

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ

Ирма Ш. Дервишевић

**ИЗДВАЈАЊЕ МЕТАЛА ИЗ ЕЛЕКТРОНСКОГ
ОТПАДА И ЗАМЕНА ЗЛАТА, АРСЕНА И
ОЛОВА У ЕЛЕКТРОНСКОЈ ОПРЕМИ
ТРОКОМПОНЕНТНИМ ЛЕГУРАМА**

докторска дисертација

Београд, 2013

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Irma Š. Dervišević

**RECOVERY OF METALS FROM
ELECTRONIC WASTE AND SUBSTITUTION
OF GOLD, ARSENIC AND LEAD IN
ELECTRONIC APPLIANCES WITH TERNARY
ALLOYS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2013



Технолошко-металуршки факултет,
Универзитет у Београду

ПОДАЦИ О МЕНТОРУ И ЧЛАНОВИМА КОМИСИЈЕ

Ментор: Др Мирјана Ристић, редовни професор
Технолошко-металуршки факултет, Универзитет у Београду

Члан: Др Жељко Камберовић, редовни професор
Технолошко-металуршки факултет, Универзитет у Београду

Члан: Др Душко Минић, редовни професор
Факултет техничких наука, Косовска Митровица
Универзитет у Приштини

Датум одбране:

ЗАХВАЛНИЦА

Експериментална испитивања у оквиру ове докторске дисертације урађена су на Факултету техничких наука у Косовској Митровици, Универзитета у Приштини, Технолошко-металуршком Факултету Универзитета у Београду, Научном институту за хемију, технологију и металургију Универзитета у Београду, Рударско-геолошком Факултету Универзитета у Београду и Институту за нуклеарне науке „Винча“ у Београду.

Свим колегама из тих институција који су ми помогли при добијању резултата анализираних узорака, веома сам захвална.

Посебну захвалност дугујем својој менторки др Мирјани Ристић, редовном професору ТМФ-а у Београду, др Желјку Камберовићу, редовном професору ТМФ-а у Београду и др Душку Минићу, редовном професору ФТН-а у Косовској Митровици, на предлогу при избору теме, стручним саветима, сугестијама, стрпљењу и помоћи у изради и писању рада.

Такође се захваљујем свим колегама, које су ми у току докторских студија и при изради докторске дисертације омогућиле коришћење литературе.

Користим прилику да се захвалим и својој породици, супругу и синовима на подршци и разумевању током докторских студија и за време израде дисертације.



Технолошко – металуршки факултет,
Универзитет у Београду

ИНФОРМАЦИЈЕ О ДОКТОРСКОЈ ДИСЕРТАЦИЈИ

**Наслов
докторске
дисертације:**

Издавање метала из електронског отпада и замена злата, арсена и олова у електронској опреми трокомпонентним легурама

Резиме:

Широк спектар застарелих електричних и електронских уређаја чини отпад од електричне и електронске опреме (ЕЕ–отпад). Он глобално расте по стопи од 3 до 5 % годишње, што га чини најбрже растућим отпадом на планети. Према проценама Уједињених нација, у свету се годишње произведе 20 до 50 милиона тона ЕЕ–отпада, односно сваког сата 4000 тона. Проблем није само у количини већ и у токсичности састојака овог отпада, који представља велику опасност по природу и здравље људи. Један од приоритета у области управљања овом врстом отпада је управо заштита животне средине и унапређење рециклаже уопште, са посебним акцентом на рециклирање ЕЕ–отпада.

Предмет истраживања у оквиру израде ове докторске дисертације била је карактеризација отпадних штампаних плоча и монитора са течним кристалима (*Liquid Crystal Display – LCD*) рачунара и мобилних телефона и замена опасних и штетних метала, какви су олово и арсен, односно племенитих метала, какво је злато, трокомпонентним легурама, чији су саставни елементи продукти рециклаже ЕЕ–отпада.

У првом делу рада анализирани су делови отпадних штампаних плоча (ШП–а) рачунара и мобилних телефона; одређен је квантитативни састав механички издвојених металних делова са ШП–а и комплетне ШП–е. За одређивање састава узорака коришћене су три различите методе: Рендгенска флуоресцентна спектрометрија (*X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF)*), Оптичка емисиона спектрометрија са индуктивно спрегнутом плазмом (*Inductively Coupled Plasma with Optical Emission Spectrometry (ICP–OES)*) и Скенирајућа електронска микроскопија са

енергетско дисперзивном спектроскопијом (*Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS)*), док су за одређивање температура фазних трансформација, коришћене Диференцијално термијска анализа (*Differential Thermal Analysis (DTA)*) и Диференцијално скенирајућа калориметрија (*Differential Scanning Calorimetry (DSC)*). За сваки издвојени узорак испитивана је тврдоћа по *Brinell* и микротврдоћа по *Vickers* методи, а затим је одређена електропроводљивост. На основу добијених резултата, предложен је поступак рециклаже ШП-а, који би требао да омогући приступачнији и ефикаснији метод рециклаже ове врсте отпада у нашој земљи, применом модификованих технолошких поступака који би одговарали захтевима и технолошким решењима развијених земаља.

Други део рада односи се на карактеризацију трокомпонентних легура *Au-Cu-Sb* и *Ga-Sb-Zn*, чији су саставни елементи продукти рециклаже штампаних плоча рачунара и мобилних телефона, *TV*-а, *DVD*-а, забавних игрица и других сличних уређаја. Испитиване трокомпонентне легуре *Au-Cu-Sb* и *Ga-Sb-Zn* су формиране од метала чистоће 99,99 % и комплетно су дефинисане и карактерисане. Фазне равнотеже ових трокомпонентних система проучаване су експериментално и аналитички. Карактеристични фазни дијаграми трокомпонентних *Au-Cu-Sb* и *Ga-Sb-Zn* легура прорачунати су на основу оптимизираних термодинамичких параметара за саставне бинарне системе, применом *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams)* теоријске методе и применом *COST 531* базе података (*Solders Data Base*), затим, коришћењем *Thermo-Calc* и *PANDAT 8.1* софтверских пакета. Такође су прорачунати фазни дијаграми изотермалних пресека, за први систем на 300 °C и други систем на 400 °C и упоређени су са експерименталним резултатима *SEM-EDS* анализе. Четири израчуната вертикална пресека за оба трокомпонентна система упоређена су са експерименталним *DTA-DSC* резултатима.

За одређивање квалитативног и квантитативног састава трокомпонентних легура коришћена је Скенирајућа електронска

микроскопија са енергетско дисперзивном спектроскопијом (*Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy (SEM–EDS)*), док су за одређивање температура фазних трансформација, коришћене Диференцијално термијска анализа (*Differential Thermal Analysis (DTA)*) и Диференцијално скенирајућа калориметрија (*Differential Scanning Calorimetry (DSC)*). Микроструктуре узорака испитиване су инвертним оптичким микроскопом. Тврдоћа трокомпонентних легура одређена *Brinell*, а микротврдоћа *Vickers* методом. Такође, одређена је електропроводљивост испитиваних трокомпонентних легура.

На основу добијених резултата испитивања закључено је да испитиване трокомпонентне легуре могу бити адекватна замена опасним и штетним материјалима какви су олово и арсен, или вредним као што је злато.

Кључне речи:	<i>електрични и електронски отпад, карактеризација отпадних штампаних плоча, рециклажа отпадних штампаних плоча, трокомпонентне легуре</i>
Научна област:	Техничко-технолошке науке
Ужа научна област:	Инжењерство заштите животне средине
УДК:	



Technology and Metallurgy,
University of Belgrade

Information regarding Ph. D. Thesis

Title: **Recovery of metals from electronic waste and substitution of gold, arsenic and lead in electronic appliances with ternary alloys**

Abstract:

A wide range of obsolete electrical and electronic devices makes e-waste. It is growing globally at a rate of 3 to 5% per year, making it the fastest growing waste on the planet. According to the UN, on the globally level is annually produced 20 to 50 million tons of e-waste, or 4,000 tons per hour. The problem is not only the quantity but also the toxicity of the ingredients of this waste, making this kind of waste a major threat to the environment and human health. One of the priorities of the waste management system is protection of the environment and promotion of recycling in general, with special emphasis on e-waste recycling.

One of the aims of this dissertation was to characterize waste printed circuit boards and monitors with liquid crystal display (Liquid Crystal Display – LCD) of computers and mobile phones, in order to replace hazardous and harmful metals such as lead and arsenic, and precious metals, like gold, with three-component alloys, made of elements obtained as products of recycled e-waste.

In the first part of the research were analyzed waste printed circuit boards as well as parts of waste printed circuit boards (PCBs) of computers and mobile phones. The composition was determined using X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF), Inductively Coupled Plasma (ICP) and Scanning Electron Microscopy (SEM) with Energy Dispersive Spectrometry (EDS) analysis, while for the determination of the temperature of phase transformations were used Differential Thermal Analysis (DTA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) method. For each sample was determined hardness and microhardness, as well as conductivity. On the basis on the obtained results, is proposed method of waste printed circuit boards recycling, which should provide more accessible

and more efficient method of recycling of such waste in Serbia, applying modified technology procedures to fulfill the requirements and technological solutions of developed countries.

The second part of the thesis is related to the characterization of ternary alloys of Au–Cu–Sb and Ga–Sb–Zn, which are made of the constituent elements of recycled printed circuit boards of computers and mobile phones, TVs, DVDs, entertainment games, and other similar devices. The investigated ternary alloys of Au–Cu–Sb and Ga–Sb–Zn are formed of metal purity of 99.99% and are fully defined and characterized. Phase equilibria of the ternary system were studied experimentally and analytically.

Typical phase diagrams of ternary Au–Cu–Sb and Ga–Sb–Zn alloys have been calculated on the basis of the optimized thermodynamic parameters for the constituent binary systems, using the CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) theoretical methods and application of the COST 531 database (Solders Data Base) then, using the Thermo–Calc and PANDAT 8.1. software packages. Also are calculated phase diagrams isothermal cross-section of the first system at 300 °C and the second system at 400 °C and were compared with experimental SEM–EDS analysis. Four vertical cross section calculated for both three component systems have been compared with the experimental results of DTA–DSC .

Characteristics of the ternary alloys were determined using Scanning Electron Microscopy (SEM) with Energy Dispersive Spectrometry (EDS) analysis, while for the determination of the temperature of phase transformation, were used Differential Thermal Analysis (DTA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) method. The microstructures of samples were investigated by inverted optical microscope. The hardness, microhardness and conductivity of ternary alloys were also determined.

Based on the results obtained, it was concluded that the examined ternary alloys can be an adequate substitute of hazardous and harmful substances, such as lead and arsenic, or valuable as gold.

Key words: *waste electrical and electronic equipment, waste printed circuit boards, characterization printed circuit boards, recycling, ternary alloys*

Scientific filed: **Applied sciences**

Scientific discipline: **Environmental Engineering**

UDK:

САДРЖАЈ

1. УВОД	1
2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО	4
2. 1. ОТПАД, СВОЈСТВА ОТПАДА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА	4
2. 2. ЗАКОНСКИ И ИНСТИТУЦИОНАЛНИ ОКВИР ЗА УПРАВЉАЊЕ ОТПАДОМ РЕПУБЛИКЕ СРБИЈЕ	6
2. 2. 1. Закон о заштити животне средине Републике Србије	6
2. 2. 2. Закон о управљању отпадом Републике Србије	8
2. 2. 3. Правилник о категоријама, испитивању и класификацији отпада	11
2. 2. 4. Правилник о начину и поступку управљања истрошеним батеријама и акумулаторима	13
2. 2. 5. Правилник о листи електричних и електронских производа, мерама забране и ограничења коришћења електричне и електронске опреме која садржи опасне материје, начину и поступку управљања отпадом од електричних и електронских производа	13
2. 2. 6. Уредба о одлагању отпада на депоније	18
2. 3. ОТПАД ОД ЕЛЕКТРИЧНИХ И ЕЛЕКТРОНСКИХ ПРОИЗВОДА	19
2. 3. 1. Опасне и штетне материје у отпаду од електричне и електронске опреме	22
2. 3. 2. Рециклажа отпада од електричне и електронске опреме	28
2. 3. 3. Утицај рециклаже отпада од електричне и електронске опреме на здравље људи и животну средину	37
2. 3. 4. Улога и значај рециклаже отпада од електричне и електронске опреме у Републици Србији	44
2. 4. МОБИЛНИ ТЕЛЕФОНИ И МОНИТОРИ СА ТЕЧНИМ КРИСТАЛИМА ИЛИ LCD МОНИТОРИ У ЕЛЕКТРИЧНОМ И ЕЛЕКТРОНСКОМ ОТПАДУ	48

2. 4. 1. Мобилни телефони	48
2. 4. 2. Поступак издвајања корисних материјала у процесу рециклаже мобилних телефона	57
2. 4. 3. Монитори са течним кристалима	61
2. 5. ОТПАДНЕ ШТАМПАНЕ ПЛОЧЕ	66
2. 5. 1. Састав штампаних плоча	67
2. 5. 2. Рециклажа отпадних штампаних плоча	69
3. ЕКСПЕРИМЕНТ	77
3. 1. ИСПИТИВАЊЕ И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ЕЛЕКТРОНСКОГ ОТПАДА....	77
3. 1. 1. Рендгенска флуоресцентна спектрометрија	78
3. 1. 2. Атомска апсорпциона спектрометрија	79
3. 1. 3. Оптичка емисиона спектрометрија са индуктивно спрегнутом плазмом	80
3. 1. 4. Масена спектрометрија са индуктивно спрегнутом плазмом	81
3. 2. 1. Методе за испитивање токсичности отпада	82
3. 3. ИСПИТИВАЊЕ И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ОТПАДНИХ ШТАМПЕНИХ ПЛОЧА РАЧУНАРА И МОБИЛНИХ ТЕЛЕФОНА	85
3. 4. МЕТОДЕ ЗА ИСПИТИВАЊЕ И КАРАКТЕРИЗАЦИЈУ ТРОКОМПОНЕНТНИХ ЛЕГУРА	86
3. 4. 1. Аналитичке методе и одговарајуће базе података коришћене за дефинисање трокомпонентних дијаграма стања	86
3. 5. МЕТОДЕ ПРИМЕЊЕНЕ ЗА ИСПИТИВАЊЕ И КАРАКТЕРИЗАЦИЈУ И ЕЛЕКТРОНСКОГ ОТПАДА И ОДАБРАНИХ ТРОКОМПОНЕНТНИХ ЛЕГУРА	91

3. 5. 1. Скенирајућа електронска микроскопија са енергетско дисперзивним спектрометром	91
3. 5. 2. Диференцијално термијска анализа и диференцијално скенирајућа калориметрија	92
3. 5. 3. Инвертна оптичка микроскопија	93
3. 5. 4. Тврдоћа по <i>Brinell</i> -у.....	94
3. 5. 5. Микротврдоћа	95
3. 5. 6. Електрична проводљивост	96
3. 6. МАТЕРИЈАЛИ	97
3. 6. 1. Припрема узорака	98
4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА	101
4. 1. КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ОТПАДНИХ ШТАМПЕНИХ ПЛОЧА РАЧУНАРА И МОБИЛНИХ ТЕЛЕФОНА	101
4. 2. КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ТРОКОМПОНЕНТНИХ ЛЕГУРА, ЧИЈИ СУ КОНСТИТУТИВНИ ЕЛЕМЕНТИ ПРОДУКТИ РЕЦИКЛАЖЕ ШТАМПЕНИХ ПЛОЧА РАЧУНАРА И МОБИЛНИХ ТЕЛЕФОНА	112
4. 2. 1. Трокомпонентни систем <i>Au-Cu-Sb</i>	113
4. 2. 2. Трокомпонентни <i>Ga-Sb-Zn</i> систем	132
4. 2. 3. Примена новоразвијених трокомпонентних легура за замену злата, олова и арсена у електричним и електронским уређајима	155
5. ЗАКЉУЧАК	160
6. ЛИТЕРАТУРА	164

1. УВОД

Отпад од електричних и електронских производа (ЕЕ–отпад) на глобалном нивоу представља све већи проблем, због тога што количина насталог и издвојеног отпада расте: процењено је да се у свету годишње одбаци 20 до 25 милиона тона. Масени удео појединих одбачених електричних и електронских производа у отпаду зависи од њихове масе, али и од века трајања. Док велики кућни апарати имају просечан век трајања од 10 до 12 година, компјутери се у просеку користе 3 године, па су због тога са већим уделом заступљени у такозваном ЕЕ–отпаду. Иако се термин ЕЕ–отпад често везује за старе компјутере и отпад информационих технологија и телекомуникација (ИТ–отпад), према законској регулативи Републике Србије и Европске уније, ЕЕ–отпад укључује чак 10 разреда, а Опрема за ИТ и телекомуникације, коју чине, између осталог, мали рачунари, велики рачунари, штампарске јединице, бежични телефони, мобилни телефони, сврстава се у 3. разред, према категоризацији електричног и електронског отпада, намењеног рециклажи. Неопходно је истаћи да ЕЕ–отпад садржи и опасне и корисне материјале, тако да захтева специјалан третман и рециклажу.

Хемијски састав ЕЕ–отпада зависи од типа и старости одбаченог производа/уређаја. У највећој мери заступљене су легуре Cu, Al и Fe. До емисије загађујућих материја, када је у питању ова врста отпада, долази на депонијама, услед излуживања тешких метала из производа који их садрже, али такође и током њиховог третмана, на пример спаљивањем на нижим температурама (емисија полицикличних ароматичних угљоводоника). С обзиром на укупну количину генерисаног отпада од електричних и електронских производа и просечни садржај појединих вредних и опасних метала у њему, ЕЕ–отпад представља значајан извор сировина, али и потенцијалну опасност по животну средину и здравље људи. Очигледно је зашто се данас ставља акценат на рециклирање и поновну употребу ЕЕ–отпада, не само са аспекта правилног управљања отпадом, већ са аспекта издвајања и искоришћења корисних материјала и очувања ограничених, природних ресурса.

Европска унија, као и Република Србија, су одговарајућим законским регулативама забраниле употребу одређених опасних супстанци у електричној и електронској опреми. Према прописима Европске уније, државе чланице се обавезују да од 1. јула 2006. године нова електрична и електронска опрема, која се пласира на тржиште не садржи олово, живу, кадмијум, хром (VI), полибромоване бифениле (*Polybrominated biphenyls – PBB*) или полибромоване дифениле (*Poly Brominated Diphenyls – PBD*). У Републици Србији, електрична и електронска опрема је разврстана у разреде: од 1 до 10. разреда; опрема која се изнесе на тржиште Републике Србије, од 01. јула 2011. године, не сме садржати наведене елементе и једињења.

Смањењем количине и искључивањем из употребе штетних и токсичних компоненти из електричне и електронске опреме, као што су: кадмијум, олово, арсен и други метали, може се значајно побољшати процес рециклаже, и животна средина заштитити од штетних утицаја.

Основни циљ ове докторске дисертације је издвајање одабраних метала из електронског отпада, пре свега из отпадних штампаних плоча (ШП) рачунара и мобилних телефона и супституција вредних и опасних компоненти новоразвијеним трокомпонентним легурама *Au–Cu–Sb* и *Ga–Sb–Zn*, које садрже елементе издвојене из електричног и електронског отпада. Предложене, новоразвијене трокомпонентне легуре, чији се елементи налазе у металним деловима рачунара, мобилних телефона, *TV*-а, *DVD*-а и другог, сличног ЕЕ-отпада, су комплетно фазно дефинисане и карактерисане, како би се, на основу резултата истраживања могло сагледати да ли представљају погодне материјале за супституцију вредних метала, попут злата, и опасних и штетних материја, као што су олово и арсен.

На основу добијених експерименталних резултата, извршена је термодинамичка оптимизација испитиваних *Au–Cu–Sb* и *Ga–Sb–Zn* тернарних система. Методом *CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams)*, прорачунати су карактеристични фазни дијаграми испитиваних трокомпонентних система и упоређени су са експерименталним резултатима и подацима из одговарајуће литературе. Термодинамичке величине у течним фазама, за оба испитивана система

Au–Cu–Sb и *Ga–Sb–Zn*, израчунате су на основу познатих термодинамичких вредности за саставне бинарне системе.

Одређене су термијске, структурне, механичке и електричне карактеристике легура наведених трокомпонентних система, које садрже елементе издвојене из ЕЕ–отпада. На основу добијених података потврђено је да се легуре са златом, бавром и антимоном могу употребити као адекватни еколошки и технолошко прихватљив лемни материјал за примену у електронској индустрији.

Легуре антимона са галијумом и цинком представљају погоднији материјал по животну средину од тренутно примењиваних легура са галијум арсенидом, а уједно се могу користити и код фотоелектронских уређаја у соларним панелима и код *p–n* диода у *LCD* екранима. На основу резултата истраживања може се закључити да легуре антимона са галијумом и цинком представљају могући искорак у погледу еколошки прихватљивијих материјала, који уједно могу имати вишеструку примену.

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

2. 1. ОТПАД, СВОЈСТВА ОТПАДА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА

Отпад је, према законској регулативи Републике Србије [1], свака материја или предмет садржан у листи категорија отпада (Q листа) коју власник одбацује, намерава или мора да одбаци у складу са законом.

Према законској регулативи Републике Србије [1] врсте отпада су:

- комунални отпад,
- комерцијални отпад и
- индустријски отпад.

Комунални отпад је отпад из домаћинства (кућни отпад), као и други отпад који је због своје природе или састава сличан отпаду из домаћинства.

Комерцијални отпад је отпад који настаје у привредним субјектима, институцијама и другим организацијама, које се у целини или делимично баве трговином, услугама, канцеларијским пословима, спортом, рекреацијом или забавом, осим отпада из домаћинства и индустријског отпада.

Индустријски отпад је отпад из било које индустрије или са локације на којој се налази индустрија, осим јаловине и пратећих минералних сировина из рудника и каменолома.

У литератури се, такође наводи подела на комунални отпад, индустријски отпад и пољопривредни отпад [2, 3].

Карактеризација отпада јесте поступак испитивања којим се утврђују физичко-хемијске, хемијске и биолошке особине и састав отпада, односно одређује да ли отпад садржи или не садржи једну или више опасних карактеристика [1]. У зависности од опасних карактеристика, које утичу на здравље људи и животну средину, отпад може бити:

- неопасан,
- инертан и
- опасан.

Неопасан отпад је отпад који због своје количине, концентрације или физичке, хемијске и биолошке природе, за разлику од опасног отпада, не угрожава здравље људи или животну средину и нема карактеристике опасног отпада [1].

Инертан отпад је отпад који није подложен било којим физичким, хемијским или биолошким променама; не раствара се, не сагорева или на други начин физички или хемијски реагује; није биолошки разградив или не утиче неповољно на друге материје са којима долази у контакт на начин који може да доведе до загађења животне средине или угрози здравље људи; не поседује ни једну од карактеристика опасног отпада (акутна или хронична токсичност, инфективност, канцерогеност, радиоактивност, запаљивост, експлозивност); садржај загађујућих материја у његовом воденом екстракту не сме бити виши од законом прописаног [1].

Опасан отпад јесте отпад који по свом пореклу, саставу или концентрацији опасних материја може проузроковати опасност по животну средину и здравље људи и има најмање једну од опасних карактеристика (експлозивност, запаљивост, склоност оксидацији, органски је пероксид, акутна отровност, инфективност, склоност корозији, у контакту са ваздухом ослобађа запаљиве гасове, у контакту са ваздухом или водом ослобађа отровне супстанце, садржи токсичне супстанце са одложеним хроничним деловањем, као и екотоксичне карактеристике) утврђених посебним прописима, укључујући и амбалажу у коју је опасан отпад био или јесте упакован [1]. Опасан отпад се класификује према пореклу, карактеристикама и саставу које га чине опасним [1].

Испитивање отпада се врши ради класификације отпада за:

1. прекогранично кретање;
2. третман отпада и
3. одлагање отпада.

Испитивање отпада врше стручне организације и друга правна лица која су овлашћена за узорковање и карактеризацију према обиму испитивања за која су акредитована (акредитована лабораторија), у складу са законом [1]. Карактеризација отпада се врши само за опасан отпад и за отпад који према

пореклу, саставу и карактеристикама може бити опасан отпад, осим отпада из домаћинства.

Класификација отпада јесте поступак сврставања отпада на једну или више листа каталога отпада које су утврђене посебним прописом, а према његовом пореклу, саставу и даљој намени [1]. Каталог отпада је збирна листа неопасног и опасног отпада према којој се врши разврставање отпада у двадесет група у зависности од места настанка и порекла [4].

2. 2. ЗАКОНСКИ И ИНСТИТУЦИОНАЛНИ ОКВИР ЗА УПРАВЉАЊЕ ОТПАДОМ РЕПУБЛИКЕ СРБИЈЕ

Свако има право на здраву животну средину, што је дефинисано и Уставом Републике Србије [5], чиме је постављен правни основ за очување здраве животне средине, дефинисан новим законодавним оквиром. Доношењем сета закона из области заштите животне средине, који су у складу са прописима и стандардима Европске уније, побољшан је већ постојећи Закон о заштити животне средине [6] и уређена је област управљања отпадом. Ови закони имали су за циљ заштиту свих сегмената животне средине (ваздуха, воде, земљишта), али и уређивање области правилног коришћења и чувања опасних хемикалија, складиштење отпада, одржавање депонија и свега што на било који начин угрожава животну средину и здравље људи, животиња и биљака.

2. 2. 1. Закон о заштити животне средине Републике Србије

Законом о заштити животне средине [7] прописане су мере, услови и инструменти за одрживо управљање и очување природне равнотеже, мере за спречавање, контролу, смањивање и санацију свих облика загађивања животне средине, као и обавезе јединица локалне самоуправе да донесу програм заштите животне средине на својој територији, као и локалне акционе и санационе планове за његово спровођење. Овим законом подигнута је свест о све већем загађењу животне средине, одакле је проистекла потреба за рационалним понашањем у складу са начелима одрживог развоја.

Основна начела заштите животне средине јесу:

- 1) начело интегралности,
- 2) начело превенције и предострожности,
- 3) начело очувања природних вредности,
- 4) начело одрживог развоја,
- 5) начело одговорности загађивача и његовог правног следбеника,
- 6) начело „загађивач плаћа”,
- 7) начело „корисник плаћа”,
- 8) начело супсидијарне одговорности,
- 9) начело примене подстицајних мера,
- 10) начело информисања и учешћа јавности и
- 11) начело заштите права на здраву животну средину и приступа правосуђу.

Одрживо управљање природним вредностима и заштита животне средине уређују се овим законом, посебним законима и другим прописима којима се уређује:

- 1) процена утицаја планова, програма и пројеката на животну средину;
- 2) интегрисано спречавање и контрола загађивања;
- 3) заштита природе;
- 4) заштита ваздуха, вода, земљишта, шума, геолошких ресурса;
- 5) управљање хемикалијама;
- 6) управљање отпадом;
- 7) јонизујућа и нејонизујућа зрачења;
- 8) заштита од буке и вибрација и др.

Министар надлежан за послове заштите животне средине прописује:

1. каталог отпада;
2. листу категорија отпада (*Q* листа);
3. листу категорија опасног отпада према пореклу и саставу (*Y* листа);
4. листу опасних карактеристика отпада (*H* листа);
5. листу компоненти отпада због којих се отпад сматра опасним (*C* листа);

6. граничне вредности концентрације опасних компоненти у отпаду на основу којих се одређују карактеристике отпада;
7. листу поступака и метода одлагања и поновног искоришћења отпада (*D* листа и *R* листа);
8. врсте, садржину и образац извештаја о испитивању отпада;
9. врсте параметара за одређивање физичко–хемијских особина опасног отпада намењеног за физичко–хемијски третман;
10. врсте параметара за испитивање отпада за потребе термичког третмана;
11. врсте параметара за испитивање отпада и испитивање елуата намењеног одлагању;
12. начин и поступак класификације отпада.

Субјекти система заштите животне средине дужни су да међусобно сарађују, обезбеђују координацију и усклађивање у доношењу и спровођењу одлука.

2. 2. 2. Закон о управљању отпадом Републике Србије

Циљ Закона о управљању отпадом Републике Србије [1] је да се обезбеде и осигурају услови за: 1) управљање отпадом на начин којим се не угрожава здравље људи и животна средина; 2) превенцију настајања отпада, посебно развојем чистијих технологија и рационалним коришћењем природних богатстава, као и отклањање опасности од његовог штетног дејства на здравље људи и животну средину; 3) поновно искоришћење и рециклажу отпада, издвајање секундарних сировина из отпада и коришћење отпада као енергента; 4) развој поступака и метода за одлагање отпада; 5) санацију неуређених одлагалишта отпада; 6) праћење стања постојећих и новоформираних одлагалишта отпада и 7) развијање свести о управљању отпадом. На основу овог закона и донетих прописа створени су услови и законодавно–правни оквир за имплементацију међународних обавеза и захтева који произилазе из директива Европске уније о управљању отпадом.

Управљање отпадом је делатност од општег интереса и врши се на начин којим се обезбеђује најмањи ризик по угрожавање живота и здравља људи и животне средине, контролом и мерама смањења:

- 1) загађења вода, ваздуха и земљишта;
- 2) опасности по биљни и животињски свет;
- 3) опасности од настајања удеса, експлозија или пожара;
- 4) негативних утицаја на пределе и природна добра посебних вредности;
- 5) нивоа буке и непријатних мириса.

Управљање отпадом

Управљање отпадом јесте спровођење прописаних мера за поступање са отпадом у оквиру сакупљања, транспорта, складиштења, третмана и одлагања отпада, укључујући и надзор над тим активностима и бригу о постројењима за управљање отпадом после затварања. Заснива се на следећим начелима: 1) начело избора најоптималније опције за животну средину; 2) начело близине и регионалног приступа управљању отпадом; 3) начело хијерархије управљања отпадом; 4) начело одговорности и 5) начело „загађивач плаћа“.

Хијерархија управљања отпадом представља редослед приоритета у пракси управљања отпадом: а) превенција стварања отпада и редукација, односно смањење коришћења ресурса и смањење количина и/или опасних карактеристика насталог отпада; б) поновна употреба, односно коришћење производа за исту или другу намену; в) рециклажа, односно третман отпада ради добијања сировине за производњу истог или другог производа; г) искоришћење, односно коришћење вредности отпада (компостирање, спаљивање уз искоришћење енергије и др.); д) одлагање отпада депоновањем или спаљивањем без искоришћења енергије, ако не постоји друго одговарајуће решење.

Одговорности и обавезе у управљању отпадом имају произвођачи производа, власник отпада, превозник отпада, оператери постројења за третман отпада, као и оператери на депонијама. Произвођач производа користи технологије и развија производњу на начин који обезбеђује рационално коришћење природних

ресурса, материјала и енергије, подстиче поновно коришћење и рециклажу производа и амбалаже на крју животног циклуса и промовише еколошки одрживо управљање природним ресурсима.

У складу са хијерахијом управљања отпадом, забрањено је одлагање и спаљивање отпада који се може поново искористити, сем, изузетно, ако је то економски оправдано и не угрожава здравље људи и животну средину, уз претходно добијену одговарајућу дозволу.

Отпад се може користити за поновну употребу производа за исту или другу намену, за рециклажу, односно третман отпада, ради добијања сировине за производњу истог или другог производа, као секундарна сировина (папир и картон, метал, стакло, пластика, отпад од грађења и рушења, пепео и шљака од сагоревања угља из термоенергетских постројења, гипс и сумпор од одсумпоравања димних гасова и др.), за енергетско искоришћење, односно коришћење вредности отпада његовом биоразградњом или спаљивањем отпада уз искоришћење енергије.

Физичко–хемијски третман отпада обухвата: неутрализацију, минерализацију, солидификацију, оксидацију, редукцију, адсорпцију, дестилацију, јонску измену, реверсну осмозу и друге физичко–хемијске и хемијске процесе којима се смањују опасне карактеристике отпада.

Биолошки третман отпада је процес разградње биоразградивог органског отпада (папир, картон, баштенски или кухињски отпад и др.) ради добијања корисних материјала за кондиционирање земљишта (компост) и/или енергије (метан) и обухвата нарочито: компостирање или анаеробну дигестију.

Када је у питању термички третман, Влада ближе прописује врсте отпада за које се врши термички третман, услове и критеријуме за одређивање локације, техничке и технолошке услове за пројектовање, изградњу, опремање и рад постројења за термички третман отпада, поступање са остатком након спаљивања отпада, као и друга питања од значаја за рад постројења за термички третман отпада.

Одлагање отпада на депонију врши се ако не постоји друго одговарајуће решење, у складу са начелом хијерархије управљања отпадом.

Опасан отпад: Влада обезбеђује спровођење мера поступања са опасним отпадом. Третман опасног отпада има приоритет у односу на третмане другог отпада и врши се само у постројењима која имају дозволу за третман опасног отпада у складу са овим законом.

Чланом 5. Закона о управљању отпадом дефинисани су посебни токови отпада који представљају кретања отпада (истрошених батерија и акумулатора, отпадног уља, отпадних гума, отпада од електричних и електронских производа, отпадних возила и другог отпада) од места настајања, преко сакупљања, транспорта и третмана, до одлагања на депонију.

2. 2. 3. Правилник о категоријама, испитивању и класификацији отпада

Правилником о категоријама, испитивању и класификацији отпада Републике Србије [4] прописује се: Каталог отпада; листа категорија отпада (*Q* листа); листа категорија опасног отпада према њиховој природи или активности којом се стварају (*Y* листа); листа компоненти отпада који га чине опасним (*C* листа); листа опасних карактеристика отпада (*H* листа); листа поступака и метода одлагања и поновног искоришћења отпада (*D* и *R* листа); граничне вредности концентрације опасних компоненти у отпаду на основу којих се одређују карактеристике отпада; врсте параметара за одређивање физичко–хемијских особина опасног отпада намењеног за физичко–хемијски третман; врсте параметара за испитивање отпада за потребе термичког третмана; врсте параметара за испитивање отпада и испитивање елуата намењеног одлагању; врсте, садржина и образац извештаја о испитивању отпада и начин и поступак класификације отпада.

Каталог отпада је збирна листа неопасног и опасног отпада према којој се врши разврставање отпада у двадесет група у зависности од места настанка и порекла, дата у Прилогу 1. који је одштампан уз правилник [4] и чини његов саставни део. Групе отпада из става 1. овог члана означене су двоцифреним бројевима, а шестоцифреним бројевима означене су појединачне врсте отпада. Бројеви из става 2. овог члана називају се индексни бројеви отпада и означавају:

- 1) прве две цифре означавају активност из које настаје отпад;

- 2) трећа и четврта цифра су везане за процес у којем отпад настаје;
- 3) пета и шеста цифра су везане за део процеса из којег отпад настаје.

У Каталогy отпада, опасан отпад означен је звездицом (*) која се ставља после индексног броја.

Утврђивање састава, односно опасних карактеристика отпада врши се испитивањем и класификацијом отпада, као и одређивање даљих поступака или метода поступања са отпадом у складу са Законом. Испитивање отпада врши се кроз следеће поступке:

- 1) узорковање отпада;
- 2) идентификација отпада са утврђивањем категорије отпада;
- 3) карактеризација отпада у зависности од степена опасности (инертан, неопасан, опасан) и одређивање опасних карактеристика отпада;
- 4) карактеризација опасног отпада и утврђивање концентрације опасних материја у отпаду;
- 5) одређивање физичко–хемијских карактеристика отпада;
- 6) одређивање токсиколошких карактеристика и ефеката на људско здравље;
- 7) одређивање могућих утицаја на животну средину;
- 8) друге поступке у складу са примењеном методологијом;
- 9) израда Извештаја о испитивању отпада.

Граничне вредности концентрације опасних компоненти у отпаду на основу којих се одређују карактеристике отпада дате су у Прилогу 7. који је одштампан уз правилник [4] и чине његов саставни део.

Опасан отпад се одређује према карактеристикама отпада које га чине опасним (*H* листа, *H1–H15*) и компонентама отпада због којих се отпад сматра опасним (*C* листа).

Опасан отпад намењен за физичко-хемијски третман испитује се у складу са чланом 6. овог правилника, а према Листи параметара за одређивање физичко-хемијских карактеристика опасног отпада намењеног за физичко-хемијски третман, датој у Прилогу 8. који је одштампан уз правилник [4] и чини његов саставни део.

Отпад који настане након физичко–хемијског третмана се класификује другом ознаком из Каталога отпада, а уколико се одлаже на депонију мора испуњавати минималне критеријуме за одлагање гранулисаног отпада или монолитног отпада који су саставни део Прилога 8. [4].

2. 2. 4. Правилник о начину и поступку управљања истрошеним батеријама и акумулаторима [8]

Истрошена батерија или акумулатор јесте батерија или акумулатор који се не може поново користити и представља отпад, а намењена је третману, односно рециклажи. Управљање истрошеним батеријама и акумулаторима је скуп мера које обухватају сакупљање, транспорт, складиштење, разврставање, третман, рециклажу истрошених батерија и акумулатора, као и одлагање отпадака и остатака након третмана, односно рециклаже истрошених батерија и акумулатора. Рециклажа истрошених батерија и акумулатора јесте прерада истрошених батерија и акумулатора у производном процесу за првобитну или другу намену, осим у енергетске сврхе. Третман истрошених батерија и акумулатора обухвата физичке, термичке или хемијске процесе, који мењају карактеристике наведеног отпада, са циљем смањења запремине или опасних карактеристика, олакшања руковања или подстицања рециклаже и укључује поновно искоришћење и рециклажу. Врши се применом најбоље доступних техника, којима се обезбеђује заштита здравља људи и животне средине. Одлагање јесте сваки поступак или метода одлагања отпада (*D* операција) у складу са Законом о управљању отпадом [1], а који је одговарајући и може се користити за одлагање отпадака и остатака након третмана, односно рециклаже истрошених батерија и акумулатора. При третману отпадних возила, отпада од електричних и електронских производа и добара или друге опреме и уређаја чији су саставни део батерије и акумулатори, одвајају се батерије и акумулатори и обезбеђује њихова предаја лицу које врши сакупљање и/или лицу које врши складиштење и/или лицу које врши третман истрошених батерија и акумулатора.

2. 2. 5. Правилник о листи електричних и електронских производа, мерама забране и ограничења коришћења електричне и електронске опреме која садржи опасне материје, начину и поступку управљања отпадом од електричних и електронских производа [9]

Правилником о листи електричних и електронских производа, мерама забране и ограничења коришћења електричне и електронске опреме која садржи опасне материје, начину и поступку управљања отпадом од електричних и електронских производа [9] прописана је листа електричних и електронских производа, мере забране и ограничења коришћења електричне и електронске опреме која садржи опасне материје, начин и поступак управљања отпадом од електричних и електронских производа.

Електрична и електронска опрема јесте производ чији правилан рад зависи од електричне струје или електромагнетних поља, као и опрема која је намењена за производњу, пренос и мерење протока и поља, разврстани у један од разреда са Листе разреда електричне и електронске опреме, а употребљавају се код напона који не прелази 1000 V за наизменични проток и 1500 V за једносмерни проток.

Електрична и електронска опрема је подељена на 10 разреда:

1. Велики кућни апарати;
2. Мали кућни апарати;
3. Опрема за информатичке технологије (ИТ) и телекомуникације;
4. Опрема широке потрошње за разоноду;
5. Опрема за осветљење;
6. Електрични и електронски алати (осим великих непокретних индустријских алата);
7. Играчке, опрема за рекреацију (разоноду) и спорт;
8. Медицински помоћни уређаји (осим великих непокретних терапијских и дијагностичких уређаја, имплантираних производа и производа који могу проузроковати инфекцију);
9. Инструменти за праћење и надзор;
10. Аутомати.

Електрична и електронска опрема, разврстана у разреде 1. до 7. и разред 10. из Прилога 1. Правилника [9], укључујући електричне сијалице и друга расветна тела из домаћинства, стављена на тржиште Републике Србије од 01. јула 2011. године не може садржати олово, живу, кадмијум, шестовалентни хром Cr^{6+} , полибромоване бифениле (*Polybrominated biphenyls – PBB*) или полибромоване дифениле (*Poly Brominated Diphenyl Ether – PBDE*).

Електрична и електронска опрема треба да буде пројектована и произведена на такав начин којим се обезбеђује:

- 1) смањивање употребе опасних материја на најмању могућу меру;
- 2) лакше растављање, поновна употреба и рециклажа или други облик искоришћења отпадне опреме;
- 3) већа употреба рециклираних материјала и рециклажа отпадне опреме, њених саставних делова и уграђених материјала;
- 4) да производ када постане отпад, не представља опасност и нема штетан утицај на здравље људи или животну средину, нити представља сметњу или тешкоћу за организовање управљања отпадом.

У складу са овим Правилником [9] опасна материја или производ су дефинисани као свака супстанца или производ који се сматра опасним, у складу са законом којим се уређују хемикалије. Произвођач својим дизајном и производним поступцима не може спречавати поновну употребу отпадне опреме, осим ако тај дизајн или ти поступци представљају значајну предност у погледу заштите животне средине и/или захтева за безбедно коришћење опреме.

Отпад од електричне и електронске опреме јесте електрична и електронска опрема која представља отпад у складу са законом којим се уређује управљање отпадом, укључујући и све саставне делове, склопове и потрошни материјал, који су део производа који се одбацује (у даљем тексту: отпадна опрема). Отпадна опрема из домаћинства јесте она отпадна опрема која настаје у домаћинствима (кућни отпад), као и у индустрији, занатским делатностима, услужним или другим делатностима (комерцијални отпад), а која је, због своје природе и количине, слична отпадној опреми из домаћинства. Отпадна опрема која није отпадна опрема из домаћинства је она која настаје из опреме означене на Листи електричних и

електронских производа разврстаних по разредима електричне и електронске опреме, а не употребљава се у домаћинству.

Управљање отпадном опремом је скуп мера и поступака које обухватају сакупљање, превоз, складиштење, разврставање, поновну употребу, рециклажу, искоришћење, третман, као и одлагање остатака након третмана отпадне опреме. Врши се на начин да се обезбеди испуњеност услова животне средине.

Управљањем отпадом од електричних и електронских производа обезбеђују се и осигуравају услови за:

- 1) спречавање настајања отпада од електричних и електронских производа;
- 2) поновну употребу, рециклажу и друге облике искоришћења таквих отпада, као и смањивање одлагања отпада;
- 3) унапређивање стандарда заштите животне средине од стране произвођача, увозника, дистрибутера, продаваца и крајњих корисника у току животног циклуса производа, а посебно при третману и одлагању отпада од електричних и електронских производа.

У овај Правилник [9] укључена је и хијерахија у управљању отпадом кроз:

- спречавање настајања отпадне опреме – мере за смањење количина и штетних утицаја отпадне опреме на животну средину, укључујући и материјале и материје у тој опреми;
- поновну употребу – било који поступак при којем се отпадна опрема или њени саставни делови користе за исту намену за коју су били израђени, укључујући даљу употребу опреме или њених саставних делова који су враћени у складишта, дистрибутерима или произвођачима;
- третман – било која активност након што је отпадна опрема предата у постројење за третман ради спречавања загађења, растављања, уситњавања, искоришћења или припреме за одлагање и било која друга активност која се предузима ради искоришћења и /или одлагања отпадне опреме;
- искоришћење отпадне опреме, односно материјала или материја садржаних у отпадној опреми – сваки применљиви поступак или метода искоришћења отпада (*R* операција) у складу са законом којим се уређује управљање отпадом;

- рециклажу – поновна прерада отпадних материјала као секундарних сировина у производном процесу за првобитну или другу намену, осим искоришћења у енергетске сврхе;
 - одлагање отпадне опреме – сваки применљиви поступак или метода одлагања отпада (*D* операција) у складу са законом о управљању отпадом;
- Из одвојено сакупљене отпадне опреме морају се издвојити следећи делови, уграђени материјали и опасне материје:
- кондензатори, који садрже полихлороване бифениле (*Polychlorinated Biphenyls – PCB*) на начин утврђен прописом којим се уређује управљање отпадним *PCB*;
 - саставни делови, као што су прекидачи или светла за осветљавање позадине, који садрже живу;
 - батерије;
 - штампане плоче у електричним и електронским уређајима и апаратима код других апарата, уколико је површина штампане плоче већа од 10 cm²;
 - тонер (течни, паста, прашкасти тонер);
 - пластика која садржи бромовани ватростални део;
 - азбестни отпад и саставни делови који садрже азбест;
 - катодне цеви;
 - хлорофлуороугљоводоници (*Chlorofluorocarbon – CFC*), делимично халогеновани хлорофлуороугљоводоници (*Hydrochlorofluorocarbons – HCFC*) или флуоровани угљоводоници (*Hydrofluorocarbons – HFC*), угљоводоници (*Hydrocarbons – HC*);
 - сијалице са пражњењем у гасу;
 - екрани са течним кристалима (заједно са кућиштем, ако другачије није могуће), са површином већом од 100 cm² и сви екрани позадински осветљени сијалицама са пражњењем у гасу;
 - спољни електрични каблови;
 - саставни делови који садрже рефракторна керамичка влакна, како их дефинишу прописи у области хемијских производа, којима се уређује разврставање, паковање и означавање опасних материја;

- саставни делови који садрже радиоактивне материје, осим саставних делова који не прелазе ниво изузетка, у складу са прописима којима се уређује заштита од јонизујућег зрачења;
- електролитски кондензатори који садрже опасне материје (висина > од 25 mm, пречник > од 25 mm или сразмерно сличне запремине).

Саставне делове, уграђене материјале и опасне материје из ове тачке треба одстранити или прерадити у складу са Законом о управљању отпадом [1].

2. 2. 6. Уредба о одлагању отпада на депоније

Уредба о одлагању отпада на депоније [10] дефинише да се одлагањем отпада на депонију обезбеђују и осигуравају услови за спречавање и смањење штетних утицаја на здравље људи и животну средину у току целог животног циклуса депоније, посебно загађења површинских и подземних вода, земље и ваздуха, укључујући и ефекат стаклене баште. Без претходног третмана може се одобрити одлагање инертног отпада чији третман није физички изводљив и другог отпада ако његов третман не доприноси циљевима за смањење количине отпада или опасности по људско здравље и животну средину.

На депонијама је забрањено одлагање неколико класа материјала, међу којима и следећих, везаних за отпад од електричних и електронских производа:

- 1) отпадних батерија и акумулатора;
- 2) отпада од електричних и електронских производа;
- 3) отпадних флуоресцентних цеви које садрже живу;
- 4) отпада који садржи *PCB*;
- 5) одвојено сакупљених фракција отпада - секундарних сировина;
- 6) сваког другог отпада чије одлагање није дозвољено у складу са посебним прописом и који не задовољава критеријуме за прихватање отпада прописане овом уредбом [10].

Испитивање отпада за одлагање врши се за сваку врсту отпада, у складу са посебним прописом, а узорковање у складу са прописаним стандардима. Подаци добијени испитивањем отпада за одлагање на депонију, посебно се односе на:

- 1) опис претходног третмана отпада или изјаву да се отпад може одложити без претходног третмана;
- 2) састав отпада и процедурне воде;
- 3) класу депоније на коју се отпад одлаже;
- 4) доказ да отпад није отпад чије одлагање је забрањено у складу са Уредбом;
- 5) посебне захтеве и мере које по потреби треба предузети при одлагању, а у складу са чланом 13. ове Уредбе;
- 6) одређене кључне параметре за проверу усклађености, као и њену динамику.

Испитивање отпада намењеног одлагању врше овлашћене стручне организације за испитивање отпада у складу са Законом. Подаци добијени испитивањем отпада из овог члана саставни су део извештаја о испитивању отпада за одлагање, у складу са по себним прописом.

2. 3. ОТПАД ОД ЕЛЕКТРИЧНИХ И ЕЛЕКТРОНСКИХ ПРОИЗВОДА

Производња електричне и електронске опреме је једна од најбрже растућих у свету, што истовремено значи да ће количина електричног и електронског отпада расти у следећим декадама [11, 12]. Одбачени електрични и електронски производи представљају једну од најбрже растућих отпадних струја и процењује се да је њихов удео у комуналном отпаду око 8 % [13].

Отпад од електричних и електронских производа (ЕЕ–отпад) је према неким ауторима, веома велики проблем, са једне стране, због тога што расте запремина и маса генерисаног отпада, као и садржај токсичних материја, а са друге стране, садржај вредних и драгоцених материјала у ЕЕ–отпаду пружа могућност за развој у области рециклаже [13]. Велике количине ЕЕ–отпада садрже метале, попут злата, сребра, бакра, паладијума, индијума, итд., чија је цена последњих година порасла, јер су капацитети у рудницима широм света ограничени. Са чак 60 % је заступљена фракција која садржи гвожђе, бакар, алуминијум, злато и друге метале, док је удео полутаната око 2,7 %. Међутим, пораст запремине овог отпада, у комбинацији са веома сложеним саставом различитих одбачених електричних и електронских производа, отежава адекватно поступање са њима. Наиме, познато је да овај отпад

има штетно дејство, о чему би посебно требало водити рачуна код одговарајућег третмана ове врсте отпада [14]. С обзиром да на глобалном нивоу не постоји јединствена дефиниција ЕЕ–отпада, данас се за дефинисање електричног и електронског отпада користе различите дефиниције са истим или сличним значењем. У Табели 1. дат је преглед одабраних дефиниција ЕЕ–отпада.

