.; Ismael, M.R.C.; Correia, M.J.N.; Carvalho, J.M.R. Extraction of Copper from Acidic Leach Solution with Acorga M5640 Using a Pulsed Sieve Plate Column. *Hydrometallurgy* 2010, *104*, 66–75, doi:10.1016/j.hydromet.2010.04.013.

128. Vander Linden, J. Selective Recuperation of Copper by Supported Liquid Membrane (SLM) Extraction. *Journal of Membrane Science* 1998, *139*, 125–135, doi:10.1016/S0376-7388(97)00252-4.
129. Kongolo, K.; Ngoie, N.; Francis, K.; Patric, T. Improving the Efficiency of Solvent Extraction of Copper by Combination of Hydroxyoximic Extractants. *Proceedings of the International Conference on Metal Solvent Extraction* 2015, Three Gorges, China, 10–14 November 2015, 117–126.
130. Asghari, H.; Safarzadeh, M.S.; Asghari, G.; Moradkham, D. The Effect of Impurities on the Extraction of Copper from Sulfate Medium Using LIX®984N in Kerosene. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals* 2009, *50*, 89–96, doi:10.3103/S1067821209020035.
131. Banza, A.N.; Gock, E.; Kongolo, K. Base Metals Recovery from Copper Smelter Slag by Oxidising Leaching and Solvent Extraction. *Hydrometallurgy* 2002, *67*, 63–69, doi:10.1016/S0304-386X(02)00138-X.
132. Roine, A. HSC Chemistry® v 9.9.2.3 [Software], 2016 Outotec Research Oy Center, Pori.
133. Li, X.; Wei, C.; Deng, Z.; Li, C.; Fan, G.; Rong, H.; Zhang, F. Extraction and Separation of Indium and Copper from Zinc Residue Leach Liquor by Solvent Extraction. *Separation and Purification Technology* 2015, *156*, 348–355, doi:10.1016/j.seppur.2015.10.021.
134. Jha, M.K.; Gupta, D.; Choubey, P.K.; Kumar, V.; Jeong, J.; Lee, J. Solvent Extraction of Copper, Zinc, Cadmium and Nickel from Sulfate Solution in Mixer Settler Unit (MSU). *Separation and Purification Technology* 2014, *122*, 119–127, doi:10.1016/j.seppur.2013.10.045.
135. Kumari, A.; Jha, M.K.; Lee, J.; Singh, R.P. Clean Process for Recovery of Metals and Recycling of Acid from the Leach Liquor of PCBs. *Journal of Cleaner Production* 2016, *112*, 4826–4834, doi:10.1016/j.jclepro.2015.08.018.
136. Hense, P.; Reh, K.; Franke, M.; Aigner, J.; Hornung, A.; Contin, A. Pyrolysis of waste electrical and electronic equipment (weee) for recovering metals and energy: previous achievements and current approaches. *Environmental Engineering and Management Journal* 2015, *14*, 1637–1647, doi:10.30638/eemj.2015.175.
137. Djokić, J.; Jovančević, B.; Brčeski, I.; Ranitović, M.; Gajić, N.; Kamberović, Ž. Leaching of Metastannic Acid from E-Waste by-Products. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 2020, *22*, 1899–1912, doi:10.1007/s10163-020-01076-5.
138. Lide, D.R. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition, Taylor & Francis, 2004; ISBN 978-0-8493-0485-9.
139. Ammen, C.W. Recovery and Refining of Precious Metals, Van Nostrand Reinhold: New York, 1984; ISBN 978-0-442-20934-6.
140. Goosey, M.; Hester, R.E.; Stevens, G.; Harrison, R.M.; Herman, H. *Electronic Waste Management; Issues in Environmental Scienc*; RSC Publishing, 2009; ISBN 978-0-85404-112-1.
141. Dimitrijević, S.; Ivanović, A.; Simonović, D.; Kamberović, Ž.; Korać, M. Electrodeposition of Copper and Precious Metals from Waste Sulfuric Acid Solution. *Proceedings of the 15th International Research TMT*, Prague, Czech Republic, 12–18 September 2011; 689–692, ISSN 1840-4944.
142. IUPAC, Solubility Dana Series, Volume 5/6: Hydrogen and Deuterium, 1981.
143. Djokić, J.; Radovanović, D.; Nikolovski, Z.; Andjić, Z.; Kamberović, Ž. Influence of Electrolyte Impurities from E-Waste Electrorefining on Copper Extraction Recovery. *Metals* 2021, *11*, 1383, doi:10.3390/met11091383.
144. Shannon, R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica, Section A* 1976, *32*, 751–767, doi:10.1107/S0567739476001551.