Табела 1. Преглед одабраних дефиниција за отпад од електричне и електронске опреме

Референца	Дефиниција
EU WEEE Directive (EU, 2002a) [15]	„Отпад од електричне или електронске опреме укључује све компоненте, подсклопове и потрошни материјал, који су део производа у време одбацивања.“ Директива 75/442/ЕЕС, члан 1 (а) дефинише „отпад” као „сваку материју или предмет који власник одбацује или је потребно да одбаци у складу са одредбама важећег националног закона.“
ЕЕ–отпад (Закон о Упрљању отпадом Републике Србије) [1]	„Електрични и електронски уређаји и опрема представљају све производе чије правилно функционисање зависи од електричне енергије или електромагнетског поља, као и опрема за производњу, пренос и мерење струје, намењена коришћењу при напону који не прелази 1.000 V за наизменичну и 1.500 V за једносмерну струју. Када из било ког разлога ЕЕ–опрема постане неупотребљива, претвара се у електрични и електронски отпад о коме се треба побринути.“
(Puckett и сарадници, 2002) [16]	„Отпад обухвата широк и растући спектар различитих електронских уређаја: велики кућни уређаји као што су фрижидери, клима уређаји, мобилни телефони, и потрошачка електроника, персонални стерео и рачунари који су одбачени од стране њихових корисника.“
Sinha и остали (2009) [17]	„Сваки искоришћени и одбачени електрични и електронски уређај који више не одговара оригиналној намени.“

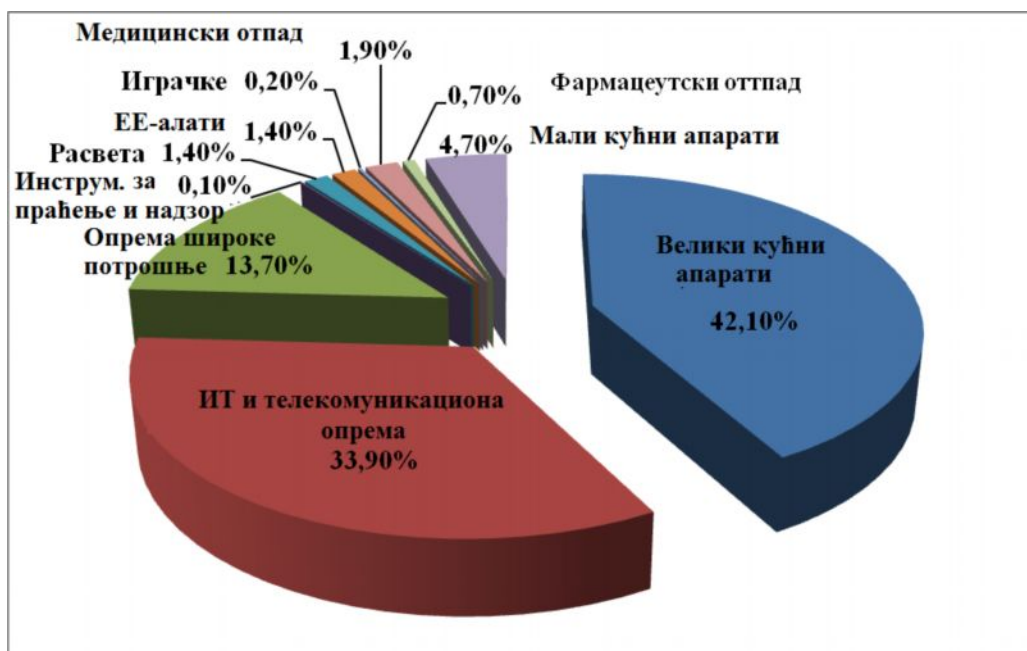
У Европској унији (ЕУ) је још од 2003. године на снази закон о прикупљању и рециклажи ЕЕ–отпада [18].

Како према Директиви Европске уније о отпаду, тако и према Правилнику о електричним и електронским производима, мерама забране и ограничења коришћења електричне и електронске опреме која садржи опасне материје, начину и поступку управљања отпадом од електричних и електронских производа Републике Србије [9], отпад од електричне и електронске опреме обухвата 10 категорија. У Табели 2. дате су категорије отпада.

Табела 2. Категорије отпада од електричне и електронске опреме [9, 15]

Број	Категорије
1.	Велики кућни апарати
2.	Мали кућни апарати
3.	ИТ и телекомуникациона опрема
4.	Опрема широке потрошње
5.	Опрема за осветљење расвета
6.	Електрични и електронски алати (осим великих непокретних индустријских алата)
7.	Играчке, спортска опрема и опрема за разоноду
8.	Медицинских средстава (са изузетком свих имплантираних и заражених производа)
9.	Инструменти за праћење и надзор
10.	Самоуслужни апарати

На Слици 1. приказан је просечни састав отпада од електричне и електронске опреме по категоријама у земљама Западне Европе.



Слика 1. Састав отпада од електричне и електронске опреме за земље Западне Европе (Извор: Удружење произвођача пластичних маса у Европи - Association of Plastics Manufacturer in Europe (APME): пластика – увид у потрошњу и опоравак у западној Европи 2000, цитирано у International Copper Study Group, 2003). [19]

Према подацима Европске комисије, очекује се да ће се укупна количина ЕЕ-отпада у Европи повећати за око 45 %, од 1995. до 2020. године; због тога се стратегија управљања ЕЕ-отпадом Европске уније заснива на три аспекта: превенција настајања отпада, рециклирање и поновна употреба [15].

У земљама, чланицама Европске уније (15 земаља Европске уније (ЕУ15)), количина генерисаног ЕЕ–отпада, на годишњем нивоу, је варијала између 3,3 и 3,6 kg по глави становника (kg/становнику) за период 1990–1999. год., а за период 2000–2010. год. предвиђен је пораст и очекивано је да ће бити 3,9–4,3 kg/становнику [20]. У земљама, чланицама Европске уније, количина ЕЕ–отпада се повећава 16–28 % сваких пет година, што је три пута брже од пораста просечне годишње количине комуналног отпада. На основу спроведених истраживања [21] процењено је да се укупна количина генерисаног ЕЕ–отпада у земљама, чланицама Европске уније, креће од 5 до 7 милиона тона годишње или око 14 до 15 kg/становнику годишње, а очекује се до 2020. године, 20 kg/становнику годишње. Пораст од 8 % чини да ЕЕ–отпад представља компоненту са највећим растом у укупној количини генерисаног комуналног отпада [22].

Иако је количина генерисаног ЕЕ–отпада у многољудним земљама, као што су Кина и Индија, релативно мала и процењује се да износи мање од 1 kg/становнику годишње, укупна апсолутна количина ЕЕ–отпада у овим земљама је велика, јер се знатне количине ЕЕ–отпада, насталог у развијеним деловима света, прерађују у овим земљама у којима се не примењују строги закони у области заштите животне средине [13].

Како би спречила нелегалне токове ЕЕ–отпада, Европска унија је Директивом о ЕЕ–отпаду, која је ступила на снагу у августу 2004. године, обавезала произвођаче и увознике земаља ЕУ, да преузму своје одбачене производе од потрошача и обезбеде адекватан третман и безбедно одлагање [13].

2. 3. 1. Опасне и штетне материје у отпаду од електричне и електронске опреме

Електрични и електронски производи могу да садрже неке опасне материје, на пример, тешке метале (жива, кадмијум, олово), успориваче горења: пентрабромовенол (*Pentabromophenol – PBP*), полибромоване дифенил етре (*Polybrominated diphenyl ethers – PBDEs*), тетрабромобисфенол–А (*Tetrabromobisphenol A – TBBPA*), тако да, због присуства ових супстанци, ЕЕ–отпад може бити опасан, и ако се не поступа са њим на адекватан начин, може

представљати ризик по животну средину и здравље људи [14]. У Табели 3. приказане су компоненте/делови електричних и електронских уређаја које садрже опасне супстанце.

Табела 3. Преглед опасних материја и компоненти који су најчешће заступљене у отпаду од електричне и електронске опреме [14]

Компонента	Заступљеност	Опасне супстанце
Катодне цеви	Стари ТВ, монитори рачунара, осцилоскопи	Pb у конусном стаклу Ba у електронској цеви Cd у фосфорном премазу
Штампане плоче	Рачунари и сви остали електронски уређаји	Pb, Sb у лемовима Cd, Be у контактима Hg у прекидачима BFRs у пластици
Батерије	Преносивим уређајима	Cd и Ni–Cd батерије Pb у Pb батеријама и акумулаторима Hg у Hg батеријама
Гасне лампе	Позадинско осветљење LCD екрана	Hg у фосфорном премазу
Пластика	Изолација жица, пластично кућиште, штампана плоча	PVC BFRs

Око 70 % тешких метала (жива и кадмијум) са депонија у САД, потичу из ЕЕ–отпада, а чак 40 % олова на депонијама потиче из потрошачке електронике. Ове токсичне материје могу да доведу до оштећења мозга, алергијских реакција и канцерогених обољења [16].

Компоненте које садрже живу

Жива је течни и отровни тешки метал. Користи се у релејима (штампане плоче у телекомуникационој, комерцијалној/индустријској и другој електро опреми), као контактни и саставни елемент у прекидачима (различитих комерцијалних и индустријских производа, укључујући електричне штедњаке и друге уређаје, грејаче простора, као што су пећи и клима уређаји, у сигурносним системима, уређајима за нивелисање и пумпама), батеријама и гасним сијалицама (за позадинско осветљење монитора са течним кристалима (*LCD* монитора) различите електронске опреме, укључујући: рачунаре, *LCD* телевизоре, камере, мобилне телефоне, регистар касе, дигиталне пројекторе, фотокопир и факс

машине). Уколико доспе у организам, врло се споро излучује из тела и утиче на нервни систем. Жива је изузетно опасна за све живе организме у животној средини [23].

Батерије

Налазе се у сопственој затвореној пластичној амбалажи и могу се једноставно одвојити од уређаја. Постоји више врста батерија и свака је названа по хемијском елементу од кога је израђена. С аспекта заштите животне средине, значајне су батерије које садрже живу и батерије на пуњење које садрже кадмијум, олово и литијум [24]. Ове, тзв. пуњиве батерије, укључују никл кадмијум (Ni–Cd), никл метал хидрид (NiMH), литијум јонске батерије и оловне батерије и обично се користе у лаптоп рачунарима, мобилним телефонима, видео камерама, преносивим електричним алатима, итд.

Штампана плоча

Штампана плоча (ШП–а) садржи низ супстанци које представљају потенцијалну опасност и изазивају забринутост [24–26]. То су: олово (у лемовима), берилијум (у конекторима), кадмијум (у контактима и прекидачима), бром као успоривач горења (у пластици), итд. Полихлоровани бифенили (*Polychlorinated biphenyls – PCBs*), тетрабромобисфенол–А и полибромовани дифенил етри користе се као успоривачи горења. Поред опасних материја, ШП–е садрже значајну количину бакра и вредних, племенитих метала: злато, сребро и паладијум. На ШП–и такође могу бити присутни делови, као што су релеји и прекидачи, кондензатори и светлеће диоде.

Катодне цеви монитора

Катодне цеви (*Cathode Ray Tube – CRT*) монитора старих деск топ рачунара и телевизора садрже највећу количину, опасних и штетних супстанци које су

потенцијалне загађујуће материје. Старији *CRT* монитори у боји могу да садрже 2 до 3 kg олова, док новији модели обично не садрже више од 1 kg олова. Унутрашња страна *CRT* екрана обложена је флуоресцентним фосфором, кадмијумом, цинком и ретким земним металима. Електронска *CRT* цев садржи малу пријемну плочу, тежине око 1 до 2 g укључујући и оквир, која садржи баријум и једињења баријума [26].

Монитори са течним кристалима

Монитори са течним кристалима (*Liquid Crystal Display – LCD* монитори) имају широку примену. Течни кристали су уграђени између танких слојева стакла и контролних електро елемената. Екран мобилног телефона може садржати око 0,5 mg течних кристала, а лаптоп рачунара око 0,5 g. Течни кристали су мешавине 10 до 20 супстанци које припадају групи фенилциклохексана (*phenylcyclohexane – C₁₂H₁₆...*), алкилбензола (*alkylbenzenes*, од којих је најједноставнији толуен $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$) и циклохексилбензена ($\text{C}_{12}\text{H}_{16}$). Око 250 супстанци се користи за формирање више од хиљаду течних кристала, који су тренутно у употреби. Ове супстанце садрже кисеоник, флуор, водоник и угљеник. Претпоставља се да су течни кристали опасни, али испитивања њихове токсичности су ретка. До сада спроведена истраживања нису открила њихов канцерогени потенцијал и токсичност, иако је неколико супстанци показало корозивна својства и могућност иритације коже [25].

Пластика

Пластика чини значајан саставни део ЕЕ–отпада, око 30 %, у односу на укупну масу уређаја [27]. Поливинил хлорид, (*Polyvinyl Chloride – PVC*) је најзаступљенији полимер, користи се најчешће као материјал за изолацију жица и каблова у електричној и електронској опреми. Присуство хлора у *PVC*–у представља потенцијалну опасност, због могућег ослобађања полихлорованих дибензодиоксида и фурана (*polychlorinated dibenzodioxins and polychlorinated*

dibenzofurans – *PCDDs/Fs*) током неконтролисаног спаљивања. Потенцијалну опасност представља употреба метала, нарочито кадмијума, као стабилизатора и фталата (фталати или естри фталата, су естри фталне киселине и углавном се користе као пластификатори (супстанце које се додају пластици да повећају њену флексибилност) у *PVC* пластици.

Бромовани успоривачи горења или спорогорући бромиди (*BFRs* – *brominated flame retardants*) су још једна група хемијских адитива, који се користе не само у *PVC*, већ и у другим врстама пластике. Спорогорући бромиди се користе за смањење запаљивости различитих пластичних делова и вештачких материјала од пластике, у комерцијалним производима. Налазе се на штампаним плочама, у кабловима, пластичним кућиштима рачунара, телевизора, и других производа [28].

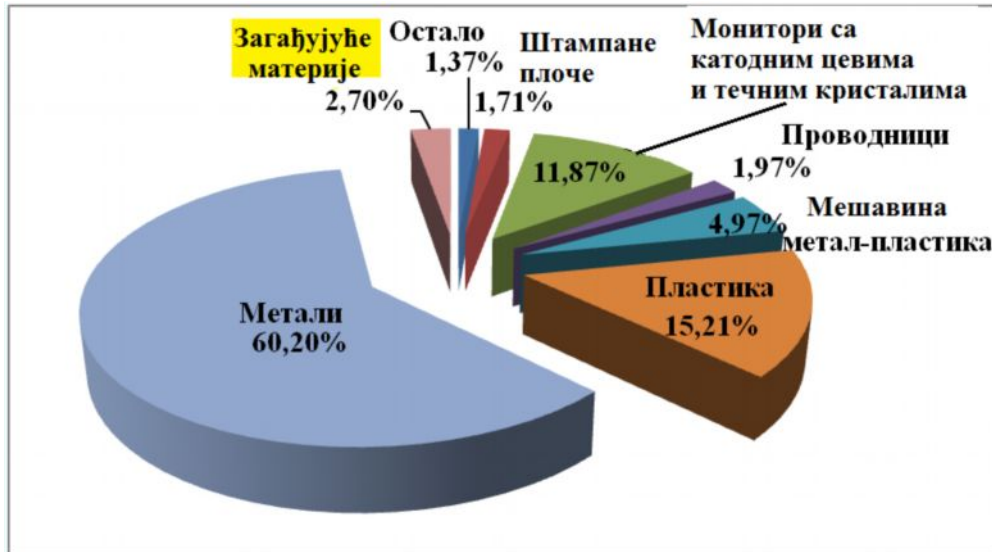
У електричној и електронској опреми се најчешће користе две групе спорогорућих бромиди (*BFRs*). Прву групу чине дифенили, као што су полибромованидифенилетри, који се углавном користе у пластичним кућиштима. Друга група *BFRs* су феноли, обухвата тетрабромобисфенол–А, који се првенствено користе код штампаних плоча (*PCBs* – *Printed Circuit Boards*) [25]. Одлагање или рециклирање ЕЕ–отпада без икакве контроле, може довести до очекиваних, негативних утицаја на животну средину и здравље људи.

Различите супстанце у отпаду од електричне и електронске опреме

ЕЕ–отпад садржи више од 1.000 различитих супстанци, од којих су многе токсичне, као што су олово, жива, арсен, кадмијум, селен, шестоваленти хром, спорогорући халогениди, чије спаљивање доводи до емисије диоксида и фурана.

ЕЕ–отпад садржи и знатне количине драгоцених материјала, као што су племенити метали. Старији модели рачунара садржали су и до 4 g злата по рачунару, али данас је та количина опала на 1 g. Вредност обичних метала садржаних у ЕЕ–отпаду такође је врло висока: 1 тона ЕЕ–отпада садржи и до 0,2 тоне бакра, што може обезбедити значајну економску добит, која зависи од актуелне тржишне цене на светској берзи метала [29].

С обзиром на велики број различитих материјала који се налазе у ЕЕ–отпаду, тешко је дати његов општи састав. Међутим, највећи број истраживања бави се испитивањем пет категорија материјала: метали, обојени метали, стакло, пластика и остало [13]. На Слици 2. приказан је удео одабраних материјала у ЕЕ–отпаду [30].



Слика 2. Удео одабраних материјала (% масени) у отпаду од електричне и електронске опреме [30]

Концентрација метала у одбаченом ЕЕ–отпаду већа је од минималне концентрације ових метала у рудама [31], тако да материјали намењени рециклажи представљају значајан извор вредних сировина и процес рециклаже чине економски оправданим [32]. Тренутно смо далеко од система затвореног материјалног циклуса, али је рециклирањем могуће остварити велики напредак [33]. Отпад од електричне и електронске опреме обухвата посебно сложен ток отпада у смислу разноврсности, јер садржи неорганске и органске супстанце (метале, пластичне материјале, стакло и остале компоненте), као што се може видети са Сlike 2., а неке у процесу обраде ЕЕ–отпада могу бити опасне [14]. Процес рециклирања и искоришћења материјала је веома сложен [34–36] и често је праћен емисијом штетних материја у животну и радну средину [37]. Агенција за заштиту животне средине САД процењује да се само 15–20 % ЕЕ–отпада рециклира, а да остатак овог отпада заврши на депонијама, у спалионицама [38]

или у неразвијеним земљама и земљама у развоју, где су ниски еколошки стандарди и где се врши прерада без контроле емисије [39].

Последњих година објављен је велики број радова везан за ЕЕ–отпад, у којима је анализирана ефикасност искоришћења и управљања истим [40], праћен животни циклус мобилних телефона и рачунара [41], односно, аутори су се бавили сепарационим процесима и издвајањем корисних материјала [42] из отпадних мобилних телефона [43] и ЕЕ–отпада у целини [44], штетности појединих компонената садржаних у ЕЕ–отпаду [45], у мобилним телефонима [46]. Утицај штетних и опасних материја [47, 48], како на здравље људи, биљни и животињски свет и животну средину у целини [49], добро је познат, а проблематика је још увек актуелна [50, 51].

2. 3. 2. Рециклажа отпада од електричне и електронске опреме

Рециклажа ЕЕ–отпада је најбоље решење за животну средину, економију и јавно здравље, али треба истаћи да је процес рециклаже комплексан, јер у већини електронских уређаја постоји велики број различитих компоненти (материјала) на релативно малом простору [52], при чему су неке врло опасне по здравље људи и животно окружење. На основу просечног садржаја појединих метала (цинк, калај, бакар, никл, жива, кадмијум, хром, антимоно) и укупне количине одбаченог ЕЕ–отпада, процењено је да се чак 820.000 тона бакра, 206.000 тона живе, 198.000 тона кадмијума налази у одбаченим електричним и електронским производима [53]. Није довољно само избегавати стварање ЕЕ–отпада, већ га је потребно смањивати и раздвајати по врстама, на месту настанка [54]. Сакупљање, издвајање и искоришћење вредних материјала из отпада, прерада и израда новог производа само су неке од активности у процесу рециклаже ЕЕ–отпада. Рециклажом се постижу следећи стратешки циљеви:

- штедња и очување сировинских ресурса;
- заштита животне средине и
- стварање нових радних места.

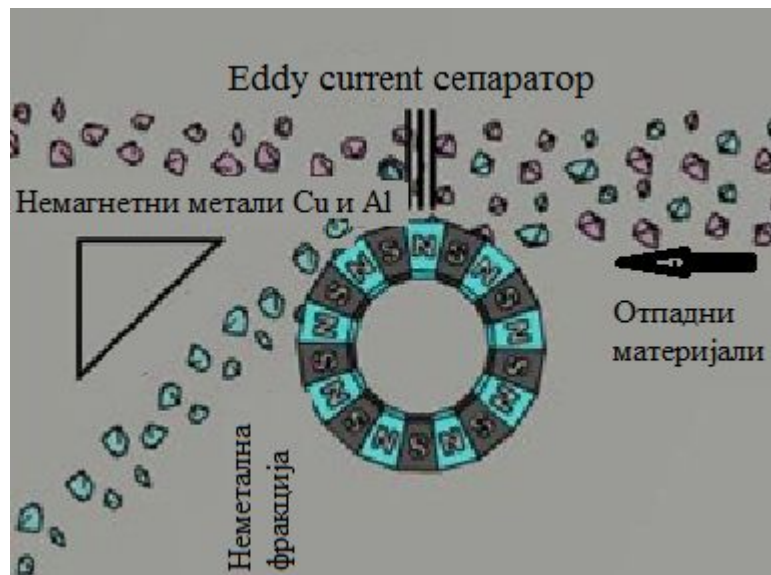
Брзи развој технологија рециклаже утемељен је у еколошкој и економској оправданости збрињавања ове врсте отпада. Томе је погодвало и сазнање о коначним залихама необновљивих сировина и потреби њихове рационалне потрошње. Богате и развијене земље прве су схватиле проблем збрињавања ЕЕ–отпада, па стога и предњаче у развоју и примени рециклаже.

Методe рециклирања отпада од електричне и електронске опреме

Процес рециклаже састоји се од следећих основних корака: (а) демонтажа: селективна демонтажа, издвајање опасних или вредних компонената за посебан третман; (б) механичка обрада и/или металуршка обрада издвојених материјала у циљу повећања садржаја пожељних материјала (в) рафинација издвојених материјала применом хемијских (металуршких) процеса [54].

Демонтирање се обично обавља ручно и у овој фази врши се расклапање и селекција издвојених компонената (кућишта, спољни каблови, *CRT* монитори, штампане плоче, батерије, итд). Након расклапања, примењују се различите методе, с циљем да се побољша ефикасност поступака механичке и металуршке обраде у процесу рециклаже. Механички процеси се обично користе за раздвајање различитих метала и материјала који се налазе у ЕЕ–отпаду, добијених уситњавањем, у процесу редукације величине. Материјали се сортирају у одређене излазне фракције, на основу својих специфичних физичких карактеристика, као што су: тежина, величина, облик, густина, електро и магнетне особине. Уситњен материјал се шаље на магнетну сепарацију, при чему се из уситњене фракције издвајају феромагнетични метали, привучени електро-магнетом, постављеним изнад тракастог транспортера. Остатак отпада се раздваја помоћу специјалних сепаратора, који раде на принципу вртложних струја чији задатак је да из лаке фракције издвоје обојене метале. Систем који ради на принципу вртложних струја састоји се од: вибрационог дозатора који врши равномерно растресање материјала преко површине дозатора и пуњење материјала у сепаратор за издвајање обојених метала; погонског мотора вибрационог дозатора; и сепаратора за обојене метале задуженог за издвајање честица обојених металних из мешавине. „*Eddy current*” је

сепаратор којим се издвајају две фракције: неметална (пластика, керамика, стакло) и проводни метали (бакар и алуминијум). Раздвајање бакра и алуминијума од остатка, тј. пластике керамике, стакла, заснива се на деловању обртног магнетног поља и вртложних струја. Сепаратор са вртложним струјама може користити ротирајући ваљак са магнетним или електромагнетним пољем. На крају транспортне траке интензивно вртложно струјање издваја метале. Када комадићи (љуске) алуминијума, прелазе преко вртложних струја, око њих се ствара магнетно поље. Како је поларитет магнетног поља алуминијума исти као код ротирајућих магнета, комадићи алуминијума ће бити одбијени од сепаратора. Непроводни материјали као што су пластика, стакло, или керамика, једноставно ће пасти са траке услед гравитације. На Слици 3. шематски је приказан „*Eddy current*” сепаратор. Издвојени рециклати шаљу се у специјализоване погоне на даље искоришћење: магнетна фракција у челичане, алуминијумска фракција у топионице алуминијума, бакар у топионице бакра. Рециклажа пластичних материјала је сложенија јер захтева издвајање по врстама, при чему се јавља проблем идентификације пластике [54].

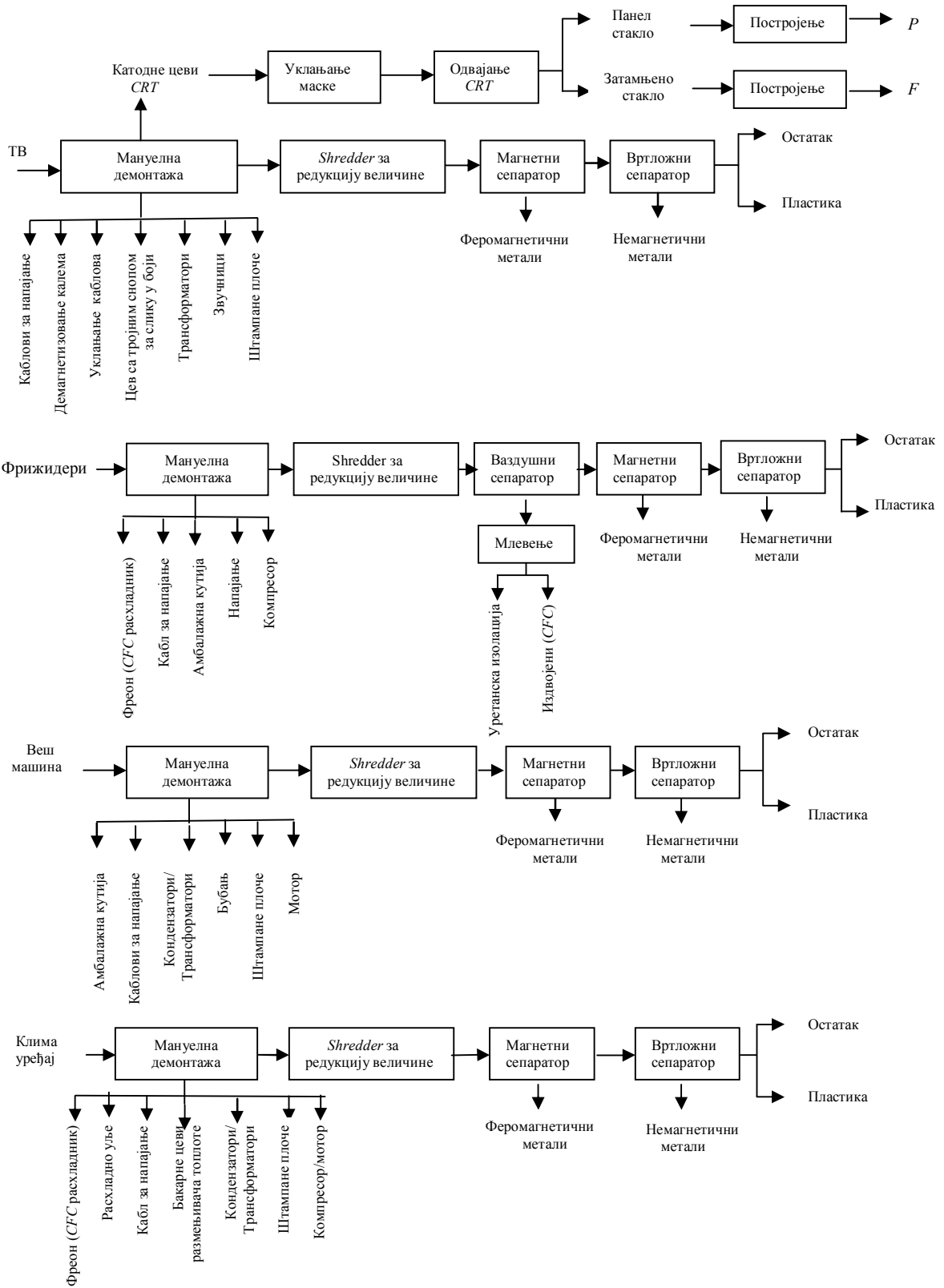


Слика 3. Шематски приказ „*Eddy current*” сепаратора

За регенерацију метала из ЕЕ–отпада примењују се металуршки процеси. У овим процесима, метали се топе (пирометалуршки процеси), или растварају

(хидрометалуршки процеси) и при том се даље раздвајају на основу њихових хемијских/металуршких особина. Пирометалуршки процеси су постали традиционални метод добијања метала из електронског отпада, у последње две деценије [44]. Хидрометалуршки процеси заснивају се на растварању чврстих материјала у киселини, њиховом концентрисању и издвајању. Као растварачи се углавном користе: H_2SO_4 и H_2O_2 , царска вода, тиоуреа, цијаниди, HNO_3 , NaOH , HCl , итд. [55].

У складу са природом примењених метода, генерално, постоје две групе погона у којима се одвија процес рециклаже. Првој групи припадају процеси који се углавном баве демонтажом и механичком обрадом материјала из ЕЕ-отпада. На Слици 4. приказан је ток процеса рециклаже рециклажног центра у Јапану који припада првој групи процеса [54]. Другој групи припадају металуршки поступци за регенерацију (опоравак) метала.



Слика 4. Ток процеса рециклаже рециклажног центра у Јапану [56]

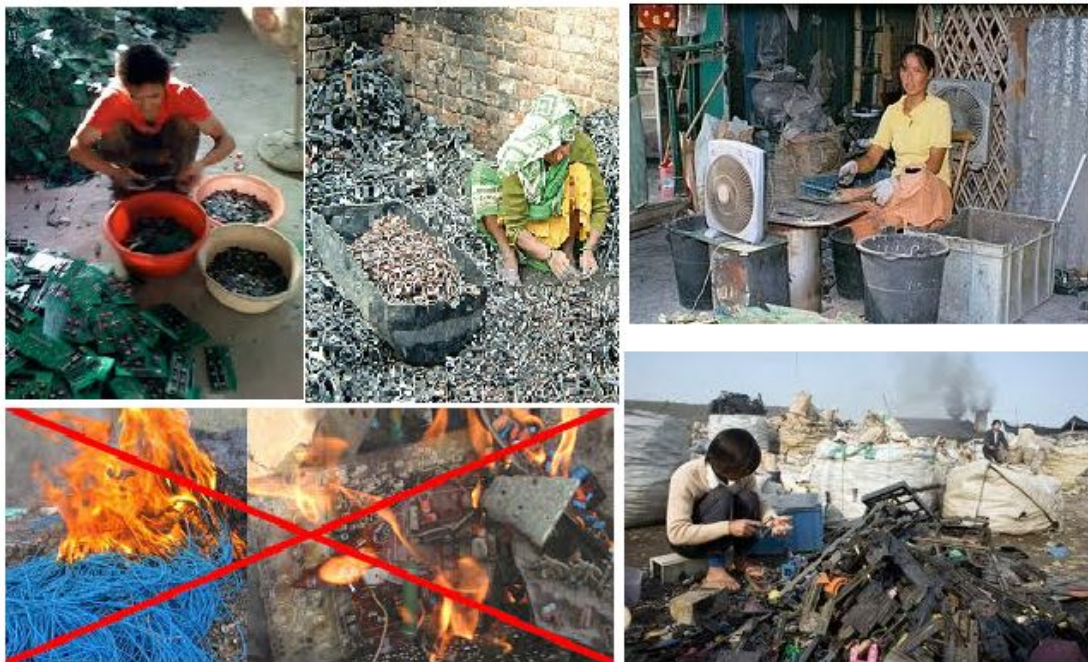
Опасности и ризици од отпада електричне и електронске опреме у земљама у развоју

За издвајање опасних и вредних материја из ЕЕ-отпада потребан је посебан третман и адекватан процес рециклаже, како би се избегли негативни утицаји на животну средину и здравље људи. Строги закони у области заштите животне средине и висока цена рециклаже утицали су да велике количине овог отпада заврше у неразвијеним земљама широм Африке и Латинске Америке и земљама у развоју, као што су Кина и Индија [57], где се издвајање вредних метала врши употребом застарелих метода рециклаже, а запослени нису адекватно заштићени [58]. Уколико се не предузму мере за правилно прикупљање и рециклажу материјала, многе земље у развоју ће имати велике количине опасног ЕЕ-отпада, што може довести до озбиљних последица по животну средину и здравље људи [59]. За успостављање ефикасног процеса рециклаже потребно је да се организује управљање прикупљеним ЕЕ-отпадом, по принципу који се користи у развијеним земљама света, као и да постоји међусобна сарадња земаља са различитим степеном развоја технологије и едукације становништва [60]. Група истраживача [61] пратила је да ли је текуће кретање ЕЕ-отпада између различитих актера који су укључени у управљање ЕЕ-отпадом (земље извора и земље одредишта, увозника и извозника) легално или илегално, и због чега је прекогранично кретање ЕЕ-отпада и даље присутно.

Око 80 % ЕЕ-отпада из земаља Западне Европе, који се прикупи за рециклажу, извезе се у земље као што су Кина, Индија, Пакистан, Филипини, Вијетнам, Малезија, Нигерија, Гана, итд. [62]. Несвесни опасности, у жељи да што пре дођу до бакра, алуминијума и других вредних метала који се налазе у овом отпаду, локални становници спаљују и топе делове ЕЕ-отпада на отвореном, у обичним посудама. На Слици 5. може се видети како се у овим земљама, без икакве контроле и адекватне технологије, ЕЕ-отпад третира, примитивним поступцима, што се негативно одражава на животну средину и здравље људи [58].

У Индији и Кини, процес рециклаже ЕЕ-отпада је сложенији и укључује његово демонтирање, али се посебно не води рачуна о садржају опасних компонената, које се ослобађају овим поступцима. На Слици 6. дате су фотографије

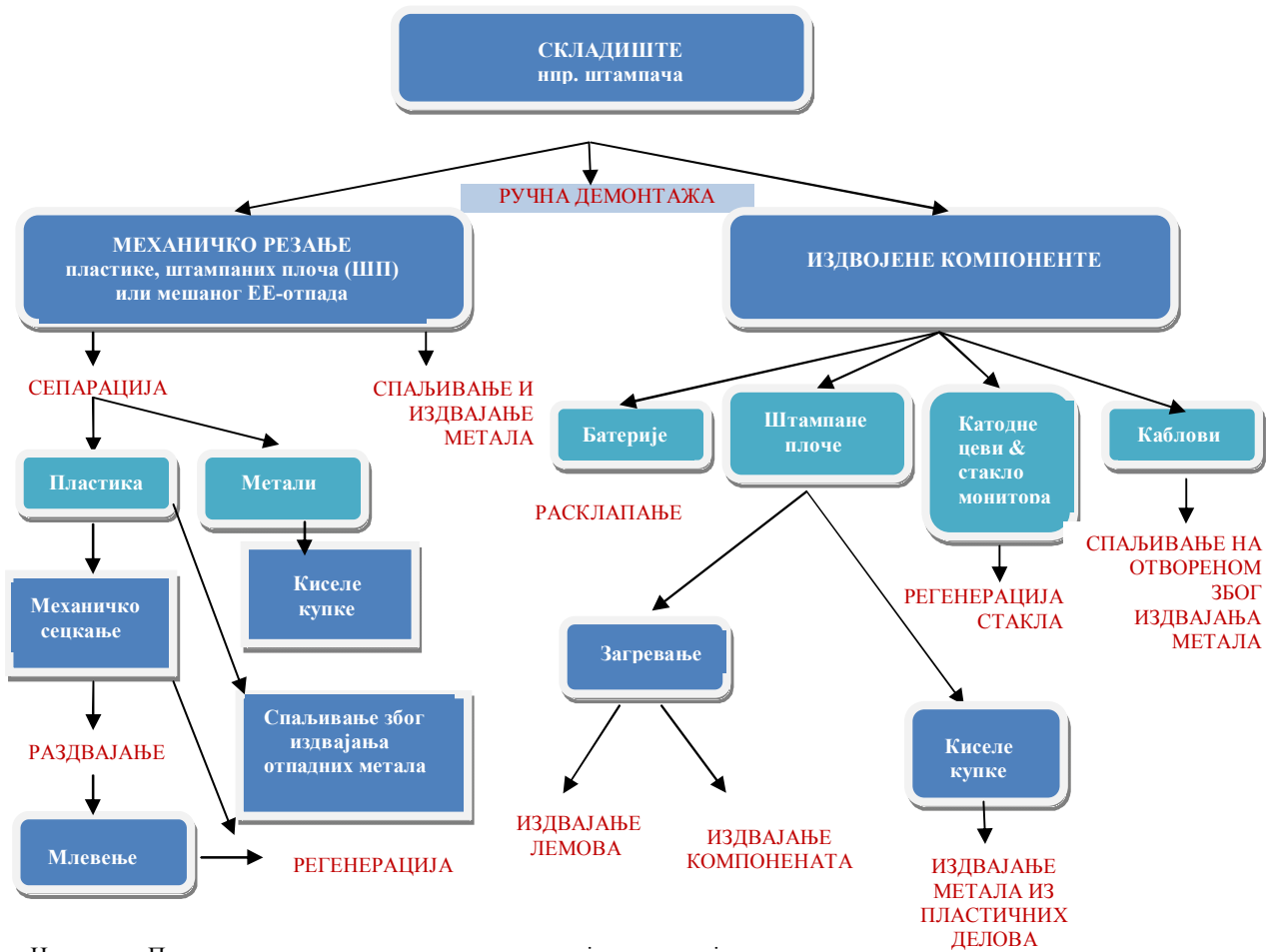
које илуструју, примитивне поступке рециклаже ЕЕ–отпада у Индији и Кини, који се одвијају без контроле надлежних институција (репродуковано из [63]).



Слика 5. Фотографије на којима је приказана прерада отпада од електричне и електронске опреме примитивним поступцима

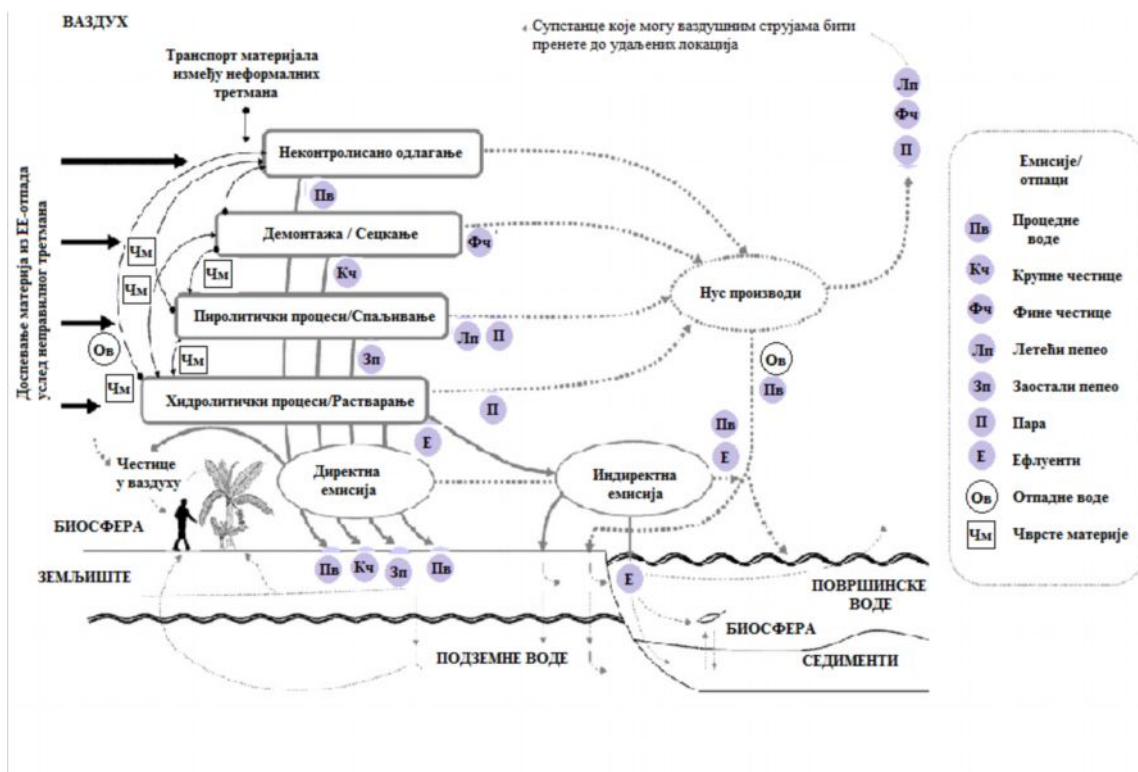
На Слици 6. дат је шематски приказ рециклаже отпада од електричне и електронске опреме у Индији и Кини [63].

Примери неадекватног третмана ЕЕ–отпада су многобројни, нпр: разбијање *CRT* монитора и уклањање „виљушке” која се користи за добијање бакра, а при том се, поломљени *CRT* монитори бацају и складиште на отвореном, тако да постоји реална опасност да олово из *CRT* монитора доспе у животну средину; издвајање лемних материјала и ситних делова са штампане плоче у којима се налазе вредни метали и њихово топљење на решетци (на угаљ), пропан боци, керозин горионцима или другим једноставним поступцима; вредни метали из чипова екстрахују се јаким киселинама из комплексних смеша; топљење и спаљивање пластичне изолације како би се добио бакар [16, 64]. Оваквим поступањем са ЕЕ–отпадом загађење животне средине је неизбежно и очекивано, као што је шематски приказано на Слици 7.



Напомена: Приказани су различити поступци издвајања материјала из истих компоненти. Овде нису приказани сви процеси који се користе у свим случајевима и не постоји скуп поступака који важе за све локације и све врсте електронских уређаја

Слика 6. Шематски приказ рециклаже отпада од електричне и електронске опреме у Индији и Кини [63].



Слика 7. Основне активности у рециклажи отпада од електричне и електронске опреме у Кини и Индији, врсте супстанци и потенцијалне путање емитованих материја. (пуне линије показују директну и индиректну емисију супстанци; испрекидане линије: ток нус производа, као што су диоксини и фурани; црне стрелице: кретање материјала између третмана; fine испрекидане стрелице: општи еколошки путеви [37]

У случају неправилног третмана, ЕЕ-отпад може представљати извор загађења ваздуха, воде, и земљишта [37]. Емисија полутаната из процеса рециклаже ЕЕ-отпада, у Кини и Индији, манифестује се кроз процесе: атмосферског таложења (суво/влажно), излуживања, адсорпције–десорпције, комплексирања (којим тешки метали, цијаниди и формиранни секундарни производи могу доспети у окружење), деградације (хемијска/биолошка) и превођења полутаната у пару. У зависности од карактеристика средине у којој се налазе, као и од карактеристика и мобилности загађујућих материја, опасне и штетне материје могу да мигрирају у воде и земљишта, и да преко биљног и животињског света уђу у ланац исхране, и угрозе и хуману популацију [64, 65].

2. 3. 3. Утицај рециклаже отпада од електричне и електронске опреме на здравље људи и животну средину

Рециклажа ЕЕ–отпада је комплексан процес, који у зависности од врсте и начина третмана, у већој или мањој мери, утиче на здравље људи и животну средину. Степен опасности, и утицај на здравље људи, пре свега радника непосредно ангажованих у процесу рециклаже и посредни утицај на животну средину, у великој мери варира, у зависности од специфичности појединих процеса рециклаже. Основни ризици механичких метода рециклаже повезани су са раздвајањем и редуцијом величине (сецкање, брушење) рециклабилних компонената, при чему се, у овим објектима, генерише прашина третираних компонената, која садржи честице пластике, метала, керамике и силицијума (стакло и силиконска прашина) [14].

У операцијама демонтаже, које подразумевају растављање и резање, постоји реална могућност случајног лома и испуштања и удисања опасних материја. На пример, код *CRT* монитора може доћи до удисања фосфора, који потиче са премаза унутрашње стране монитора, или живе, која се налази у изворима светлости (флуоресцентним цевима, скенерима, фотокопир апаратима, итд.) и прекидачима [66].

Удисање прашине и иритација коже представљају опасност за запослене, и такође ризик од контаминације животне средине. Постоје научни докази да су опасне материје из процеса сечења (резања) ЕЕ–отпада из рециклажног центра у Америци, утицале на квалитет ваздуха. Анализа ваздуха, у непосредној близини локације на којој је вршено сечење електронског отпада, је показала да је садржај кадмијума и олова износио чак 0,27, односно, 1,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [67]. Друга група истраживача забележила је да је у сектору демонтаже рециклажног центра у Шведској дошло до контаминације ваздуха полибромованим дифенил етрима (*PBDEs*), тако да је повећан садржај ових загађујућих материја пронађен у крвном серуму запослених [68].

Након објављивања ових резултата, рециклажне компаније су предузеле мере заштите, како би смањиле изложеност запослених овим опасним материјама. Главни извор контаминације, сецкалица, премештена је ван демонтажне сале, и

надограђен је вентилациони систем [69]. Група истраживача из Норвешке [70] испитивала је како се изложеност спорогорућим бромидима (*BFRs*) одражава на одређена занимања, анализом узорака крвне плазме узетих из три групе запослених радника: радници из објекта електронске демонтаже, радници ангажовани у производњи штампаних плоча и лабораторијско особље. Радници ангажовани на пословима демонтирања електронског отпада имали су у крвној плазми значајно виши ниво тетрабромованогбифенила–А и бромованог дифенил етра (*Brominated diphenyl ethers – BDEs*), у односу на друге групе испитника.

Пирометалуршки процеси су широко примењивани за опоравак метала из ЕЕ–отпада. Опасности у вези са овим процесима могу се манифестовати кроз могућу емисију металних испарења, нарочито метала са ниском тачком топљења, као што су бакар, кадмијум, олово, итд. Испитивањем емисије метала из топионице бакра у Квебеку у Канади бавиле су две научне студије [71, 72]. Метал из електронског отпада представљао је прерађивачу сировину ове топионице. Истраживачи *Telme* и сарадници [71] су пратили ниво 35 различитих елемената у снегу у околини исте топионице из Квебека у Канади, у пречнику од 50 km око топионице и открили да је већина елемената (Cu, Ag, In, Sb, Pb, As, Tl, Mo, Zn, Cd, Co, Be, Ni, Na, Ba, Fe, Cr, V, Ti, Y, Al, U, Ce, Li, S, La и Sr) емитована из топионице. Концентрације многих метала биле су повишене, чак и на удаљености од 50 km од топионице више су од нивоа истих у региону. *Zdanowicz* и сарадници [72] су анализирали елементарни састав честица у ваздуху и снегу у близини наведене топионице бакра из Квебека. Око 58 % честица у топионичком ваздуху су биле честице металног порекла, док је у околном ваздуху и снегу било око 15 % таквих честица. Удео олова у честицама филтрираног ваздуха био је доминантан, а присуство олова у честицама у ваздуху детектовано је чак на удаљености већој од 60 km од топионице.

Опасност по животну средину и здравље људи представљају и процеси сагоревања и пирометалуршког третмана ЕЕ–отпада, због могућег формирања дибензофурана и диоксида, услед присуства халогена у пластичним деловима овог отпада (нпр. хлор у *PVC* пластици и бромовани успоривачи горења у третираној пластици) [73].

Иако се чини да је могуће контролисати емисију диоксида и фурана пројектованим технолошким процесима, који подразумевају високу температуру процеса (1200–1300 °C) и пречишћавање отпадних гасова, постоји реална опасност да свака ливница не може адекватно да одговори захтевима технолошког процеса и адекватно и еколошки третира ЕЕ–отпад [74].

Хидрометалуршки процеси који се користе за даљу прераду и рафинацију метала, повезани су са ризицима емисије киселих гасова, и изложености киселинама, које се користе као растварачи и средства за нагризање метала. Постоји мали број података о праћењу загађења на радном месту и практично нема испитивања о ефектима професионалног излагања хемикалијама у току хидрометалуршких процеса рециклаже ЕЕ–отпада [74]. Подаци о емисијама хемикалија које загађују радну средину рециклажног постројења су потребни у циљу процене ризика и успостављања специфичних смерница рециклажне индустрије. Такође, неопходан је мониторинг животне средине и изван рециклажних објеката, како би се утврдили могући ризици по животну средину и здравље људи [14].

Утицај спаљивања отпада од електричне и електронске опреме на животну средину и здравље људи

Спаљивање ЕЕ–отпада изазива опасности и ризике сличне онима које се јављају код пирометалуршких третмана ЕЕ–отпада, односно могуће је формирање диоксида и фурана и емисија металних испарења [14]. Анализа димних гасова спалионица, које су у експерименталне сврхе спаљивале рачунаре, матичне плоче и тастатуре, показала је значајне емисије метала, пре свега бакра, олова, и антимона, док је емисија полихлорованих дибензодиоксида и полихлорованих дибензофурана била испод дозвољене границе. На основу добијених резултата, предложено је да спаљивање може бити одржива опција за третман електричног и електронског отпада, уколико се обезбеди контролисано спаљивање на високим температурама и одговарајуће пречишћавање и контрола отпадних гасова [75, 76].