145. Naveed, S.; Nawaz, Z. Copper Extraction from Copper Rolling Mills Scraps Using Solvent "Aryl Aldoxime, 2-Hydroxy-5- Nonylbenzaldoxime" (ACORGA-M5640). *Journal of the Chemical Society of Pakistan* 2006, 28, 44–50.
146. Wang, L.; Wang, Y.; Cui, L.; Gao, J.; Guo, Y.; Cheng, F. A Sustainable Approach for Advanced Removal of Iron from CFA Sulfuric Acid Leach Liquor by Solvent Extraction with P507. *Separation and Purification Technology* 2020, 251, 117371, doi:10.1016/j.seppur.2020.117371.
147. Ocaña, N.; Alguacil, F.J. Solvent Extraction of Iron(III) by MOC-55 TD: Experimental Equilibrium Study and Demonstration of Lack of Influence on Copper(II) Extraction from Sulphate Solutions. *Hydrometallurgy* 1998, 48, 239–249, doi:10.1016/S0304-386X(97)00104-7.
148. Inoue, K.; Mirvaliev, R.; Yoshizuka, K.; Ohto, K.; Babasaki, S.-Y. Solvent Extraction of TIN(IV) with PC-88A from Sulfuric Acid Solutions Containing Chloride Ions. *Solvent Extraction Research and Development, Japan*. 2001, 8, 21–25.
149. De la Torre, E.; Vargas, E.; Ron, C.; Gámez, S. Europium, Yttrium, and Indium Recovery from Electronic Wastes. *Metals* 2018, 8, 777, doi:10.3390/met8100777.

**Odricanje odgovornosti:** Grafička i ostala dela drugih autora jasno su naznačena odgovarajućom referencom. Grafička dela autora ove disertacije koja predstavljaju prevode, adaptacije i preuzimanje (autocitati) naznačeni su kao „autor [odgovarajuća referenca]“. Originalna autorska dela nisu posebno naznačena.

## 7. PRILOZI

### Biografija

Jovana (Mirko) Đokić rođena je 19.10.1989. godine u Beogradu. Školske 2008/09. godine upisuje osnovne studije na Univerzitetu u Beogradu - Hemijskom fakultetu, Studijska grupa – Hemičar za životnu sredinu, koje završava 2014. godine, prosečnom ocenom 8,23 (osam i 23/100) te odbranom završnog rada ocenom 10 i stiče zvanje Diplomirani hemičar. Naredne, 2015. godine, pod mentorstvom profesora dr Branimira Jovančičevića, pri Katedri za primenjenu hemiju završava master studije prosečnom ocenom 10,00 (deset i 0/100) te odbranom završnog (master) rada istom ocenom stiče stručno zvanje Diplomirani hemičar - master. Na matičnom fakultetu, iste godine, kao redovan student, upisuje doktorske studije, Studijska grupa - hemičar. U periodu 2015 - 2018. godine položila je sve planom i programom predviđene ispite prosečnom ocenom 9,83 (devet i 83/100).

Od 2016. godine Jovana Đokić zaposlena je u Inovacionom centru Hemijskog fakulteta d.o.o. u Beogradu. Učesnik je projekta tehnološkog razvoja (Inovativna sinergija nus-produkata, minimizacije otpada i čistije proizvodnje u metalurgiji, TR34033) i inovacionog projekta (br. 391-00-16/2017-16/1, 2017/18. godina), finansiranih od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, kao i projekta bilateralne saradnje sa NR Kinom (br. 451-03-478/2018-09/01, 2017.- 2019. godina). Sarađivala je u projektima sa privredom (Elixir Group d.o.o., Spectra media d.o.o, BBM d.o.o), i u izradi Studije isplativosti i izvodivosti (br. SII\_ICHF-HN\_4/2-10012019 ) i Studije o proceni uticaja na životnu sredinu (br. 205/2-2019-ICHF).

Naučno-istraživački rad Jovane Đokić fokusiran je na primenjenu hemiju u oblasti metalurgije i reciklaže, obuhvatajući valorizaciju metala iz otpadnih tokova primarne i sekundarne metalurgije, te minimizaciju otpada kroz izučavanje mehanizama i hemijskih fenomena procesa. Iz dosadašnjeg naučno-istraživačkog rada Jovane Đokić proisteklo je 6 naučnih radova publikovanih u časopisima kategorija M21 - M24 i M51, preko 10 saopštenja sa međunarodnih skupova (kategorije M33 i M34) i jedna prijava domaćeg patenta (M87) a radovi i saopštenja proistekli iz rada na doktorskoj disertaciji dati su u Prilogu 1.

Kao član tima, Jovana Đokić je dobitnica 8. nagrade na takmičenju za Najbolju tehnološku inovaciju 2019, u organizaciji MPNTR RS. Dobitnica je stipendije CEEPUS (2015. godina), član Srpskog hemijskog društva (od 2019. godine) i Međunarodne asocijacije za čvrsti otpad (ISWA) kao stalni član radne grupe za reciklažu i minimizaciju otpada (WGRWM).