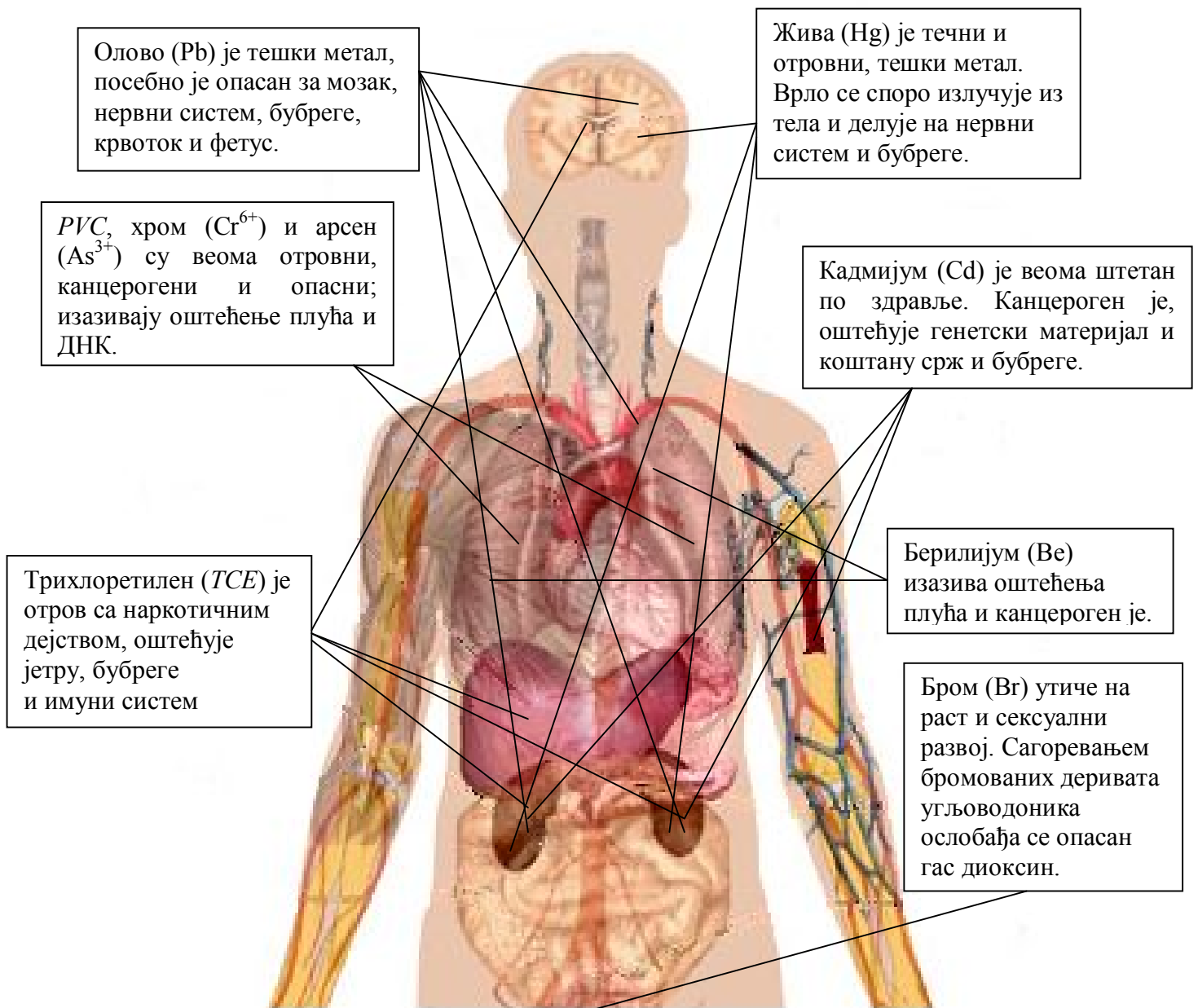
Уколико, из било којих разлога, дође до спаљивања ЕЕ–отпада на нижим температурама, ослобађа се низ високо токсичних загађујућих материја (пре свега

диоксина и фурана, као производа сагоревања успоривача горења и изолације (полихлоровани бифенили) и тешких метала. Многа научна испитивања су показала да отровне материје из електронског отпада мењају ДНК структуру организма [77, 78].

Узорци прашине из фабрика које се баве рециклажом ЕЕ–отпада, поред већ наведених, садрже висок ниво опасних хемикалија, такозване дуготрајне органске загађујуће супстанце или *POPs* (*Persistent Organic Pollutants*). Иако генерисане у једној земљи, могу да утичу на људе, биљни и животињски свет, далеко од места где је дошло до њиховог испуштања у животну средину. Ношене ветром и водом, могу дуго да се задрже, акумулирају у животној средини и уђу у ланац исхране. Ове супстанце обухватају низ супстанци које укључују већ познате: полихлороване бифениле, дихлородифенилтрихлоретане, (*Dichlorodiphenyltrichloroethane – DDT*) и диоксине. *POPs* се акумулирају у мастима; познато је да загађују ваздух, земљиште, седименте, биљни и животињски свет и да су опасни по људско здравље. Могу да изазову низ здравствених проблема као што су: оштећење ДНК, дисфункција репродуктивних система, оштећење имуног система, укључујући и рак [79].

Нова електрична и електронска опрема не сме да садржи кадмијум и олово, али се ови опасни метали налазе у опреми која је раније пласирана на тржиште и која ће се, по завршетку употребног циклуса, наћи у отпадној струји [80, 81].

На Слици 8. приказани су утицаји, које могу изазвати неке од, опасних и штетних материја из ЕЕ–отпада на људски организам.



Слика 8. Утицаји неких опасних и штетних материја из електричног и електронског отпада на људски организам

Утицај депоновања отпада од електричне и електронске опреме на животну средину

Одлагање ЕЕ-отпада на депоније, нажалост, један је од најчешћих начина за поступање са ЕЕ-отпадом, упркос томе што је опасан. Код свих депонија је примећено испуштање материја у околину до неке мере, што значи да тешки метали и друге отровне супстанце из ЕЕ-отпада могу да мигрирају и загаде земљиште и воду, а самим тим уђу у ланац исхране. Управо из ЕЕ-отпада 5.000 t бакра просечно, годишње доспева у животну средину [82].

Основне опасности у вези са одлагањем ЕЕ-отпада на депонијама потичу од садржаја различитих штетних и опасних супстанци и њиховог могућег излуживања и доспевања у животно окружење [83]. Око 40 % тешких метала који су пронађени на депонијама у САД, као што су: олово, жива и кадмијум, потичу од ЕЕ-отпада [84]. *Spalvins* и сарадници [83] тестирали су 12 различитих врста електронских уређаја: процесоре (*CPUs-central processing units*), компјутерске мониторе, лаптоп рачунаре, ТВ апарате, штампаче, видео рекордере, мобилне телефоне, даљинске управљаче, итд. У највећем броју случајева дошло је до прекорачења граничне концентрације олова од 5 mg/l, и сваки тип уређаја показивао је излуживање олова изнад граничне вредности, у најмање једном тесту. Аутори су закључили да резултати пружају довољно доказа да одбачени електронски уређаји који садрже *CRT* у боји и штампане плоче са оловним лемовима имају потенцијал да постану опасни отпад [83].

Полибромовани дифенилтри (*PBDEs*) су успоривачи сагоревања, и с обзиром да су једињења липофилног карактера, акумулирају се у живим организмима [85]. *Osako* и сарадници [86] указали су на присуство *BFRs* у процедурним водама на депонијама у Јапану.

Депоније такође могу загадити околину емисијама штетних гасова и испарења, која су последица неконтролисаних пожара. Излуживање и испаравање металне живе и метил живе, такође представља потенцијалну опасност по околину. Наиме, диметил жива је органски облик живе, откривен у депонијском гасу, на нивоу 1.000 пута већем од измереног на отвореном простору [87].

Компоненте електро отпада, које у свом саставу садрже материје као што су: жива, олово, кадмијум, хром, хлорфлуороугљоводоници (*Chlorofluorocarbons* – *CFCs*), полихлоровани бифенили, полихлоровани нафталени (*Polychlorinated naphthalenes* – *PCNs*), спорогорећи бромиди и др. су веома проблематични састојци за животну средину. У Табели 4. приказане су потенцијалне загађујуће материје животне средине, које потичу из одложеног или рециклираног ЕЕ–отпада.

Табела 4: Потенцијалне загађујуће материје животне средине које потичу из одложеног или рециклираног ЕЕ–отпада [53]

Загађујућа Материја	Намена/разлог емисије ЕЕ–отпада/део уређаја у коме се налази	Типична концентрација у ЕЕ–отпаду (mg/kg)	Глобална емисија у (t)
<i>PBDEs</i> , <i>PBB</i> и <i>TBBPA</i>	Успоривачи горења		
Полихлоровани бифенили (<i>PCBs</i>)	Кондензаторски претварач	14	280
Хлорофлуорокарбонат (<i>CFCs</i>)	Хлађење, пена за изолацију		
Полициклични ароматични хидроугљоводоници (<i>PAHs</i>)	Продукти сагоревања		
Полихалогени ароматични угљоводоници (<i>PHAHs</i>)	Ниске температуре сагоревања производа		
Полихлоровани дибензо- р-диокини (<i>PCDDs</i>)	Ниске температуре сагоревања производа		
Полихлоровани дибензофурани (<i>PCDFs</i>)	од <i>PVC</i> -а и остале пластике		
Америцијум (Am)	детектори дима		
Антимон (Sb)	Вагро пластика	17.000	34.000
Арсен (As)	Ојачани материјал за Si		
Баријум (Ba)	Апсорпциони материјал(<i>CRTs</i>)		
Берилијум (Be)	Силиконски исправљач		
Кадмијум (Cd)	Батерије, тонери, пластика	180	3.600
Хром (Cr)	Дискови са подацима	9.900	198.000
Бакар (Cu)	Проводници	41.000	820.000
Галијум (Ga)	Полупроводници		
Индијум (In)	<i>LCD</i> екрани		
Олово (Pb)	Оловни лемови и батерије	2.900	58.000
Литијум (Li)	Батерије		
Жива (Hg)	Флуоресцентне лампе, батерије	0,68	13,6
Никл (Ni)	Батерије	10.300	206.000
Селен (Se)	Исправљач		
Сребро (Ag)	Проводници		
Калај (Sn)	Лемни материјал, <i>LCD</i> екрани	2.400	48.000
Цинк (Zn)		5.100	102.000

Наведени примери илуструју озбиљност проблема, с обзиром на чињеницу да се неки делови електричних и електронских уређаја често одбацују заједно са кућним отпадом, тако да не подлежу рециклажи или било каквој санацији [88].

Због свега наведеног веома је важна заштита ваздуха, вода и земљишта, која је, када је у питању ЕЕ–отпад, регулисана у оквиру закона о заштити животне средине [6, 7] основним начелима, где се одрживо управљање природним вредностима и заштита животне средине уређују посебним законима и другим прописима којима се уређује, између осталог, заштита ваздуха, вода и земљишта.

2. 3. 4. Улога и значај рециклаже отпада од електричне и електронске опреме у Републици Србији

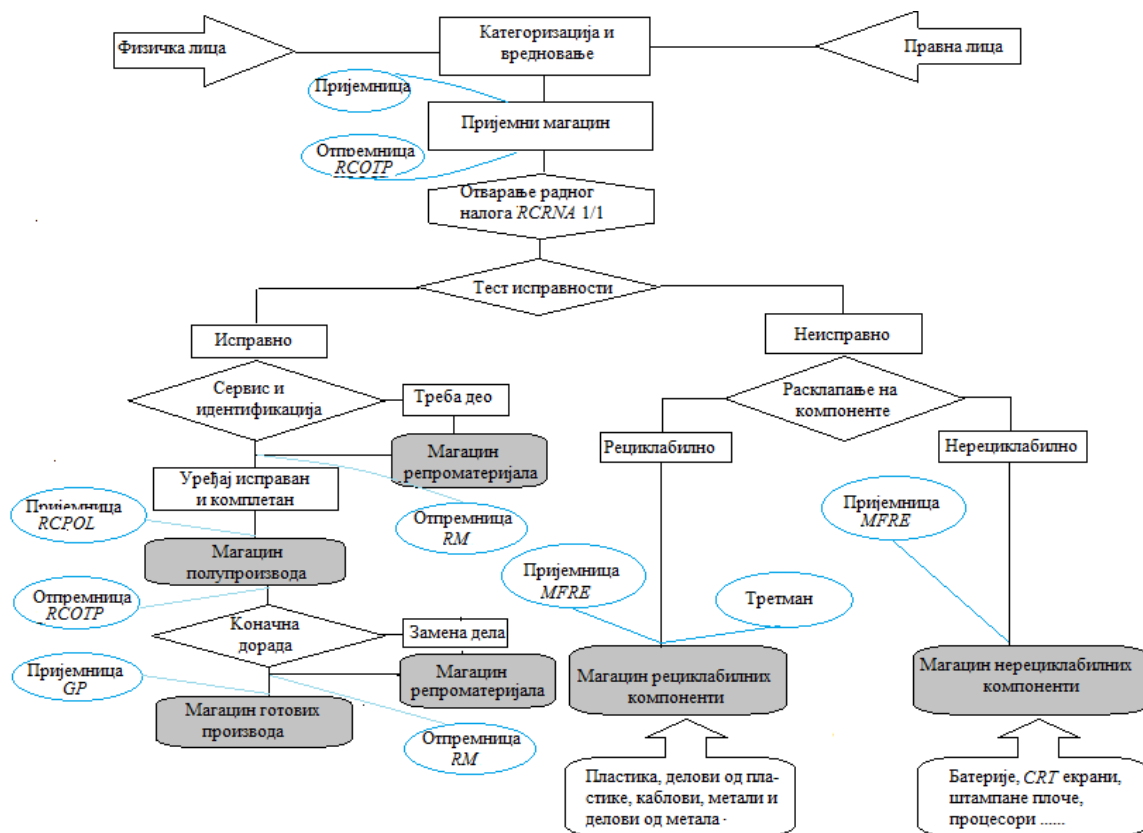
Према Закону о управљању отпадом Републике Србије [1], рециклажа јесте поновна прерада отпадних материјала у производном процесу за првобитну или другу намену, осим у енергетске сврхе. Према дефиницији датој у Правилнику о листи електричних и електронских производа [10], рециклажа је поступак враћања корисних материја из отпада у циклус. Овим Правилником [10] у Републици Србији дефинисане су мере забране и ограничења коришћења електричне и електронске опреме која садржи опасне материје, начини и поступци управљања отпадом од електричних и електронских производа.

Рециклажа ЕЕ–отпада у Србији је још увек на релативно ниском нивоу јер до 2006. године Србија није уопште имала могућност рециклаже, искоришћења и одлагања ЕЕ–отпада у складу са важећом законском регулативом, прописима и стандардима који су се примењивали у земљама, чланицама Европске уније.

Искуства рециклажних центара који се баве прикупљањем и сортирањем ЕЕ–отпада потврђују да у њему има око 10 % функционално исправних делова, а да је још 5 % могуће обновити и поново употребити. То значи да се преосталих 85 % мора раставити и разврстати, и касније искористити. Шематски приказ процеса разврставања исправних и неисправних компоненти у центру за рециклажу електричног и електронског отпада „BIS” из Панчева дат је на Слици 9.

Рециклажа масивнијих уређаја је лакша због мање разноврности делова и лакшег издвајања компонената (степен искоришћења до 85 %), док је прерада малих уређаја (видео, *Hi-Fi* уређаји и сл.) отежана због разноврности материјала.

ЕЕ–уређаји се у рециклажним центрима ручно расклапају и разврставају у 10 група и 30 подгрупа (нпр. метали, екрани, амбалажа, чиста пластика, мешана пластика, електронски ситни отпад, каблови, опасни отпад, итд.). Даљу прераду преузимају специјални погони за рециклажу. Највећи удео у отпаду имају метали (од 40 до 70 %), док електронски ситни отпад учествује у укупној маси уређаја са 15 до 30 %, при чему садржи у просеку 30 % метала и 70 % пластике [54].



Слика 9. Шема процеса разврставања исправних и неисправних компоненти у поступку рециклаже електричног и електронског отпада [89]

Прерада ове врсте отпада врши се аутоматизованим поступком механичког уситњавања, а затим раздвајањем појединих врста материјала. Као прва машина на линији рециклаже је Шредер S1000, којим се врши редукација величине отпадног

материјала на величину која омогућава да се, из фракције која садржи пластику и метале, издвоје феро–материјали. Уситњавање је веома значајан сегмент у процесу рециклаже ЕЕ–отпада и уопштено представља процес у којем се под деловањем механичких сила редукује величина чврстих материјала, која је једнозначно одређена гранулометријским саставом [90].

Уситњен материјал затим одлази на магнетну сепарацију, при чему се из ове фракције издвајају феромагнетични материјали, а остатак отпада се раздваја помоћу специјалног „*Eddy current*” сепаратора, који ради на принципу вртложних струја [90].



Слика 10. Шематски приказ линије за рециклажу ЕЕ–отпада [90]

Као резултат рециклаже добија се рециклат високог степена чистоће, који се може одмах користи као сировина. Рециклажа пластичних материјала је сложенија, јер захтева издвајање по врстама, при чему се јавља проблем идентификације пластике. На Слици 11. приказани су издвојени материјали који излазе из фабрике „*JUGO–IMPEX*” из Ниша спремни за поновну употребу.



Слика 11. Издвојени рециклати из процеса рециклаже ЕЕ-отпада [90]

Издвајањем рециклата, обезбеђују се услови за: смањење количине отпадног материјала намењеног депоновању, штеде природни ресурси, ефикасније користи потенцијал ЕЕ-отпада, остварује економска добит, штеди новац и енергија, које је неопходно уложити за екстракцију и производњу ових материјала, смањује нежељени утицај на животну средину, како директно тако и индиректно, кроз емисију гасова (у процесу прераде и производње минералних сировина) који изазивају ефекат стаклене баште. Процент издвојених рециклата је чак 97 %. Преосталих 3 % чине материје које спадају у категорију опасног отпада (батерије, тешки метали у батеријама: жива, кадмијум, манган, никл, олово, кондензатори, делови течних кристала (*LCD*), фреон као расхладно средство, итд...); нарочита пажња се посвећује сортирању ових компонената које се издвајају неоштећене и извозе у специјализоване фабрике за третман опасног отпада у Холандији и Немачкој.

2. 4. МОБИЛНИ ТЕЛЕФОНИ И МОНИТОРИ СА ТЕЧНИМ КРИСТАЛИМА ИЛИ *LCD* МОНИТОРИ У ЕЛЕКТРИЧНОМ И ЕЛЕКТРОНСКОМ ОТПАДУ

2. 4. 1. Мобилни телефони

Мобилни телефони су најпродаванији електрични и електронски уређаји, такође, то су уређаји са најнижом стопом прикупљања одбачених и застарелих модела [91]. Европски парламент је 19. јануара 2012. године усвојио Директиву ЕУ о ЕЕ–отпаду, која је допуњена у односу на претходну верзију, којом се државе, чланице ЕУ, обавезују да, од 2016. године, количина прикупљене електричне и електронске опреме буде 45 % од количине која је пласирана на тржиште у претходне три године. За наступајући период, тај проценат се повећава, тако да је обавезујућа количина за 2021. годину, 65 % [92].

Мобилни телефони су због кратког животног века једна од најбрже растућих врста електронског отпада [93]. С обзиром да је животни век мобилног телефона приближно годину дана, процењује се да се у свету годишње одбаци око 100 милиона мобилних телефона, због неисправне опреме или застареле технологије [94]. И поред примене актуелне и недавно усвојене (19. 01. 2012. године) Директиве о прикупљању ЕЕ–отпада, када је у питању сакупљање и рециклажа ситног ЕЕ–отпада, за који су типичан пример мобилни телефони, важеће директиве не дају добре резултате [91]. Наиме, велике количине ових ситних, одбачених уређаја, остају по фиокама или оставама. Веома мали број мобилних телефона и осталих ситних уређаја се рециклира.

С обзиром да су Кина и Индија најмногљудније земље на свету, предвиђа се, да ће до 2020. године, у Кини, садржај одбачених мобилних телефона бити око седам пута већи у односу на ниво у 2007. години, а у Индији чак 18 пута већи. У Индији је, нпр. стопа раста продатих мобилних телефона веома висока, чак 80 % у поређењу са стопом раста персоналних рачунара (20 %) и телевизора (18 %) [95].

Мобилни телефони се међусобно могу разликовати, што зависи од произвођача, тренутно актуелног модела, дизајна и старости производа. На пример, већина мобилних телефона има пластично кућиште, али неки модели могу имати

кућиште од алуминијума, магнезијума, легираног челика или неког другог метала, у коме су смештени: батерија, тастатура, екран и штампана плоча. Просечан мобилни телефон садржи око 24 mg злата, 250 mg сребра, 9 g бакра, 9 mg паладијума, 3,8 mg кобалта и дугачку листу других метала, хемикалија и пластике [96].

Мобилни телефони су релативно малих димензија, у поређењу са другим електронским производима, али садрже велики број потенцијално опасних материја. Анализом више од 20 металних елемената, који чине 35–40 % укупне масе уређаја, 12 елемената је идентификовано као веома опасно (Be, Cd, Ni, Hg, As, Ag, Sb, Cr, Pb, Ba, Co, Pd) а других 12 се сматра мање штетним (Nd, Mn, Mg, Cu, Zn, Sn, Bi, Ti, W, Al, Au, Fe) [97]. Садржај кадмијума из батерије само једног мобилног телефона довољан је да загади 600.000 литара воде [98].

Општи састав је сличан код готово свих мобилних телефона и сличан је другим врстама малих електронских уређаја. У Табели 5. приказан је садржај супстанци (који је према заступљености супстанци) подељен у три категорије: примарни конституенти, мали саставни делови и садржај компоненти у траговима, тј. микро састојци.

Олово се обично налази у електричним и електронским уређајима, користи се у врло малим количинама, у калајно–оловним лемовима, који врло ефикасно повезују компоненте у интегрисаним електронским уређајима. Оловни лемови се користе у електроници готово свих мобилних телефона (обично у количини мањој од једног грама по телефону) и рачунара. Велики произвођачи ових уређаја, већ одавно су, на основу резултата фундаменталних истраживања и заједничког рада са добављачима, применили безоловне алтернативне лемове, који могу да одрже потребан квалитет и поузданост електронике. Будући да је везиво на бази олова сада забрањено у земљама ЕУ, у Србији (од 01. јула 2011. године) и постепено се забрањује и у другим регионима широм света, већина нових мобилних телефона неће садржати олово. Међутим, старији модели мобилних телефона и рачунари који се шаљу на рециклирање и издвајање одабраних материјала садрже лемове на бази олова. Рециклирање електро отпада, који садржи оловне лемове може бити веома опасно, без одговарајуће технологије, јер су емисије диоксида, берилијума,

арсена, олова, канцерогене и опасне. Мале количине олова се користе у неким пластикама, мада се његов садржај постепено избацује из употребе. Олово се и даље интензивно користи за облагање PVC жица (2–5 %). Ово олово се не рециклира, али може доспети у атмосферу спаљивањем жичаних изолација. Може се наћи у оловним акумулаторима и гелу који се користио у већим, старијим мобилним уређајима. Рециклирањем се може спречити да олово доспе у животну средину [97, 99].

Кадмијум – око три четвртине кадмијума се користи за никл–кадмијумске батерије. Употреба антикорозивне превлаке кадмијума, као пигмената и стабилизатора, сада је забрањена у северним европским земљама, мада се кадмијум још увек користи у неким земљама за ове намене. Кадмијум се примењује у електронским компонентама, као што су никл–кадмијумске батерије и оне се лако могу прикупити за повраћај и рециклажу. Издвајање кадмијума из батерије је сложен и опасан процес и мора да се врши у специјализованим погонима. Неки мобилни телефони имају никл кадмијумске батерије, које садрже кадмијум и кадмијум–хидроксид, обично мање од 25 % од тежине батерије. Од средине 1990–тих, никл–кадмијумске батерије се постепено избацују из свих електронских уређаја у корист NiMH и Li–јонских батерија. Кадмијум се користи у електроници у врло малим количинама, на површини програмских штампаних плоча и у електро легурама за контакт релеје и прекидаче. Делује токсично, посебно при удисању, на респираторни тракт, као и на бубреге и јетру; акумулира се у јетри и сматра се канцерогеним [97, 99].

Жива – тренутно се жива не користи у мобилним телефонима. Међутим, неки стари модели мобилних телефона могу да садрже живу у облику оксида. Једињења живе су неуролошки отрови, а паре живе су веома опасне по здравље. Елементарна жива и метил жива, која се може формирати у природи под анаеробним условима, су познати токсини и представљају једну од најозбиљнијих претњи по животну окружење [97, 99].

Табела 5. Супстанце које се налазе у просечном мобилном телефону, њихова локација и просечан удео (%) [99]

Материјал	Локација у мобилном телефону	Просечан удео (%) у моб.тел. (укључујући и батерије)
Примарни садржај		
Пластика	Оквир, маска телефона	~ 40
Стакло, керамика	LCD екран, ситни делови	~ 20
Садржај бабра	Плоча, жице, конектори, батерије	~ 10
Садржај никла	NiCd, NiMH батерије	~ 2 – 10 *
Калијум хидроксид	Батерија, NiCd, NiMH	< 5 *
Кобалт	Литијум-јонска батерија	1 - 5 *
Угљеник	Батерије	< 5
Алуминијум	Оквир, рам, батерије	~ 3 **
Челик, феро метали	Оквир, рам, пуњач, батерије	~ 10
Калај	Плоча	~ 1
		* само ако се користе ове батерије, у супротном садржај је много мањи или микро садр.
		**ако се користи кућиште од алуминијума, у том случају садржај ће бити много већи, ~ 20 %
Минимални садржај		обично мањи од 1 % и већи од 0,1 %
Бром	Плоча	
Кадмијум	NiCd батерије	
Хром	Оквир, рам	
Олово	Плоча	
Течни полимер кристал	LCD екран	
Литијум	Литијум-јонска батерија	
Манган	Оквир,	
Сребро	Оквир, тастатура	
Тангал	Оквир,	
Титан	Оквир, рам	
Волфрам	Оквир	
Цинк	Оквир	
Микро садржај, у траговима		обично мањи од 0,1 %
Антимон	Оквир, плоча	
Арсен	Галијум арсенид LED	
Баријум	Оквир	
Берилијум	Конектори	
Бизмут	Оквир	
Калцијум	Оквир	
Флуор	Литијум-јонска батерија	
Галијум	Галијум арсенид LED	
Злато	Конектори, оквир	
Магнезијум	Оквир, омотач	Уколико је оквир телефона од Mg могући садржај може бити много већи, ~ 20 %
Паладијум	Оквир	
Рутенијум	Оквир	
Стронцијум	Оквир	
Сумпор	Оквир	
Итријум	Оквир	
Цирконијум	Оквир	

Хром – најчешће се користи за израду металног оквира, оклопа мобилног телефона, јер га штити од корозије и даје му сјајни изглед. Скоро сви мобилни телефони имају кућиште од пластике и не захтевају заштиту од корозије. Шестовалентна једињења хрома су токсична. И Cr^{3+} и Cr^{6+} могу бити отровни када је њихов садржај повишен, али је Cr^{6+} много отровнији. Краткотрајна изложеност концентрацијама хрома, које су изнад максимално дозвољених (МДК), изазива иритацију коже и желуца. Дуготрајна изложеност концентрацијама изнад МДК може изазвати дерматитис, оштећење јетре, бубрега, нерава, циркулације, оштећење ткива, као и смрт у случају изложености великим дозама [97, 99].

Берилијум – у мобилним телефонима се користи као додатак легурама бакра и никла (до максимално 2 %), за израду опруга и електричних контаката. Оксид берилијума користи се у неким случајевима као хладњак електронске опреме. Мале количине оксида овог метала могу се изоловати у поступку рециклаже електронског отпада. Мобилни телефон може да садржи берилијум у облику легуре бакра (98 % бакра, берилијума ≤ 2 %) која се користи за повезивање, односно лемљење жица и у конекторима, обично мање од 0,1 g по телефону. Савремени модели мобилних телефона ће садржати око 3 mg берилијума по телефону. У процесу топљења, берилијум може бити издвојен из растопљене масе у облику честица, што захтева посебну пажњу при пројектовању вентилационог система који би требало да обезбеди њихово прикупљање и уклањање из околног ваздуха, како радници не би удисали исти. У ту сврху спроводе се интерне контроле радне средине и садржај берилијума се своди на $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$, што је 200 пута ниже од тренутно дозвољеног нивоа у Сједињеним Америчким Државама, које је одредила *US OSHA (United States Occupational Safety & Health Administration)*. Да би се постигао овај ниво, у топионицама, не само да се спроводе контроле емисије пројектованог система, већ је дефинисан садржај берилијума у долазним сировинама. Тренутни дизајн мобилних телефона испуњава овај стандард, тако да берилијум није апсолутна препрека за еколошко искоришћење материјала и рециклажу, али се разматра избор одговарајућих постројења и процеса. Удисање прашине, магле или дима који садржи берилијум и једињења

берилијума може изазвати хронична обољења плућа код осетљивих особа и сматра се канцерогеним [97, 99].

Антимон – не користи се у елементарном облику; мале количине, мада веома важне, примењују се као легирајући адитиви. Антимон се у мобилним телефонима може наћи у облику легуре заједно са оловом. Антимон–триоксид је најважније једињење антимона које се користи, пре свега, у ватросталним формулацијама; наиме присутан је у пластичним деловима мобилног телефона, јер повећава њихову отпорност на пламен. У неким интегрисаним топионицама за производњу метала, добијених у поступку рециклаже мобилних телефона, из легуре олово–антимон прво ће се издвојити олово јер се оно топи на 327°C , а антимон на 630°C . У циљу адекватне заштите животне средине неопходна је одговарајућа опрема за прикупљање, пречишћавање отпадних гасова и константну контролу загађења. Краткотрајна изложеност антимону, чија је концентрација изнад максимално дозвољене, доводи до гастроинтестиналних поремећаја, мучнине, повраћања и дијареје. Уколико доспе на површину коже може да изазове иритацију исте. Дуготрајно излагање антимону, чија је концентрација изнад МДК нивоа, доводи до скраћења животног века, кардиоваскуларних проблема, а може се очекивати и промена нивоа глукозе у крви и холестерола [97, 99].

Арсен – у минималним количинама се примењује за различите намене у електронској индустрији. Користи се у обради кристала галијум–арсенида (у мобилним телефонима, ласерима, итд.), као допант у силиконима, у суперрешеткама материјала високих перформанси, у интегрисаним колима, итд. Метални арсен такође повећава отпорност на корозију и затезну чврстоћу легура бакра. Мобилни телефон обично садржи минималну количину галијум–арсенида у микроелектронским колима, у којима је садржај арсена мањи од 1 mg. У неким интегрисаним топионицама добија се арсен, као производ рециклаже. Арсен и једињења арсена су класификована као канцерогене супстанце [97, 99].

Бакар је најчешће коришћен метал у електроници мобилних телефона. Може се, прилично лако, издвојити применом одговарајућих металуршких процеса. Бакар из електро–материјала може садржати мале количине берилијума, па је неопходно, због могућих здравствених опасности и њега уврстити у супстанце које

подлежу строгој контроли, због опасности од загађења ваздуха. Бакар је мање штетан него претходно описани метали и металоиди, али у високим дозама може изазвати респираторне и цревне иритације, а у веома високим дозама може изазвати оштећење јетре и бубрега [97, 99].

Никл – мобилни телефони могу да садрже никл као легирајући елемент у челичним деловима, налази се у никл–кадмијумским батеријама, као састојак метал хидрид батерије и у облику никл–хидроксида. Никл се обично издваја у интегрисаним топионицама или специјализованим поступком рециклаже батерија. Никл, никл–хидроксид, односно никл и прашина из рафинерија и топионица су класификовани као канцерогени [97, 99].

Калај – мобилни телефон обично садржи мале количине калаја, који се користи као лемни материјал на програмским штампаним плочама. У неким интегрисаним топионицама из ових лемова издваја се калај. Калај и калајни лемови не представљају значајан здравствени проблем и не класификују се као канцерогене супстанце [97, 99].

Цинк – у мобилном телефону може бити садржан у кућишту (оклопу), уколико је исто од поцинкованог метала, затим у батерији, или у електронском колу. Може се издвојити одговарајућим металуршким процесима. Цинк не представља значајан здравствени проблем и не класификује се као канцероген [97, 99].

Кобалт је по својствима генерално сличан гвожђу и никлу. Мобилни телефон може да садржи кобалт у литијум–јонским батеријама. Може се издвојити у специјализованим топионицама. Уколико дим и прашина садрже кобалт, удахнути могу да иритирају плућа, могуће је да је кобалт канцероген по људе [97, 99].

Сребро се, у принципу, користи у индустријским апликацијама, укључујући електричну и електронску опрему. Просечан мобилни телефон обично садржи неколико грама сребра које се налази у електроници тастатуре и контактима, у елементарном облику. Може се издвојити одговарајућим металуршким поступцима. Сребро није токсично за људе и није класификовано као канцерогено,

али уколико се нађе у био–окружењу као слободан јон, може бити токсично за неке животињске врсте [97, 99].

Злато и његове легуре се широко примењују у електроници мобилних телефона, за остваривање електричних контаката, израду проводника и отпорника, конектора и отпорника, због тога што поседује добре механичке и електричне особине, као и корозиону постојаност у оксидационим и другим агресивним срединама. Скоро 90 % примењеног злата и легура злата користе се као лемови за електричне контакте при нормалним притисцима и у вакуму. Злато није токсично за људе и није класификовано као канцерогено [97, 99].

Племенити метали у мобилном телефону налазе се не само у металним легурама на процесној штампаној плочи (у облику контаката, лемова итд), већ и у керамици у мулти кондензаторском слоју минијатурних кондензатора (*Illinois Capacitors – ICs*) и пластичним деловима или смоли на програмској штампаној плочи као превлака (*Printed Wiring Board – PWB*), итд. [99].

Пластика – у већини случајева кућиште мобилног телефона је обично направљено од пластике, која је мешавина поликарбоната (*Polycarbonate – PC*) и акрилонитрилног бутадиен стирена (*Acrylonitrile Butadiene Styrene – ABS*) *PC/ABS*. Пуњачи мобилних телефона су такође обично направљени од поликарбоната. У случају спаљивања ових делова, пластика представља додатно гориво, присуство угљоводоника захтева потпуну оксидацију и веома добро и строго контролисано пречишћавање отпадних гасова, услед могућег ослобађања диоксида. Штампана плоча је обично од епоксидне смоле или фибрегласа. У оба случаја штампана плоча вероватно садржи бром у облику органских једињења, која могу да допринесу формирању бромованих угљоводоника, који су слабо запаљиви и због тога је неопходно пречишћавање отпадних гасова [99].

Спорогорући халогениди, реактивни успоривачи горења, се користе у кондензационим полимерима, као што су незасићени полиестри, епоксиди и полиуретани. Дибромиди припадају спорогорућим материјалима и најчешће се користе у актуелним мобилним телефонима: то су тетрабромобисфенол (*TBBP*) или тетрабромобисфенол–А (*TBBP–A*) и декабромобифенил етар (*Dekabromobiphenyl ether – DBBE*). *TBBP–A* је смола која се користи за прављење програмских

штампаних плоча, такође *TBVP* и *DBBE* супстрати могу бити додати у пластично кућиште мобилног телефона. Ови халогениди су спорогорући и управо због тога се користе у мобилним телефонима, како не би, због квара на електричним инсталацијама, или услед прегоривања пуњача, дошло до брзог развоја пламена, што је додатни фактор сигурности [99].

Количина спорогорућних бромиди зависе од дизајна и величине мобилних телефона. Модели мањих димензија обично садрже око 2 g спорогорућних бромиди, који могу током процеса рециклаже dospети у радну и животну средину у операцијама које укључују уситњавање предмета од пластике из мобилних телефона. Међутим, у случају топљења мобилних телефона (током процеса оксидације), спорогорући бромиди *TBVP* и *DBBE* су непожељни, јер може доћи до емисије диоксида и фурана [99].

У топионицама које користе поступак топљења мобилних телефона, неопходно је посветити посебну пажњу условима сагоревања и контроли емисије гасова, као и инсталирању система који спречавају формирање диоксида и фурана.

У спорогоруће халогениде спадају и једињења флуора, која се користе у литијум–јонским батеријама. Ови халогениди представљају потенцијални проблем, због могућности формирања диоксида и фурана, услед неадекватног спаљивања или операције топљења. Неки произвођачи су дуго тражили замену за спорогоруће халогениде, као и дизајн који не захтева њихову употребу. Ови покушаји резултирали су производњом мобилних телефона у којима се не користе спорогорући бромиди [99].

Батерија мобилног телефона – налази се у сопственој затвореној пластичној амбалажи и може се једноставно одвојити од мобилног телефона. Постоје три врсте батерија, свака је названа по хемијском елементу од кога је израђена. Литијум–јонска, код које се користи литијум–кобалт–маса, или литијум–полимер; батерије су сличне, разлика је само у електролиту који се користи [99].

Никл–метал–хидрид батерија садржи никл–хидроксид, а никл–кадмијумска батерија у свом саставу има кадмијум, поред никла. Овај старији тип батерије се сада ретко користи, али је присутна у старијим моделима мобилних телефона, који су још увек у употреби. Литијум–јонска батерија садржи литијум и манган, кобалт

или никл. Никл–метал–хидрид батерије користе легуре на бази никла и лантана, LaNi_5 , или, ређе, легуре на бази ванадијума, титанијума, цирконијума и никла. Материјали који се користе у обе врсте описаних батерија су мање опасни од олова и кадмијума.

Уситњавање или ломљење мобилних телефона, заједно са батеријама, може изазвати корозију састојака садржаних у мобилним телефонима, јер калијум–хидроксид и литијум–јон делују корозивно, што представља додатну опасност од загађења. Батерије мобилног телефона са калијум–хидроксидом, као електролитом, реактивирају се у контакту са водом и изазивају хемијске опекотине у контакту са кожом. Литијум–јонска батерија је веома корозивна, изазива хемијске опекотине у контакту са кожом; ипак ова батерија није толико реактивна као батерија са елементарним литијумом. У топионицама које примењују процес спаљивања мобилних телефона, посебна пажња посвећује се условима сагоревања и контроле емисије, као и инсталирању система који спречавају формирање и емисију диоксида и фурана [99].

2. 4. 2. Поступак издвајања корисних материјала у процесу рециклаже мобилних телефона

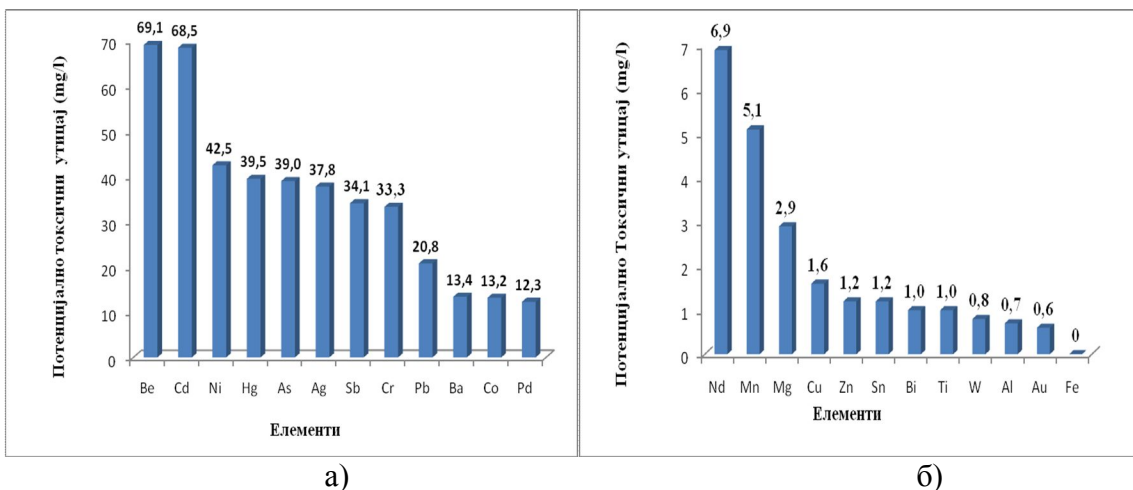
Стандардни поступак издвајања корисних материјала у процесу рециклаже мобилних телефона састоји се из следећих, међусобно повезаних фаза, које обједињене у целину, чине један затворени циклус:

- Прикупљање мобилних телефона;
- Сегрегација, односно сортирање и одвајање од осталог електронског отпада;
- Раздвајање појединих компонената;
- Раздвајање пратећег прибора;
- Уклањање батерије из телефона;
- Ручно или механичко расклапање осталих делова (опционо);
- Рециклажа батерија;
- Рециклирање опреме;

- Рециклажа телефона
 - Топљење (опционо);
 - Уситњавање (опционо);
- Одвајање материјала, сепарација: (магнетна сепарација; вртложне струје, сепарационе технике: техника електромагнетног раздвајања); *
- Узорковање и анализа за одређивање појединачних састава материјала;
- Хидрометалуршки, пирометалуршки или комбиновани поступак прераде метала;
- Рафинација метала и
- Коначан тржишни производ.

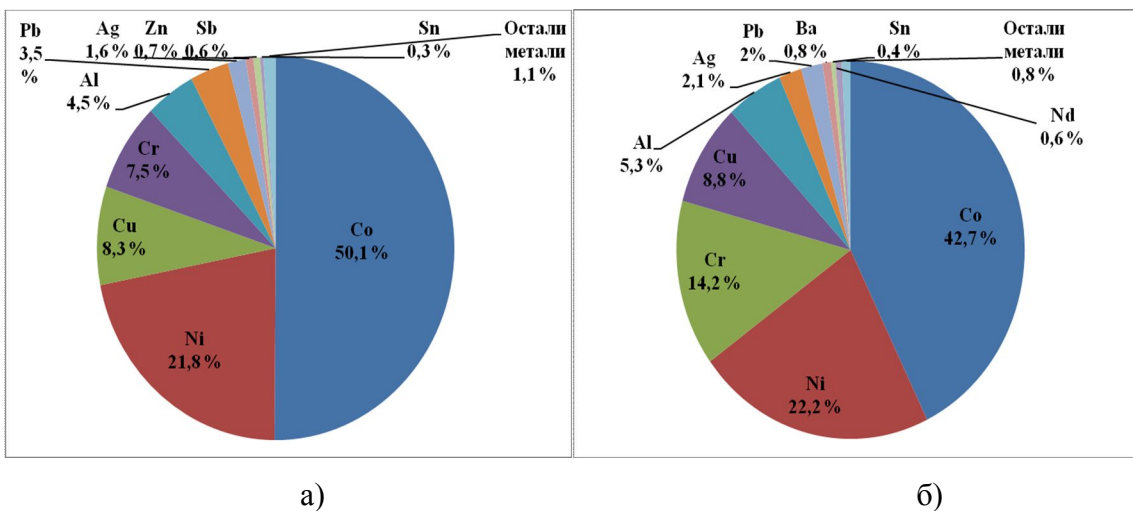
* Фрагментација је механички поступак, који се користи за уситњавање ЕЕ–отпада. Концентрисање уситњених племенитих и других метала врши се применом сепарационих техника. Магнетна сепарација се користи за одвајање магнетних материјала (гвожђе, никл, кобалт и др). Електромагнетним *Eddy*–јевим сепаратором се издвајају две фракције: неметална (пластика, керамика, стакло) и проводни метали (бакар и алуминијум).

Да би се приступило процесу рециклаже, или било каквом третману, не само отпадних мобилних телефона, већ и ЕЕ–отпада, и отпада уопште, неопходно је познавање карактеристика отпада. *Wi* је са сарадницима [97] испитивао потенцијалну токсичност металних елемената из одбачене електронске опреме и мобилних телефона у Кини. На Слици 12. приказана је потенцијална токсичност (*Toxicity Potential Indicator – TPI*) металних елемената мобилних телефона са високим и ниским ризиком утицаја.



Слика 12. Потенцијално токсични утицај металних елемената мобилних телефона:
(а) висок ризик, (б) низак ризик [97]

На Слици 13. приказана је потенцијална токсичност металних елемената (*Toxicity Potential Indicator – TPI*) два типа мобилних телефона. Резултати приказани на Слици 13. односе се на: а) модел мобилног телефона произведеног 1998. године; б) модел мобилног телефона произведеног 2003. године. Може се приметити да нема значајних разлика у садржају појединих конституената.



Слика 13. Потенцијална токсичност металних елемената (*TPI – Toxicity Potential Indicator*) два типа мобилних телефона. а) модел мобилног телефона произведен 1998. године; б) модел мобилног телефона произведен 2003. године [97]

У Табели 6. приказани су резултати истраживања *Nnorom*–а и *Osibanjo*, која су везана за праћење садржаја неких метала, који се могу наћи у пластици електричног и електронског отпада и мобилних телефона [46].

Табела 6. Садржај неких метала у пластици електричног и електронског отпада и мобилних телефона [46]

	Садржај метала (mg/kg)				Референце
	Pb	Cd	Ni	Ag	
Мешовити пластични остаци–1	249	–	–	–	<i>Matsuto</i> и сарадници [100]
Мешовити пластични остаци–2	254	–	–	–	<i>Matsuto</i> и сарадници [100]
Пластично кућиште (ТВ)	2.250	51,2	–	–	<i>Matsuto</i> и сарадници [100]
Пластична прашина	1.130	–	–	–	<i>Matsuto</i> и сарадници [100]
Мобилни телефон *	10.140	2,93	9.247	65,9	<i>Lincoln</i> и сарадници [101]
Е & Е мешана пластика	70–1.010	13–110	–	–	<i>Nnorom</i> и сарадници [47]
Мобилни телефон *	4.667	ND–3	1.946	235	DTSC [102]
Телефонски апарати *	2.176	6	1.233	78	DTSC [102]

*Анализа урађена коришћењем (*Total Threshold Limit Concentration*) *TTLC* методе

Из приказаних резултата може се видети да је Pb, као потенцијално токсичан и опасан метал, присутан у свим пластичним деловима. Посебно висок садржај овог метала налази се у мобилним телефонима, у моделу из 1998. године чак 10.140 mg/kg, док је у моделу из 2003. године садржај олова смањен за 54 %. Слична ситуација је и са Ni, чији је садржај смањен за готово 80 % у новијем моделу, док је садржај Ag у новијем моделу повећан, за више од 3,5 пута, у односу на количину Ag у старијем моделу.

На департману за одређивање и контролу токсичних супстанци у Калифорнији (*Department of Toxic Substances Control, California*) испитивана је заступљеност штетних и токсичних метала у различитим врстама одбачених електричних и електронских производа (по четири узорка за сваку врсту производа) [102]. У Табели 7., приказане су укупне концентрације одабраних метала: Pb, Cd, Ni и Ag у мобилним телефонима (mg/kg). Четири узорка је довољно [46], да се на основу добијених резултата за одређивање токсичних карактеристика елемената, методама (*Toxicity Characteristics Leaching Procedure – TCLP; Synthetic Precipitation Leaching Procedure – SPLP; Waste Extraction Test – WET; Total Threshold Limit Concentration – TTLC*;) које подразумевају поређење укупних

результата са вредностима граничних концентрација, изведе закључак да ли је испитивани отпад опасан или не.

Табела 7. Укупна концентрација одабраних метала у појединим мобилним телефонима (mg/kg) [102]

Модел моб. телефона	Cd	Pb	Ni	Ag
Motorola	ND*	5.958	1.862	186
Motorola i 1000 plus	2	1.514	2.630	77
Motorola	3	4.656	2.059	160
Motorola i 1000 plus	ND*	5.049	954	398
TTLС levels	100	1.000	2.000	500

*ND (Not Determined) – није одређен

Из Табеле 7. и *TTLС* нивоа, који се односе на вредностих граничних концентрација, за испитиване елементе, јасно се може закључити да је једино Cd далеко испод дозвољених граничних вредности, Ag је довољно испод, Ni у два случаја премашује дозвољене вредности, док је Pb у свим случајевима изнад, а у три случаја знатно изнад вредности граничних концентрација.

Оваква врста испитивања, која подразумевају процену токсичности, је веома значајна, пре свега за одређивање категорије и класификацију отпада, када је неопходно да се установи да ли исти задовољава граничне вредности одговарајућих параметара.

2. 4. 3. Монитори са течним кристалима

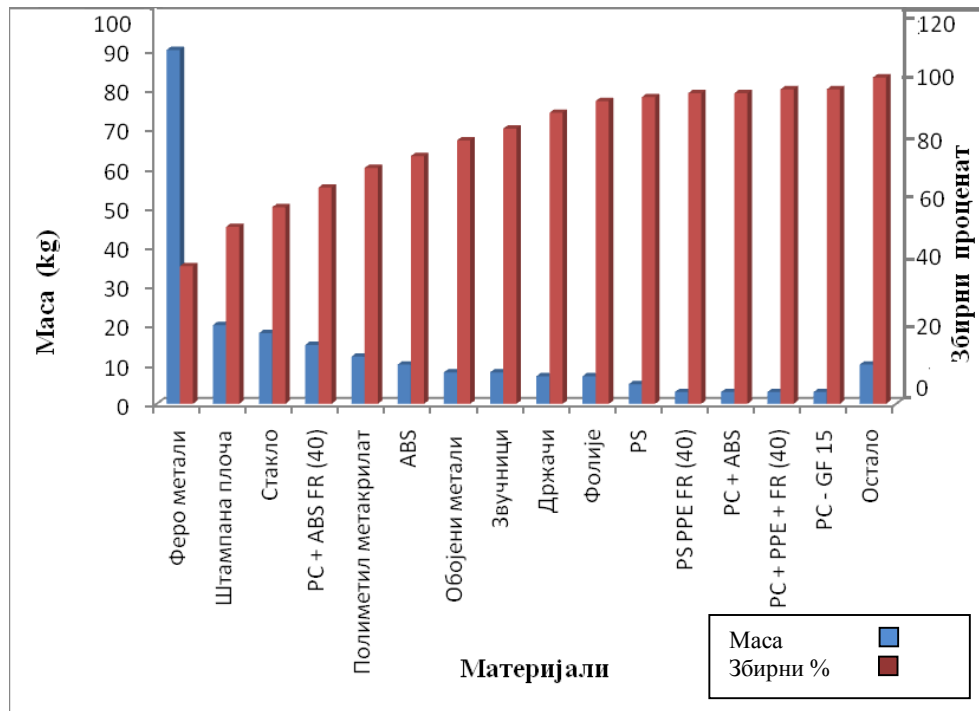
Монитори са течним кристалима, или *LCD* монитори су развијани и унапређивани током протеклих деценија. Карактерише их изузетно мала потрошња електричне енергије, мала тежина и димензије. Најчешће се користе код ТВ–а, лаптоп рачунара, мобилних телефона и калкулатора [103]. Течни кристал није течност у нормалном или научном смислу те речи, зато што не одступа од тока фиксног облика. То је облик полицикличних ароматичних угљоводоника (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons – PAH*), чији унутрашњи молекули имају ограничену покретљивост при електричним стимулацијама. Типичан мобилни телефон садржи неколико милиграма течног кристала између танких стаклених панела [99]. Молекули течних кристала могу да се слободно крећу као течност, али

увек груписани у одређеним правилним облицима као кристали и оријентисани су у једном смеру. Екран садржи слој течног кристала између две стаклене плоче и електроде у облику симбола који треба приказати. Са предње стране екрана налази се поларизациони филтар који пропушта светлост само одређене поларизације [104].

За графички начин рада симболи су у облику тачке, распоређени у мрежу, чиме се омогућава формирање пиксела по целом екрану. Електроде, између којих су течни кристали, поларизоване су под правим углом. Течни кристали, равнајући се према електродама, заузимају исти положај, тј. слојеви између електрода се постепено уврћу. Светлост која пролази кроз кристал биће на исти начин поларизована. Променом напона на електродама може се мењати положај молекула у кристалу, тако да се молекули могу поставити у правцу светлосне осе или ван ње. Када се испред екрана постави поларизациони филтар, зависно од напона на електродама, тј. положаја кристала, појавиће се светла тачка или ће тај део екрана остати затамњен [105].

Различита испитивања тржишта показују да су *LCD* монитори веома брзо постали лидер на тржишту у односу на *CRT*, плазма (*Plasma Display Panel – PDP*), или органске светлеће диоде (*Organic Light Emitting Diodes – OLED*). На основу резултата испитивања тржишта, предвиђено је да ће продаја *LCD* монитора превазићи 80 милијарди долара у 2012. години у Америци [105].

Еколошки безбедна производња, коришћење и третман на крају животног циклуса (*End of Life – EoL*) *LCD* монитора су изазов за све произвођаче, кориснике и рециклере који се баве производима ове растуће технологије [106]. С обзиром да је један од основних циљева Директиве ЕУ о ЕЕ-отпаду да се рециклира 75 % компонената, рачунато по маси производа [15], неопходно је добро познавање састава монитора са течним кристалима, тј. *LCD* монитора, како бе се обезбедила адекватна рециклажа и остварила економска добит. На Слици 14. приказан је масени и збирни процентуални садржај компоненти *LCD* монитора.

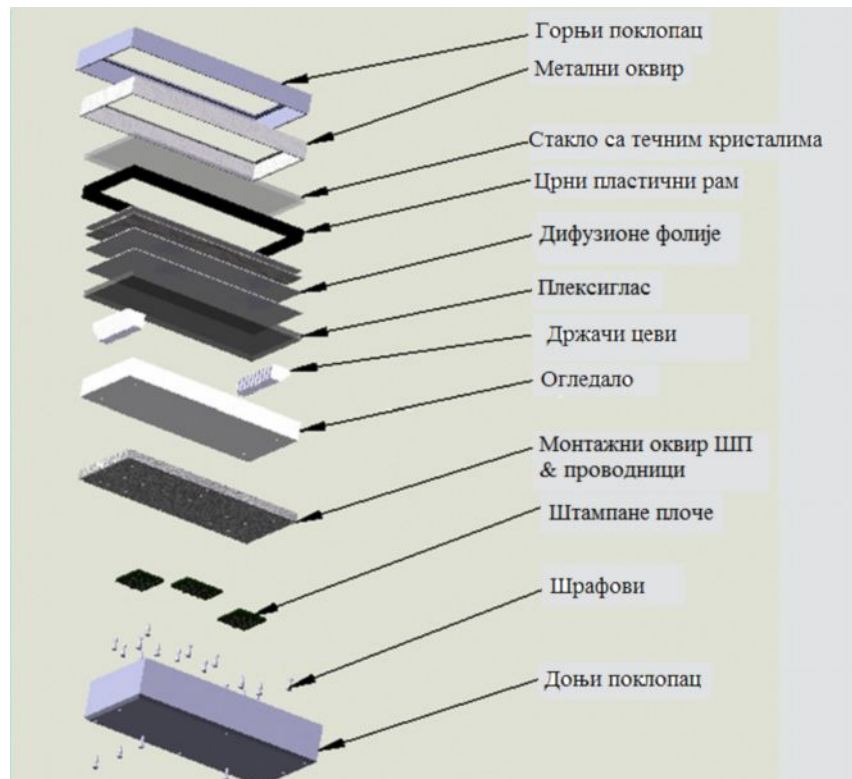


Слика 14. Карактеризација материјала монитора са течним кристалима тј. *LCD* монитора, њихова маса и збирни процентуални садржај [106]

Анализом података приказаних на Слици 14. може се видети да *LCD* монитори садрже значајан удео пластичних материјала, као што су нпр. поликарбонати (*PC*), акрилонитрилни бутадиени (*ABS*), полистирени (*PS*) или поликарбонати са различитим садржајем оптичких влакана (*Glass Fiber – GF*), као што су: *PC–GF(40)*, *PC–GF(20)*, односно поликарбонати (*PC*) и акрилонитрилни бутадиени (*ABS*) са различитим садржајем успоривача горења (*Flame Retardant – FR*), као што су: *PC+ABS+FR(40)*. Уколико су правилно одвојени, ови пластични материјали могу да се рециклирају и употребе у сличним апликацијама [106]. У мониторима са течним кристалима се, поред пластике, налази значајан проценат обојених метала. Охрабрујуће је то што се за издвајање обојених метала користи ефикасна технологија, Едијев сепаратор („*Eddy current*”).

Стакло *LCD* монитора се састоји из више слојева, који обично садрже 25 или више компоненти. Поред металног оквира, пластичног рама, горњег и доњег поклопаца, слојеви монитора са течним кристалима укључују: стакло, течне

кристале, дифузионе пластичне фолије, рефлектујуће фолије, катодну флуоресцентну цев, итд. [107], што је приказано на Слици 15.



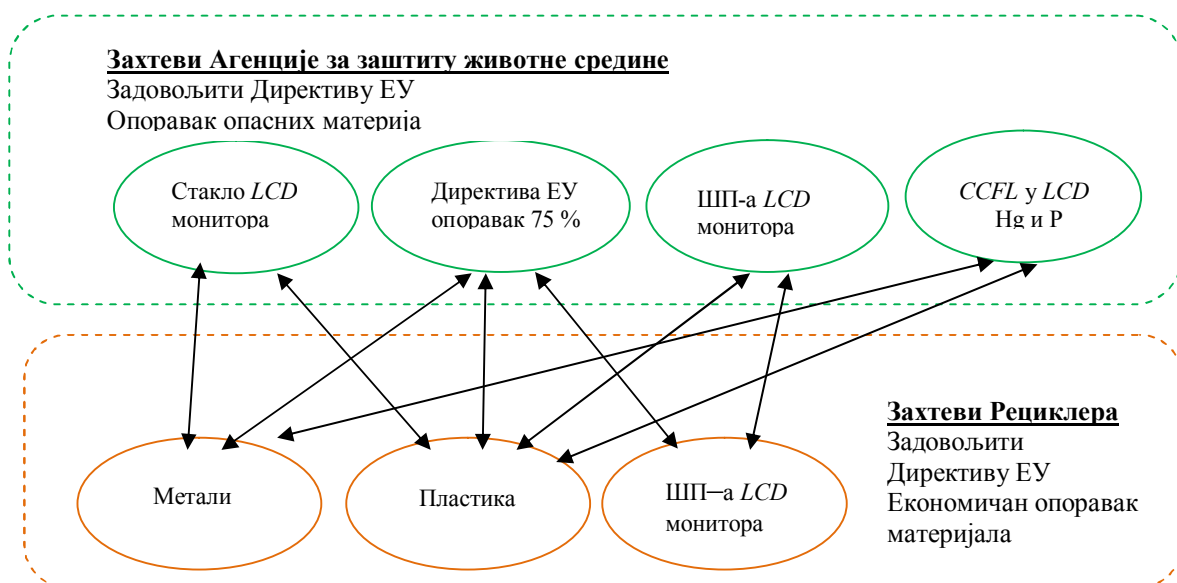
Слика 15. Делови монитора са течним кристалима тј. *LCD* монитора [105]

Саставни делови *LCD* модула садрже велики број потенцијално опасних материјала. Катодне флуоресцентне лампе (*Cold Cathode Fluorescent Lamp – CCFL*) које служе за позадинско осветљење, чине 1 % од укупне тежине *LCD* монитора, али због потенцијално опасних материјала које садрже, захтевају посебну пажњу током процеса демонтаже [106]. С обзиром да катодне флуоресцентне лампе садрже мале количине живе, процењује се да ће се на крају животног циклуса, од 80 милиона монитора са течним кристалима (*LCD-a*) који су у употреби широм света, у 2010. години морати да се одложи између 290 kg и 480 kg живе [105]. Иако произвођачи монитора са течним кристалима тј. *LCD-a* тврде да течни кристали „нису акутно токсични, канцерогени и нису токсични за водене организме” [108], надлежне институције и регулаторни органи земаља, чланица Европске уније, се не слажу. У Директиви 2002/96/ЕС [15] се наводи да монитори са течним кристалима

(заједно са својим кућиштем, у случају да га имају) површине веће од 100 cm² морају да буду уклоњени из било ког одвојено прикупљеног ЕЕ-отпада.

Спаљивање или топљење монитора са течним кристалима, тј. *LCD* монитора, без одговарајућег поступка пречишћавања отпадних гасова, може неповољно утицати на квалитет животне средине и здравље људи, због могућег присуства производа непотпуног сагоревања, у којима се могу наћи полициклични ароматични угљоводоници (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons – PAHs*), као и халогенизована једињења, диоксини и фурани. Установљено је да *PAH*-ови, диоксини и фурани изазивају канцер код лабораторијских животиња и људи.

На основу доступних података установљено је *LCD* монитори представљају ризик по животну средину, па је потребно уклонити их из тока електронског отпада намењеног депоновању и посебно обрадити. Из перспективе рециклера, *LCD* монитори садрже потенцијално вредне обојене метале и пластику која може да се рециклира [105], тако да са економског аспекта, рециклажа *LCD* монитора није занемарљива. Рециклажа *LCD* монитора треба да се заснива на поштовању прописа и закона, који дефинишу услове рециклирања и/или одлагања *LCD* монитора. Неопходно је познавање карактеристика и утицаја *LCD* монитора на животну средину и здравље људи. На Слици 16. илустрована је интеракција односа између регулаторних тела за заштиту животне средине и рециклера.



Слика 16. Интеракција између рециклажних и еколошких регулаторних органа [105]

У процесу рециклаже монитора са течним кристалима, потребно је успоставити баланс између потреба рециклера и законске регулативе [105].

2. 5. ОТПАДНЕ ШТАМПАНЕ ПЛОЧЕ

Штампане плоче (ШП) су саставни део сваког електронског уређаја и имају двоструку улогу. Служе као носач свих пасивних и активних компоненти и истовремено повезују те компоненте у један електронски склоп са танким слојем бакарног проводника на својој површини [109]. Количина значајних, вредних и штетних компонента које се налазе на ШП-ма представља потенцијал за искоришћење вредних компонента, али и за могуће загађење животне средине, с обзиром на штетне и опасне материје које се налазе на њој [110]. Отпадне штампане плоче електричне и електронске опреме чине око 3 % укупне количине ЕЕ-отпада [111].

Према Каталогу отпада [5] који садржи листу од 850 типова отпада, 420 типова је класификовано као опасан отпад. Узимајући у обзир карактеристике, класификацију и кључни број отпада, штампане плоче (рачунара и мобилних телефона) се могу сврстати у:

- Групу 20 – комунални отпад (отпад из домаћинства и сличан отпад из привреде, индустрије и установа) укључујући одвојено сакупљене састојке;
- Подгрупу 01 – Одвојено скупљени састојци (осим 15 01);
- Врсту 35* – одбачена електрична и електронска опрема која није наведена под 20 01 21 и 20 01 23, која садржи опасне компоненте.

Опасан отпад у Каталогу отпада носи ознаку звезде (*). Према наведеном, ШП-е су класификоване кључним бројем 20 01 35*.

С обзиром на листу категорија отпада (*Q* листа), листу категорија опасног отпада према њиховој природи или активности којом се стварају (*Y* листа: *Y6*, *Y10*, *Y17*, *Y18*), листу компонента отпада које га чине опасним (*C* листа: дугачка листа од *C1* до *C18*, *C22*, *C32*, *C49*, *C50*, *C51*), листу опасних карактеристика отпада (*H* листа: *H4–H8*, *H10–H15*), листу поступака и метода одлагања (*D* листа: *D5*) и поновног искоришћења отпада (*R* листа: *R4* и *R5*); граничне вредности

концентрација опасних компоненти у отпаду на основу којих се одређују карактеристике отпада, ШП-е (рачунара и мобилних телефона), су с обзиром на садржај појединих компонената, сврстане у опасан отпад. Због тога је сасвим јасно да се њиховом прикупљању, транспорту, рециклирању и третману у циљу кондиционирања или спаљивања за добијање топлотне енергије, мора посветити дужна пажња.

Велики број истраживача бавио се карактеризацијом отпадних штампаних плоча компјутера, мобилних телефона и других врста ЕЕ-отпада и испитивањем могућности издвајања метала [112–116].

2. 5. 1. Састав штампаних плоча

Састав ШП-а зависи од врсте ЕЕ-уређаја у који је уграђена, стога варира и удео компонената од којих се састоји. Удео различитих компонената се такође мења и са развојем ШП-а нових генерација. Уопштено се компоненте отпадних ШП-а могу поделити на метале и неметале. Мешани узорак ШП-а из различитих ЕЕ-уређаја садржи око 30 % метала (бакар, гвожђе, сребро, злато, итд.) и око 70 % неметалних компоненти (пластика, епоксидне смоле и стаклена влакна) [117, 118].

Метали

У Директиви Европске уније о електричном и електронском отпаду [15] се наводи, да ШП-е веће од 10 cm² морају да буду уклоњене из отпада електричне и електронске опреме јер садрже велики број различитих метала на тако малој површини [119, 120].

Бакар је од металних компоненти најзаступљенији у ШП-а [121]. Његов удео у отпадним ШП-а варира у зависности од врсте ЕЕ-уређаја из којег потиче, чак до 37,5 % [110]. С обзиром на значајну економску вредност (количина и цена бакра која зависи од стања на светским берзама метала), бакар је један од најзначајнијих и најчешће рециклираних метала из отпадних ШП-а.

Следећи по заступљености су алуминијум и гвожђе (око 5 %), олово 2 %, цинк и никл 0,5–1 % [117].

У производњи електронских уређаја користе се значајне количине племенитих метала, првенствено у изради ШП–а. Племенити метали чине више од 80 % укупне економске вредности ШП–е; чак и када је њихова концентрација мања од 1 % мас. [117, 122], рециклирање ових метала из ШП–а је економски исплатив. Концентрација злата у рудама износи просечно 0,5–15 g по тони руде, док је његова концентрација у ШП–а око 10 пута већа (око 150 g/t) [123], или како *Park* и сарадници истичу: „у само једној тони одбачених рачунара има више злата него што се може издвојити из 17 тона руде” [122].

Од племенитих метала, сребро се највише користи у производњи ШП–а, око 5.000 t/god, првенствено за прекидаче и контакте, а у ШП–а је заступљено са 0,1% [123].

Злато је економски највреднија компонента ШП–а и следећи племенити метал по употреби у производњи (око 250 t/god или 8 % укупне потражње). Користи се за жице у интегрисаним колима, као премаз за конекторе или као лем у интегрисаним склоповима (у легури с калајем) [123].

Од племенитих метала код ШП–а користе се паладијум, платина, родијум и иридијум. У многим истраживањима која су се бавила одређивањем садржаја племенитих метала у штампаним плочама из различитих категорија ЕЕ–отпада, истакнуто је да се највећи садржај племенитих метала налази на ШП–ма мобилних телефона и рачунара [124–127]. У Табели 8. је приказан удео одабраних елемената у мешаном узорку штампаних плоча.

Табела 8. Удео одабраних елемената у мешаном узорку штампаних плоча [36]

Елемент	Ag	Al	As	Au	S
Садржај	0,1 %	4,7 %	<0,01 %	0,025 %	0,10 %
Елемент	Ba	Be	Bi	Br	C
Садржај	200 g/t	1,1 g/t	0,17 %	0,54 %	9,6 %
Елемент	Cd	Cl	Cr	Cu	F
Садржај	0,015 %	1,74 %	0.05 %	26,8 %	0,094 %
Елемент	Fe	Ga	Mn	Mo	Ni
Садржај	5,3 %	35 g/t	0,47 %	0,003 %	0,47 %
Елемент	Zn	Sb	Se	SiO₂	Sn
Садржај	1,5 %	0,06 %	41 g/t	15 %	1,0 %
Елемент	Te	Ti	Sc	I	Hg
Садржај	1 g/t	3,4 %	55 g/t	200 g/t	1 g/t
Елемент	Zr	Sr	Pb		
Садржај	30 g/t	10 g/t	2 %		

У процесу рециклаже штампаних плоча приоритет треба дати еколошки и економски ефикасном издвајању материјала, којим се постиже висок степен искоришћења различитих материјала који се у њима налазе. Тиме се смањује губитак драгоцених материјала и штити животна средина од могућег утицаја појединих материја, које услед корозије или другог оштећења могу доспети у животну средину.

Највећи проблем приликом рециклирања ШП-а представља њихов хетерогени састав [36]. Уобичајена процедура у целокупном процесу управљања овом врстом отпадних уређаја, какве су ШП-е, подељена је у неколико фаза:

- одвојено сакупљање,
- складиштење и превоз,
- растављање и сортирање,
- уситњавање и одвајање.

2. 5. 2. Рециклажа отпадних штампаних плоча

Штампане плоче налазе се у готово свим електричним и електронским уређајима, и углавном се састоје од полимера, керамике и метала. С обзиром да је животни век мобилног телефона око годину дана, а компјутера 2–5 година, процењено је да се око 100 милиона мобилних телефона и 17 милиона рачунара

годишње одбаци у свету због неисправне опреме или због застареле технологије [54, 94]. Уколико се претпостави да је просечна маса мобилног телефона око 100 g, може се закључити да се годишње одбаци око 10.000 тона ових телефона. Насупрот томе, само централна процесна јединица (*Central Processing Unit – CPU*) рачунара је тежине око 3 kg. На основу изнетих података, прорачуном је одређено да се годишње одбаци 51.000 тона електронског отпада који потиче само из одбачених централних процесних јединица. Овај прорачун се односи само на процесоре, а катодне цеви и монитори с течним кристалима нису узети у обзир [44, 128].

С обзиром на значајну количину и хетерогеност штампаних плоча које су заступљене у највећем броју електронских уређаја (око 20 %), њихова рециклажа представља веома компликован процес [121]. Са становишта рециклаже, искоришћене штампане плоче могу се сврстати у три категорије, превасходно по отпадној вредности, односно садржају имплементираних племенитих метала и нивоу искористивости истих. То су отпадне штампане плоче са ознакама *H (High level – H)* висок ниво, *M (Medium level – M)* средњи ниво и *L (Low level – L)* низак ниво искористивости.

Штампане плоче ниске искористивости садрже штампане плоче из ТВ-а и плоче из јединица напајања које садрже тешке феритне трансформаторе и велике алуминијумске хладњаке. Штампане плоче средње искористивости укључују високопоуздану опрему са драгоценим металима, који се налазе на пиновима и *edge* конекторима, као и на електронским кондензаторима, као што су алуминијумски кондензатори и сл. Штампане плоче високе искористивости садрже дискретне интегралне компоненте, интегрисана кола, кондензаторе који садрже злато (*Illinois Capacitor – IC*), оптоелектронске компоненте и штампане плоче комплетно или делимично превучене златом.

Ова подела у основи је везана за садржај племенитих метала, јер штампане плоче ниске искористивости садрже веома мали проценат племенитих метала [122].

Генерално, уобичајени процес рециклирања штампаних плоча обухвата: рециклирање компоненти демонтажом и рециклирање материјала механичким процесима, хидрометалуршким, пирометалуршким или комбинацијом ових процеса.

Рециклирање компоненти демонтажом подразумева обраду асемблиране (напаковане) штампане плоче са монтираним електронским компонентама, чији број варира у зависности од сложености плоче. Сложеност штампаних плоча чини њихову рециклажу компликованом и диктира методе уклањања. Сваку од метода карактеришу област примене, цена, поузданост одстрањених компоненти, лабораторијски захтеви. Први корак је визуелни преглед и безбедно одстрањивање компоненти, односно делова који садрже штетне материје, као што су кондензатори и батерије, који се морају уклонити са штампаних плоча. Ове компоненте се издвајају и шаљу у специјализоване погоне на даљи третман.

У Табели 9. приказана је просечна заступљеност различитих материјала у тзв. асемблираној (напакованој) штампаној плочи из електронских уређаја.

Табела 9. Просечна заступљеност различитих материјала у тзв. асемблираној (напакованој) штампаној плочи из електронских уређаја [90]

Материјали који се налазе на ШП-и	Просечна заступљеност (%)
Неметали, тј. полимер очврснут стакленим влакном	70
Бакар	16
Лем	4
Гвожђе, Ферит	3
Никл	2
Сребро	0,05
Злато	0,03
Паладијум	0,01
Остали (бизмут, антимон, тантал и др.)	<0,01

Методе које се примењују у поступању са отпадним ШП-а и рециклажи истих могу се поделити на: термичке, хидрометалуршке, биолошки третман и машинску обраду, као што је приказано у Табели 10.

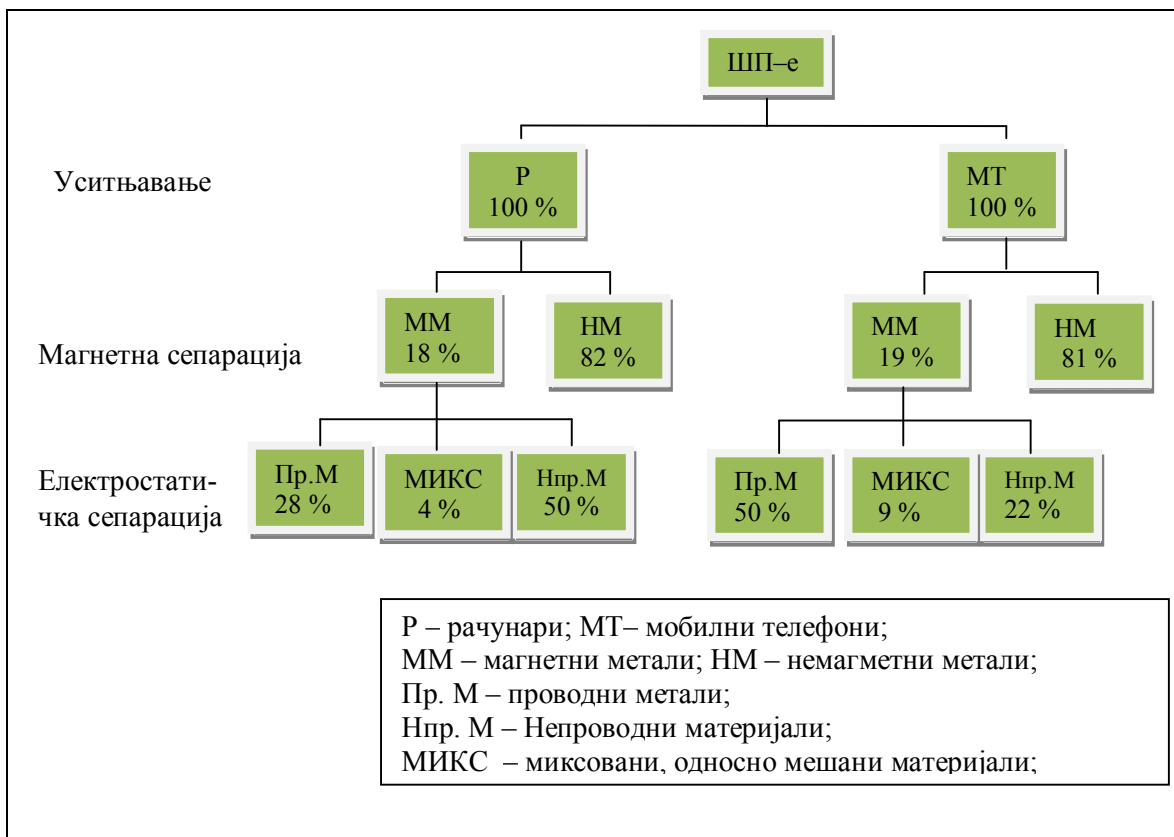
Табела 10. Методе за третман и рециклажу отпадних штампаних плоча [44]

Метод	Термички	Хидрометалуршки	Биолошки третман	Машинска обрада
Технологије	Инсинерација, Пиролиза.	Раставарање у киселини Раставарање у бази Електролиза.	Бактеријско разлагање, Акумулација, Адсорпција.	Демонтажа, Уситњавање, Одвајање.
Одлике	Широк опсег примене; висока ефикасност.	Производи високе чистоће; мање емисије.	Ниска цена; једноставан процес.	Лако руковање; без секундарног загађења.

Да би процес рециклаже штампаних плоча био ефикасан, препоручује се уситњавање, магнетна и електростатичка сепарација вртложним струјама [121]. С обзиром да је удео појединих елемената у штампаним плочама различит, на пример у штампаним плочама мобилних телефона има 34,49 % бакра, а у штампаним плочама рачунара 20,19 %, [129, 130], препоручује се сортирање појединих делова отпадне опреме, пре самог процеса рециклаже.

Код малих електричних и електронских уређаја не одвајају се појединачно делови, него се цели уређај дробе и уситњава, а након одвајања металних фракција преостала мешавина пластичних материјала се хемијски рециклира [131].

На Слици 17. приказани су токови материјала након магнетне и електростатичке сепарације ШП–а рачунара и мобилних телефона; губици из процеса уситњавања су занемарени [130].



Слика 17. Токови одвајања материјала у (мас. %) из узорка штампаних плоча рачунара и мобилних телефона магнетном и електростатичком сепарацијом [130]

Са приказане шеме на Слици 17. може се видети да је фракција магнетних метала прилично уједначена за обе врсте ШП-а и рачунара (18 мас. %) и мобилних телефона (19 мас. %). Магнетни метали (нпр. гвожђе и никл) су компоненте које се обично налазе на површини ШП-е. Упоређујући резултате добијене електростатичком сепарацијом, може се приметити да 50 % фракције магнетних метала (ММ) мобилних телефона чини фракција проводних метала (Пр. М), 9 % припада мешаним материјалима (МИКС), а 22 % се односи на непроводне материјале (Нпр. М) Код рачунара је тај однос другачији, 28 % магнетне фракције чине проводни метали, 4 % мешани и 50 % непроводни материјали, вероватно због разлике у саставу штампаних плоча и степену издвајања материјала. ШП-е мобилних телефона су обично вишеслојне, FR-4 типа, који означава да је највећи део бакра „заробљен” унутар плоче (између два танка филма епоксидне смоле). Ова технологија омогућила је ефикасно функционисање сложених кола на малом

простору. Са друге стране, ШП–е персоналних рачунара су једнослојне, *FR–2* типа, а бакар је депонован на површини. *Murugan* и сарадници су закључили да је вишеслојну штампану плочу теже рециклирати, јер се бакар тешко издваја из епоксидне смоле, чак и у процесу уситњавања, што отежава ревитализацију (опоравак) овог метала [132]. У Табели 11. приказан је садржај метала (мас. %) у фракцијама штампаних плоча рачунара и мобилних телефона, након механичке обраде и одређивања садржаја оптичком емисионом спектрометријом са индуковано спрегнутом плазмом (*ICP–OES Inductively Coupled Plasma with Optical Emission Spectrometry*).

Табела 11. Садржај метала (мас. %) у фракцијама штампаних плоча рачунара и мобилних телефона, након механичке обраде и одређивања садржаја *ICP–OES* методом [130]

мас. %	Рачунар				Мобилни телефон			
	ММ	Пр.М	Микс	Нпр.М	ММ	Пр.М	Микс	Нпр.М
Ag	0,03	0,05	0,00	0,08	0,02	0,16	0,01	0,02
Al	1,23	2,41	0,15	1,91	0,03	0,20	0,01	0,02
Au	0,04	0,05	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	1,88	11,17	0,58	6,56	3,58	24,32	4,09	2,50
Fe	6,97	0,06	0,01	0,29	10,51	0,05	0,00	0,01
Ni	0,25	0,44	0,00	0,07	1,23	1,34	0,04	0,02
Pb	0,64	3,29	0,09	1,51	0,37	1,39	0,08	0,03
Sn	1,02	5,39	0,16	2,26	0,52	2,72	0,12	0,03
Zn	0,56	2,64	0,14	1,14	0,14	5,75	0,02	0,01

На основу података приказаних у Табели 11. може се пратити ефикасност селекције метала у процесу механичке обраде. Садржај метала у различитим фракцијама показује колико су успешно издвојени поједини метали након магнетне и електростатичке сепарације. На пример, олово и калај се појављују у свим фракцијама; свакако највише у фракцији проводних метала, јер се иначе користе за заваривање електронских компоненти али, су заступљени и у осталим фракцијама, у знатно мањем проценту.

У Табели 12. дат је преглед концентрација метала (мас. %) у отпадним штампаним плочама из публикованих радова, из различитих периода, као и поређење са резултатима добијеним у анализи метала *ICP–OES* методом (укупним садржајем за сваки елемент из Табеле 11.). Овакав приказ омогућава праћење промене садржаја појединих метала у отпадним штампаним плочама из 1991., 2003, и 2009. године.

Табела 12. Концентрације метала (мас. %) у штампаним плочама, публиковане у радовима, из различитих периода, као и поређење са резултатима укупног садржаја за сваки елемент (збирно у свим фракцијама), добијеним у анализи метала *ICP-OES* методом из Табеле 11.

мас. %	<i>Park</i> и <i>Fray</i> (2009) [122]	<i>Yang</i> и сар. (2009) [133]	<i>Guo</i> и сар. (2009) [134]	<i>Goosey</i> и <i>Kellner</i> (2003) [135]	<i>Sum</i> (1991) [136]	ШП МТ* [130]	ШП ПР* [130]
Ag	0,001	–	0,33	0,05	0,2	0,21	0,16
Pd	0,01	–	–	0,01	0,005	–	–
Al	5,0	–	4,7	–	–	0,26	5,7
Au	0,025	–	0,008	0,03	0,1	0,00	0,13
Cu	16,0	25,06	26,8	16	20	34,49	20,19
Fe	5,0	0,66	5,3	3	8	10,57	7,33
Ni	1,0	0,0024	0,47	2	2	2,63	0,43
Pb	2,0	0,80	–	–	2	1,87	5,53
Sn	3,0	–	1,0	–	4	3,39	8,83
Zn	1,0	0,04	1,5	–	1	5,92	4,48

* ШП МТ – штампане плоче мобилних телефона

* ШП ПР – штампане плоче персоналних рачунара

Једна од могућих метода рециклаже штампаних плоча и опоравка органских и неорганских фракција је пиролиза. Пиролиза је метода термичке обраде штампаних плоча, без присуства кисеоника, која је примењивана у поступцима рециклаже синтетичких полимера [137–139], укључујући полимере који се мешају са стакленим влакнима [140].

Као производ пиролизе настају органска уља и гасови. У току процеса пиролизе ШП–а рачунара настаје у просеку 68,9 % остатка, 22,7 % уља, и 4,7 % гаса, док пиролизом ШП–а мобилних телефона настаје просечно 82,2 % остатка, 15,2 % уља, и 2,3 % гаса. Састав насталих гасова у току процеса пиролизе штампаних плоча приказан је у Табели 13.

Далеко најзаступљенији гасови су CO_2 и CO , затим водоник, метан, бутан, пропан, бром и хлор. Да би се избегло настајање и емисија диоксида и фурана неопходно је да се процес одиграва под вакумом, на температури вишој од $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ [43].

Табела 13. Масени састав гасова из процеса пиролизе штампаних плоча рачунара, ТВ уређаја и мобилних телефона (мас. %) [43]

Компонента	Рачунари	ТВ уређаји	Мобилни телефони
H₂	4,6	3,2	5,7
CO	27,0	21,8	36,1
CO₂	51,0	51,5	45,8
Метан	10,3	14,0	6,4
Етен	0,6	1,1	0,5
Етан	1,9	2,7	0,6
Прпен	2,0	1,1	2,7
Пропан	1,0	1,6	0,4
Бутен	0,8	1,8	1,0
Бутан	0,5	1,2	0,2
СЮ	0	0	0,1
Br	0,3	0,1	0,5

У принципу, механичке и хидрометалуршке методе се најчешће користе у рециклажи отпадних ШП–а. Многи истраживачи су користили различите раставараче, како би издвојили, пре свега највредније метале [141–143]. У хидрометалуршким поступцима рециклаже ШП–а основни проблем представљају агресивни растварачи. Царска вода, као растварач, коришћена је углавном због брзог растварања злата, али с обзиром да је веома агресивна и изазива интензивну оксидацију и корозију опреме, као и проблем са киселим отпадним водама, углавном се користи у експерименталне сврхе. Цијанидни растварачи су широко примењивани у рециклирању злата, али како се овом методом добијају цијанидне отпадне воде, које могу довести до озбиљних оштећења људског здравља и животне средине, ова метода је постепено избачена [37]. Тиосулфат је нетоксичан и јефтин реагенс, међутим, како би се постигла боља ревитализација злата, неопходно је користити велике количине овог реагенса, што знатно повећава трошкове рециклирања. Излуживање злата тиоуреом из отпадних ШП–а је метод који у потпуности одговара, како због брзе реакције са златом и ниске цене, тако и због мањег утицаја на животну средину у поређењу са цијанидом [144]. Како теоријска и примењена истраживања излуживања злата тиоуреом нису привукла много пажње, рађена су додатна истраживања, у којима је анализиран ефекат излуживања злата и сребра из ШП–а отпадних мобилних телефона тиоуреом [145].

У случају неправилног третмана, отпадне ШП–е могу представљати извор загађења ваздуха, воде, и земљишта [37]. Такође у зависности од карактеристика средине у којој се налазе, као и од карактеристика и мобилности загађујућих материја, опасне и штетне материје могу да мигрирају у воде и земљиште, и преко биљног и животињског света уђу у ланац исхране, и угрозе и хуману популацију [77].

3. ЕКСПЕРИМЕНТ

У оквиру експерименталног дела ове докторске дисертације извршена је карактеризација отпадних штампаних плоча рачунара и одабраних мобилних телефона. Испитиване су две различите врсте ШП–а, како би се утврдило да ли ШП–е рачунара и модели мобилних телефона који су испитивани (произведени од стране највећих светских произвођача у 2005. години), *Nokia 6230i* и *Samsung D 600*, који се у великој мери сада одбацују као застарели, садрже опасне и штетне метале, као што су олово, арсен и др. Такође, циљ експеримента био је, да се одреди у којим деловима штампаних плоча су концентрисани поједини метали, јер би се издвајањем одређених металних делова пре процеса топљења, могла обезбедити боља селективност, а тиме и боља ревитализација неких племенитих метала.

Супституција опасних, штетних и племенитих метала новоразвијеним трокомпонентним легурама обухватила је и експериментална истраживања која се односе на испитивања наменски одабраних легура *Au–Cu–Sb*, *Ga–Sb–Zn*, чији су елементи саставни метални делови мобилних телефона и рачунара.

3. 1. ИСПИТИВАЊЕ И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ЕЛЕКТРОНСКОГ ОТПАДА

Избор методе која ће бити примењена за испитивање и карактеризацију електронског отпада, зависи од параметара који се одређују: тешки метали, органске загађујуће материје, радионуклиди, неоргански конституенти, разни физичко–хемијски параметри, итд. Осетљивост и тачност аналитичке методе, а у

складу с тим и аналитичке технике, од изузетног су значаја за избор технике. Међутим, често на избор најпогодније технике утичу и други параметри, као што су: економичност и продуктивност, ниво концентрације испитиваних елемената, као и број узорака.

Неке од најчешће примењиваних метода за испитивање и карактеризацију електронског отпада су описане у следећим подпоглављима, како би се сагледале предности одабраних метода коришћених у експерименталном раду.

3. 1. 1. Рендгенска флуоресцентна спектрометрија

Рендгенска флуоресцентна спектрометрија (*X-ray fluorescence (XRF)*) је метода, код које се узорак смешта на путу снопа x -зрака одређене таласне дужине, при чему долази до побуђивања узорака и емисије x -зрака, карактеристичних таласних дужина. Као извори зрачења користе се или рендгенске цеви или радиоактивни извори. На основу емитованог зрачења добија се квалитативна и квантитативна информација о присутним елементима. Ова неструктивна, брза, универзална и релативно једноставна метода за аналитичку мултиелементарну анализу може се користити за анализу свих елемената са атомским масама од 11 (Na) до 92 (U); елементи се могу одређивати симултано. С обзиром на могућност једноставног преноса, неинвазивност технике, која не захтева посебну припрему узорака, ова метода погодна је за теренска испитивања, која подразумевају анализе квантитативног и квалитативног састава испитиваних узорака [146].



Слика 18. XRF анализер

3. 1. 2. Атомска апсорпциона спектрометрија

Атомска апсорпциона спектрометрија (*Atomic Absorption Spectroscopy – AAS*) је деструктивна техника, код које узорак мора бити у течном стању, то јест чврст узорак се мора на адекватан начин припремити, пре мерења. Узорак се поставља на пут снопа светлости одређене таласне дужине и мери се количина апсорбованог зрачења. Атоми неког елемента апсорбоваће само ону енергију која им омогућава прелаз са нижег на више енергетско стање. Таласна дужина атомске спектралне линије је карактеристична за сваки елемент, док је интензитет емитоване светлости пропорционалан броју атома елемента. У зависности од начина атомизације узорка, метода *AAS* може бити:

пламена *AAS* (*Flameless Atomic Absorption Spectrometry FL–AAS*), где се узорак уводи аспирацијом у пламен, најчешће од ваздух/ацетилен смеше (нешто ређе се користи азот субоксид/ацетилен);

хидридна *AAS* (*Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometric HG–AAS*) или техника хладне паре (*Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry CV–AAS*), се најчешће користи за анализу елемената који лако формирају металне хидриде (As, Se) и Hg која се преводи у гасно стање. Пре увођења ових елемената у сноп светлости развија се хемијска реакција да би се добио жељени облик елемента; и

графитна атомска апсорпциона спектрометрија (*Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry GF–AAS*), где се мала количина узорка директно ињектира у графитну тубу која се електрично греје и затим изведе атомизација.

Пламен је најпогоднији и најрепродуктивнији за атомизацију, али је најмање ефикасан. Само 0,1 % укупне масе узорка се атомизује у пламену, максимално 10 % се унесе у пламен. Хидридна техника је разрађена за одређивање елемената који граде испарљиве хидриде: Ge, Sn, Pb, As, Bi, Se и Te. Овом техником се поред 100–струког повећања осетљивости одређивања, постиже и издвајање елемената из сложеног матрикса [147].

3. 1. 3. Оптичка емисиона спектрометрија са индуктивно спрегнутом плазмом

Побуђивање узорка код оптичке емисионе спектрометрије са индуктивно спрегнутом плазмом (*Inductively Coupled Plasma with Optical Emission Spectrometry – ICP–OES*) остварује се у плазми аргона, при чему се емитује зрачење карактеристичних таласних дужина. Квалитативни и квантитативни подаци се добијају на основу веома изражене специфичности емитованог зрачења и његовог интензитета. Узорак се уноси у *ICP–OES* инструмент аспирацијом (усисавање пумпом или бризгалицом) и мора бити у течном стању, а елементи се могу одређивати симултано. Осетљивост *ICP–OES* је за већину елемената истог реда величине као код пламене атомске апсорпционе спектрометрије *FL–AAS*, а за елементе који граде рефракторне оксиде (Si, W, V, Mo) и неке неметале (P, S) *ICP–OES* је знатно осетљивија техника од *AAS*. Оптичка емисиона спектрометрија са индуктивно спрегнутом плазмом је једна од погодних аналитичких метода за одређивање трагова елемената у различитим узорцима, која обезбеђује специјацију изотопа. Метода *ICP–OES* користи струју високо јонизованог аргона који пролази кроз магнетно поље завојнице. Високо фреквентно магнетно поље јонизује аргон, који је инертни гас и формира се плазма. Плазма развија температуру од 8.000 до 10.000 К (Келвина) што омогућује одређивање око 75 елемената из периодног система. Техника коју користи *ICP* за мерење узорака је оптичка емисиона спектрометрија (*OES*), тј. уређај ради на принципу емисије. Да би се узорак могао унети у плазму, прво је потребно распршити га, односно небулазирати, што се постиже небулајзером. Када се узорак уводи у плазму, која развија високу температуру, долази до побуђивања електрона. Приликом враћања електрона у основно стање долази до емисије светлости одређене таласне дужине која се мери на детектору. Течни и гасовити узорци могу директно да се испитују овом методом, док чврсти узорци захтевају екстракцију и растварање у киселинама [148].

На Слици 19. приказан је уређај оптичко–емисионе спектрофотометрије са индуктивно спрегнутом плазмом.



Слика 19. Уређај за одређивање концентрација великог броја елемената, оптичко-емисионом спектрофотометријом са индуктивно спрегнутом плазмом

3. 1. 4. Масена спектрометрија са индуктивно спрегнутом плазмом

Масена спектрометрија са индуктивно спрегнутом плазмом *ICP-MS* (*Inductively Coupled Plasma with Mass Spectrometry*) је аналитичка метода која се користи за одређивање веома ниских концентрација великог броја елемената, метала и неких неметала, реда величине 10^{-6} до 10^{-9} g dm⁻³. То се постиже јонизацијом узорка индуктивно спрегнутом плазмом, а затим се масеним спектрометром квалитативно и квантитативно дефинишу јони. У поређењу са атомским апсорпционим техникама, *ICP-MS* има већу брзину, прецизност и осетљивост. Међутим, ова метода је подложнија траговима нечистоћа од стакла и реагенаса. Поред тога, присуство неких јона може да омета одређивање других јона [149, 150]. Увођење узорка и побуђивање код масене спектрометрије са индуковано спрегнутом плазмом *ICP-MS* је идентично као код *ICP-OES*, међутим детекцијски систем је потпуно другачији. Јони који се добијају у плазми раздвајају се и идентификују у масеном спектрометру. Поред симултане анализе, *ICP-MS* омогућава и анализу изотопског састава. Ова техника се одликује изузетном осетљивошћу за велики број елемената, реда величине као за *GF-AAS*, а за доста елемената осетљивост је чак и боља.

Избор методе која ће се применити у одређеном испитивању зависи од много фактора. Осетљивост и тачност аналитичке методе, а у складу с тим и аналитичке технике, од изузетног су значаја за избор технике. Међутим, често на избор најпогодније технике утичу и други параметри, као што су: економичност и продуктивност, ниво концентрације испитиваних елемената, као и број узорака.

3. 2. 1. Методе за испитивање токсичности отпада

Отпад који се третира или одлаже на различитим класама депонија, треба да испуњава граничне вредности параметара према листама параметара за испитивање отпада за третирање или одлагање, утврђеним посебним прописом којим се уређују категорије, испитивање и класификација отпада (у даљем тексту: граничне вредности параметара за одлагање отпада). За одређивање категорије и класификацију отпада, неопходно је да се установи да ли исти задовољава граничне вредности одговарајућих параметара [4].

У испитивањима се примењују стандардне референтне методе за испитивање без разарања дефинисане одговарајућим стандардима, националним, (Српски стандарди и сродни документи означавају се ознаком која почиње скраћеницом – *SRPS*), стандардима Европске уније (који се означавају скраћеницом – *EN*) интернационалним стандардним методама, *ISO (International Organization for Standardization)*, *EPA (Environmental Protection Agency)*, *AOAC (Analyses of Official Analytical Chemists)*, *ASTM (American Society for Testing and Materials)* и другим релевантним стандардима.

Усвојено је неколико метода испитивања које се користе у процени животног циклуса и токсичности отпада (и других чврстих отпадних материја), с циљем правилног управљања и одлагања отпада. Методе које се примењују су: *TCLP (Toxicity Characteristics Leaching Procedure)* – метода одређивања токсичних карактеристика излуживањем; *SPLP (Synthetic Precipitation Leaching Procedure)* – метода за одређивање излуживања синтетичком кишницом; *WET – (Waste Extraction Test)* тест екстракције отпада и *TTLP (Total's Test Leaching Procedure)* такозвани тотал тест излуживања који подразумева поређење укупних резултата са

вредностима граничних концентрација. Неопходно је истаћи да се методе за испитивање отпада примењују како би се избегло одлагање опасног отпада на депонију за неопасан отпад.

Метода одређивања токсичних карактеристика излуживања

Метода *TCLP* је аналитичка, екстрактивна хемијска метода за анализу узорка отпада, којом се симулира растварање анализата на депонији. Методологија испитивања се користи за утврђивање да ли је отпад окарактерисан као опасан (*D*-листа) и како би се избегло одлагање опасног отпада на депоније намењене одлагању неопасног отпада. Анализирају се екстраховане супстанце и пореде са прописаним граничним вредностима параметара отпада. Уколико су аналитички резултати добијени овим поступком испод максимално одређених граничних вредности одговарајућих параметара, отпад може бити прихваћен за одлагање. У супротном, када су вредности испитиваних параметара изнад максимално одређених граничних вредности, отпад мора да се третира у постројењу за одлагање опасног отпада, што трошкове одлагања може да повећа са око 20 \$/тони до чак 500 \$/тони [151].

Како су трошкови одлагања опасног отпада изузетно велики, неопходно је овим поступком утврдити категорију отпада; *TCLP* поступак (метода је из САД-а, али се користи и у Европи) се углавном користи за класификацију отпада у случају одлагања материјала. Због тога, за одређивање количине и концентрације полутаната у процедурним отпадним водама (вода која се ствара и продире у тело депоније и која потиче од атмосферских падавина, влаге присутне у самом материјалу и перкулације воде кроз завршни покривни слој и тело депоније), могу да се користе и друге технике.

Метода *TCLP* се састоји из четири основна корака: узорковање, припрема узорка за излуживање, припрема за анализу *TCLP* раствором, којим се симулира кишница и одређује како би се понашао испитивани отпад на депонији, у контакту са кишницом и врши анализа супстанци које би прешле у раствор (процедне воде).

У *TCLP* поступку, основна је рН вредност узоркованог материјала. Одређена маса узорка се меша са раствором, а на основу почетне рН вредности се одређује које рН раствора ће бити коришћено у анализи. На основу граничних вредности за поједине елементе и једињења код *TCLP* методе, врши се испирање материјала сирћетном киселином/раствором натријум хидроксида у односу 1:20 између мешавине узорка и растварача. На пример, *TCLP* посуда може да садржи 100 g узорка и 2000 ml раствора. Мешавина процедних вода убацује се у затворену посуду за општу екстракцију анализата, или затворену посуду под вакумом, због испарљивих органских једињења и меша у тресилици по 18 сати, како би се симулирало дуже време излуживања. Узорак се затим филтрира, и анализира [152].

Метода за одређивање излуживања услед деловања синтетичком кишницом

Метода *SPLP* се примењује у случајевима када је потребна процена излуживања киселина и мобилности метала из напуштених рудника или процедних вода и других загађујућих материја из отпада. Такође, у случајевима када је потребна брза и прецизна карактеризација отпадних материјала, како би се помогло у скринингу (систематском испитивању или процени, урађеном посебно за детекцију нежељене супстанце) геохемијских процена, и одређивања приоритета за санацију. Методологија испитивања слична је претходној методи, којом се у лабораторијским условима, синтетичком кишницом симулирају услови излуживања из напуштених рудника или отпада [153].

Тест екстракције отпада

WET метода се користи да би се утврдиле количине екстрахованих материја из отпада или другог материјала. Ова метода, као и претходно описане методе у овом подпоглављу, подразумева поређење добијених резултата са вредностима граничних концентрација, како би се утврдило да ли отпадни материјал садржи или не садржи отровне супстанце. Укупне концентрације супстанци утврђују се

анализом узорака отпада, или других материјала, који испуњавају услове, за анализу; то су сви метални елементи и њихова једињења, осим шестовалентног хрома и органских једињења олова. Све наведене методе за процену животног циклуса и токсичности отпада и других чврстих отпадних материја, су физичко/хемијске методе које користе технике симулације како би се проценило шта се дешава са отпадом на депонији [154] и примењују се у случајевима када је потребно извршити карактеризацију отпада намењеног депоновању.