**Objavljeni radovi i saopštenja proistekli iz rada na doktorskoj disertaciji****Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21)**

1. **Djokić, J.**; Radovanović, D.; Nikolovski, Z.; Andjić, Z.; Kamberović, Ž. Influence of Electrolyte Impurities from E-Waste Electrorefining on Copper Extraction Recovery. *Metals* 2021, 11, 1383, (IF 2,351), doi:10.3390/met11091383.
2. Kamberović, Ž.; Ranitović, M.; Korać, M.; Andjić, Z.; Gajić, N.; **Djokić, J.**; Jevtić, S. Hydrometallurgical Process for Selective Metals Recovery from Waste-Printed Circuit Boards. *Metals* 2018, 8, 441, (IF 2,259), doi:10.3390/met8060441,

**Rad u istaknutom međunarodnom časopisu (M22)**

1. **Djokić, J.**; Jovančićević, B.; Brčeski, I.; Ranitović, M.; Gajić, N.; Kamberović, Ž. Leaching of Metastannic Acid from E-Waste by-Products. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 2020, 22, 1899–1912, (IF 2,863), doi:10.1007/s10163-020-01076-5.

**Saopštenje sa skupa međunarodnog značaja, štampano u celini (M33)**

- 1- Ranitović M.; **Đokić J.**; Kamberović Ž.; Korać M.; Sokić M.; Debelak M. Improving the WEEE Potentials: Comprehensive Characterization of Magnetic Fraction and Proposal for Recycling Process, *VIIIth International Metallurgical Congress*, Ohrid 2018.
- 2- **Đokić, J.**; Ranitović, M.; Zarić, A.; Kamberović, Ž. Dust from e-waste mechanical treatment as a valuable material. *51st International October Conference on Mining and Metallurgy*, Bor Lake, Serbia, 16 - 19 October 2019, 299-302, ISBN 978-86-6305-101-0.

**Saopštenje sa skupa međunarodnog značaja, štampano u izvodu (M34)**

- 1- Mandić, M.; **Đokić, J.**; Gajić, N.; Uljarević, J.; Kamberović, Ž. Production of technology metals from waste electronics. *Young Researchers conference 2019*, Belgrade, Serbia, 26-27 March 2019, 42, ISBN 978-86-84231-48-4.
- 2- Kamberović, Ž.; Ranitović, M.; Korać, M.; **Đokić, J.**; Gajić, N.; Jovanović, N. Integrated recycling of the critical raw materials from waste electronics. *Metallurgical & Materials Engineering Congress of South-East Europe*, Belgrade, Serbia, 5 – 7 June 2019, 37, ISBN 978-86-87183-30-8.
- 3- Milošević, A.; Kamberović, Ž.; Manojlović, V.; **Djokić, J.**; Gajić, N. Characterization of waste computers processors and proposal of the metals valorization process. *Circular economy and environmental labelling*, Novi Sad, Serbia, 29 January 2021, 5, ISBN 978-86-6022-311-3.

### Изјава о ауторству

Име и презиме аутора      **Јована М. Ђокић**

Број индекса                      **ДХ26/2015**

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

#### **Трансформације једињења калаја и других метала током пиро-електро-хидрометалуршког третмана електронског отпада**

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршила ауторска права и користила интелектуалну својину других лица.

У Београду,

20.06.2022.

Потпис аутора

Ј. Ђокић!



**Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског  
рада**

Име и презиме аутора	<b>Јована М. Ђокић</b>
Број индекса	<b>ДХ26/2015</b>
Студијски програм	<b>доктор хемијских наука</b>
Наслов рада	<b>Трансформације једињења калаја и других метала током пиро-електро-хидрометалуршког третмана електронског отпада</b>
Ментори	<b>Др Бранимир Јованчићевић,</b> редовни професор Универзитет у Београду – Хемијски факултет <b>Др Илија Брчески,</b> редовни професор Универзитет у Београду – Хемијски факултет

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предала ради похрањивања у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

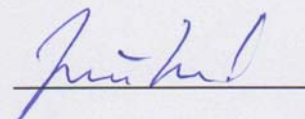
Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

У Београду,

20.06.2022.

Потпис аутора



### Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

**Трансформације једињења калаја и других метала током пиро-електро-хидрометалуршког третмана електронског отпада**

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предала сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучила.

1. Ауторство (CCBY)

2. Ауторство – некомерцијално (CCBY-NC)

3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CCBY-NC-ND)

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CCBY-NC-SA)

5. Ауторство – без прерада (CCBY-ND)

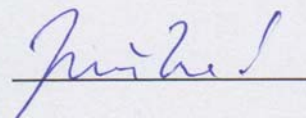
6. Ауторство – делити под истим условима (CCBY-SA)

(Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

У Београду,

20.06.2022.

Потпис аутора





1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.