3. 3. ИСПИТИВАЊЕ И КРАКТЕРИЗАЦИЈА ОТПАДНИХ ШТАМПЕНИХ ПЛОЧА РАЧУНАРА И МОБИЛНИХ ТЕЛЕФОНА

Методе које су коришћене само за испитивање и карактеризацију отпадних ШП–а рачунара и мобилних телефона су: *XRF*, *SEM–EDS* и *ICP–OES*. Наиме, отпад који је испитиван у овој докторској дисертацији намењен је рециклирању, а не одлагању. Метода рендгенске флуоресцентне спектрометрије је коришћена због неинвазивности и брзине испитивања, која не захтева посебну припрему узорака. Механички издвојени карактеристични делови отпадне ШП–е рачунара, директно су анализирани овом методом, без претходне припреме и топљења узорака. Испитивање је изведено на: *EDXRF* спектрометру са *CANBERRA* Si (Li) детектором и ^{241}Am , ^{55}Fe , и ^{109}Cd изворима за ексцитацију.

Истопљени узорци отпадних ШП–а мобилних телефона, Y_1 и Y_2 су, након што су испитивани другим методама, растворени су на одговарајући начин и раствори су анализирани *ICP–OES* методом. С обзиром да је ова метода изузетно прецизна, јер је у стању да детектује метале и неке неметале у веома ниским концентрацијама, коришћена је како би се проверио састав и удео петнаестак метала у испитиваним узорцима Y_1 и Y_2 . Испитивање је изведено у Институту за нуклеарне науке „Винча” у лабораторији за физичку хемију – 050, на уређају *ICP spectrometer Spectro Flame (Spectro Analytical Instruments, Germany)*, чији *RF* генератор ради на 27,12 MHz са снагом од 2,5 kV, који користи фотомултипликатор за појачавање сигнала и демонтажни пламеник. На овом уређају се симултано одређује 30 елемената, чији је аналитички опсег таласних дужина: 167–455 nm.

3. 4. МЕТОДЕ ЗА ИСПИТИВАЊЕ И КАРАКТЕРИЗАЦИЈУ ТРОКОМПОНЕНТНИХ ЛЕГУРА

За испитивање и карактеризацију одабраних трокомпонентних смеша, које представљају различите варијације удела појединих конститутивних елемената, примењене су следеће методе: скенирајућа електронска микроскопија са енергетско дисперзивном спектроскопијом *SEM–EDS (Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy)*, диференцијално термијска анализа *DTA (Differential Thermal Analysis)*, диференцијално скенирајућа калориметрија *DSC (Differential Scanning Calorimetry)*, оптичка микроскопија (*Optical microscopy*), *Brinell* метода за испитивање тврдоће, *Vickers* метода за испитивање микротврдоће, електропроводљивост. Такође, за испитивање одабраних трокомпонентних система примењене су и теоријске методе и одговарајуће базе података, које су коришћене у дефинисању фазних равнотежа, температура фазних трансформација, инваријантних реакција, ликвидус температура, односно дефинисању тројних дијаграма стања. Вршена су испитивања већег броја узорака, трокомпонентних легура: *Au–Cu–Sb* и *Ga–Sb–Zn*, припремљених од метала чистоће 99,99 %, које је одговарајућим поступцима и третманом електронског отпада, пре свега ШП–а рачунара и мобилних телефона, могуће добити у процесу рециклаже.

3. 4 .1. Аналитичке методе и одговарајуће базе података коришћене за дефинисање трокомпонентних дијаграма стања

Фазни дијаграми *Au–Cu–Sb* и *Ga–Sb–Zn* трокомпонентних система, чији су елементи саставни делови мобилних телефона и рачунара, проучавани су експериментално и аналитички применом *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams)* теоријске методе. Прорачуни су изведени применом *COST 531* базе података (*Solders Data Base*), коришћењем *Thermo–Calc* и *PANDAT 8.1*. софтверских пакета. Карактеристични фазни дијаграми трокомпонентних *Au–Cu–Sb* и *Ga–Sb–Zn* система прорачунати су на основу оптимизираних термодинамичких параметара за саставне бинарне системе.

У оквиру *COST 531* [155] и *SGTE (Scientific Group Thermodata Europe)*, термодинамичке унарне базе података, најновије верзије 4.4. *SGTE* [156] садржане

су вредности *Gibbs*-ових енергија за чисте елементе. Ова база садржи податке за пажљиво одабране бинарне фазне дијаграме, погодне за предвиђање фазне равнотеже вишекомпонентних система.

Теоријске основе за прорачун одабраних трокомпонентних легура

CALPHAD метода

Предвиђање термодинамичких особина трокомпонентних система, на основу познатих особина бинарних система, има велики теоријски и практичан значај. До сада развијени модели термодинамичког предвиђања пружају могућност брзог израчунавања термодинамичких величина. Према *Hillert*-у [157], термодинамички модели предвиђања се могу поделити у две групе, на: симетричне моделе – *Kohler*, *Muggianu* и асиметричне моделе – *Hillert*, *Toop*. Поред ових класичних модела предвиђања трмодинамичких особина, развијен је велики број других модела [158]: општи модел раствора, модели по *Bonnier*-у, *Colinet*-у, *Hoch-Arpshofen*-у, *LCPT* модел и др.

Данас је у широкој употреби велики број софтверских пакета за прорачун термодинамичких особина, као и фазних равнотежа у вишекомпонентним системима, који се заснивају на поменутиим моделима термодинамичког предвиђања. Најчешће коришћени софтверски пакети у свету код нас су: *Thermo Calc*, *MTDATA*, *FACT*, *Pandat* и др.

Основне теоријске методе *CALPHAD* (*CAL*culat*ion of PH*ase *D*iagrams) су дате у литератури [159], а овде су представљене само кратке теоријске основе ове методе.

Према *SGTE* (*Scientific Group Thermo*data *E*urope) температурној зависности, моларна *Gibbsova* енергија фаза ϕ се може сматрати сумом различитих система или доприноса:

$$G_m^\phi = G_{ref}^\phi + G_{id}^\phi + G_E^\phi + G_{mag}^\phi + G_P^\phi + \dots \quad (1) \quad [159]$$

Где је G_{ref}^{ϕ} моларна *Gibbsova* енергија измерене суме система, чији су конститутивни делови (елементи, врста, конститутивни састави и др.), релативне фазе ϕ до изабраног стања (типична стабилност елемената, референтно стање *SER*),

$$G_{ref}^{\phi} = \sum_{i=1}^n x_i \cdot G_i^{\phi} \quad (2) \quad [160]$$

и њихова зависност од температуре дата је изразом:

$$G(T) = a + bT + cT \ln(T) + \sum_i d_i T^n \quad (3) \quad [161]$$

где су $a-d_i$ подесни коефицијенти.

У случају када је саставни део *Gibbsove* енергије стехиометријски и обично приказан са G_{ref}^{ϕ} , формираном из релативног састава и референтног стања, важи израз:

$$G_{ref}^{\phi} = \sum_{i=1}^n x_i \cdot G_i^{\phi} + G_f \quad (4) \quad [162]$$

Стање *Gibbsove* енергије идеалног случаја мешања саставних делова кристалне решетке, означено као G_{id}^{ϕ} , може се приказати изразом:

$$G_{id}^{\phi} = RT \sum_{i=1}^n x_i \cdot \ln(x_i), \quad i=1, \dots, n, \quad (5) \quad [158]$$

где је n – конститутивни систем.

За случај када је *Gibbsova* енергија представљена изразом који описује утицај неидеалног стања на термодинамичка својства, важи решење фазе која је дата *Muggiani* симетричним моделом и постојаношћу *Redlich Kister* облика [161, 162]:

$$G_E^\phi = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n x_i x_j \sum_{z=0}^m {}^z L(x_i - x_j)^z + \sum_{\substack{i,j,k=1 \\ i \neq j \neq k}}^n x_i x_j x_k L_{ijk} \quad z=0, \dots, m \quad (6) \quad [161]$$

где је G_E^ϕ *Gibbsove* енергије, која описује утицај неидеалног стања на термодинамичка својства, при чему температура зависи од интеракционих параметара, μ описујући промене интеракције између саставних делова i и j , описаних као ${}^z L$.

Течна фаза и раствор чврсте фазе су моделовани на овакав начин, или као више комплексних фаза, као интерметални састави, који су обично моделовани коришћењем саставних делова енергије формирања, где се кристална структура може сматрати сумом субрешетака l , у којој се може изложити субјект који има предност, са једним или више саставних елемената за сваку фазу и дата је формулом G_{ref}^ϕ :

$$G_{ref}^\phi = \sum y_i^s \cdot y_j^t \cdot \dots \cdot y_k^u G_{(i;j:\dots:k)}, i,j,k=1, \dots, n, s,t,u=1, \quad (7) \quad [162]$$

где је граница за сваки саставни елемент на релевантној субрешетки s, t, u . Мере $G(i; k)$, представљају *Gibbsove* енергије састава (формула (5)) виртуалних компонената или где је свака субрешетка запоседнута само једном компонентом. Типично, само неке од ових компонената могу постојати у стварности, али су сви крајњи релевантни чланови потребни за моделовање.

Идеални услови мешања дати су једначином:

$$G_{ref}^\phi = \sum f_{p=1} \cdot \sum y_i^p \cdot \ln(y_i^p) \quad (8) \quad [163]$$

где је f_p стехиометријски коефицијент за дату субрешетку, друга сума описује ефекат идеалног мешања са субрешетком. Услови су дати формулом (9):

$$G_{ref}^\phi = \sum y_i^p \cdot y_j^q \cdot y_k^r L_{(i,j;k)} \quad \text{где } L_{(i,j;k)} = \sum {}^z L_{(i,j;k)} \cdot (y_i^p - y_j^q)^z \quad (9) \quad [164]$$

Параметри $L(i, j, k)$, описују моларну интеракцију саставних делова i и j у првој субрешетки, где је друга субрешетка пуна и у потпуности окупирана

компонентом k . Ово описивање може бити опсежно у истом случају као у неком броју решетака.

Овај модел је коришћен за екстензивно интерпретирање интерметалних компонената, представљених у бази података; специфичан модел коришћен за сваку фазу у бази података укључујући број субрешетака и њихових компонената; неке од субрешетака имају три или више индикационих компонената, растапањем додатних елемената, исти се могу придружити као фаза у мултикомпонентни систем, из бинарног система.

Потребни су додатни услови за детаљно описивање *Gibbsove* енергије приказане изразом (6) магнетичног приноса G^Φ , која је пример мере услова G_E^Φ у изразу [162].

Неумереност или прекорачење *Gibbsove* енергије граница је магнетични принос G_{mag}^Φ који показује, да уколико је материјални субјект магнетичног понашања, они представљају најважније услове моделовања термодинамичких својстава. Други услови могу бити описани приносом e , g из додирне тачке енергије, енергије пластичне деформације и др. Мера ових приноса је обично значајно спорија у металним системима, од граница приступа *Gibbsove* енергије и магнетичних приноса; они нису узети у компилацији базе података.

Метода *CALPHAD* пружа могућности да се на основу оптимизираних термодинамичких параметара, за саставне бинарне системе, изврши термодинамичко предвиђање фазних равнотежа у трокомпонентном или вишекомпонентном систему. Тачност, на тај начин прорачунатих фазних дијаграма, у највећој мери зависи од јачине међуатомских интеракција саставних компонената [165], тј. од њихове склоности ка формирању трокомпонентних интермедијатних фаза, или растварању неке компоненте у одговарајућој фази.

3. 5. МЕТОДЕ ПРИМЕЊЕНЕ ЗА ИСПИТИВАЊЕ И КАРАКТЕРИЗАЦИЈУ И ЕЛЕКТРОНСКОГ ОТПАДА И ОДАБРАНИХ ТРОКОМПОНЕНТНИХ ЛЕГУРА

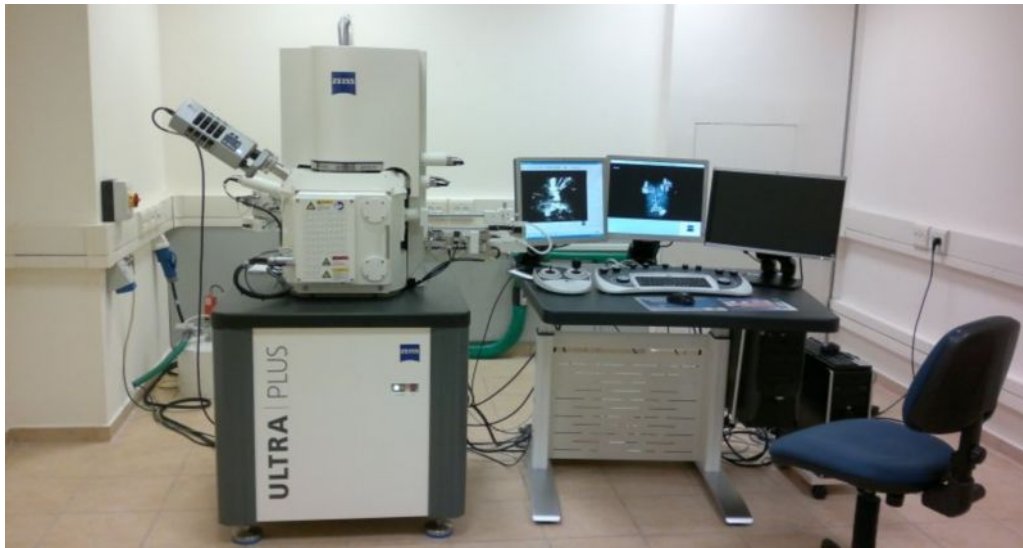
3. 5. 1. Скенирајућа електронска микроскопија са енергетско дисперзивним спектрометром

SEM-EDS је аналитичка метода која се користи за елементарне анализе или хемијску карактеризацију узорка. Метод се састоји у испитивању интеракције између X -зрака и узорка, при чему се карактеризација заснива на принципу да сваки елемент има јединствену атомску структуру, која се манифестује јединственим пиком у спектру X -зрака. За стимулацију емисије карактеристичних честица, попут електрона или протона, сноп високо-енергетских X -зрака се усмери ка узорку који се испитује. Електрони атома у узорку у основном стању мирују, до тренутка док их усмерени сноп X -зрака не побуди и изазове емисију електрона, стварајући електронску празнину. Електрон из спољашњег, вишег енергетског нивоа, попуњава празнину, а енергија коју емитује електрон прелазећи са вишег на нижи енергетски ниво, бележи се у виду емисије X -зрака. Тако емитовани X -зраци детектују се енергетско дисперзивним спектрометром (*EDS*). Како сваки елемент има карактеристичну разлику у енергији између два енергетска нивоа, а енергија X -зрака зависи од атомске структуре елемента са којег је емитована, ово омогућава одређивање састава узорка који се испитује [166]. Експериментална испитивања узорака изведена су на електронском микроскопу *JSM-6460LV*, фирме *JEOL* опремљеним *EDS* анализатором, са резолуцијом од 10 nm на 25 kV и увећањем од 1.000 – 75.000 пута (Слика 20.). Методом *SEM-EDS* је одређен укупан хемијски састав испитиваних узорака:

- хемијски састав истопљених узорака ШП-а мобилних телефона (Y_1 и Y_2);
- хемијски састав формираних трокомпонентних легура *Au-Cu-Sb* и *Ga-Sb-Zn* испитиваних тројних система са различитим уделима конститутивних елемената;
- хемијски састав равнотежних фаза истопљених трокомпонентних легура *Au-Cu-Sb* и *Ga-Sb-Zn* испитиваних тројних система; и

- хемијски састав фаза разматраних карактеристичних изотермалних пресека трокомпонентних легура $Au-Cu-Sb$ и $Ga-Sb-Zn$ испитиваних тројних система.

Овом методом могуће је вршити анализу микроструктуре испитиваних легура, и то анализу фаза у тачки, по линији, или читаве посматране површине, такође, може се добити мапа распореда, која се односи на распоред тачака одређеног, одабраног елемента по површини узорка тзв. мапирање.



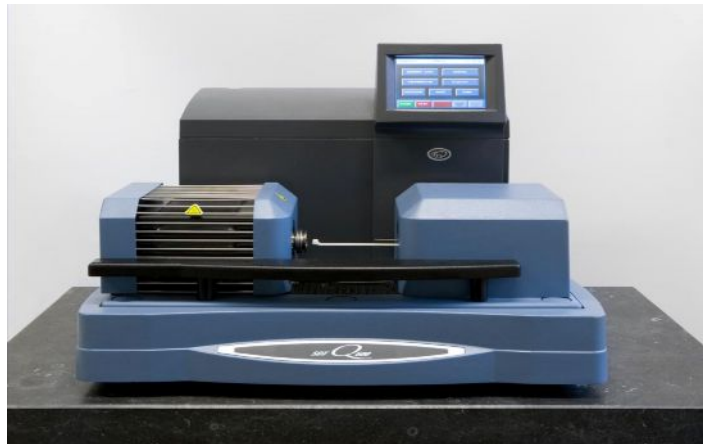
Слика 20. Скенирајући електронски микроскоп $JSM-6460$, фирме $JEOL$ са EDS анализатором

3. 5. 2. Диференцијално термијска анализа и диференцијално скенирајућа калориметрија

Диференцијално термијска анализа (*Differential Thermal Analysis – DTA*), је термоаналитичка метода, као и диференцијално скенирајућа калориметрија (*Differential Scanning Calorimetry – DSC*). Обе методе заснивају се на принципу да испитивани материјал и референтна супстанца (Al_2O_3) треба да прођу кроз исте температурне циклусе, при којима се евидентира температурна разлика између узорка и референтне супстанце, односно количина ослобођене топлоте. Забележене вредности температура, односно флукса у узорку и референтној супстанци, у зависности од времена, исцртавају се на дијаграму као *DTA*, односно *DSC* крива или Дифрактограм. Промене у узорку, било егзотермне или ендотермне,

забележене су облику пикова различитог интензитета и могу се лако уочити. *DTA* и *DSC* криве дају податке о температурним трансформацијама које су се догодиле, као што су фазне трансформације, кристализација, топљење, инваријантне реакције и сублимација [167]. *DTA* испитивања су изведена на уређају *Derivatograph MOM Budapest*, а *DSC* испитивања на уређају *SDT Q600 (TA Instruments)*, Слика 21. Овим методама испитивани су:

- истопљени, формиран, узорци ШП-а мобилних телефона (Y_1 и Y_2);
- формиран узорци трокомпонентних легура *Au-Cu-Sb* и *Ga-Sb-Zn* испитиваних тројних система, са различитим уделима конститутивних елемената.



Слика 21. Апаратура за диференцијално скенирајућу калориметрију (*DSC*) *SDT Q600*

3. 5. 3. Инвертна оптичка микроскопија

Микроструктурна анализа узорака реализована је коришћењем инвертне оптичке микроскопије. Узорци за микроструктурну анализу припремани су на стандардни начин, за ову врсту испитивања: затапани су у хладнополимеризујућу акрилну смолу трговачког назива *SIMGAL*. Брушење је рађено на брусним папирима ознаке 500 до 3000 (*ASTM*), а механичко полирање вршено је на полирним тканинама, уз додавање водене суспензије глинице, гранулације 0,3 μm . Површина узорака нагризана је раствором разблажене HNO_3 (1:5), чиме је постигнута боља видљивост границе зрна. Узорци су посматрани инвертним оптичким микроскопом са увећањем од 1000 пута. Микроструктура узорака

снимљена је камером резолуције 5 *M pixel*-а, постављеном на инвертан оптички микроскоп, који је приказан на Слици 22.



Слика 22. Инвертан оптички микроскоп (са увећањем 1000 пута), фирме *Nikon*

3. 5. 4. Тврдоћа по *Brinell*-у

Мерење тврдоће узорака изведено је на уређају, мерачу тврдоће *HT-3000* са ударним механизмом *IMPACT-D*, фирме *SADT*. Примењен динамички мерни принцип заснован је на еластичном отскоку утискивача који се упуцава помоћу спиралне опруге и мерењу висине његовог првог одскока. Висина одскока зависна је од врсте материјала, његове тврдоће, модула еластичности и стања површине узорка. Висока тачност мерења могућа је у свим позицијама. Вредност величине тврдоће узорка представља средњу вредност три појединачна мерења. Овај уређај има одговарајуће постоље на које се поставља узорак чија тврдоћа се одређује, што обезбеђује да висина одскока буде зависна, за сличне материјале, само од тврдоће материјала. Представљање очитане тврдоће могуће је и у *HB Brinell*, или *HV Vickers* тврдоћи, преко упоредне базе података којом је уређај опремљен. Изглед уређаја приказан је на Слици 23.

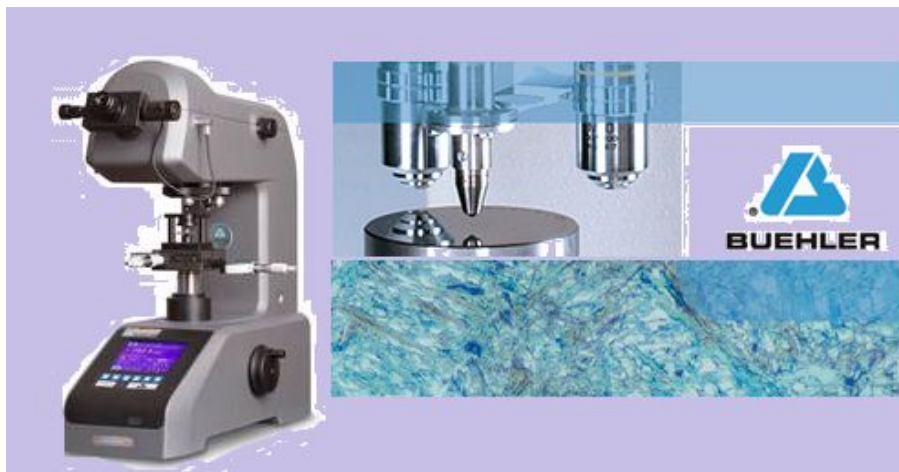


Слика 23. Мерач тврдоће *HT-3000* са ударним механизмом *IMPACT-D*, фирме *SADT*

Мерач има могућност бележења статистичких података и прорачунавања средњих вредности за исте, такође поседује интерну базу података која се може пренети на лаптоп (уз софтверски кабал), при чему уређај постаје мобилни мерач.

3. 5. 5. Микротврдоћа

Одређивање микротврдоће узорка, посматраних фаза у испитиваним узорцима изведено је на уређају *Buehler Micromet 5101*, Слика 22. и забележено као *Micro Vickers* тврдоћа. Испитивање се започиње постављањем узорка на платформу и посматрањем фазе чију микротврдоћу одређујемо. Као утискивач се користи дијамантска пирамида квадратне основе, са углом наспрамних страна од 136° . Избор величине силе зависи од тврдоће и дебљине испитиваног материјала. Утискивање се одвија у три фазе: у првој фази се сила утискивања лагано, статички, повећава до максималне вредности, да би у другој фази материјал био изложен дејству максималне силе у току одређеног времена, које опет зависи од врсте материјала. У трећој фази испитивања узорак се растеређује. На површини испитиваног материјала, после растеређења, остаје отисак облика квадрата. За израчунавање површине отиска, довољно је измерити дијагонале квадрата, d_1 и d_2 и наћи њихову средњу вредност. Применом одговарајућег обрасца, израчунава се микротврдоћа испитиваних фаза по *Vickers* методи. Одређивање микротврдоће узорка могуће је извести за било коју врсту материјала: меког, тврдог, кртог или растегљивог.



Слика 24. Уређај *Buehler Micromet 5101* за мерење микротврдоће

3. 5. 6. Електрична проводљивост

Електрична проводљивост узорака мерена је на апарату *Fisher SIGMASCOPE SMP 10 (Raises Electrical Conductivity Measurement To New Levels)*, Слика 23., који обезбеђује брзо и поуздано одређивање електричне проводљивости код материјала који не садрже Fe и нису магнетични, уз велику прецизност. Уређај карактерише велики опсег мерења, од 0,5 до 65 μm , и од 1 % до 112 % /ACS, пет изборних оперативних фреквенција. Електрична проводљивост сваког узорка је мерена по три пута, а затим је прорачуната средња вредност.



Слика 25. Уређај *SIGMASCOPE SMP 10*, фирме *Fisher* за мерење електропроводљивости

3. 6. МАТЕРИЈАЛИ

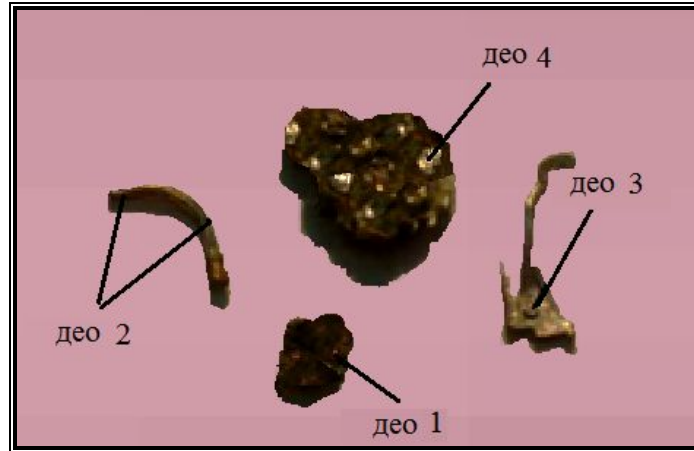
У оквиру првог дела овог рада вршено је испитивање и карактеризација отпадних штампаних плоча рачунара и мобилних телефона. Други део рада односио се на испитивање трокомпонентних легура $Au-Cu-Sb$ и $Ga-Sb-Zn$. Метали коришћени за формирање легура су чистоће 99,99 %, произвођача *ALFA AESAR* (Немачка). У Табели 14. дате су основне физичко–хемијске особине *Au*, *Cu*, *Sb*, *Ga* и *Zn* на собној температури.

Табела 14. Основне физичко–хемијске особине *Au*, *Cu*, *Sb*, *Ga* и *Zn* на собној температури [168]

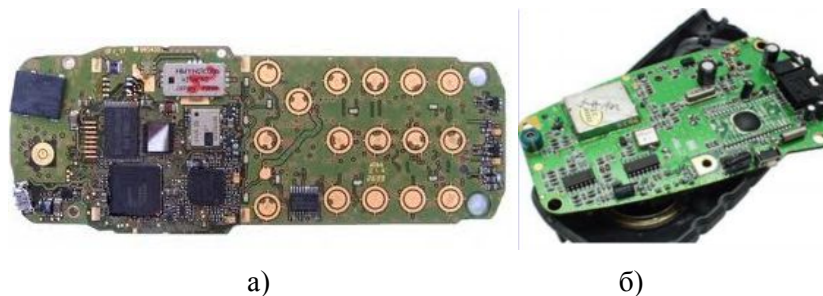
Име, симбол, атомски број	Злато, Au, 79	Бакар, Cu, 29	Антимон, Sb, 51	Галијум, Ga, 31	Цинк, Zn, 30
Припадност скупу	прелазних метала	прелазних метала	металоида	слабих метала	прелазних метала
Густина, тврдоћа	19300 kg/m ³ , 2,5	920 kg/m ³ , 3,0	6697 kg/m ³ , 3	5904 kg/m ³ , 1,5	7140 kg/m ³ , 2,5
Боја	златна	црвенкаста	сребрно сива	Плавичасто Сребрна	Плавичаста
Атомска маса	196,96655 u	63,546 u	121,760 u	69,723 u	65,409 u
Атомски радијус	135 (174) pm	135 (145) pm	145 (133) pm	130 (136) pm	135 (142) pm
Електронска конфигурација	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²
e ⁻ на енергетским нивоима	2; 8; 18; 32; 18; 1	2; 8; 18; 1	2; 8; 18; 18; 5	2; 8; 18; 3	2; 8; 18; 2
Оксидациони број	+3, +1	+1, +2, +3, +4	+3,+5	+3	+2
Особине оксида	амфотерни	средње базни	средње кисели	амфотерни	Амфотерни
Кристална структура	површински центрирана	површински центрирана	ромбоедарска	Ромбоедарска	Хексагонална
Температура топљења	1337,33 K (1064,18 °C)	1357,6 K (1084,4 °C)	903,78 K (630,63 °C)	302,91 K (29,76 °C)	692,68 K (419,53°C)
Температура кључања	3129 K (2856 °C)	2840 K (2567 °C)	1860 K (1587 °C)	2477 K (2204 °C)	1180 K (907 °C)
Топлота испаравања	334,4 kJ/mol	300,3kJ/mol	77,14 kJ/mol	258,7 kJ/mol	115,3 kJ/mol
Топлота топљења	12,55 kJ/mol	13,05 kJ/mol	19,87 kJ/mol	5,59 kJ/mol	7,322 kJ/mol
Електронегативно ст	2,54 Паулинг 1,42 Алред	1,90 Паулинг 1,75 Алред	2,05 Паулинг 1,82 Алред	1,81 Паулинг 1,82 Алред	1,65 Паулинг 1,66 Алред
Специфична топлота	128 J/(kg*K)	380J/(kg*K)	210 J/(kg*K)	370 J/(kg*K)	390 J/(kg K)
Топлотна проводљивост	317 W/(m*K)	401 W/(m*K)	24,3 W/(m*K)	40,6 W/(m*K)	116 W/(m K)

3. 6. 1. Припрема узорака

Узорци ШП-а рачунара су формирани од механички издвојених делова: гранулисани и композитни делови ШП-е, контакти и лемови (Слика 26.) и ШП-а мобилних телефона (Слика 27.).



Слика 26. Карактеристични делови штампане плоче рачунара као што су: (1) одвојени гранулисани део штампане плоче, (2) композитни (саставни) део, (3) контакт и део (4) лем, анализирани *XRF* спектрометријом



Слика 27. Штампане плоче мобилних телефона: а) *Nokia 6230 i* ; б) *Samsung D 600*

Делови су издвојени клештима, „чупањем“, ломљењем и резањем, са ШП-а одбачених рачунара и мобилних телефона, у Лабораторији за испитивање материјала, Факултета техничких наука у Косовској Митровици. Механички издвојени карактеристични делови ШП-е рачунара, приказани на Сlici 26., директно су анализирани рендгенском флуоресцентном спектрометријом (*X-ray fluorescence (XRF)*), без претходне припреме и топљења издвојених делова.

За анализу састава ШП-а мобилних телефона, узорци су формирани топљењем. Истопљени узорак (Y_1) је формиран од механички издвојених само

металних делова ШП–а; метални делови ШП–а мобилних телефона *Nokia 6230i* и *Samsung D 600* издвојени су „чупањем” клештима, док је истопљени узорак (Y_2) формиран од делова ШП–а *Nokia 6230i* и *Samsung D 600*, после уклањања монтираних компонента (кондензатора и отпорника). Оба узорка су исецкана на ситне делове (грануле) максималне величине до 3,0 mm. Грануле узорака ШП–а мобилних телефона (Y_1 масе 3g и Y_2 масе 9,49 g) које је требало истопити, убачене су у добро затворене кварцне епрувете и изложене постепеном загревању до температуре топљења од 1190 °C. Задржане су на тој температури 30 минута, уз стално мешање, како би узорци били добро хомогенизовани и потпуно истопљени. Кварцне епрувете са истопљеним узорцима су извађене из пећи и остављене на собној температури да се охладе. Извађени узорци су затим припремљени класичним металографским поступцима: брушењем (на брусним папирима од 200 до 3000) и полирањем (суспензијом од глинице Al_2O_3 гранулације 3 μm и воде). Овако припремљени узорци су анализирани скенирајућом електронском микроскопијом са енергетско дисперзивним спектрометром *SEM–EDS* методом (*Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectrometer*), којом је одређен квантитативни и квалитативни састав формираних фаза. Такође, узорци су испитивани диференцијално термијском анализом *DTA* (*Differential Thermal Analysis*) и диференцијално скенирајућом калориметријом *DSC* (*Differential Scanning Calorimetry*), којима су одређене температуре фазних трансформација. Инвертном оптичком микроскопијом испитивана је микроструктура узорака, док је оптичка емисиона спектрометрија са индуктивно спрегнутом плазмом *ICP–OES* (*Inductively Coupled Plasma with Optical Emission Spectrometry*) коришћена за проверу садржаја метала у овим узорцима.

Узорци намењени испитивању *ICP–OES* методом су узорци Y_1 масе 3 g и Y_2 масе 9,49 g) који су већ коришћени у *SEM–EDS* и осталим анализама. Узорци су добро испрани дестилованом водом, осушени на собној температури, уситњени на грануле максималне величине 1,5–3,0 mm и преливени царском водом да се у потпуности растворе. Узорак Y_1 масе 3g преливен је са 100 ml царске воде, а Y_2 масе 9,49 g са 200 ml. (царска вода, лат. – *Aqua regia*, $HNO_3:HCl = 1:3$ (vol.)), одабрана је као добар и агресиван растварач који раствара и племените метале,

првенствено злато и платину. Узорак U_1 је потпуно растворен, без загревања, а U_2 се није у потпуности растворио и након 48 h; нерстворени остатак узорка U_2 је браонкасто плаво зелена смоласта маса, масе 6,33 g. Концентрације детектованих елемената за U_2 прорачунате су на основу масе раствореног дела узорка: $9,49 \text{ g} - 6,33 \text{ g} = 3,16 \text{ g}$.

Узорци трокомпонентних легура, $Au-Cu-Sb$ и $Ga-Sb-Zn$, намењени термијским испитивањима, припремани су на следећи начин: измерене масе 3 g испитиваних метала чистоте 99,99 % формиране су од различитих удела поједних конститутивних метала, добро су уситњене и помешане, а затим затопљене у кварцне епрувете под вакумом. Узорци су топљени у електроотпорној пећи, тако што су постепено загревани до температуре 30 –так $^{\circ}\text{C}$ изнад тачке топљења легура, уз непрестано мешање, како би се смеша метала добро хомогенизовала, а затим задржани на тој температури још 30 минута. Кварцне епрувете са истопљеним узорцима легура охлађене су на собној температури, а узорци су припремани већ наведеним класичним металографским поступцима.

Узорци легура који су намењени испитивању $SEM-EDS$ методом, након мерења и уситњавања, такође су затопљени у кварцним епруветама, а достизањем температуре испитиваног изотермалног пресека, жарени су у електроотпорној пећи 200 сати. Да би се сачувала жарењем постигнута равнотежна структура, узорци су окаљени у хладној води (мешавини воде и леда).

Сви истопљени узорци, припремљени класичним металографским поступцима, коришћени су за испитивање микроструктуре инвертном оптичком микроскопијом. За бољу видљивост граница зрна, узорци су нагризани раствором концентроване азотне киселине и дестиловане воде у размери 1:5. Исти узорци коришћени су при испитивању тврдоће, микротврдоће и електропроводљивости.

Узорци легура намењени испитивању DTA и DSC методом, на уређају *Derivatograph MOM Budapest*, припремани су под следећим условима: за DTA анализу формирану су узорци масе 2 g; испитивања су изведена у заштитној атмосфери аргона и алуминијумском глиницом као референтним материјалом, при брзини загревања од $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Узорци легура за испитивање DSC методом, на уређају *SDT Q600 (TA Instruments)*, припремани су под следећим условима:

заштитна атмосфера аргона, маса узорака од 50 mg, и брзина загревања иста као код *DTA*, 5 °C/min.

4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

4.1. КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ШТАМПЕНИХ ПЛОЧА РАЧУНАРА И МОБИЛНИХ ТЕЛЕФОНА

У циљу повећања степена искоришћења електронског отпада, односно успостављања оптималних процеса рециклаже, који би требало да омогуће ефикасан и приступачнији метод рециклирања, пре свега, одбачених ШП–а, применом предложених модификованих технолошких поступака, који одговарају захтевима и технолошким решењима развијеног света, испитивани су, како поједини метални делови, тако и ШП–е са којих су уклоњене монтиране компоненте, као што су кондензатори и отпорници.

Механички издвојени делови ШП–е рачунара: (1) одвојени гранулисани део ШП–е; (2) композитни (саставни) део; (3) контакт и (4) лем; који нису претходно термички третирани, већ су директно анализирани неинвазивном *XRF* методом, приказани су на Слици 26. Испитивање је извршено како би се утврдило у којим су појединим деловима концентрисани одређени метали. Издвајање одговарајућих карактеристичних делова, пре процеса топљења, знатно би олакшало селекцију појединих метала и делимично поједноставило сам процес рециклаже.

Резултати анализе издвојених карактеристичних делова ШП–е рачунара, (приказани на Слици 26.) означени бројевима од 1 до 4: (1) одвојени гранулисани део ШП–е, (2) композитни (саставни) део, (3) контакт и део (4) лем, који су анализирани *XRF* спектрометријом приказани су у Табели 15.

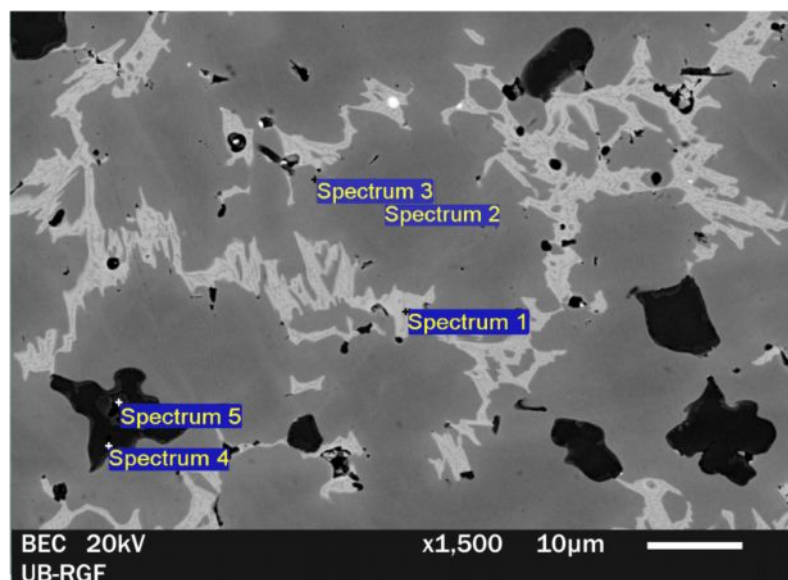
Табела 15. Резултати *XRF* анализе издвојених делова са Слике 26 дати у mas. %

mas. %	Ag	Au	Cu	Ni	Pb	Pd	Pt	Rh	Sn	Zn
део 1	-	-	61,735	11,653	-	4,970	-	-	14,251	7,391
део 2	7,149	18,892	71,438	-	-	-	-	2,521	-	-
део 2	13,976	44,123	32,019	-	-	-	1,893	7,989	-	-
део 3	4,374	-	62,939	-	15,442	-	-	-	11,769	5,476
део 4	5,696	-	43,677	-	19,820	-	-	-	24,586	6,221

Резултати *XRF* анализе показују да садржај метала варира од узорка до узорка и веома зависи од места анализе. Злато је присутно у издвојеном композитном делу 2, у коме су поред *Cu*, присутни *Ag*, *Pt* и *Rh*. Сребро је, такође, присутно у деловима 3 и 4, а присуство *Pd* регистровано је у делу 1. Ове карактеристичне делове ШП–е рачунара потребно је, по могућству, издвојити у фази демонтаже, пре процеса топљења и посебно их третирати у процесу рециклаже, како би се постигла боља ревитализација метала.

Дакле, за ефикаснији опоравак племенитих метала, неопходна је демонтажа појединих делова рачунара, која подразумева, поред издвајања конектора и меморијских чипова (у овим компонентама обично се налази легура злата са кобалтом или никлом; издвајају се, како би се продужила трајност и обезбедила поновна употреба ових делова) и издвајање карактеристичних делова ШП–е рачунара, јер су то највреднији делови, који садрже злато, сребро, бакар и друге драгоцене метале. За рециклирање и ревитализацију злата, које с обзиром на садржај, представља највреднији елемент, неопходно је да се прикупе стотине старих рачунара. Рециклажни центри очекују да се прикупи најмање 200 килограма рачунарске меморије, како би се могло приступити издвајању злата из исте.

Експериментално су, такође, испитиване ШП–е мобилних телефона, произведених у 2005. години: *Nokia 6230i* и *Samsung D600*, приказане на Слици 27. Од механички издвојених металних делова ШП–а мобилних телефона, приказаних на Слици 27., а) и б), формиран је истопљени узорак (Y_1). Охлађени узорак је исполиран и анализиран *SEM–EDS* методом. Микроструктура узорка (Y_1) приказана је на Слици 28. Хемијски састав испитиваних тачака у оквиру појединих фаза у микроструктури узорка (Y_1), које су означене на Слици 28., приказан је у Табели 16. Због могућег преклапања пикова појединих елемената (густо распоређених у интервалу емисије од 3–5 eV), за прецизније одређивање састава испитиваног узорка, примењена је *IPC–OES* метода. У Табели 16. такође, су приказани резултати хемијског састава узорка (Y_1), анализирани *IPC–OES* методом, после растварања царском водом.



Слика 28. SEM–микроструктура узорка Y_1 , формираног од истопљених металних делова штампаних плоча мобилних телефона

Табела 16. Хемијски састав спектра са Сlike 28. и комплетног узорка Y_1

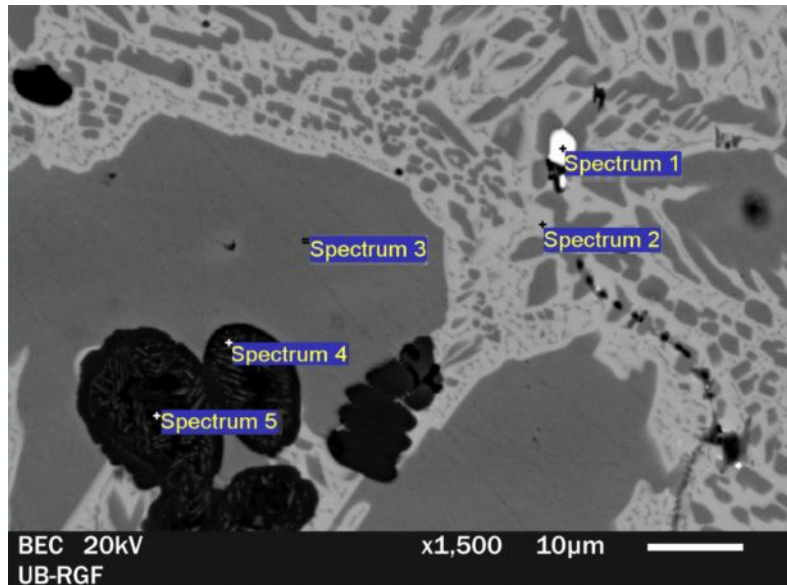
Хемијски састав ШП–а мобилних телефона*	Методe коришћене за квантитативну и квалитативну анализу					
	SEM-EDS Y_1 (mas.%)					ICP (mas.%)
	Spectrum 1	Spectrum 2	Spectrum 3	Spectrum 4	Spectrum 5	Y_1
Ag	1,76	1,48	2,57	-	-	0,39
Al	0,46	0,54	0,51	-	1,95	0,05
Au	0,99	0,12	0,34	-	-	0,018
Ba	-	-	-	-	-	0,48
Ca	-	-	-	-	-	0,07
Co	-	-	-	-	-	0,10
Cr	-	-	-	0,61	1,98	1,08
Cu	60,52	75,06	71,75	7,09	5,45	62,81
Fe	-	0,68	0,53	38,64	32,98	9,09
Mg	-	-	-	-	-	0,01
Mo	-	-	-	-	-	0,01
Mn	-	-	-	-	-	0,05
Ni	1,06	1,57	1,25	23,24	25,77	3,37
Pb	11,32	3,16	3,89	-	-	8,96
Pd	1,12	2,98	3,13	-	-	0,01
Pt						3,0E-7
Si	0,71	2,18	2,50	28,11	31,87	0,03
Sn	15,09	1,02	3,49	-	-	5,47
Sr	-	-	-	-	-	0,09
Ti	-	-	-	-	-	0,2
V	-	-	-	-	-	0,004
Y	-	-	-	-	-	0,002
Zr	-	-	-	-	-	0,02
Zn	4,46	9,49	9,11	2,31	-	7,75

*Могуће је присуство и других метала у траговима, који нису наведени у табели, због мале количине узорка, могућих преклапања пикова (SEM-EDS) и интерференције таласних дужина (ICP-OES)

Због високог садржаја пластике у одбаченим мобилним телефонима и могућег искоришћења исте као енергента, уколико се обезбеде одговарајући технолошки услови (температура изнад 800°C и пречишћавање отпадних гасова), термички поступци рециклирања постају једна од релевантних опција; самим тим неопходна је анализа микроструктура истољених металних укључака. У конкретном случају коришћена је *SEM-EDS* анализа структуре у тачки. Уобичајени поступак рециклирања ШП-а је хидрометалуршки, а једна од најефикаснијих метода за анализу излужених метала *ICP* метода. У Табели 16. приказани су упоредни резултати анализа.

Анализом састава фаза које су присутне у микроструктури на Слици 28., можемо закључити да светлије фазе, које поред *Cu* у основи, садрже *Pb* и *Sn*, такође, садрже елементе као што су *Ag*, *Au*, и *Pd*, док су у тамнијим фазама концентрисани елементи као што су: *Fe*, *Ni*, *Si* и мање количине *Cu*.

На Слици 29. приказана је микроструктура истопљеног узорка (Y_2), који је формиран од ШП-а *Nokia 6230i* и *Samsung D 600*, после уклањања монтираних компонента (кондензатора, отпорника), припремљен и анализиран на исти начин као и узорак (Y_1).



Слика 29. *SEM*-микроструктура узорка Y_2 , формираног од комплетно истопљене штампаних плоча мобилних телефона, након уклањања монтираних компонента

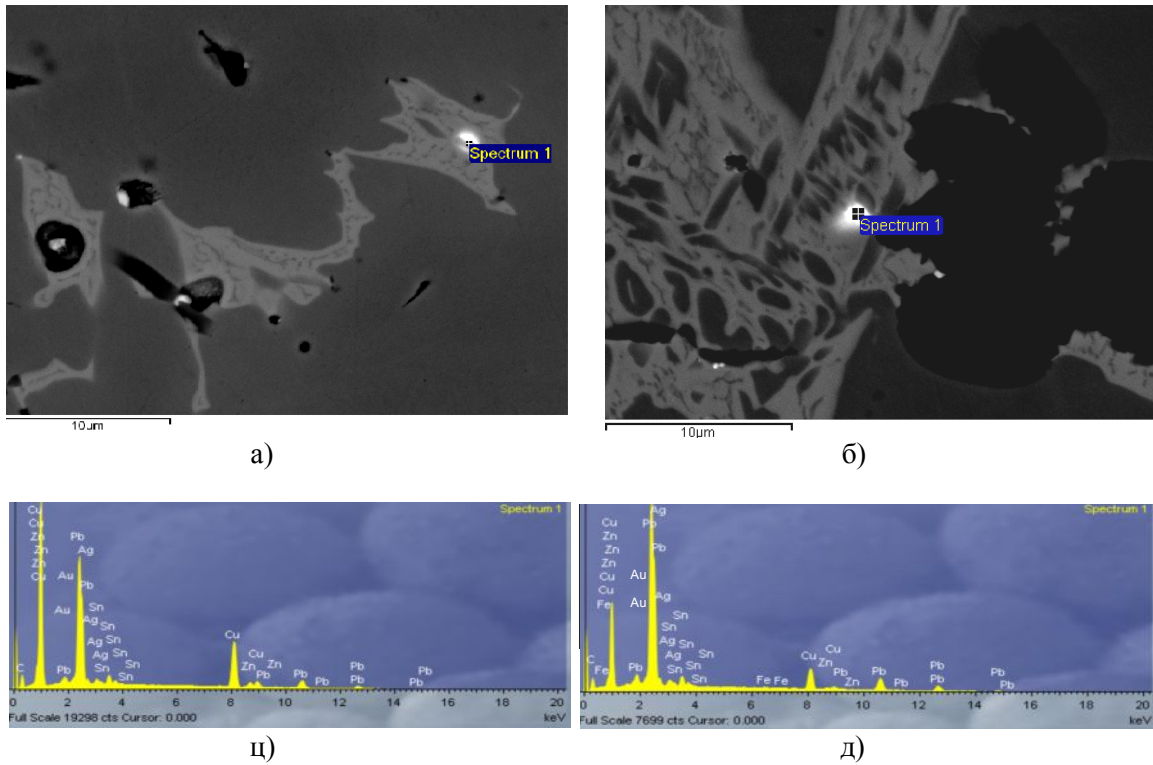
Хемијски састав испитиваних тачака унутар одређених фаза у микроструктури, које су обележене на Слици 29., дат је у Табели 17. У овој Табели такође је приказан састав узорка (Y_2), одређен *SEM-EDS* и *ICP-OES* методом.

Табела 17. Хемијски састав спектра са Слике 29. и комплетног узорка Y_2

Хемијски састав ШП-а мобилних телефона*	Методe коришћене за квантитативну и квалитативну анализу					
	SEM-EDS Y_2 (mas.%)					ICP (mas.%)
	Spectrum 1	Spectrum 2	Spectrum 3	Spectrum 4	Spectrum 5	Y_2
Ag	36,45	9,04	-	-	-	0,51
Al	0,46	2,26	-	-	-	3,04
Au	5,37	3,98	-	-	-	0,022
Ba	-	-	-	-	-	0,63
Ca	-	-	-	-	-	0,1
Co	-	-	-	-	-	0,14
Cr	0,30	-	-	1,31	0,23	1,35
Cu	10,99	33,46	66,49	5,74	13,45	40,92
Fe	-	-	0,54	39,83	31,14	13,41
Mg	-	-	-	-	-	0,01
Mo	-	-	-	-	-	0,01
Mn	-	-	-	-	-	0,08
Ni	0,47	0,41	1,39	19,95	21,44	6,23
Pb	34,16	11,28	5,34	-	-	11,62
Pd	4,30	1,76	6,24	-	-	0,015
Pt						3,0E-7
Si	-	1,07	3,47	29,01	30,10	0,09
Sn	3,29	15,42	2,04	-	-	9,8
Sr	-	-	-	-	-	0,27
Ti	-	-	-	-	-	0,23
V	-	-	-	-	-	0,004
Y	-	-	-	-	-	0,002
Zr	-	-	-	-	-	0,02
Zn	3,25	4,35	9,15	4,16	3,64	11,53

*Могуће је присуство и других метала у траговима, који нису наведени у табели, због мале количине узорка, могућих преклапања пикова (*SEM-EDS*) и интерференције таласних дужина (*ICP-OES*)

Анализом састава присутних фаза у микроструктури са Слике 29., можемо закључити да су највеће количине Pb, Ag и Au концентрисане у најсветлијој фази, што се може видети и из приложених фотографија микроструктура и анализа спектра приказаних на Слици 30. а) и б). Добијени резултати *EDS* анализе спектра најсветлије фазе у микроструктури дати су на истој Слици 30., под ц) и д). Хемијски састав испитиваних тачака у оквиру одговарајућих фаза у микроструктури са Слике 30., дати су у Табели 18.



Слика 30. SEM-EDS анализа истопљених штампаних плоча мобилних телефона:
а) и б) фотографије микроструктура, ц) и д) анализе спектра

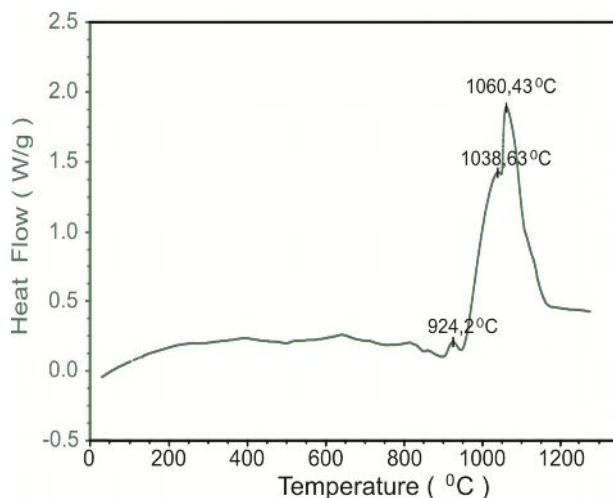
Tabela 18. Хемијски састав анализираних спектра са Сликe 30.

Анализа мас. %*	<i>Spectrum 1</i> микрострук. а)	<i>Spectrum 1</i> микрострук. б)
Ag	9,13	11,94
Al	-	-
Au	3,05	4,98
Cu	33,18	15,88
Cr	-	-
Fe	-	5,80
Ni	-	-
Pb	42,88	58,69
Pd	1,30	1,26
Si	-	0,51
Sn	5,44	6,62
Zn	3,25	4,35

*Могуће је присуство и других метала у траговима, који нису наведени у табели, због мале количине узорка, могућих преклапања пикова (SEM-EDS)

Резултати *SEM-EDS* анализе у тачки односе се на садржај присутних елемената, односно метала, у различитим фазама у узорку, док се резултати *ICP-OES* анализе односе на присуство одређених елемената у комплетном узорку.

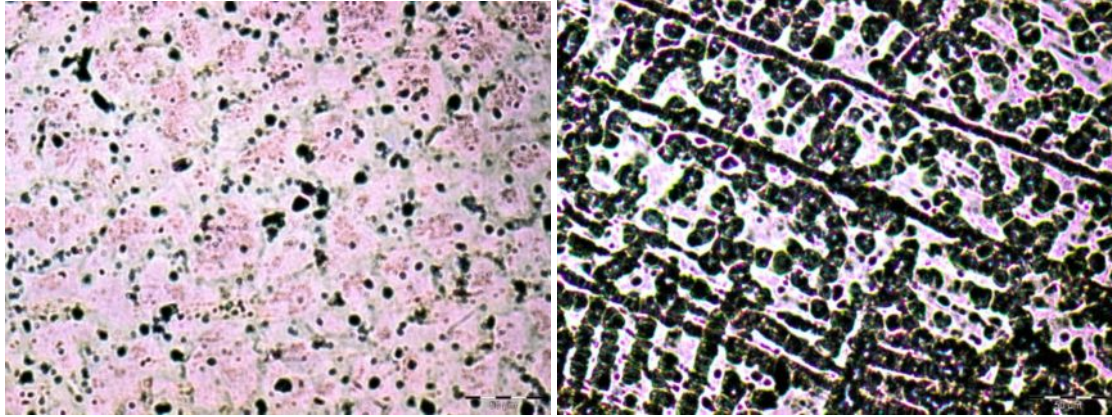
На Слици 31. приказана је *DSC* крива узорка (Y_1), формираног од истопљених, механички издвојених металних делова ШП-а мобилних телефона. Добијени, јасно издвојени врх приказане *DSC* криве, сугерише да је уређај детектовао комплетно топљење узорка, на температури од $1060,43^{\circ}\text{C}$. Може се закључити да су сви елементи у узорку са тачкама топљења изнад 1100°C , као што су Pd, Ni, Fe, и други, присутни у веома малим количинама, тако да њихово присуство није могло значајно утицати на температуру топљења комплетног узорка. На *DSC* кривој јасно се могу разликовати три температурна врха, који указују на топљење метала и мешавине метала, чије су температуре топљења испод максимално детектованог температурног пика. Температура топљења смеше зависи од количине метала и њиховог међусобног утицаја у овој јединственој мешавини различитих метала.



Слика 31. *DSC* издвојених металних делова штампаних плоча мобилних телефона, узорак (Y_1)

Упоредни резултати микроструктурних анализа узорака ШП-а мобилних телефона приказани су на Слици 32. Микроструктура узорка (Y_1), који је добијен од истопљених механички издвојених, само металних делова ШП-а приказана је под а), а под б) микроструктура узорка (Y_2) који је добијен топљењем комплетних

делова ШП–а мобилних телефона, са којих су уклоњени само монтирани делови (узорак U_2 формиран је од металних делови ШП–а мобилних телефона, заједно са епоксидном смолом, која се користи као подлога у производњи штампаних плоча).



а)

б)

Слика 32. Микроструктура узорка: а) добијена од истопљених, механички издвојених металних делова штампаних плоча мобилних телефона (U_1); б) добијена од комплетно истопљених делова штампаних плоча мобилних телефона (U_2)

Добра електропроводљивост је карактеристична за метале који се користе за израду електричних проводника, контаката и отпорника који се налазе на ШП–а. Измерене вредности електропроводљивости узорка U_1 и U_2 , дате су у Табели 19.

Табела 19. Измерене вредности електропроводљивости узорка U_1 и U_2

Узорци	Карактеристике узорка	Електрична проводљивост ШП–а (MS/m)
U_1	Истопљени метални делови ШП–а	28,573
U_2	Комплетно истопљени делови ШП–а	31,612

С обзиром да се резултати измерене електричне проводљивости односе на проводљивост укупне површине узорка, боља електропроводљивост узорка U_2 указује да на ШП–и, поред ситних металних делова, који су приступачни и релативно их је лако уклонити (што је урађено у случају узорка U_1), постоје ситни контакти и проводници на бази бакра, злата и сребра, који спадају у групу метала

са најбољом електропроводљивошћу и није их могуће једноставно уклонити, јер су инкорпорирани у епоксидну подлогу.

Како процес рециклаже ШП-а, опционо, подразумева уситњавање материјала, тврдоћа материјала представља важан параметар. Измерене вредности тврдоће и микро тврдоће узорака (U_1 и U_2) дате су у Табелама 20. и 21.

Табела 20. Измерене вредности тврдоће узорака штампаних плоча

Узорак	Карактеристике узорака	<i>HB</i> тврдоћа ШП-а (MN/m ²)
U_1	Истопљени метални делови ШП-а	356
U_2	Комплетно истопљени делови ШП-а	327

Табела 21. Микро-тврдоћа микроструктурних фаза приказаних на Слици 28.

Фазе	Микро тврдоћа <i>HV</i> (MN/m ²)	Конверзија микро тврдоће <i>HV</i> у <i>HB</i> (MN/m ²)
Бела	176	166
Светло сива	377	359
Сива	345	328
Тамно сива	405	385
Најтамније сива	378	360

Анализом резултата приказаних у Табели 20., може се закључити да тамно сива фаза, која садржи највеће количине Fe и Ni, као и малу количину Cr, показује највећу тврдоћу.

Упоредна анализа два истопљена узорка ШП-а показује да је код мањих уређаја, као што су мобилни телефони, једноставније истопити комплетну ШП-у, без одвајања појединих компонената, јер су вредни и драгоцени метали попут Ag, Au, Pd и Pt, углавном садржани у малим деловима који нису доступни и не могу бити једноставно механички одвојени. У таквим случајевима, највећи проблем у процесу рециклаже представљају опасни диоксини, фурани, односно ароматични угљоводоници, који се ослобађају топљењем ШП-а и епоксидне смоле, па је неопходно да се обезбеди топљење у затвореним уређајима, са високом температуром процеса, изнад 800 °C, уз ефикасно пречишћавање отпадних гасова.

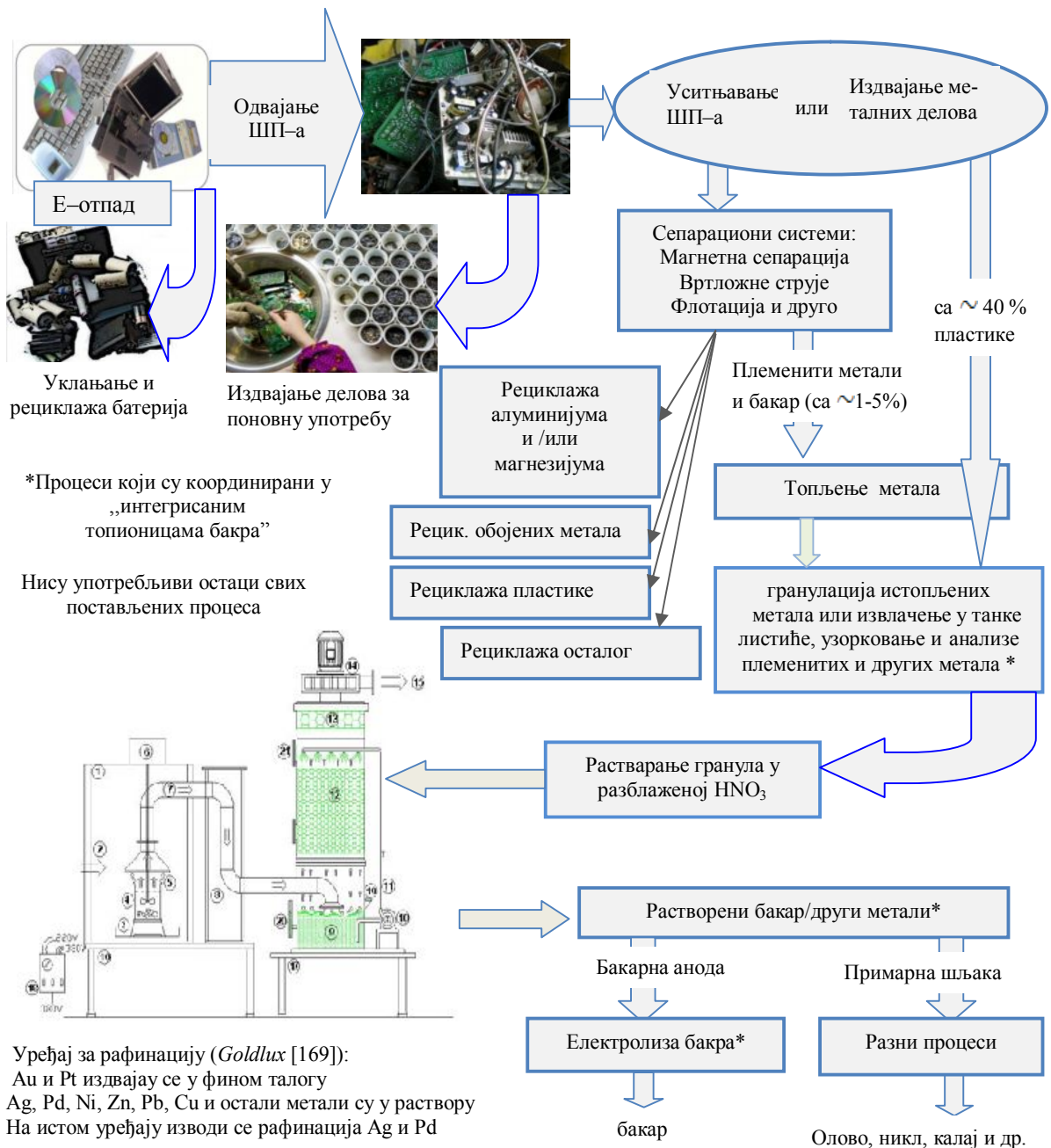
Садржај племенитих метала, Ag, Au, Pd, Pt и Rh, је много виши у посебно издвојеним деловима ШП–а рачунара, као што су контакти и композитни делови, него у мобилним телефонима. С тога је пожељно да се ови карактеристични делови ШП–а рачунара издвоје пре процеса топљења, како би се обезбедила ефикаснија ревитализација племенитих метала у процесу рециклаже. Очигледно је да издвајање ових делова успорава процес рециклирања, али обезбеђује бољу селективност и лакши опоравак вредних метала.

На основу добијених експерименталних резултата, на Слици 33. дата је предложена шема рециклаже ШП–а мобилних телефона и рачунара, која се може применити у рециклажи ШП–а других уређаја који поседују ШП–е високог и средњег нивоа искористивости.

Како су на основу Закона о управљању отпадом [1], неки од основних циљева важни да би се обезбедили и осигурали услови за:

- 1) управљање отпадом на начин којим се не угрожава здравље људи и животна средина;
- 2) превенцију настајања отпада и отклањање опасности од његовог штетног утицаја на здравље људи и животну средину, посебно развојем чистијих технологија;
- 3) рационално коришћење природних богатстава, поновно искоришћење и рециклажу отпада, издвајање секундарних сировина из отпада, коришћење отпада као енергента.

У овој докторској дисертацији анализирана је могућност издвајања вредних и племенитих метала из електронског отпада, пре свега ШП–а рачунара и мобилних телефона, на начин којим се не угрожава, или најмање угрожава, здравље људи и животна средина. Предложена шема рециклаже обезбеђује, применом разблажене HNO_3 као растварача, издвајање злата и платине у талогу, сребра, паладијума и осталих метала у раствору, и рафинацију на истом уређају. Такође, конструкција уређаја, приказаног на Слици 33., дозвољава употребу и других реагенаса као раставарача (тиосулфата, тиоуреа), како би се остварила боља ревитализација племенитих метала. Применом предложене шеме рециклаже, задовољили би се неки од циљева дефинисани Законом о управљању отпадом [1].



Слика 33. Шема ревитализације метала са отпадних штампаних плоча мобилних телефона, рачунара и другог електронског отпада

Издавањем неких метала из тока електронског отпада и формирањем нових трокомпонентних легура које би могле послужити као адекватна замена опасним и штетним металима, које је неопходно избацити из употребе, какви су олово и арсен, обезбеђује се: превенција настајања отпада, отклањање опасности од штетног утицаја на здравље људи и животну средину, рационалније коришћење

природних богатстава, супституција опасних и штетних метала мање опасним и штетним.

Рециклажом ЕЕ–отпада издвајају се опасне компоненте, због којих је овај отпад сврстан у категорију опасног отпада, док се издвајањем вредних компонената значајно успорава процес исцрпљивања природних ресурса, смањује се количина отпада која се мора трајно одложити на депонију, чиме се продужава век коришћења истих и смањује емисија опасних и штетних материја у животну средину.

У истраживањима, на основу којих је урађена ова докторска дисертација, испитивана је могућност издвајања и примене секундарних сировина из електронског отпада, у конкретном случају, трокомпонентних легура *Au–Cu–Sb* и *Ga–Sb–Zn*, чији су конституенти, метални делови ШП–а електронског отпада, пре свега, рачунара и мобилних телефона. Истраживања у овој области укључивала су:

- а) издвајање и искоришћење корисних компонената из отпадних штампаних плоча и
- б) избацивање штетних компоненти.

Поновним искоришћењем појединих метала у поступку рециклаже, добијају се вредне секундарне сировине, правилно се поступа са штетним материјама, умањује се количина ЕЕ–отпада која се депонује у животно окружење и самим тим обезбеђује чистија и здравија животна средина.

Са аспекта заштите животне средине и одрживог развоја, у првом случају се смањује количина депонованог отпада и обезбеђују сировине из рециклабилних материјала, чиме се штеде природни ресурси, а у другом се смањује штетан утицај отпада на здравље људи и животну средину.

4. 2. КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ТРОКОМПОНЕНТНИХ ЛЕГУРА ЧИЈИ СУ КОНСТИТУТИВНИ ЕЛЕМЕНТИ ПРОДУКТИ РЕЦИКЛАЖЕ ШТАМПЕНИХ ПЛОЧА РАЧУНАРА И МОБИЛНИХ ТЕЛЕФОНА

Многи истраживачи су се бавили испитивањем материјала који могу бити адекватна замена опасним и штетним материјалима, који су токсични и непожељни

за људе и животну средину, како директно тако и индиректно. Легуре на бази злата, бакра, антимоана, галијума и цинка имају одговарајуће карактеристике и испуњавају многобројне услове у погледу физичких, механичких и електричних особина: релативно ниске температуре топљења, добру квашљивост, отпорност на замор материјала, отпорност на корозију, економску исплативост и еколошку подобност.

За трокомпонентни $Au-Cu-Sb$ систем, до објављивања резултата приказаних у овом докторском раду, нису постојали подаци у доступној литератури. У истраживачком и експерименталном делу докторског рада, овај трокомпонентни систем је термодинамички дефинисан, поређењем термодинамичких прорачуна и експериментално добијених резултата. Како би испитивање овог система било заокружено, урађена је карактеризација његових легура из угла сваког појединог конститутивног елемента. На основу добијених резултата и података из литературе, предложена је његова, будућа примена.

4. 2. 1. Трокомпонентни $Au-Cu-Sb$ систем

Познавање фазних равнотежа трокомпонентног $Au-Cu-Sb$ система потребно је за развој безоловних лемних легура. Систем $Au-Cu-Sb$ припада групи високотемпературних лемова на бази злата, односно бакра, и представља могућу алтернативу за класичне лемове на бази олова у вишестепеном лемљењу, које је неопходно за постизање високе густине паковања у мулти-интегрисаним електронским колима, која захтевају велики број различитих лемних материјала, чије су тачке топљења у широком опсегу [170, 171].

Злато и његове легуре се широко примењују у савременим гранама технике и електронике, свемирске и авио индустрије, технологије, хемије и медицине. Легуре злата се користе за производњу електричних контаката, проводника и конектора у мерним уређајима и компјутерима, због својих добрих механичких и електричних особина и отпорности на оксидацију. Електронска индустрија је највећи корисник злата и његових легура, а скоро 90 % од примењених количина злата и легура злата се користи као лемни материјал за остваривање електричних

контаката на нормалном притиску и у вакуму. Ову значајну употребу у електроници злато дугује, између осталог, својој способности да формира ниске температурне еутектикуме са другим елементима, као што су: Zn, Ga, Si, Sb и др., који већ поседују одређени тип проводљивости [172].

Не постоје подаци о експерименталном испитивању трокомпонентног *Au–Cu–Sb* система, тако да овај рад представља прво такво истраживање; у литератури постоје подаци о испитивању сличних система [173].

Термодинамички параметри *Au–Cu–Sb* система

Трокомпонентни *Au–Cu–Sb* систем је испитиван експериментално, и аналитички, на основу прорачуна термодинамичких величина за саставне бинарне дијаграме, према *CALPHAD* методи. Испитивана су четири вертикална пресека: три из угла сваког од елемената са једнаким молским уделом друга два елемента, и један вертикални пресек са константним уделом $x(\text{Au})=0,2$ и варирајућим молским уделом друга два елемента, као и изотермални пресек на $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Прорачунати вертикални пресеци су упоређени са експерименталним *DTA* резултатима, а прорачунати изотермални пресеци су упоређени са експерименталним *SEM–EDS* вредностима.

У Табели 22. дати су подаци за конститутивне фазе, кристалне структуре, опис модела и *Pearson* – ови симболи присутних фаза.

Табела 22. Фазе, кристалне структуре и опис модела [164]

Фаза	Термодинамичка ознака	<i>Pearson's</i> симбол	Модел
L	LIQUID		$(\text{Au}, \text{Cu}, \text{Sb})_1$
$\alpha(\text{FCC})$	FCC_A1	<i>cF4</i>	$(\text{Au}, \text{Cu})_1(\text{Va})_1$
$\beta(\text{BCC})$	BCC_A2	<i>oF16</i>	$(\text{Au}, \text{Cu}, \text{Sb})_1(\text{Va})_3$
AuSb_2	AUSB2	<i>cP12</i>	$\text{Au}_{0,33}\text{Sb}_{0,67}$
$\zeta (\text{Cu}_{10}\text{Sb}_3)$	CUSB_ZETA	<i>hP26</i>	$\text{Cu}_{0,77}\text{Sb}_{0,23}$
$\gamma (\text{Cu}_{17}\text{Sb}_3)$	CUSB_GAMMA	<i>hP2</i>	$\text{Cu}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$
$\eta (\text{Cu}_2\text{Sb})$	CUSB_ETA	<i>tP6</i>	$\text{Cu}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$
$\epsilon (\text{Cu}_3\text{Sb})$	CUSB_EPSILON	<i>oP8</i>	$\text{Cu}_{0,75}\text{Sb}_{0,25}$
$\delta (\text{Cu}_4\text{Sb})$	CUSB_DELTA	<i>hP7</i>	$\text{Cu}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}$
(Sb)	RHOMBO_A7	<i>hR2</i>	$(\text{Sb})_1$

Термодинамички модел и параметри коришћени за прорачун *Au–Cu–Sb* фазног дијаграма приказани су у Табели 23.

Табела 23. Оптимизирани термодинамички параметри конститутивних бинарних система коришћени за прорачун тројног *Au-Cu-Sb* фазног дијаграма

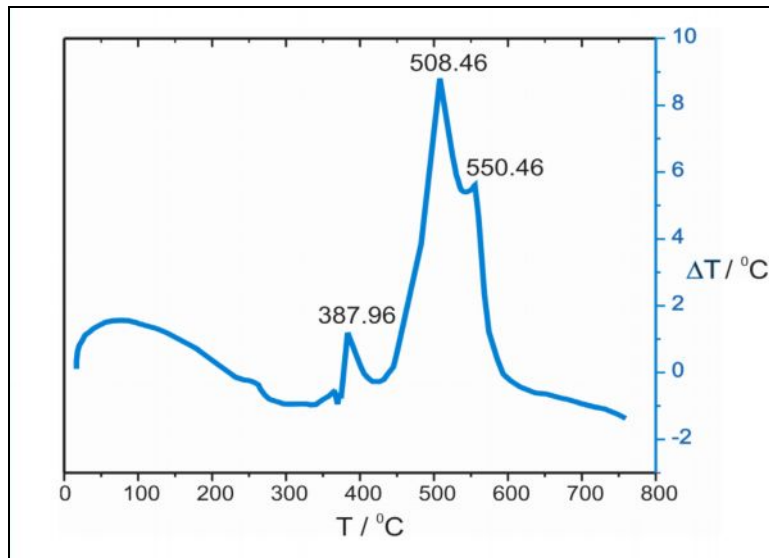
Систем	Фазе	Термодинамички параметри (J/mol)	Реф.
Au-Cu	L FCC(α)	${}^0L_{Au,Cu}^L = -28230 + 3T$ ${}^1L_{Au,Cu}^L = 3200 + 2T$ ${}^2L_{Au,Cu}^L = 3900 - 5T$ ${}^0L_{Au,Cu:Va}^{FCC} = -28000 + 78.8T - 10T \ln(T)$ ${}^1L_{Au,Cu:Va}^{FCC} = 6000$	[174]
Au-Sb	L FCC(α) AuSb ₂	${}^0L_{Au,Sb}^L = -10288.042 - 14.7865028T$ ${}^1L_{Au,Sb}^L = -2901.66787 - 7.2503632T$ ${}^2L_{Au,Sb}^L = 1217.43604 - 4.74909763T$ ${}^0L_{Au,Sb:Va}^{FCC} = -31456.5511 - 35.1097911T$ ${}^0G_{Au,Sb}^{AuSb_2} - 0.333{}^0G_{Au}^{AuSb_2} - 0.667{}^0G_{Sb}^{AuSb_2} = -5721.66949 + 6.93505837T - 0.62T \ln(T)$	[175]
Cu-Sb	L BCC(β) Cu ₁₀ Sb ₃ (ζ) Cu ₁₇ Sb ₃ (γ) Cu ₂ Sb (η) Cu ₃ Sb (ϵ) Cu ₄ Sb (δ)	${}^0L_{Cu,Sb}^L = -16154.82 + 23.99549T - 4.0284T \ln(T)$ ${}^1L_{Cu,Sb}^L = -35130.8 + 50.3301T - 5.2316T \ln(T)$ ${}^2L_{Cu,Sb}^L = -29263.28 + 15.3192T$ ${}^3L_{Cu,Sb}^L = -2300.89$ ${}^4L_{Cu,Sb}^L = 8873.94$ ${}^0L_{Cu,Sb:Va}^{BCC} = 50092.341 - 41.561183T$ ${}^1L_{Cu,Sb:Va}^{BCC} = -331192.835 + 110.62385T$ ${}^2L_{Cu,Sb:Va}^{BCC} = 301571.206 + 15T$ ${}^3L_{Cu,Sb:Va}^{BCC} = -984.45639 - 77.2521T$ ${}^4L_{Cu,Sb:Va}^{BCC} = -90T$ ${}^0G_{Cu,Sb}^{\zeta} - 0.77{}^0G_{Cu}^{\zeta} - 0.23{}^0G_{Sb}^{\zeta} = 4936.6 - 0.94T$ ${}^0G_{Cu,Sb}^{\gamma} - 0.85{}^0G_{Cu}^{\gamma} - 0.15{}^0G_{Sb}^{\gamma} = -2680 - 1.8T$ ${}^0G_{Cu,Sb}^{\eta} - 0.67{}^0G_{Cu}^{\eta} - 0.33{}^0G_{Sb}^{\eta} = -4350.772 - 3.888T$ ${}^0G_{Cu,Sb}^{\epsilon} - 0.75{}^0G_{Cu}^{\epsilon} - 0.25{}^0G_{Sb}^{\epsilon} = -4718 - 1.69T$ ${}^0G_{Cu,Sb}^{\delta} - 0.8{}^0G_{Cu}^{\delta} - 0.2{}^0G_{Sb}^{\delta} = -5142$	[176]
Cu-Sb	(Sb)	${}^0G_{Sb}^{(Sb)} = -9242858 + 15615468T - 30.513075T \ln(T) + 0.0077487T^2 - 3.003415 \times 10^{-6}T^3 + 100625 \times T^{-1}; (298.15K \leq T \leq 903.9K)$ ${}^0G_{Sb}^{(Sb)} = -11738671 + 16948571T - 31.38T \ln(T) + 1.61044 \times 10^{27}T^{-1}; (903.9K \leq T \leq 2000K)$	[176]

Оптимизирани термодинамички подаци који су коришћени за дефинисање система преузети су из одговарајуће литературе, за *Au–Cu* систем из референце [174]; за *Au–Sb* систем из референце [175] и за *Cu–Sb* систем из референце [176].

Фазе конститутивних бинарних система узете за термодинамичку бинарну основу на којој су заснована предвиђања су: течна фаза, *Au*, *Cu*, *Sb*; *FCC_A1* означена као α фаза; *BCC_A2* означена као β фаза; *Sb*-ом богати чврсти раствори означени се као *RHOMBO_A7* или (*Sb*)); затим интерметално једињење *AUSB2* постојано у врло уском опсегу концентрација *AuSb₂*, као и бинарни спој *CuSb*, који се, у зависности од концентрација *Cu* и *Sb* означава као *CUSB_ZETA* или ζ , *CUSB_GAMMA* или γ , *CUSB_ETA* или η , *CUSB_EPSILON* или ϵ и *CUSB_DELTA* или δ .

Резултати и дискусија

Четири карактеристична пресека тернарног *Au–Cu–Sb* система са моларним односом *Au:Cu*=1, *Cu:Sb*=1, *Au:Sb*=1 и $x(\text{Au})=0,2$ експериментално су испитивана методом *DTA*. Анализирани су *DTA* криве добијене током загревања узорка. Резултати *DTA* мерења приказани су у Табели 24., а карактеристичан *DTA* дијаграм приказан је на Слици 34.



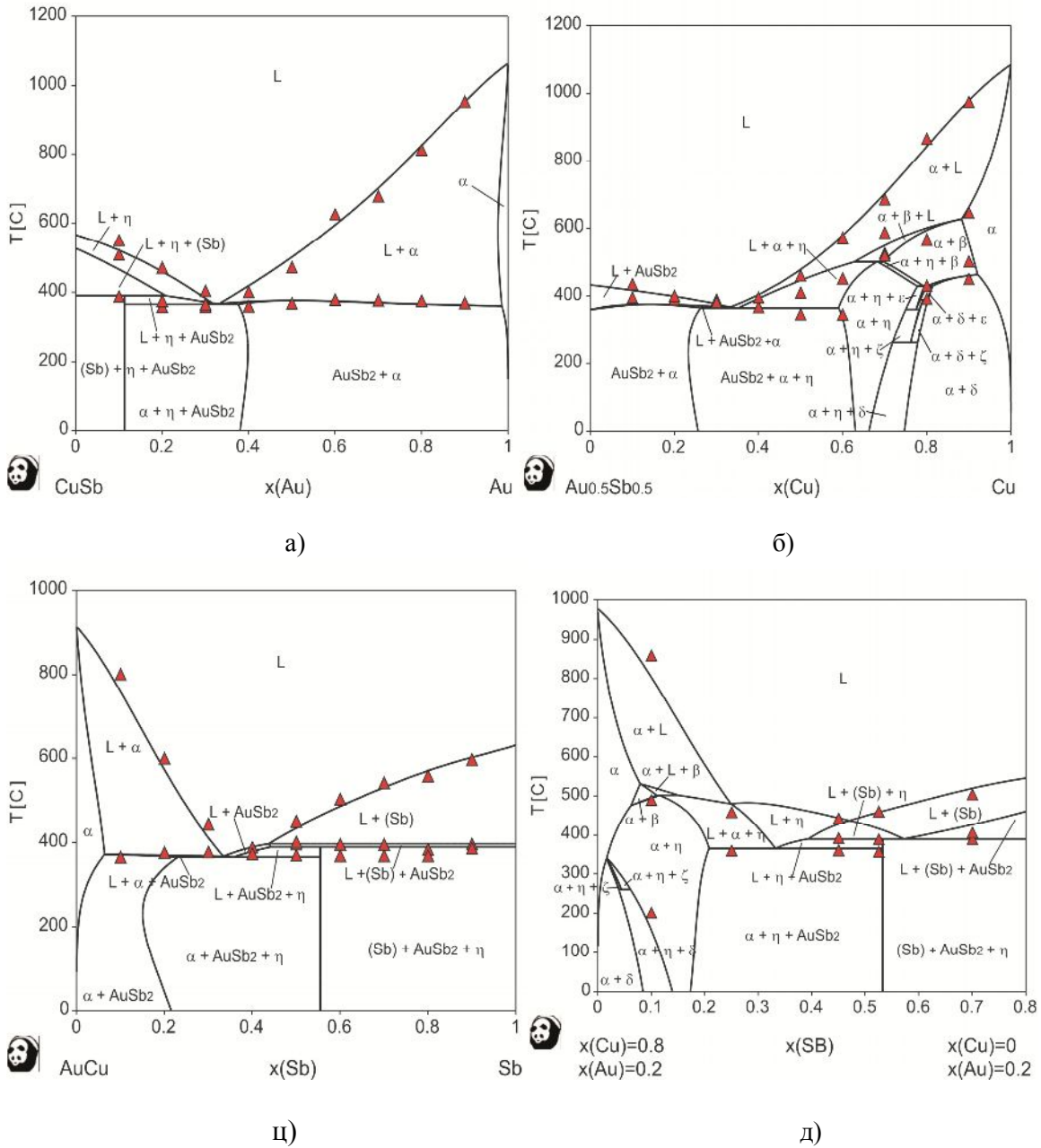
Слика 34. Дијаграм *DTA* за узорак $\text{Au}_{10}\text{Cu}_{45}\text{Sb}_{45}$

Табела 24. DTA резултати испитиваних легура тернарног *Au-Cu-Sb* система

Састав легуре	Температуре фазних трансформација (°C)	
	Ликвидус температура	Температуре осталих фазних трансформација
<i>x</i> (Au)	<i>x</i> (Cu)/<i>x</i> (Sb)=1	
0,1	550	388; 508
0,2	470	359; 376
0,3	403	359; 365
0,4	400	359
0,5	471	367
0,6	626	379
0,7	679	377
0,8	811	376
0,9	953	370
<i>x</i> (Cu)	<i>x</i> (Au)/<i>x</i> (Sb)=1	
0,1	436	396
0,2	400	390
0,3	381	389
0,4	396	367
0,5	440	347; 411
0,6	571	346; 452
0,7	686	433; 446; 520; 527; 586
0,8	865	359; 392; 430; 560; 567
0,9	975	451; 502; 646
<i>x</i> (Sb)	<i>x</i> (Au)/<i>x</i> (Cu)=1	
0,1	800	365
0,2	599	376
0,3	444	377
0,4	388	373
0,5	450	370; 396; 402
0,6	502	369; 395
0,7	541	368; 395
0,8	557	383; 369
0,9	596	396; 386
<i>x</i> (Sb)	<i>x</i> (Au)= 0,2	
0,1	858	201; 489
0,25	458	359
0,45	442	360; 391
0,525	460	356; 388
0,7	503	388; 405

Међусобно поређење експериментално добијених DTA резултата и прорачуном предвиђених фаза дијаграма, приказано је на Слици 35. Може се видети да постоји подударност између DTA резултата и израчунатих температура фазних трансформација, за сва четири испитивана пресека. Прорачуном

предвиђене ликвидус температуре, показују веома добро слагање са експериментално добијеним *DTA* резултатима.

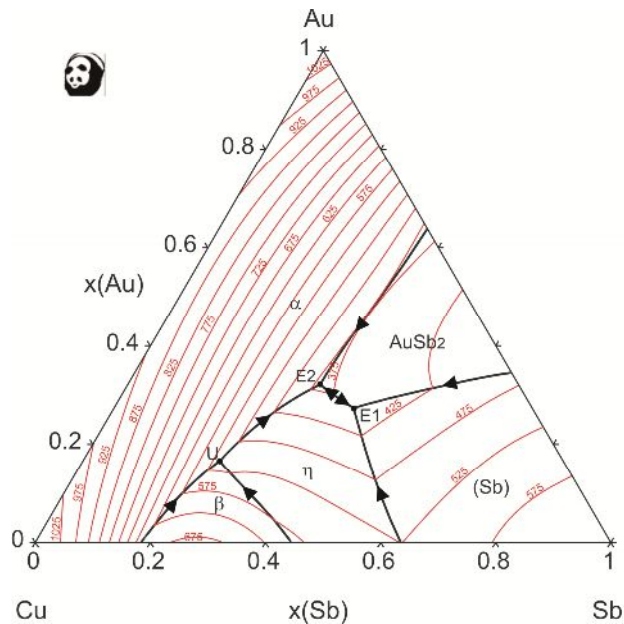


Слика. 35. Прорачунати вертикални пресеци тернарног $Au-Cu-Sb$ система упоређени са *DTA* резултатима: а) $Cu:Sb=1$, б) $Au:Sb=1$, ц) $Au:Cu=1$ и д) $x(Au)=0,2$

Прорачунати вертикални пресек с моларним односом: $Cu:Sb=1$ обухвата четири подручја примарне кристализације: $(L+\eta)$, $(L+\eta+(Sb))$, $(L+\eta+AuSb_2)$ и $(L+\alpha)$. Вертикални пресек с моларним односом $Au:Sb=1$ обухвата пет подручја примарне

кристализације, $(L+AuSb_2)$, $(L+AuSb_2+\alpha)$, $(L+\alpha+\eta)$, $(L+\alpha+\beta)$ и $(L+\alpha)$. Вертикални пресек с моларним односом $Au:Cu=1$ обухвата шест области примарне кристализације: $(L+\alpha)$, $(L+AuSb_2)$, $(L+\alpha+AuSb_2)$, $(L+AuSb_2+\eta)$, $(L+(Sb))$ и $(L+(Sb)+AuSb_2)$. Вертикални пресек с моларним односом $x(Au)=0,2$ укључује осам области примарне кристализације: $(L+\alpha)$, $(L+\alpha+\beta)$, $(L+\alpha+\eta)$, $(L+\eta)$, $(L+\eta+AuSb_2)$, $(L+(Sb))$, $(L+\eta+(Sb))$, и $(L+(Sb)+AuSb_2)$. Прорачунате и експериментално добијене вредности температурних фазних трансформација, такође, су у доброј сагласности.

Теоријски прорачуната ликвидус пројекција трокомпонентног $Au-Cu-Sb$ система приказана је на Слици 36.



Слика 36. Прорачуната ликвидус пројекција трокомпонентног $Au-Cu-Sb$ система (температура је изражена у $^{\circ}C$)

На Слици 36. на којој је приказана прорачуната ликвидус пројекција трокомпонентног $Au-Cu-Sb$ система, може се видети пет области примарне кристализације: $(L+\alpha)$, $(L+\beta)$, $(L+\eta)$, $(L+(Sb))$ и $(L+AuSb_2)$. Идентификоване су три инваријантне реакције и то: на температури од $501,28^{\circ}C$, $393,6^{\circ}C$ и $364,79^{\circ}C$. Предвиђене инваријантне реакције, које укључују и температурне реакције и врсте тих инваријантних реакција, дате су у Табели 25. Постоје три инваријантне реакције у трокомпонентном $Au-Cu-Sb$ систему, једна од њих је транзициона реакција U -типа, док су друге две еутектичке реакције E -типа.

Табела 25. Предвиђене инваријантне реакције у тернарном *Au–Cu–Sb* систему

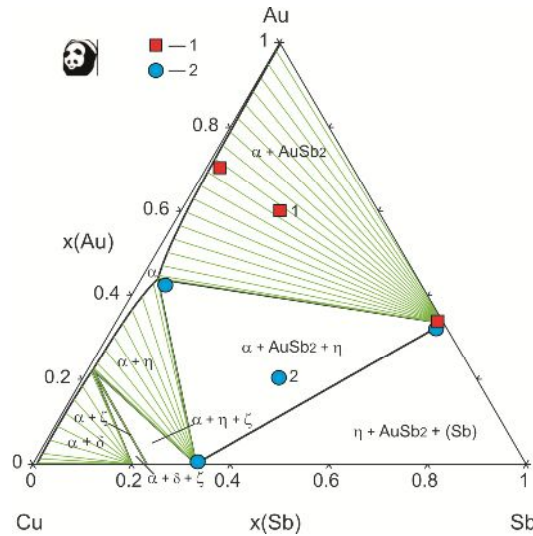
T (°C) Реакције	Тип	Фазе	Састав		
			x(Au)	x(Cu)	x(Sb)
501,28 <i>LIQUID+BCC_A2 → FCC_A1+CUSB_ETA</i>	<i>U</i>	<i>LIQUID</i> <i>BCC_A2</i> <i>FCC_A1</i> <i>CUSB_ETA</i>	0,165 0,0224 0,2255	0,5976 0,7121 0,6870	0,2374 0,2655 0,0875 0,67 0,33
393,6 <i>LIQUID → CUSB_ETA+AUSB2+RHOMBO_A7</i>	<i>E1</i>	<i>LIQUID</i> <i>CUSB_ETA</i> <i>AUSB2</i> <i>RHOMBO_A7</i>	0,1580 0,3333	0,1927 0,67 0,6667	0,6493 0,33 1
364,79 <i>LIQUID → FCC_A1+CUSB_ETA+AUSB2</i>	<i>E2</i>	<i>LIQUID</i> <i>FCC_A1</i> <i>CUSB_ETA</i> <i>AUSB2</i>	0,3206 0,4023 0,3333	0,3454 0,5133 0,67	0,3339 0,0844 0,33 0,6667

За одређивање састава фаза које егзистирају на температури од 300 °C коришћени су посебно припремљени узорци, који су, након топљења у електроотпорној пећи, жарени на температури од 300 °C, 200 сати, а затим окаљени у хладној води (мешавини воде и леда). Одабрана су два узорка: један, из области за коју је предвиђено постојање две фазе, а други из области за коју је предвиђено постојање три фазе. Одабрани узорци су испитивани применом *SEM–EDS* методе. Теоријски предвиђени и експериментално одређени састави фаза које коегзистирају на 300 °C приказани су у Табели 26.

Табела 26. Прорачунати и експериментално одређени састави фаза у трокомпонентном *Au–Cu–Sb* систему на 300 °C

Узорак	Општи састав (at.%)	Теоретски прорачунате фазе	Експеримен. потврђене фазе	Експерим. састав фаза (at.%)		
				<i>Au</i>	<i>Cu</i>	<i>Sb</i>
1.	60 <i>Au</i> 20 <i>Cu</i> 20 <i>Sb</i>	<i>FCC_A1</i> <i>AUSB2</i>	<i>FCC_A1</i> <i>AUSB2</i>	70,5 33,85	27,21 0,66	2,29 65,49
2.	20 <i>Au</i> 40 <i>Cu</i> 40 <i>Sb</i>	<i>FCC_A1</i> <i>AUSB2</i> <i>CUSB_ETA</i>	<i>FCC_A1</i> <i>AUSB2</i> <i>CUSB_ETA</i>	42,47 32,41 1,13	52,37 1,38 66,15	5,16 66,21 32,72

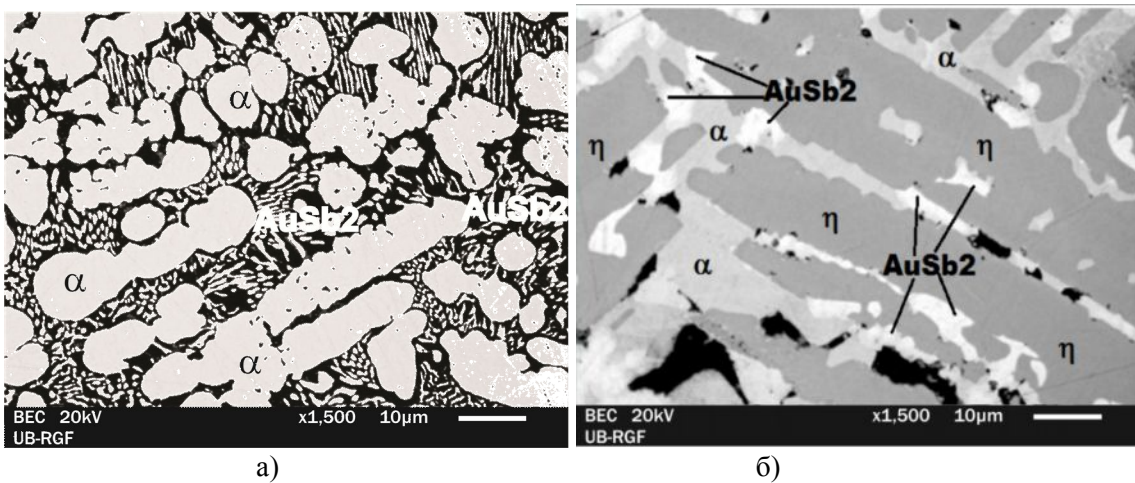
Поређење предвиђеног изотермалног пресека тернарног *Au–Cu–Sb* система на 300 °C, са експерименталним резултатима из овог рада, је приказано на Слици 37.



Слика 37. Изотермални пресек трокомпонентног $Au-Cu-Sb$ система на $300^{\circ}C$ и експериментално одређен састав присутних фаза испитиваних легура (узорци 1 и 2)

Прорачунати изотермални пресек трокомпонентног $Au-Cu-Sb$ система на $300^{\circ}C$ и експериментално одређен састав фаза узорака 1 и 2, који је приказан на Слици 37., показује девет области. Једну једнофазну област, која је обележена са (α) , четири двофазне области: $(\alpha + AuSb_2)$, $(\alpha + \eta)$, $(\alpha + \delta)$ и $(\alpha + \zeta)$; и четири трофазне области $(\alpha + AuSb_2 + \eta)$, $(\eta + AuSb_2 + (Sb))$, $(\alpha + \eta + \zeta)$ и $(\alpha + \delta + \zeta)$.

Микроструктура испитиваних узорака 1 и 2 приказана је на Слици 38. Са фотографија микроструктура, може се јасно видети да узорак 1 показује присуство две фазе: $(\alpha + AuSb_2)$, а узорак 2 показује присуство три фазе: $(\alpha + \eta + AuSb_2)$.



Слика 38. Резултати $SEM-EDS$ анализе узорака 1 и 2: а) фотографија узорка 1; б) фотографија узорка 2

Прорачуном предвиђен изотермални пресек на 300°C показује подударност са резултатима *SEM-EDS* анализе.

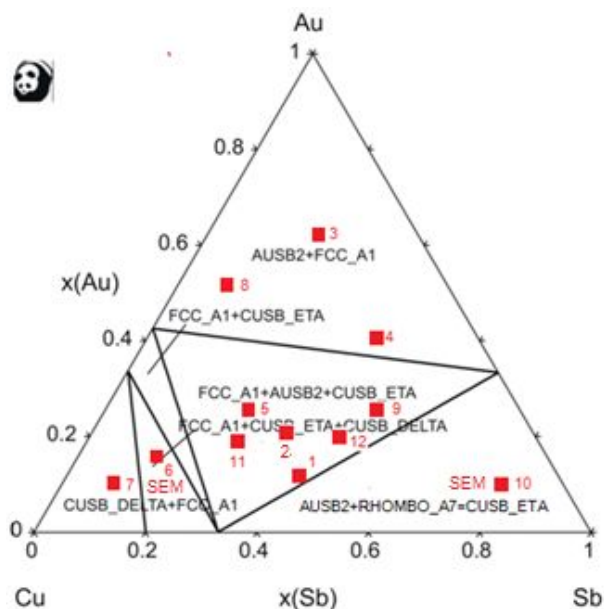
На основу свега изложеног, може се закључити да постоји веома добро слагање између термодинамичких предвиђања и експерименталних резултата, како код температура фазног преображаја, тако и код састава фаза разматраних легура и испитиваног изотермалног пресека.

Карактеризација легура трокомпонентног *Au-Cu-Sb* система

Микроструктура легура трокомпонентног *Au-Cu-Sb* система

У циљу комплетног дефинисања трокомпонентног *Au-Cu-Sb* система, урађена је карактеризација разматраних легура, испитивањем тврдоће и микротврдоће, као и електропроводљивости. Добијени резултати представљају допринос потпуном дефинисању овог система, чиме се ствара могућност за знатно ширу практичну и технолошку примену. Такође, отварају се могућности унапређења процеса рециклаже електричног и електронског отпада, пре свега мобилних телефона, рачунара, ТВ-а и других уређаја, који у свом саставу имају ове метале.

Да би се одредила микроструктура легура трокомпонентног *Au-Cu-Sb* система, испитано је дванаест легура с различитим молским уделима конститутивних елемената, из различитих области кристализације, што потврђује изотермални пресек на 25°C , приказан на Слици 39.



Слика 39. Изотермални пресек на 25 °C, са обележеном позицијом испитиваних легура, у зависности од састава

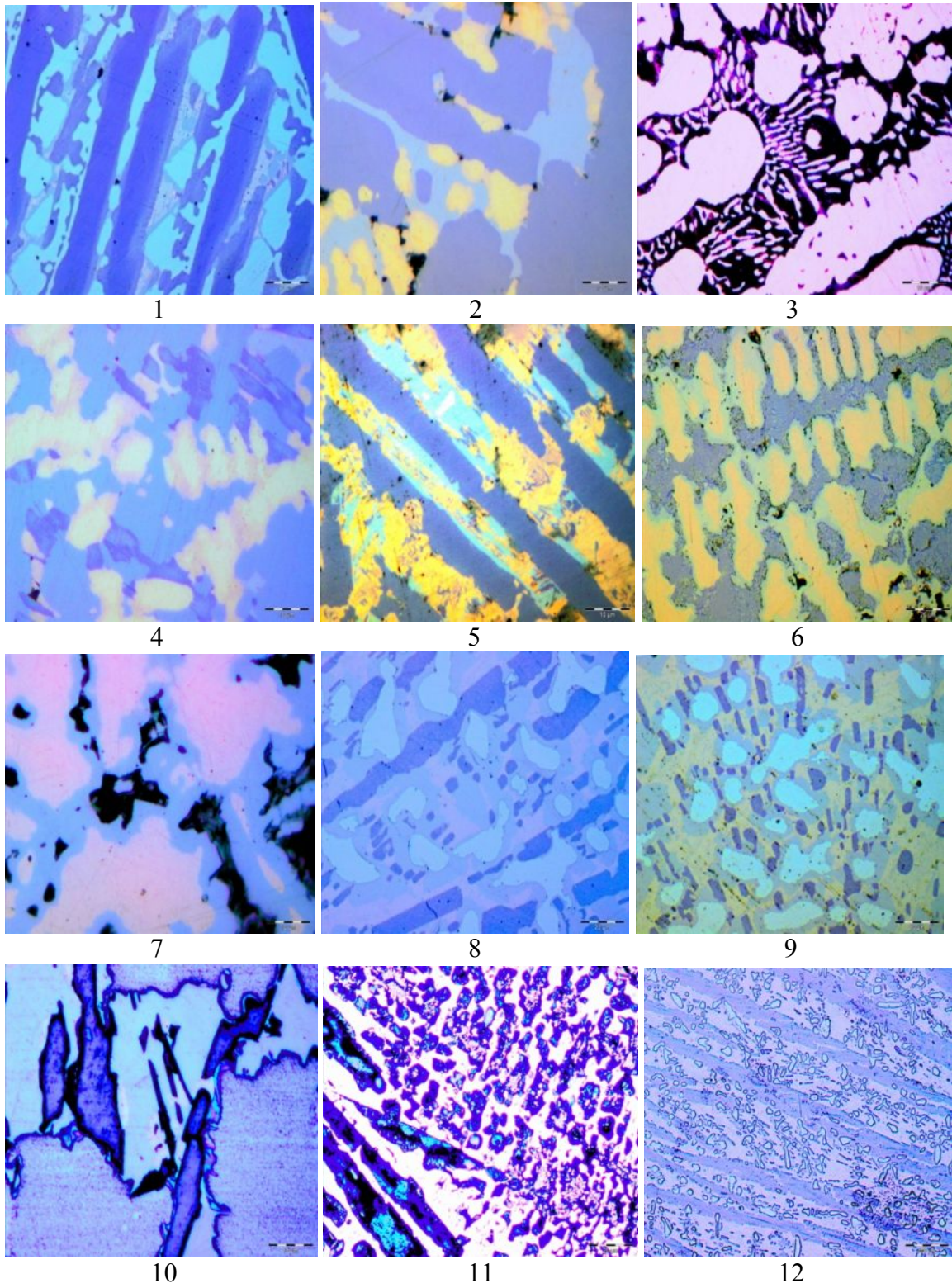
Изотермални пресек на 25 °C, показује шест различитих фазних области, односно три веће и три мање области фазне кристализације. Три подручја карактерише присуство три фазе, док су друга три подручја двофазна.

Састав испитиваних легура приказан је у Табели 26.

Табела 26. Састав легура трокомпонентног *Au-Cu-Sb* система

Узорак	x (Au)	x (Cu)	x (Sb)
1.	0,1	0,45	0,45
2.	0,2	0,4	0,4
3.	0,6	0,2	0,2
4.	0,4	0,2	0,4
5.	0,25	0,5	0,25
6.	0,15	0,7	0,15
7.	0,1	0,8	0,1
8.	0,45	0,45	0,1
9.	0,25	0,25	0,5
10.	0,1	0,1	0,8
11.	0,2	0,55	0,25
12.	0,2	0,35	0,45

Микроструктуре испитиваних легура, чији је састав фаза приказан у Табели 26., а њихова позиција обележена на Слици 39., приказане су на Слици 40. у оквиру које је приказано 12 микроструктура.



Слика 40. Микроструктуре легура трокомпонентног система $Au-Cu-Sb$

Сви испитивани узорци нагризани су раствором азотне киселине (1:5), ради боље видљивости граница зрна и присутних фаза. У већем броју микроструктура приказаних на Слици 40., евидентно је постојање три фазе, док су узорци под бројем 3, 4, 7 и 8 из двофазног подручја. Најсветлије фазе у микроструктури богате су златом, тамније фазе су богате бавром, док најтамније фазе карактерише присуство већих количина антимопа.

Електропроводљивост легура трокомпонентног $Au-Cu-Sb$ система

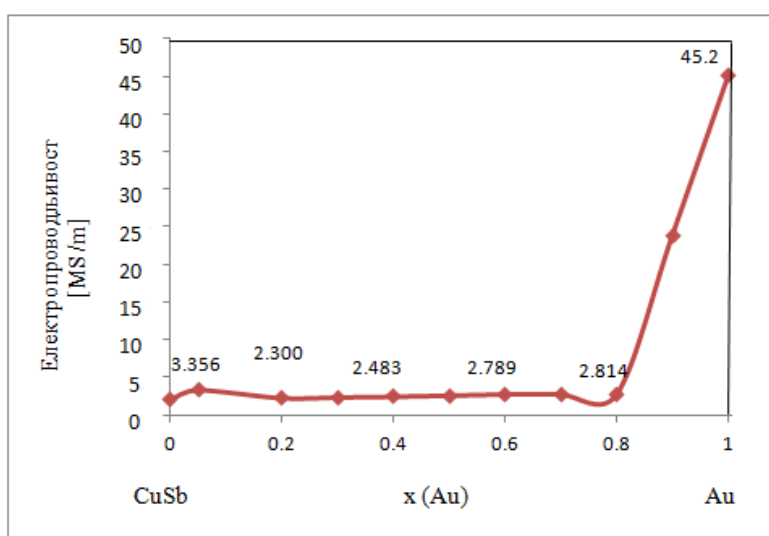
С обзиром да се злато и бакар, па самим тим и легуре на бази ових метала, карактеришу веома добром електропроводљивошћу, у раду су урађена испитивања електропроводљивости легура трокомпонентног $Au-Cu-Sb$ система, за три карактеристична вертикална пресека: $Au-CuSb$, $Cu-AuSb$ и $Sb-AuCu$.

Електропроводљивост легура у зависности од састава (односно молских удела конститутивних елемената) испитиваних легура, дата је у Табели 28. За сваку легуру изведена су по три мерења, а затим је израчуната средња вредност; добијене вредности приказане су у истој Табели 28.

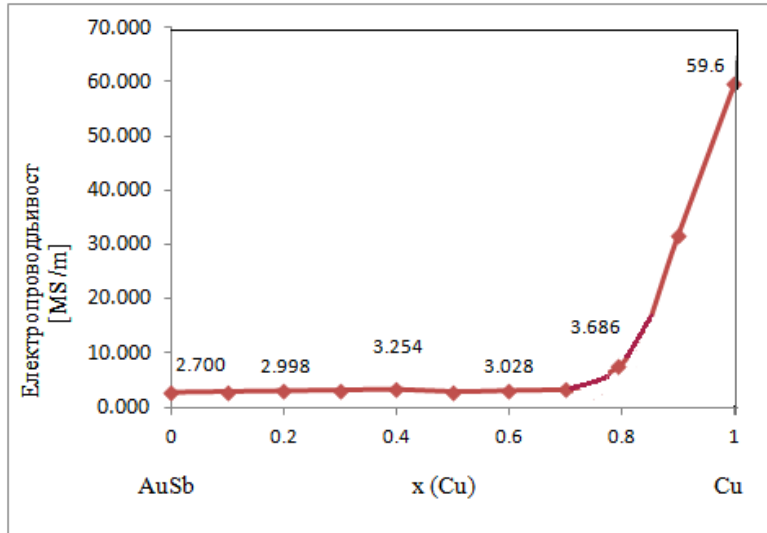
Дијаграми електропроводљивости, из угла сваког конститутивног елемента, односно, за три карактеристична вертикална пресека: $Au-CuSb$, $Cu-AuSb$ и $Sb-AuCu$ приказани су на Сликама 41–43.

Табела 28. Електропроводљивост тројног $Au-Cu-Sb$ система у зависности од састава легура

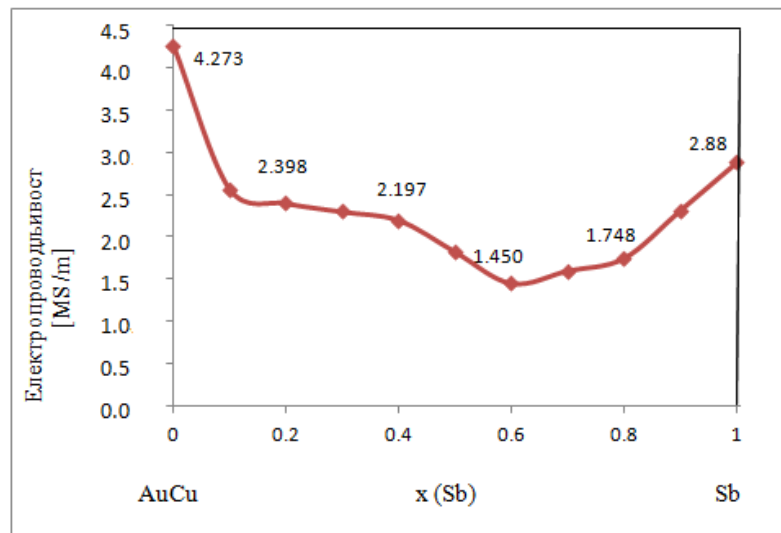
	Мерење 1. (MS/m)	Мерење 2. (MS/m)	Мерење 3. (MS/m)	Средња вредност (MS/m)
x (Au) Вертикални пресек Au-CuSb				
0	2,123	2,090	2,054	2,089
0,05	3,193	3,285	3,589	3,356
0,2	2,064	2,066	2,769	2,300
0,4	2,573	2,545	2,331	2,483
0,6	2,895	2,685	2,788	2,789
0,8	2,997	2,734	2,711	2,814
1	45,2	45,2	45,2	45,2
x (Cu) Вертикални пресек Cu-AuSb				
0	2,765	2,673	2,661	2,700
0,2	3,116	3,090	2,789	2,998
0,4	3,121	3,189	3,453	3,254
0,5	2,953	2,903	2,678	2,845
0,7	3,201	3,188	3,245	3,211
0,8	3,657	3,709	3,693	3,686
1	59,6	59,6	59,6	59,6
x (Sb) Вертикални пресек Sb-AuCu				
0	4,352	4,271	4,197	4,273
0,1	2,458	2,161	3,086	2,568
0,2	2,775	2,409	2,009	2,398
0,4	2,217	2,364	2,011	2,197
0,6	1,578	1,356	1,415	1,450
0,8	1,710	1,771	1,764	1,748
1	2,88	2,88	2,88	2,88



Слика 41. Средња вредност електропроводљивости легура вертикалног пресека $Au-CuSb$



Слика 42. Средња вредност електропроводљивости легура вертикалног пресека *Cu–AuSb*



Слика 43. Средња вредност електропроводљивости легура вертикалног пресека *Sb–AuCu*

За прорачун електропроводљивости трокомпонентног *Au–Cu–Sb* система, заснованог на експериментално утврђеним вредностима за три вертикална пресека, из угла сваког појединог елемента, коришћен је регресиони модел, постављен у облику полинома дефинисаног као квадратни регресиони модел [177]:

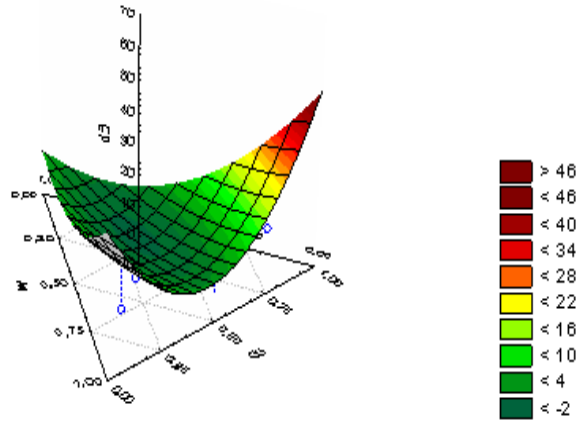
$$\hat{Y} = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 \quad (10)$$

Непознате вредности коефицијената регресије одређене су методом множења најмањих квадрата, односно из услова суме квадратних грешака:

$$S = S(b_1, b_2, b_3, b_{12}, b_{13}, b_{23}) = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^2 = \sum_{i=1}^N (Y_i - \hat{Y}_i)^2$$

$$S = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^2 = \sum_{i=1}^N [Y_i - (b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3)]_i^2 \quad (11)$$

Степен електричне проводљивости легура је пропорционалан саставу легуре, што се може видети на дијаграму приказаном на Слици 44. У зависности од степена проводљивости који је потребно остварити, може да се формира одговарајући састав легуре.



Слика 44. Изо–линије електропроводљивости легура *Au–Cu–Sb* система

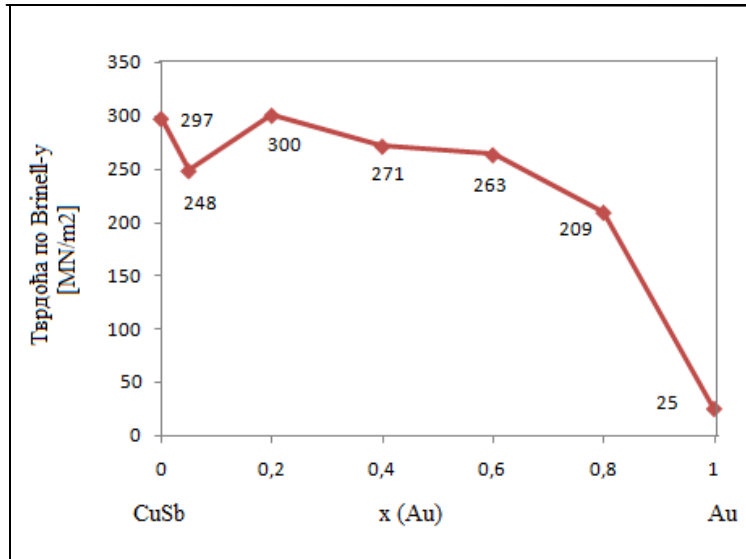
Механичке особине легура трокомпонентног *Au–Cu–Sb* система

Тврдоћа по *Brinell*–у, легура трокомпонентног *Au–Cu–Sb* система, у зависности од састава (односно молских удела конститутивних елемената) испитиваних легура, дата је у Табели 29. За сваку легуру изведена су по три мерења, а затим је израчуната средња вредност; добијене вредности приказане су такође, у Табели 29.

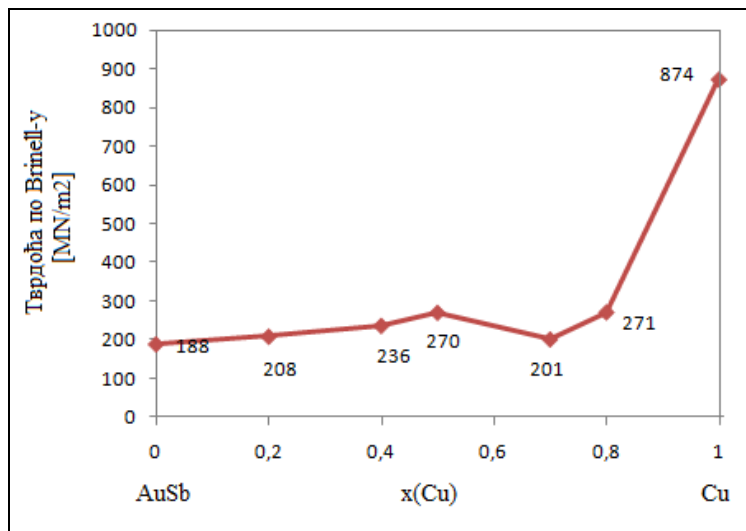
Табела 29. Тврдоћа по *Brinell*-у тројног *Au-Cu-Sb* система у зависности од састава легура

	Мерење 1. (MN/m ²)	Мерење 2. (MN/m ²)	Мерење 3. (MN/m ²)	Средња вредност (MN/m ²)
x (Au) Вертикални пресек Au-CuSb				
0	287	304	299	297
0,05	225	268	252	248
0,2	297	305	299	300
0,4	283	259	272	271
0,6	245	281	262	263
0,8	212	189	225	209
1	25	25	25	25
x (Cu) Вертикални пресек Cu-AuSb				
0	178	197	189	188
0,2	191	218	215	208
0,4	243	236	229	236
0,5	299	265	247	270
0,7	208	205	189	201
0,8	276	284	253	271
1	874	874	874	874
x (Sb) Вертикални пресек Sb-AuCu				
0	298	342	315	318
0,1	191	192	196	193
0,2	199	212	203	205
0,4	207	208	261	225
0,6	184	148	165	166
0,8	195	213	215	208
1	294	294	294	294

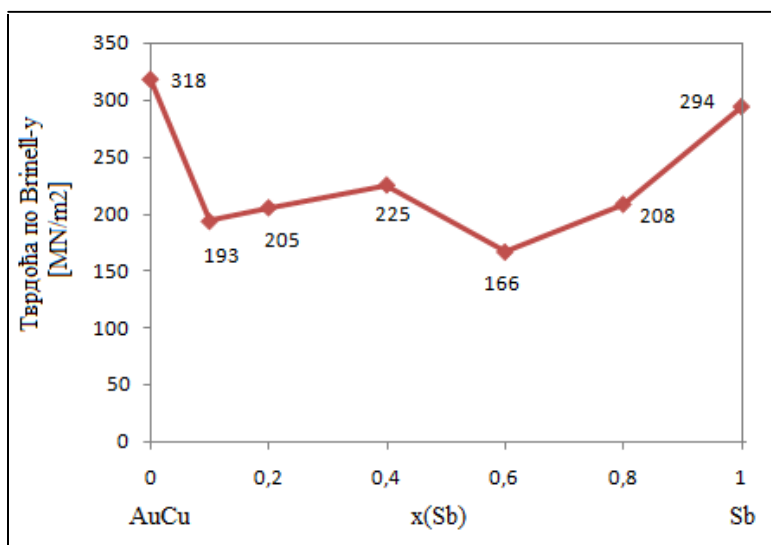
Дијаграми тврдоће по *Brinell*-у, из угла сваког конститутивног елемента, односно, за три карактеристична вертикална пресека: *Au-CuSb*, *Cu-AuSb* и *Sb-AuCu*, приказани су на Сликама 45–47.



Слика 45. Средња вредност тврдоће по *Brinell*-у, легура вертикалног пресека *Au-CuSb*



Слика 46. Средња вредност тврдоће по *Brinell*-у, легура вертикалног пресека *Cu-AuSb*

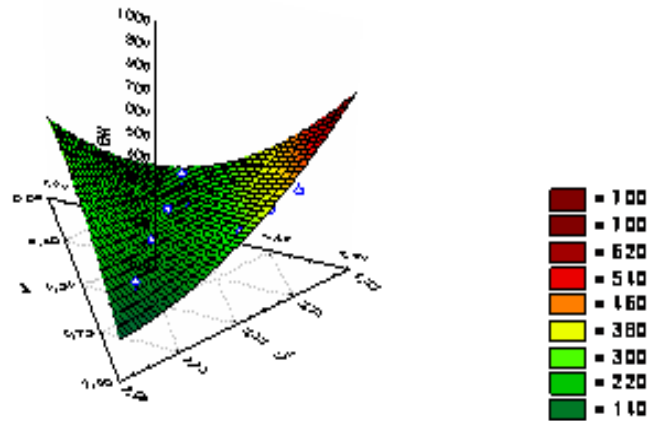


Слика 47. Средња вредност тврдоће по *Brinell*-у, легура вертикалног пресека *Sb–AuCu*

За прорачун тврдоће трокомпонентног *Au–Cu–Sb* система, заснованог на експериментално утврђеним вредностима за три вертикална пресека, из угла сваког појединог елемента, коришћен је регресиони модел [177], постављен у облику полинома дефинисаног као кубни регресиони модел:

$$\hat{y} = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i<j}^{q-1} \sum_j^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i<j}^{q-1} \sum_j^q \delta_{ij} x_i x_j (x_i - x_j) + \sum_{i<j}^{q-2} \sum_{j<k}^{q-1} \sum_k^q \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad (12)$$

Тврдоћа легура трокомпонентног *Au–Cu–Sb* система пропорционална је саставу легуре, што се може видети на дијаграму приказаном на Слици 48. У зависности од тврдоће коју је потребно остварити, може да се формира одговарајући састав легуре.



Слика 48. Изо–линије тврдоће по *Brinell*–у, легура *Au–Cu–Sb* система

Испитивања показују да легуре *Au–Cu–Sb* система, чији су конститутивни елементи саставни метални делови мобилних телефона, рачунара и другог електронског отпада, имају изузетно добру електричну проводљивост, поузданост и постојаност. Показане температурне, структурне, механичке и електричне особине, поузданост и постојаност испитиваних легура указују да легуре *Au–Cu–Sb* система представљају погодан и технолошки прихватљив материјал за употребу у електронској индустрији, уместо злата.

У вишестепеним лемним процесима, који су неопходни за постизање високе густине паковања у мулти–интегрисаним електронским колима, која захтевају велики број различитих лемних материјала, чије су тачке топљења у широком опсегу, уместо чистог злата, могу се применити легуре *Au–Cu–Sb* система, које су јефтине и поседују проводност одређеног типа која зависи од састава легуре. Легуре овог и других сличних система [173, 175, 178–181] препоручују се као добар лемни материјал.

4. 2. 2. Трокомпонентни *Ga–Sb–Zn* систем

Испитивани трокомпонентни *Ga–Sb–Zn* систем је веома мало истраживан, тако да је постојало врло мало података о њему. Једина референца о овом (*Ga–Sb–Zn*) систему је рад који је објавила *Mirgalovskaya* са сарадницима [182], којим је дефинисана ликвидус пројекција конститутивних и парцијалних састава система на

350 °C. Као и претходни, овај трокомпонентни систем је, у оквиру истраживачког и експерименталног дела докторског рада, такође комплетно дефинисан, што подразумева одређивање како термодинамичких, тако и механичких и електричних карактеристика његових легура. На основу добијених резултата предложена је његова, будућа примена.

Испитивање легура трокомпонентног $Ga-Sb-Zn$ система наметнуло се као веома значајно, не само због тога што у доступној литератури постоји веома мало података о испитивању истог, већ и са аспекта развоја и примене фотоелектронских и фототаласних уређаја у конструкцији соларних панела, за које су од посебне важности системи на бази $GaSb$.

У циљу развоја једноставних репродуктивних метода производње структура $p-n$ типа од $GaSb$, *Bett* је са сарадницима [183] испитивао дифузију цинка у n -супстратима $GaSb$. Истраживали су дифузију цинка из гасне и течне фазе, као и параметре процеса који омогућавају добру контролу површинске концентрације цинка. *Bracht* са сарадницима [184] је испитивао само дифузију Ga и Sb у ненадграђеном $GaSb$ слоју; закључили су да Ga неколико десетина пута брже дифундује од Sb . Дифузионо понашање Zn у структурама n -типа $GaSb$ испитивали су *Sundaram* [185] и *Nicols* [186]. *Conibeer* са сарадницима [187] је испитивао дифузију цинка у телуrom надграђеном слоју $GaSb$, а све ради примене у соларним ћелијама. Испитивања *Sulima* [188] и *Bett-a* [183] повезана су са изградом и конструкцијом фототаласних ћелија, док се *Luca* са сарадницима [189] бавио испитивањима повезаним са термофототаласним ћелијама. Процес развоја керамичких полупроводника [190] такође је повезан са системом разматраним у раду.

Mirgalovskaya и *Komova* [182] установиле су ликвидус пројекције трокомпонентног $Ga-Sb-Zn$ система и седам мањих области примарне кристализације: (Zn) , (Ga) , Zn_3Sb_2 , Zn_3Sb_2 , $Zn_{6,3}Sb_{4,7}$, $ZnSb$, и (Sb) , као и једну већу област кристализације $(GaSb)$; такође, пет инваријантних реакција, од којих су две E -типа, а три преостале реакције су U -типа. Недавно су публиковани резултати сличних истраживања, како бинарних [191], тако и трокомпонентних, фазних дијаграма [192, 193].

Термодинамички параметри Ga–Sb–Zn система

Фазе конститутивних бинарних система и *Pearson*–ови симболи присутних фаза, коришћених за термодинамичко предвиђање, приказане су у Табели 30.

Табела 30. Разматране фазе и њихове кристалне структуре [194]

Фаза	Термодинамичка ознака	<i>Pearson</i> –ов симбол
L	LIQUID	Нема
(Ga)	ORT	oC8
(Sb)	RHOMBOHEDRAL_A7	hR2
GaSb	FCC_B3	cF8
(Zn)	HCP_ZN	hP2
β	BETA_SBZN	oP16
γ	GAMMA_SBZN	...
ε	EPSILON_SBZN	(a)*
δ	DELTA_SBZN	(a)
ξ	ZETA_SBZN	oI**
η	ETA_SBZN	oP30

*(a)-Значи да у наведеним ε и δ фазама *Pearson's* симболи нису били у потпуности утврђени у литератури и могу бити или *hR 22* или *P 28 xP 22 (Bravais'* решетка је или *rhombohedral (hR)* са 22 атома у елементарној ћелији или *orthorhombic (oP)* са 28 атома у елементарној ћелији.

** - непознат број атома у елементарној ћелији

Оптимизовани термодинамички параметри конститутивних бинарних система за прорачун фазног дијаграма тернарног *Ga–Sb–Zn* система *CALPHAD* методом, дати су Табели 31.

CALPHAD метод за прорачун термодинамичких равнотежа испитиваног система заснива се на моделовању *Gibbs*–ових енергија свих фаза у испитиваном систему и смањењу укупне *Gibbs*–ове енергије система. Стабилне форме за чисте елементе, на температури од 298,15 К и притиску од 1 бар изабране су за референтна стања система. Термодинамичке функције чистих елемената у њиховим стабилним и метастабилним стањима, фазну стабилност, као и састав једначина система који су коришћени, саставио је *Dinsdale* [195].

Литературни термодинамички подаци за бинарне системе: *Ga–Sb* преузети су из референце [196], за систем *Ga–Zn* из [197], а за трећи саставни бинарни систем *Sb–Zn* преузети су из референце [176]. *Gibbs*–ове енергије интермедијарних

фаза: $GaSb$, β , γ , ε , δ , ξ и η , прорачунате су коришћењем модела подрешетке [198–200].

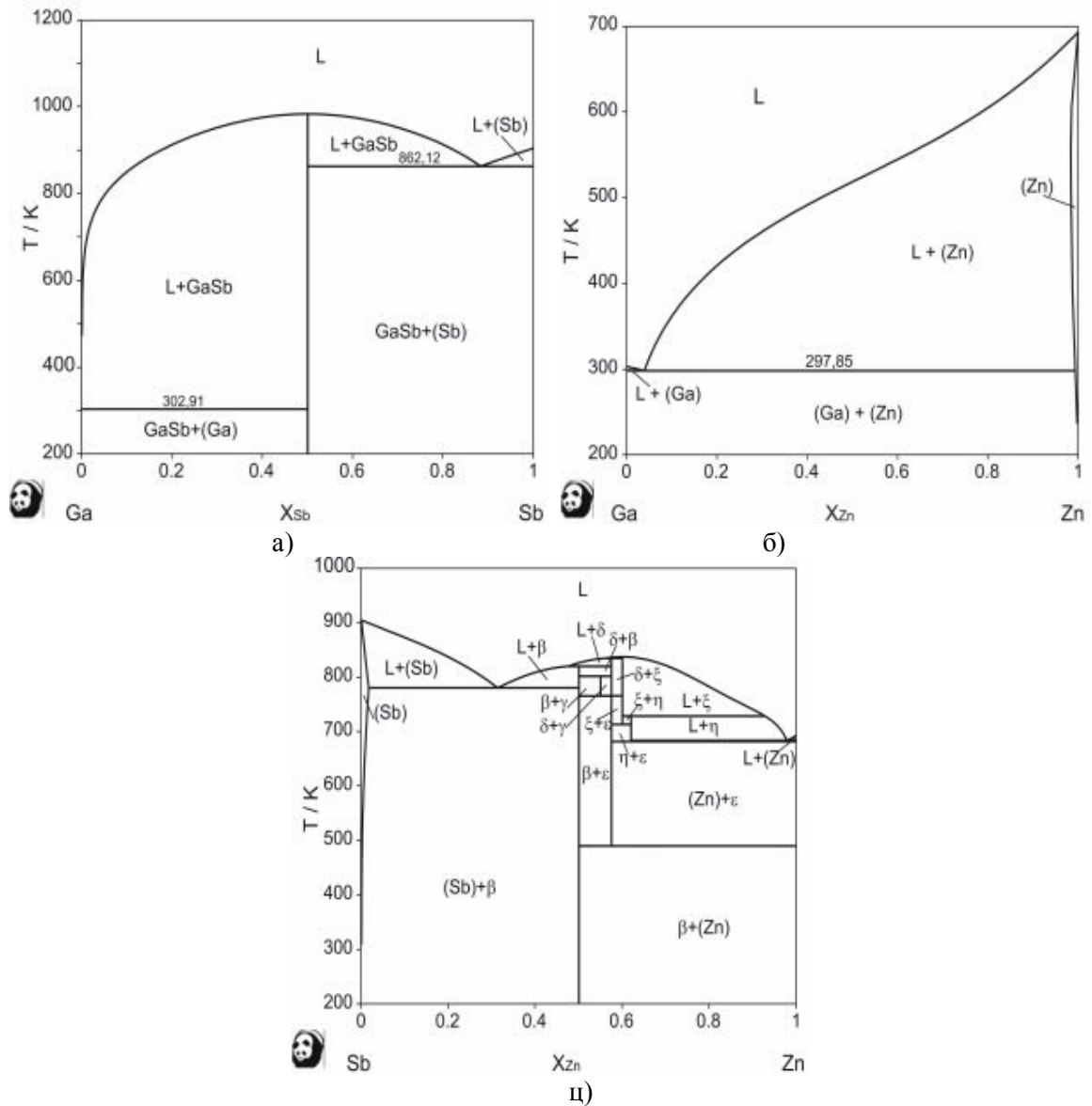
Табела 31. Оптимизовани термодинамички параметри за конститутивне бинарне системе

LIQUID - CONSTITUENTS: GA,SB,ZN	
$L(\text{LIQUID,GA,ZN};0) = +3662.8+27.28629*T-4.2*T*\text{LN}(T)$	[197]
$L(\text{LIQUID,GA,ZN};1) = -464.2$	[197]
$L(\text{LIQUID,GA,SB};0) = -13953.8+71.0787*T-9.6232*T*\text{LN}(T)$	[196]
$L(\text{LIQUID,GA,SB};1) = +1722.9-1.92588*T$	[196]
$L(\text{LIQUID,GA,SB};2) = 2128.3$	[196]
$L(\text{LIQUID,SB,ZN};0) = -11740.942-0.1283*T$	[176]
$L(\text{LIQUID,SB,ZN};1) = -427.582-0.809855*T$	[176]
$L(\text{LIQUID,SB,ZN};2) = +34440.943-33.59286*T$	[176]
ORT - 2 SUBLATTICES, SITES 1: 1, CONSTITUENTS: GA : VA	
$G(\text{ORT,GA:VA};0)-H_{298}(\text{ORT,GA};0) = +\text{GHSERGA}$	[196]
RHOMBOHEDRAL_A7, CONSTITUENTS: SB,ZN	
$L(\text{RHOMBOHEDRAL_A7,SB,ZN};0) = 0.0$	[176]
FCC_B3 - 2 SUBLATTICES, SITES 0.5: 0.5, CONSTITUENTS: GA : SB	
$G(\text{FCC_B3,GA:SB};0)-0.5 H_{298}(\text{ORT,GA};0)-0.5 H_{298}(\text{RHOMBOHEDRAL_A7,SB};0) = -21738.1-10.53764*T+2.692876*T*\text{LN}(T) -0.00137791*T**2+0.5*\text{GHSERGA}+0.5*\text{GHSERSB}$	[196]
HCP_ZN - 2 SUBLATTICES, SITES 1: 0.5, CONSTITUENTS: GA,ZN : VA	
$L(\text{HCP_ZN,GA,ZN:VA};0) = 10744$	[197]
BETA_SBZN - 2 SUBLATTICES, SITES 0.5: 0.5, CONSTITUENTS: SB : ZN	
$G(\text{BETA_SBZN,SB:ZN};0)-0.5 H_{298}(\text{RHOMBOHEDRAL_A7,SB};0)-0.5 H_{298}(\text{HCP_A3,ZN};0) = -11542.68+5*T+0.5*\text{GHSERZN}+0.5*\text{GHSERSB}$	[197]
GAMMA_SBZN - 2 SUBLATTICES, SITES 0.45: 0.55, CONSTITUENTS: SB : ZN	
$G(\text{GAMMA_SBZN,SB:ZN};0)-0.45 H_{298}(\text{RHOMBOHEDRAL_A7,SB};0)-0.55 H_{298}(\text{HCP_A3,ZN};0) = -8748.7632+1.3365*T+0.45*\text{GHSERSB}+0.55*\text{GHSERZN}$	[197]
EPSILON_SBZN - 2 SUBLATTICES, SITES 0.425: 0.575, CONSTITUENTS: SB : ZN	
$G(\text{EPSILON_SBZN,SB:ZN};0)-0.425 H_{298}(\text{RHOMBOHEDRAL_A7,SB};0)-0.575 H_{298}(\text{HCP_A3,ZN};0) = -7730.454+0.425*\text{GHSERSB}+0.575*\text{GHSERZN}$	[197]
DELTA_SBZN - 2 SUBLATTICES, SITES 0.425: 0.575, CONSTITUENTS: SB : ZN	
$G(\text{DELTA_SBZN,SB:ZN};0)-0.425 H_{298}(\text{RHOMBOHEDRAL_A7,SB};0)-0.575 H_{298}(\text{HCP_A3,ZN};0) = -7348-0.5*T+0.425*\text{GHSERSB}+0.575*\text{GHSERZN}$	[197]
ZETA_SBZN - 2 SUBLATTICES, SITES 0.4: 0.6, CONSTITUENTS: SB : ZN	
$G(\text{ZETA_SBZN,SB:ZN};0)-0.4 H_{298}(\text{RHOMBOHEDRAL_A7,SB};0)-0.6 H_{298}(\text{HCP_A3,ZN};0) = -4918.01-3.37557*T+0.4*\text{GHSERSB}+0.6*\text{GHSERZN}$	[197]
ETA_SBZN - 2 SUBLATTICES, SITES 0.38: 0.62, CONSTITUENTS: SB : ZN	
$G(\text{ETA_SBZN,SB:ZN};0)-0.38 H_{298}(\text{RHOMBOHEDRAL_A7,SB};0)-0.62 H_{298}(\text{HCP_A3,ZN};0) = -5042.71-2.743826*T+0.38*\text{GHSERSB}+0.62*\text{GHSERZN}$	[197]

Вредности интегралне *Gibsove* енергије добијене различитим методама су изразито негативне и униформне, са минималним вредностима, поготову у пресецима из угла антимона, не показујући значајне међусобне разлике. Прорачунате вредности за активности цинка у свим испитиваним пресецима показују изразито негативно одступање од *Raull*-овог закона, што указује на добру мешљивост са осталим компонентама система и присуство интерметалних

једињења. При саставу легура $x(\text{Sb}) > 0,75$, активност антимона показује позитивно одступање од *Raull*-овог закона, што указује да висок садржај антимона у легури утиче негативно на наведену мешљивост компонента.

Конструисани фазни дијаграми за саставне бинарне системе прорачунати су применом софтверског пакета *PANDAT 8.1*. и приказани су на Слици 49.



Слика 49. Фазни дијаграми конститутивних бинарних система:
а) *Ga-Sb*, б) *Ga-Zn*, ц) *Sb-Zn*

Резултати и дискусија

Експериментално одређене температуре фазних трансформација испитиваних узорака легура, за сва три карактеристична вертикална пресека трокомпонентног *Ga-Sb-Zn* система, представљени су у Табели 32.

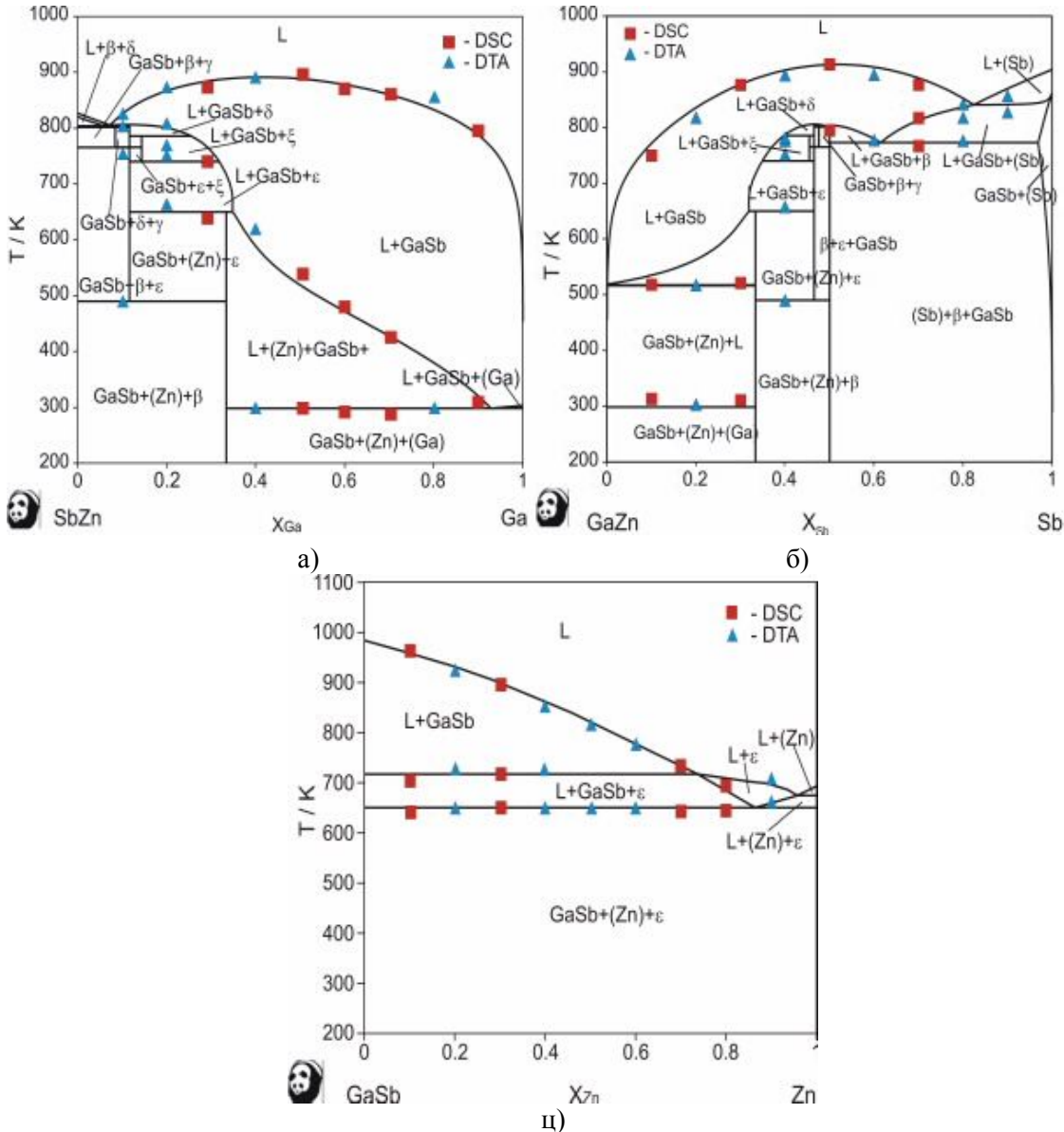
Табела 32. Температуре фазних трансформација добијене коришћењем *DTA* и *DSC* методама

Састав узорака	Температуре фазних трансформација (К)	
	Ликвидус температуре	Остале фазне трансформације
<i>x</i> (Ga)	<i>x</i> (Sb)/<i>x</i> (Zn) =1	
0,1	822,2	493; 754,4; 805,3
0,2	856,7	663,1; 749,4; 768,1; 805,1
0,3	867,0	642,3; 741,4
0,4	890,1	297,5; 626,9
0,5	897,5	304,2; 552,4
0,6	865,2	301,2; 482,4
0,7	862,2	292,5; 427,9
0,8	856,5	299,3
0,9	801,6	308,5
<i>x</i> (Sb)	<i>x</i> (Ga)/<i>x</i> (Zn) =1	
0,1	749,2	312,4; 517,4
0,2	817,5	302,2; 516,8
0,3	876,1	309,8; 520,3
0,4	893,9	489,3; 657,3; 751,2; 775,8; 781,5
0,5	912,8	794,3
0,6	894,7	777,6
0,7	876,2	766,2; 816,4
0,8	841,8	775,2; 817,6
0,9	856,9	827,4
<i>x</i> (Zn)	<i>x</i> (Ga)/<i>x</i> (Sb) =1	
0,1	964,4	641,2; 702,4
0,2	913,2	654,3; 726,2
0,3	897,4	655,1; 721,1
0,4	835,8	652,3; 731,5
0,5	807,1	656,9
0,6	774,4	659,2
0,7	731,4	644,4
0,8	692,5	647,2
0,9	703,7	663,8

На основу термодинамичких података из литературе извршен је прорачун три карактеристична вертикална пресека трокомпонентног *Ga-Sb-Zn* система, из

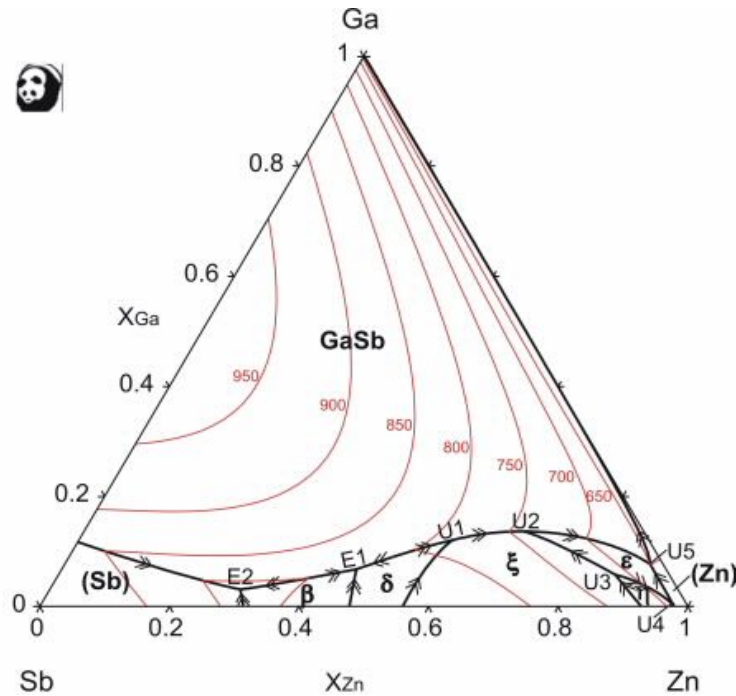
угла сваког појединог елемента, *Ga*, *Sb* и *Zn*, с моларним односом: *Sb:Zn=1*, *Ga:Zn=1* и *Ga:Sb=1*.

Поређење израчунатих фазних равнотежа и температура фазних трансформација са експериментално добијеним вредностима, које су одређене применом *DTA* и *DSC* метода, приказани су на Слици 50.



Слика 50. Упоредни приказ вертикалних пресека на основу прорачунатих вредности и експериментално одређених температура фазних трансформација: а) *SbZn–Ga*, б) *GaZn–Sb* и ц) *GaSb–Zn*

На основу вредности термодинамичких параметара из литературе, прорачуната је пројекција ликвидус површине трокомпонентног $Ga-Sb-Zn$ система и приказана је на Слици 51.



Слика 51. Прорачуната пројекција ликвидус површине трокомпонентног $Ga-Sb-Zn$ система на основу оптимизираних термодинамичких параметара

На Слици 51. се може видети осам области примарне кристализације, од којих је $(L+GaSb)$ највећа; затим, четири мање области $(L+(Sb))$, $(L+\beta)$, $(L+\delta)$, $(L+\zeta)$ и још три мале области примарне кристализације $(L+\epsilon)$, $(L+\eta)$ и $(L+(Zn))$. Инваријантне реакције трокомпонентног $Ga-Sb-Zn$ система наведене су у Табели 33. Такође, у Табели 33., дате су температуре инваријантних реакција, као и типови датих инваријантних реакција. Трокомпонентни $Ga-Sb-Zn$ систем има осам инваријантних реакција; две су еутектичког типа, обележене као реакције E -типа и осталих шест реакција су квази-перитектичке, обележене као реакције U -типа.

Табела 33. Предвиђене инваријантне реакције тројног *Ga-Sb-Zn* система

T (K)	Реакције	Тип
803,18	$L \rightarrow \beta + \text{GaSb} + \delta$	E1
784,92	$L + \delta \rightarrow \text{GaSb} + \xi$	U1
784,92	$L \rightarrow (\text{Sb}) + \beta + \text{GaSb}$	E2
739,41	$\text{GaSb} + \xi \rightarrow L + \varepsilon$	U2
712,64	$L + \xi \rightarrow \varepsilon + \eta$	U3
681,25	$L + \eta \rightarrow \varepsilon + (\text{Zn})$	U4
649,49	$L + \varepsilon \rightarrow (\text{Zn}) + \text{GaSb}$	U5
297,85	$L \rightarrow \text{GaSb} + (\text{Zn}) + (\text{Ga})$	E3

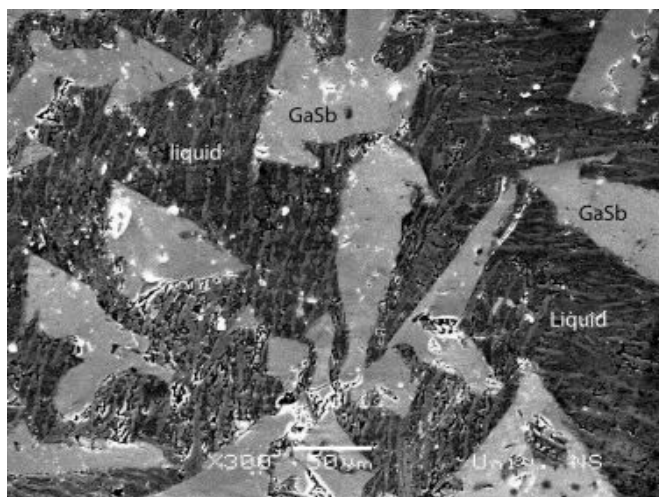
У Табели 34. је представљен састав два испитана узорка, као и израчуната и експериментално утврђена (*SEM-EDS*) равнотежа састава на температури од 673 К. На овој температури не постоји дифузија *Zn* у посматраном *GaSb*. Подаци о дифузији *Zn* у *GaSb*, при изоконцентрационим условима, приказани су у референци [200]. Испитивања се односе на температурни интервал од 833–913 К, при максималној концентрацији $C_{\text{Zn}}=1,1 \times 10^{21}$ атома/ cm^3 . Дифузија се одвија на температури $T=903$ К.

Табела 34. Упоредни приказ израчунатог и експериментално одређеног састава фаза трокомпонентног *Ga-Sb-Zn* система на 673 К

Узорак	Општи састав (at. %)	Теоретски предвиђене фазе	Експерим. утврђене фазе	Ga (at.%)		Sb (at.%)		Zn (at.%)	
				експ.	изра.	експ.	изра.	експ.	изра.
1.	18 Zn 61 Ga 21 Sb	GaSb Liquid	GaSb Liquid	50	50	50	50	0	0
				70	68	5	2	25	30
2.	40 Zn 28 Ga 32 Sb	Liquid GaSb ε	Liquid GaSb ε	7	10	3	4	90	86
				49	50	51	50	0	0
				2	0	41	42	57	58

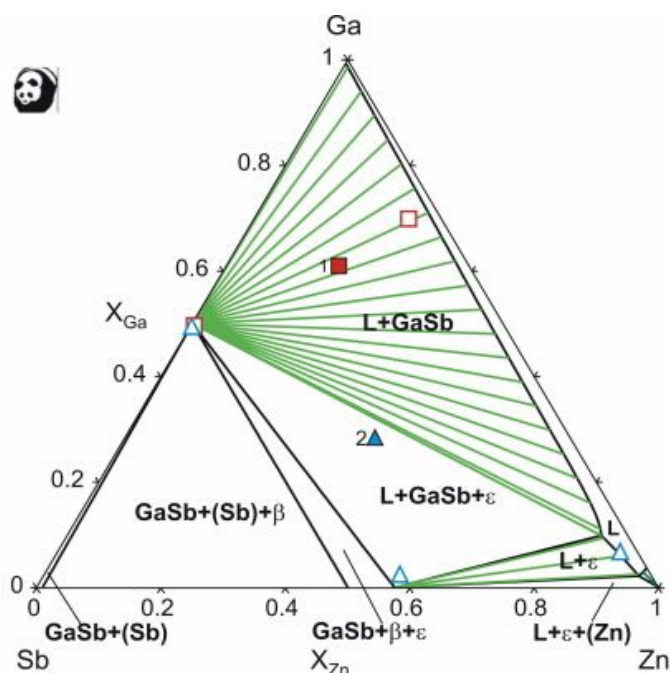
Састав коегзистирајућих фаза у микроструктури испитаних узорка потврђен је *SEM-EDS* методом. Анализирана су два узорка; узорак легуре 1 је из двофазног подручја ($L + \text{GaSb}$), а узорак легуре 2 је из трофазног подручја ($L + \text{GaSb} + \varepsilon$).

Микроструктура испитиваног узорка легуре 1 приказана је на Слици 52., на којој се јасно издвајају две фазе: крупнозрна хомогена фаза (*GaSb*) у основи ситнозрне (*Liquid*) фазе.



Слика 52. SEM – микроструктура узорка 1, са општим саставом:
18 at. % Zn, 61 at. % Ga и 21 at. % Sb

Прорачунат изотермални пресек трокомпонентног $Ga-Sb-Zn$ система на 673 К, добијен на основу израчунатих и експериментално добијених вредности представљен је на Слици 53. На приказаном пресеку може се видети: једно једнофазно подручје (*Liquid*), три двофазна подручја ($L+GaSb$, $L+\varepsilon$, $(Sb)+GaSb$) и четири трофазна подручја ($GaSb+(Sb)+\beta$, $GaSb+\beta+\varepsilon$, $GaSb+L+\varepsilon$ и $L+\varepsilon+(Zn)$).



Слика 53. Прорачунат изотермални пресек трокомпонентног $Ga-Sb-Zn$ система на 673 К и експериментално добијене вредности састава фаза за узорак 1 и 2

Из свега представљеног може се закључити да експериментални и аналитички добијени резултати термодинамичких предвиђања показују добро слагање, како код температура фазног преображаја, тако и код састава фаза разматраних легура.

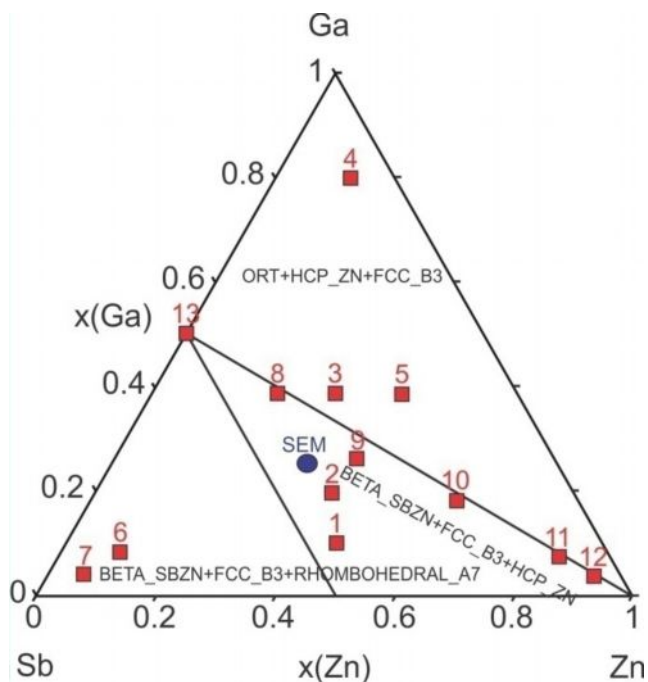
Карактеризација легура трокомпонентног Ga–Sb–Zn система

Микроструктура легура трокомпонентног Ga–Sb–Zn система

У циљу комплетног дефинисања трокомпонентног Ga–Sb–Zn система, урађена је карактеризација разматраних легура, испитивањем тврдоће и микротврдоће, као и електропроводљивости. Добијени резултати представљају искорак ка потпуном дефинисању овог система, чиме се ствара могућност за знатно ширу практичну и технолошку примену; такође, отварају се могућности унапређења процеса рециклаже електричног и електронског отпада, пре свега мобилних телефона, рачунара, ТВ–а и других уређаја, који садрже ове метале.

Да би се одредила микроструктура легура трокомпонентног Ga–Sb–Zn система, испитан је већи број легура с различитим молским уделима конститутивних елемената, из различитих области кристализације, што потврђује изотермални пресек на 25 °C, приказан на Слици 54.

Изотермални пресек на 25 °C показује три различите фазне области кристализације. Сва три подручја карактерише присуство три фазе, а састав испитиваних легура приказан је у Табели 35.

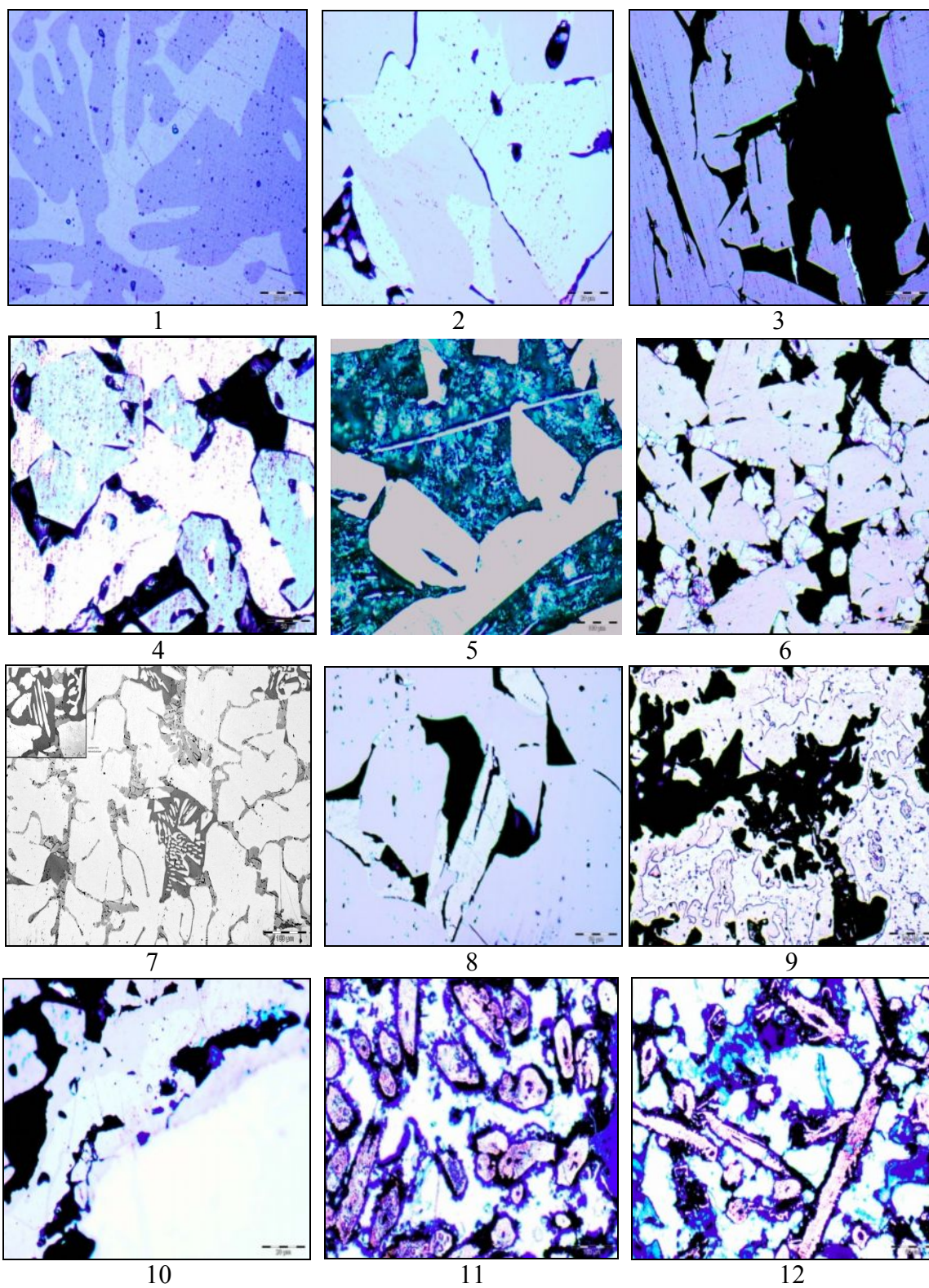


Слика 54. Изотермални пресек на 25 °C, са обележеном позицијом испитиваних легура, у зависности од састава

Табела 35. Састав испитиваних легура трокомпонентног *Ga-Sb-Zn* система

Узорак	x(Ga)	x(Sb)	x(Zn)
1.	0,1	0,45	0,45
2.	0,2	0,4	0,4
3.	0,4	0,3	0,3
4.	0,8	0,1	0,1
5.	0,4	0,2	0,4
6.	0,1	0,8	0,1
7.	0,05	0,9	0,05
8.	0,4	0,4	0,2
9.	0,3	0,3	0,4
10.	0,2	0,2	0,6
11.	0,1	0,1	0,8
12.	0,05	0,05	0,9
13.	0,5	0,5	0,0

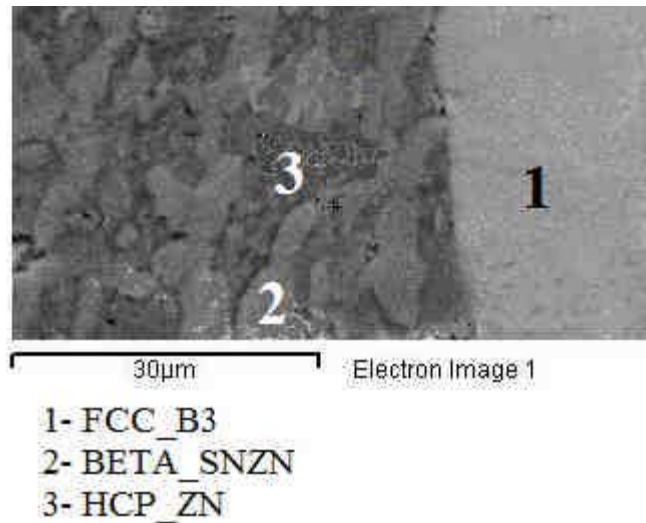
Микроструктуре испитиваних легура, чији је састав фаза приказан у Табели 34., а њихова позиција обележена на Слици 54., приказане су на Слици 55. у оквиру које је приказано 12 микроструктура.



Слика 55. Микроструктуре испитиваних легура трокомпонентног система $Ga-Sb-Zn$

Сви испитивани узорци нагризани су раствором азотне киселине (1:5), ради боље видљивости граница зрна и присутних фаза. Скоро у свакој микроструктури, приказаној на Слици 55., евидентно је постојање три фазе.

На Слици 56. приказана је микроструктура легуре са моларним односом $x(Ga)=0,3$, $x(Sb)=0,4$ и $x(Zn)=0,3$, која је анализирана *SEM-EDS* методом.



Слика 56. Фотографија резултати *SEM-EDS* анализе испитиваног узорка

Састав фаза добијен анализом *SEM-EDS* спектра, приказан је у Табели 36.

Табела 36. Анализа спектра испитиваног узорка

Фазе у микроструктури	Састав фаза		
	Ga (at. %)	Sb (at. %)	Zn (at. %)
1- FCC_B3	44,79	45,21	0,00
2- BETA_SBN	0,00	32,87	67,13
3- HCP_ZN	2,02	0,00	97,98

Електропроводљивост легура трокомпонентног Ga-Sb-Zn система

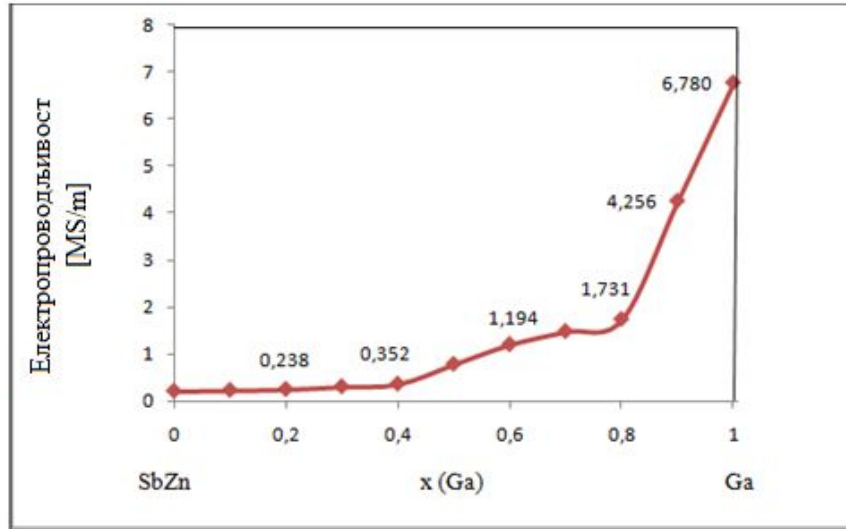
Како у доступној литератури нема података о електропроводљивости легура трокомпонентног *Ga-Sb-Zn* система, у раду су урађена испитивања електропроводљивости ових легура, за три карактеристична вертикална пресека:

$Ga-SbZn$, $Sb-GaZn$ и $Zn-GaSb$. Електропроводљивост легура је у зависности од састава, односно молских удела конститутивних елемената испитиваних легура, дата у Табели 37. Урађена су по три мерења за сваку легуру, а затим је израчуната средња вредност; добијене вредности приказане су такође, у Табели 37.

Дијаграми електропроводљивости, из угла сваког конститутивног елемента, односно, за три карактеристична вертикална пресека $Ga-SbZn$, $Sb-GaZn$ и $Zn-GaSb$, приказани су на Сликама 57.–59.

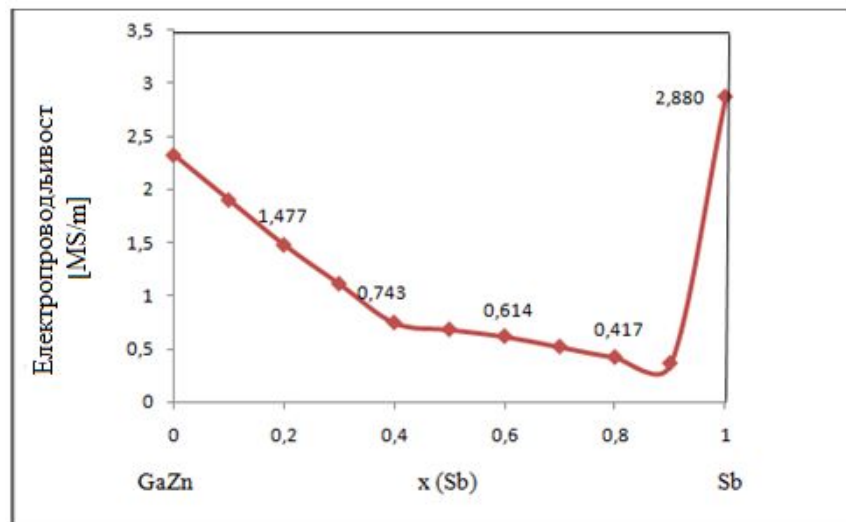
Табела 37. Електропроводљивост тројног $Ga-Sb-Zn$ система у зависности од састава легура

	Мерење 1. (MS/m)	Мерење 2. (MS/m)	Мерење 3. (MS/m)	Средња Вредност (MS/m)
x (Ga) Вертикални пресек $Ga-SbZn$				
0	0,175	0,195	0,225	0,198
0,2	0,244	0,224	0,245	0,238
0,4	0,363	0,349	0,343	0,352
0,6	1,223	1,109	1,249	1,194
0,7	1,498	1,467	1,451	1,472
0,8	1,754	1,806	1,633	1,731
1	6,780	6,780	6,780	6,780
x (Sb) Вертикални пресек $Sb-GaZn$				
0	2,328	2,375	2,269	2,324
0,2	1,499	1,379	1,553	1,477
0,4	0,754	0,694	0,782	0,743
0,6	0,625	0,590	0,626	0,614
0,8	0,427	0,422	0,402	0,417
0,9	0,340	0,360	0,377	0,359
1	2,880	2,880	2,880	2,880
x (Zn) Вертикални пресек $Zn-GaSb$				
0	0,187	0,246	0,239	0,224
0,2	0,368	0,379	0,353	0,367
0,4	0,580	0,677	0,554	0,616
0,6	2,110	2,084	1,987	2,109
0,8	3,896	4,050	4,185	4,044
0,9	6,567	7,384	6,786	6,912
1	16,60	16,60	16,60	16,60



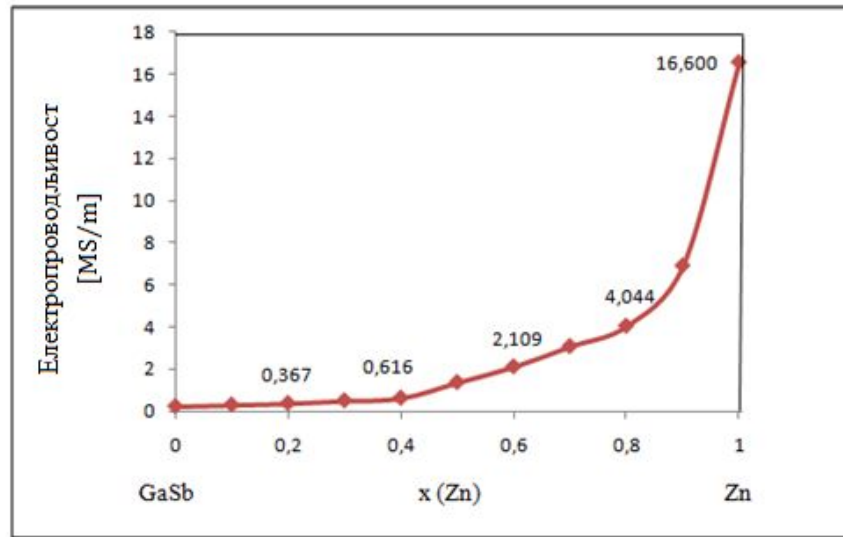
Слика 57. Средња вредност електропроводљивости легура вертикалног пресека $Ga-SbZn$

Дијаграм приказан на Слици 57., показује електропроводљивост вертикалног пресека $Ga-SbZn$, и представља зависност електропроводљивости легуре од концентрације галијума. Електропроводљивост легуре је пропорционална молском уделу галијума. До значајаног пораста електропроводности долази при концентрацији галијума већој од 0,4 мола, док легуре са молским уделом галијума изнад 0,8 мола показују линеарно повећање електропроводљивости.



Слика 58. Средња вредност електропроводљивости легура вертикалног пресека $Sb-GaZn$

На дијаграму приказаном на Слици 58. дата је електропроводљивост легура вертикалног пресека $Sb-GaZn$, који представља електропроводност легура овог трокомпонентног система у зависности од концентрације антимона. Супротно претходној ситуацији, може се видети да се са повећањем молског удела Sb , смањује електропроводљивост легуре.



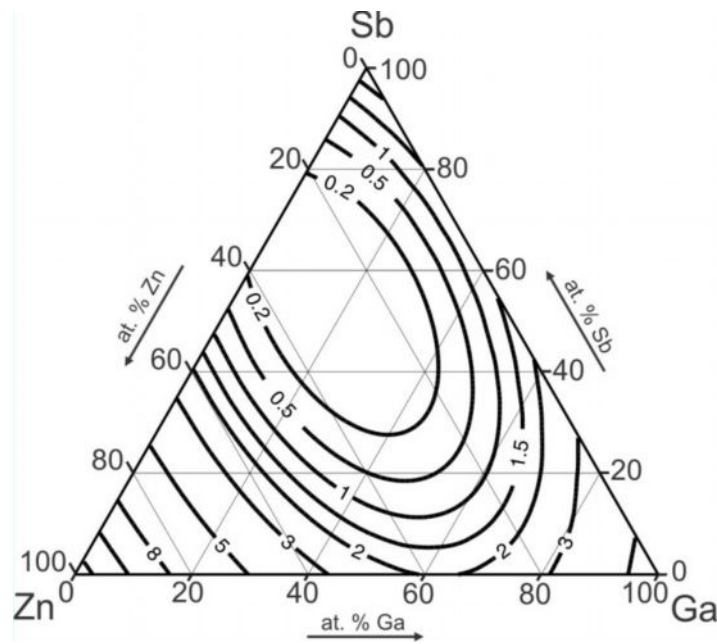
Слика 59. Средња вредност електропроводљивости легура вертикалног пресека $Zn-GaSb$

Електропроводљивост легура вертикалног пресека $Zn-GaSb$ приказаном на Слици 59. као и у претходна два случаја, приказују зависност електропроводности легура овог трокомпонентног система од молског удела, односно концентрације Zn . Може се закључити да са повећањем концентрације цинка у овом случају, електропроводљивост се такође повећава. Значајан пораст електропроводности, која показује линеарну зависност у односу на концентрацију цинка, јасно је видљив код легура са концентрацијом цинка већом од 0,4 мола.

На основу експериментално утврђене електропроводљивости легура, за три вертикална пресека, из угла сваког појединог елемента, електропроводљивост легура овог трокомпонентног $Ga-Zn-Sb$ система одређена је коришћењем квадратног регресионог модела [177].

Електропроводљивост легура директно је пропорционална саставу легуре, што се може видети на дијаграму приказаном на Слици 60. У зависности од

электропроводљивости, коју је потребно остварити, формира се одговарајући састав легуре.



Слика 60. Изо-линије електропроводљивости легура $Ga-Sb-Zn$ система

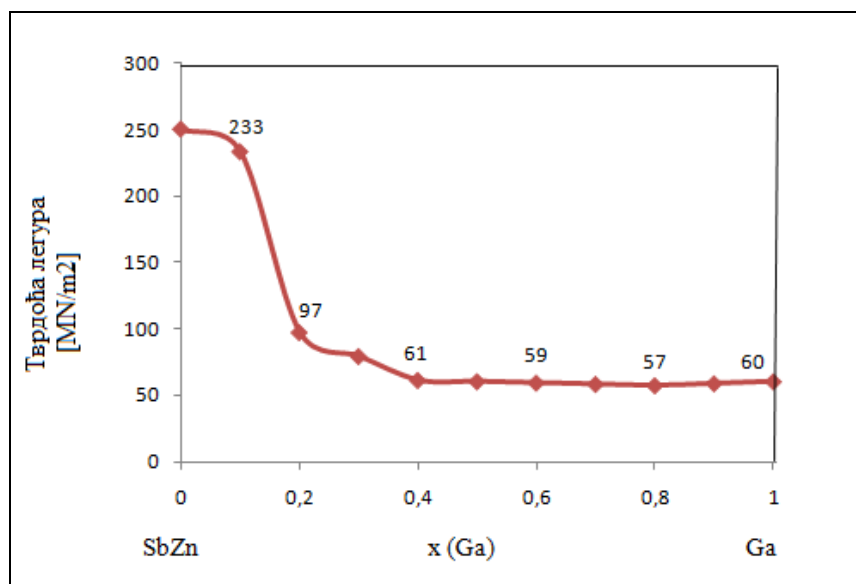
Механичке особине легура трокомпонентног $Ga-Sb-Zn$ система

Тврдоћа легура по *Brinell*-у одређена је за три вертикална пресека трокомпонентног $Ga-Sb-Zn$ система, из угла сваког конститутивног елемента: $Ga-SbZn$, $Sb-GaZn$ и $Zn-GaSb$. Тврдоћа легура, у зависности од састава, односно молских удела конститутивних елемената испитиваних легура, дата је у Табели 38. Изведена су по три мерења за сваку легуру, а затим је израчуната средња вредност; добијене вредности приказане су такође у Табели 38.

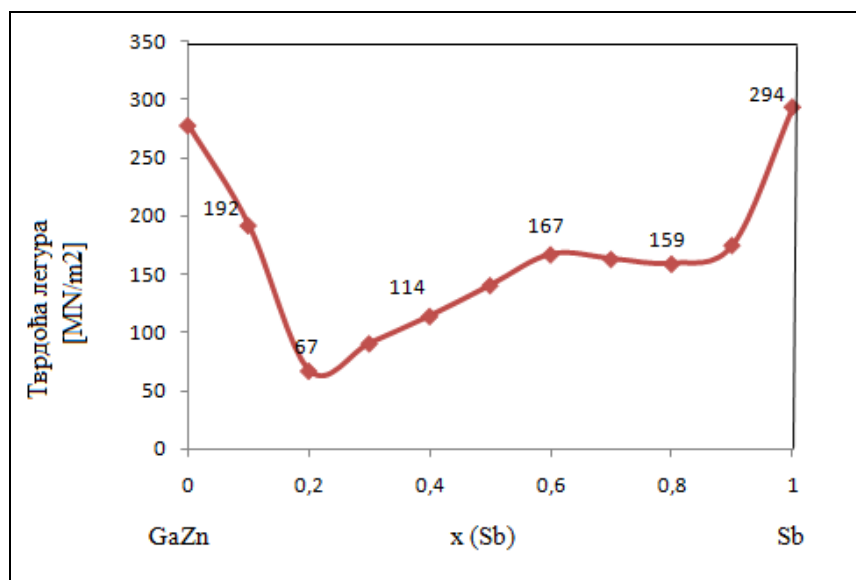
Табела 38. Тврдоћа по *Brinell*-у трокомпонентног *Ga-Sb-Zn* система у зависности од саства легура

	НВ-Тврдоћа 1. (MN/m ²)	НВ-Тврдоћа 2. (MN/m ²)	НВ-Тврдоћа 3. (MN/m ²)	Средња вредност (MN/m ²)
x (Ga) <i>Вертикални пресек Ga-SbZn</i>				
0	245	252	267	255
0,1	237	231	232	233
0,2	97	95	99	97
0,4	61	62	59	61
0,6	59	57	60	59
0,8	56	59	55	57
1	60	60	60	60
x (Sb) <i>Вертикални пресек Sb-GaZn</i>				
0	289	275	269	278
0,2	79	59	65	67
0,4	119	98	125	114
0,6	159	181	163	167
0,8	165	153	158	159
0,9	186	192	147	175
1	294	294	294	294
x (Zn) <i>Вертикални пресек Zn-GaSb</i>				
0	145	165	143	151
0,2	51	55	45	50
0,4	52	44	56	54
0,6	68	65	73	69
0,8	67	73	86	75
0,9	298	312	300	303
1	412	412	412	412

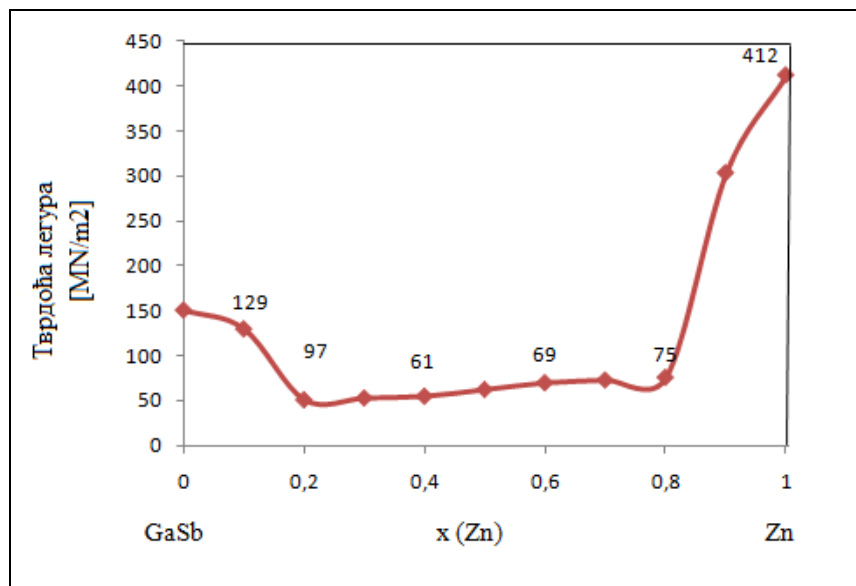
Графички прикази тврдоће карактеристичних вертикалних пресека трокомпонентног *Ga-Sb-Zn* система, у функцији молског удела појединих конститутивних елемената, дати су на Сликама 61–63.



Слика 61. Средња вредност тврдоће по *Brinell*-у, легура вертикалног пресека *Ga-SbZn*



Слика 62. Средња вредност тврдоће по *Brinell*-у, легура вертикалног пресека *Sb-GaZn*



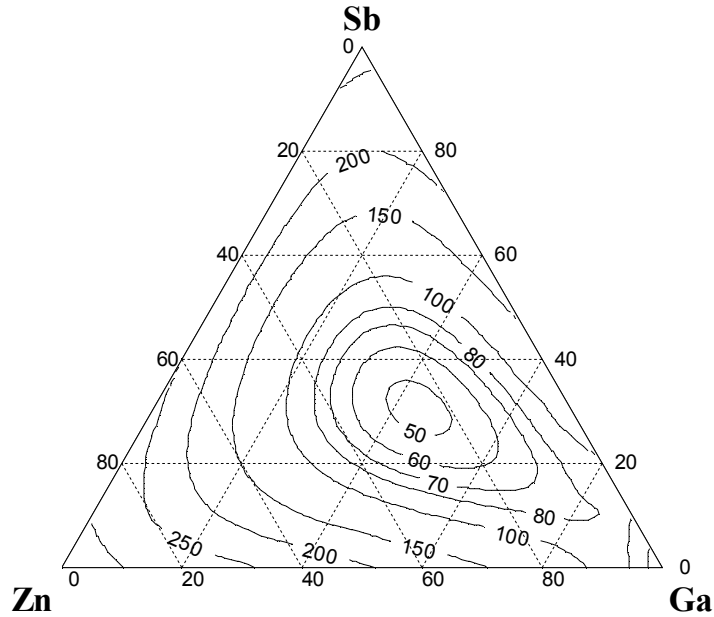
Слика 63. Средња вредност тврдоће по *Brinell*-у, легура вертикалног пресека *Zn-SbGa*

Тврдоћа по *Brinell* методи различита је за сва три квазибинарна вертикална пресека, у зависности од моларне концентрације конститутивних елемената. Легуре у којима се концентрација галијума повећава, карактерише пропорционално смањење тврдоће; нема значајних одступања тврдоће након концентрације галијума од 0,5 мола. У случају легура квазибинарног пресека из угла антимона, тврдоћа се повећава са порастом концентрације *Sb* од 0,2 до 0,6 мола, док је код легура са вишим концентрацијама антимона, вредност тврдоћа прилично изједначена, око 160 MN/m². У случају легура квазибинарног пресека из угла цинка, тврдоћа се значајно смањује при молском уделу $x(\text{Zn})=0,2$ са тенденцијом благог пораста, за вредности молског удела $x(\text{Zn})$ од 0,2 до 0,8; и ако је цинк веома тврд метал, након топљења са осталим компонентама, настала цинкова једињења не показују тврдоћу која је карактеристична за цинк.

За прорачун тврдоће трокомпонентног *Ga-Sb-Zn* система, заснованог на експериментално утврђеним вредностима за три вертикална пресека, из угла сваког појединог елемента, коришћен је регресиони модел, постављен у облику полинома дефинисаног као кубни регресиони модел (12).

Тврдоћа легура трокомпонентног *Ga-Sb-Zn* система пропорционална је саставу легуре, што се може видети на дијаграму приказаном на Слици 64. У

зависности од тврдоће коју је потребно остварити, може да се формира одговарајући састав легуре.



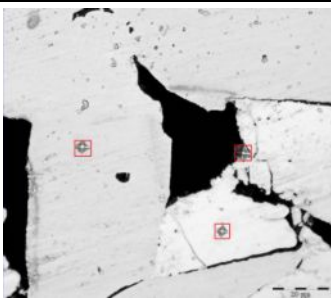
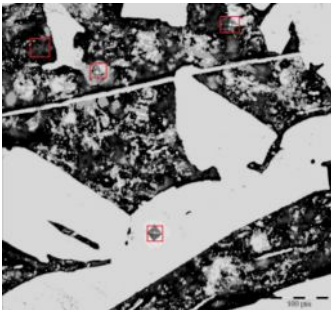
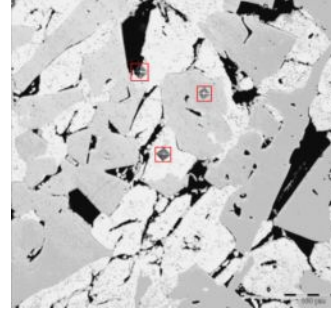
Слика 64. Исо-линије тврдоће по *Brinell*-у, легура *Ga-Sb-Zn* система

Комбиновањем података из дијаграма приказаних на Слици 60. и Слици 64., могу да се формирају одговарајуће варијације одабраних легура, у зависности од њихове будуће примене и потребне електропроводљивости и тврдоће.

У Табели 39. дате су вредности микро-тврдоће за сваку фазу. Третирани узорци одабрани су из различитих трофазних области:

- узорак 2 припада фазној области: FCC_B3 + HCP_ZN + BETA_SBZN;
- узорак 5 припада фазној области: ORT + HCP_ZN + FCC_B3;
- узорак 6 припада фазној области: BETA_SBZN + FCC_B3 + RHOMBO_A7:

Табела 39. Вредности микро-тврдоће ($HV_{0,025}$): оптерећење: 25 gf (245.2 mN); време утискавања: 10 s

Слике микроструктура	Узорци	Бр. мер.	d_1 , μm	d_2 , μm	$HV_{0,025}$ (MPa)	$HV_{0,025\text{ av}}$ (MPa)	Конверзија у HB
	Узорак 2 светло-сива фаза	1	10,4	10,6	420,5	412,67	393
		2	10,8	10,6	404,9		
		3	10,4	10,8	412,6		
	Узорак 2 тамно-сива фаза	1	12,7	12,9	283,0	275,8	261,5
		2	13,2	12,8	274,3		
		3	13,5	12,7	270,1		
	Узорак 2 црна фаза	1	14,3	14,3	226,7	222,6	211
		2	14,3	14,5	223,6		
		3	14,5	14,7	217,5		
	Узорак 5 светло-сива фаза	1	9,1	9,9	513,7	514,1	486
		2	9,7	9,7	492,7		
		3	9,5	9,1	536,0		
	Узорак 5 база: светло-сива фаза	1	10,3	10,7	420,5	423,2	402
		2	10,2	10,6	428,6		
		3	10,5	10,5	420,5		
	Узорак 5 база: тамно-сива фаза	1	11,3	12,1	338,7	318,9	304
		2	11,9	12,9	301,5		
		3	12,3	11,9	316,6		
	Узорак 5 база: црна фаза	1	12,7	14,5	250,6	251,9	240
		2	13,5	13,7	250,6		
		3	14,3	12,7	254,4		
	Узорак 6 база: тамно-сива фаза	1	10,5	10,5	420,5	425,9	405
		2	10,0	10,8	428,6		
		3	10,5	10,3	428,6		
	Узорак 6 светло-сива фаза	1	8,7	7,9	672,9	701,7	656
		2	8,0	7,8	742,8		
		3	8,5	7,9	689,5		
	Узорак 6 база: црна фаза	1	14,1	14,7	223,6	234,5	223
		2	14,0	14,0	236,5		
		3	13,8	13,8	243,4		

* (gf – gram-force), оптерећење
(mN – millinewton), оптерећење
конверзија (mN у gf): $gf = 0,1019716213 \times mN$
конверзија (gf у mN): $mN = 9,80665 \times gf$

На основу вредности резултата микротврдоће (Табела 39.) може се закључити да се максимална тврдоћа јавља генерално у насветлијој фази узорака, што одговара фазама у којима се цинк јавља у облику: HCP_ZN и $BETA_SBZN$, док

се најмања тврдоћа јавља у најтамнијим, црним фазама, за које је карактеристично присуство галијума и *ORT* фаза. Фазе у којима се појављује антимон у комбинацији са другим елементима су тамно сиве фазе: *FCC_B3 (GaSb)* и *BETA_SBZN (SbZn)* и показују завидну тврдоћу.

4. 2. 3. Примена новоразвијених трокомпонентних легура за замену злата, олова и арсена у електричним и електронским уређајима

Карактеризација отпадних ШП-а рачунара и мобилних телефона је потврдила да се на релативно малом делу електронског отпада, налази тридесетак различитих метала, од којих су неки опасни и штетни, док су други вредни и племенити.

Садржај олова у ШП-а мобилних телефона је само 1 % док је у другим уређајима, као што су рачунари, лаптопови, ТВ и други електрични и електронски уређаји, садржај олова много већи. Уколико узмемо у обзир количину ЕЕ-отпада који се дневно одбацује и просечан садржај ШП-а у одбаченом ЕЕ-отпаду долазимо до податка, да само са ШП-а различитих електричних и електронских уређаја, свакодневно у животну средину доспе око 40 kg овог метала (не рачунајући садржај олова у батеријама, пластичном кућишту и изолацији). С друге стране, садржај арсена у одбаченим мобилним телефонима је десет пута мањи у односу на олово, али то га не чини мање опасним, пре свега због његове изузетне токсичности, као и чињенице да је садржај овог метала значајно већи у другим уређајима. Замена ових и других опасних и штетних метала, нетоксичним или мање штетним, је од великог значаја и у складу са правилником Републике Србије који је усклађен са директивом Европске уније, о ограниченој употреби одређених опасних супстанци у електричној и електронској опреми (*RoHS EU* директива).

У вишестепеним лемним процесима, који су неопходни за постизање високе густине паковања у мулти-интегрисаним електронским колима, која захтевају велики број различитих лемних материјала, чије су тачке топљења у широком опсегу, уместо чистог злата, могу се применити легуре *Au-Cu-Sb* система, које су

јефтиније и поседују проводност одређеног типа која зависи од састава легуре. Такође, легуре на бази злата припадају групи безоловних лемова.

Примена нових легура у LED технологији и развој керамичких материјала

Светлећа диода (*Light-Emitting Diode*) LED је специјалан тип полупроводничке диоде која је састављена из следећих компоненти:

- LED чипа са допираним примесама у структури $p-n$ споја,
- катодне и анодне и
- рефлектора.

У светлећој диоди долази до катодне луминисценције електрона или групе електрона, који усмереним кретањем у правцу електрода различитих напона, прелазе са вишег на нижи енергетски ниво и при том емитују светлосне таласе. Таласна дужина емитоване светлости, самим тим и боја светлости, зависи од природе група електрона формираног $p-n$ споја.

Развој светлећих диода почиње са појавом инфрацрвених и црвених диода са галијум арсенидом. Нови материјали су омогућили освајање диода које производе светлост у боји.

Општи изглед светлеће LED диоде заснива се на чињеници да су то извори светла изграђени из $p-n$ чипа, прекривеног емисионим талогом од легура метала IIIa и Va групе периодног система: Al, Ga, As, P, N, In, Sb Zn [201].

Једињења и легуре ових елемената имају енергетску празнину, која је неопходна у овом случају, јер у супротном нема емисије, кретања и рекомбинације електрона.

На основу података из литературе и добијених резултата у истраживању који се односе на:

- одређивање пројекције ликвидус површине и састава равнотежних фаза и интерметалних једињења трокомпонентног $Ga-Sb-Zn$ система;
- дефинисање изотермалних пресека;
- карактеризацију, својства и понашања испитиваних легура $Ga-Sb-Zn$ система

може се закључити да: постоји веома добра сагласност између аналитички прорачунатих термодинамичких величина и експериментално добијених вредности за испитивани трокомпонентни систем $Ga-Sb-Zn$.

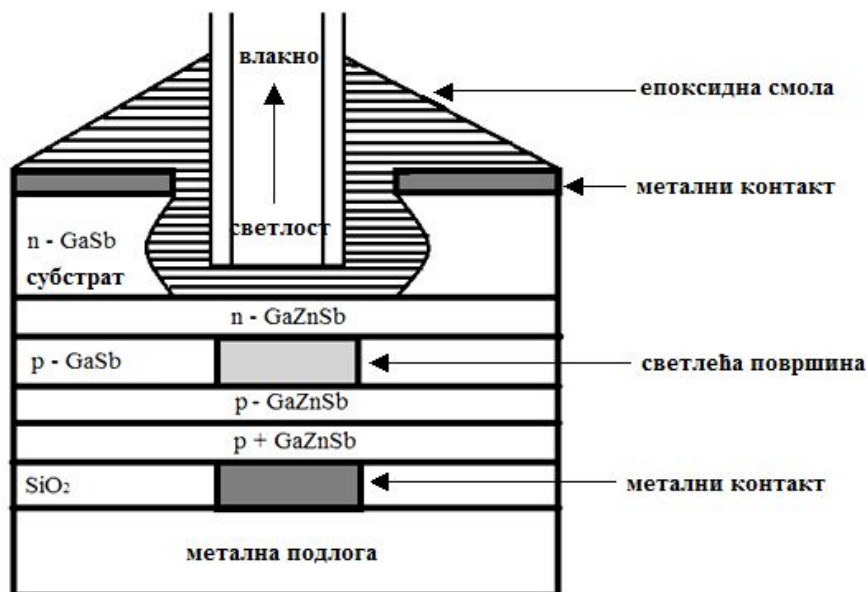
Сличност $GaAs$ са $GaSb$, не само у понашању и особинама, већ и у термодинамичким величинама, намеће идеју о могућој примени $Ga-Sb-Zn$ легура за производњу LED диода.

При конструкцији LED диода, слој у којем се остварује спонтана емисија (активни слој $p-GaSb$) требао би да буде смештен између слојева са већим енергетским процепом, (слојеви $n-GaZnSb$ и $p-GaZnSb$). Тиме би се остварила локализација носилаца наелектрисања у активном слоју. Директном поларизацијом диоде из слоја $n-GaSb$, кроз слој $n-GaZnSb$, ињектују се електрони у $p-GaSb$ зону рекомбинације. Потенцијална баријера код слоја $p-GaZnSb$ задржава електроне у слоју $p-GaSb$, где се формира висока концентрација истих, са јаким рекомбинационим процесом. Део рекомбинационог зрачења који пада на слој $n-GaZnSb$ је користан део, који се у овом случају не апсорбује (јер $GaZnSb$ има већи енергетски процеп), него пада непосредно на оптичко влакно.

Округла контактна електрода (метални контакт) у кварцном слоју, одређује и ограничава област рекомбинације зрачења.

Епоксидна смола се ставља ради повећања ефикасности увођења светлости у оптичко влакно, уједначавањем индекса преламања влакна и извора. Повећање ефикасности спреге извор–влакно може се остварити и коришћењем сочива (која колимирају – уједињују излазни сноп).

На слици 65. приказана је LED структура са површинским зрачењем.



Слика. 65. LED структура са површинским зрачењем

Конструкција pn споја захтева да се са обе стране активног слоја постави по један слој полупроводника са већим енергетским процепом, а мањим индексом преламања. На тај начин, потенцијалне баријере на местима хетероспојева у потпуности локализују ињектоване носиоце унутар активног слоја. Истовремено је формиран „таласовод”, јер активна област има већи индекс преламања од околних слојева, па је остварена локализација фотона у активној области. Оваква вишеслојна структура се назива хетероструктура (Слика 66. (а) и (б)). Поред дебљине, и ширина активне области треба да буде што мања, да би струја прага била што мања, и да би се остварила што боља усмереност зрачења.



(а)

(б)

Слика 66. Структурни приказ ласерске диоде: а) као обичног pn споја и (б) као хетероструктуре

Дифузија цинка у допирани $GaSb$ слој (подлогу), и сличним материјалима [200], препоручује легуре $GaSb$ са дифундованим Zn , као могући материјал за замену $GaAs$ у LCD мониторима, за израду LED диода и pn спојева, док легуре са већим садржајем антимонона показују особине веома добрих керамичких материјала. Оваква замена је веома значајна, како због њихове будуће рециклаже, тако и због могућег испуштања штетних материја из LCD -а у животну средину [201]. Такође, монитори са течним кристалима, односно LCD монитори са допингованим галијумом, који је легиран ZnO , тзв. GZO електроде, које се уграђују у колор филтере, показују да овај нови материјал може бити алтернатива индијум калај-оксидним, тзв. ITO електродама. Ток производње монитора са течним кристалима, тј. LCD са GZO електродама је у потпуности компатибилан са комерцијално доступним LCD мониторима са ITO електродама [202].

Монитори ТВ уређаја и рачунара прошли су кроз технолошке промене, при којима су монитори са катодном цевима замењени равним панел екранима. Ускоро ће бити неопходна адекватна инфраструктура за рециклажу одбачених LCD -а, као и истраживања о могућем искоришћењу материјала из одбачених LCD -а [203].

Галијум, антимон и цинк су метали који се налазе у електричном и електронском отпаду; поступцима рециклаже је могуће ове и друге метале издвојити из одбачених уређаја и исте применити за израду LED диода и pn спојева. Комбиновањем различитих удела конститутивних елемената трокомпонентног $Ga-Sb-Zn$ система, могуће је добити материјале различитих карактеристика, који се могу користити и као одговарајући безоловни лемни, керамички или материјали за израду LED диода и pn спојева.

Циљ овог истраживања је била употреба отпадних материјала и развој нових, који имају значајан потенцијал апликације, како у супституцији опасних и штетних метала, као што су арсен и олово, тако и у предложене сврхе за израду LED диода и pn спојева.

5. ЗАКЉУЧАК

Рециклирањем електричног и електронског отпада који, према свим истраживањима, представља најбрже растући отпад на планети, пре свега рециклирањем старих мобилних телефона, застарелих рачунара и других сличних уређаја, постиже се еколошки и економски ефикасно обнављање, односно искоришћење различитих материјала. Тиме се смањује губитак значајних количина драгоцених и корисних материјала и истовремено се, из природног окружења, уклањају поједини тешки и токсични метали, који се налазе у овим застарелим и одбаченим уређајима.

Разноврсност металних материјала који су заступљени у просечном рачунару и мобилном телефону је велика; пре свега зависи од старости самог модела и произвођача ове ИТ опреме, а пружа могућност да рециклирањем истих дођемо до различитих метала и легура.

У истраживањима у оквиру докторске дисертације урађена је карактеризација отпадних штампаних плоча (ШП) рачунара и, мобилних телефона и предложен је модификован технолошки поступак рециклаже истих, који одговара захтевима и технолошким решењима која се примењују у развијеним земљама. Издвојени карактеристични композитни метални делови, контакти и лемови на бази злата, са отпадних ШП-а рачунара и метални делови са отпадних ШП-а мобилних телефона, као и комплетне ШП-е мобилних телефона, са којих су уклоњене монтиране компоненте (кондензатори и отпорници), испитивани су различитим аналитичким (*XRF*, *SEM-EDS*, *ICP-OES*), термоаналитичким (*DTA* и *DSC*), механичким (*Brinell* и *Vickers*) и електротехничким методама, како би се одредио садржај вредних или опасних и штетних метала у појединим деловима отпадних штампаних плоча. Издвајањем карактеристичних металних делова, и применом предложеног поступка рециклаже ШП-а, који пружа могућност употребе разблажене азотне киселине као растварача, или реагенаса попут тиосулфата, односно тиоуреа, на истом уређају, обезбеђује се ефикасан и приступачан метод ревитализације вредних и драгоцених метала.

У другом делу истраживања анализирано је понашање великог броја одабраних $Au-Cu-Sb$ и $Ga-Sb-Zn$ трокомпонентних легура. Елементи као што су злато, бакар, антимон, индијум, галијум, цинк, су важни материјали за микролемљење и материјали погодни за замену опасних и штетних, односно, вредних метала. За испитивање и карактеризацију одабраних трокомпонентних легура $Au-Cu-Sb$ и $Ga-Sb-Zn$, формиране су легуре од метала чистоће 99,99 %, које представљају различите варијације удела појединих конститутивних елемената Au , Cu , Sb , и Ga , Sb , Zn . За одређивање хемијског састава формираних трокомпонентних легура $Au-Cu-Sb$ и $Ga-Sb-Zn$, састава равнотежних фаза истопљених легура и састава фаза испитиваних карактеристичних изотермалних пресека, примењена је $SEM-EDS$ метода. За мерење ликвидус температура и температурних трансформација које су се догодиле, као што су фазне трансформације, кристализација, топљење, инваријантне реакције и сублимација, коришћене су DTA и DSC методе. Оптичком микроскопијом анализирана је микроструктура испитиваних легура, $Brinell$ методом одређена је тврдоћа, а $Vickers$ методом, микротврдоћа легура; такође, је измерена електропроводљивост формираних трокомпонентних легура. На основу најновијих навода у литератури, применом $CALPHAD$ модела, $COST 531$ базе података и коришћењем $Thermo-Calc$ и $PANDAT 8.1$. софтверских пакета, дефинисане су трокомпонентне легуре $Au-Cu-Sb$ и $Ga-Sb-Zn$.

На основу резултата спроведених истраживања, предложена је употреба новоразвијених трокомпонентних легура у супституцији олова, арсена и злата.

Легуре трокомпонентног система $Au-Cu-Sb$ припадају групи безоловних лемова. У вишестепеним лемним процесима, који су неопходни за постизање високе густине паковања у мулти-интегрисаним електронским колима, која захтевају велики број различитих лемних материјала, чије су тачке топљења у широком опсегу, уместо чистог злата, могу се применити легуре $Au-Cu-Sb$, које су јефтиније и поседују проводност одређеног типа која зависи од састава легура.

Испитивани $Ga-Sb-Zn$ систем представља адекватну замену галијум-арсениду, који се користи при изради LCD екрана мобилних телефона, рачунара, ТВ-екрана и других сличних електронских уређаја. Количина арсена у овим

уређајима је релативно мала, али његова изузетна токсичност, брзина којом се овакви уређаји одбацују као застарели и њихов процентуални раст у количини ЕЕ–отпада, доводи нас до закључка да је неопходно, што пре избацити арсен из употребе, као и остале опасне и штетне материје.

Велика сличност *GaSb* и *GaAs* с дифундованим *Zn* са *GaAs*, омогућава да легуре овог система, као адекватан материјал, замене *GaAs* у мониторима са течним кристалима тј. *LCD*–а. Применом *GaSb* уместо *GaAs*, могао би се избацити из употребе *As*, чиме би се смањили негативни утицаји ЕЕ–отпада са арсеном на животну средину и здравље људи. Наиме, танки филм *GaSb* из одбачених *LCD* монитора, убудуће би се могао користити у производњи фототаласних и термофототаласних ћелија у соларним панелима, што је у складу с концептом (*Reuse*) и (*Recover*), опоравка и поновног коришћења појединих компонената, како би се смањила количина материјала намењена рециклирању и коначном депоновању.

На основу изложеног изведени су следећи закључци:

- рециклирањем електричног и електронског отпада који, према свим истраживањима, представља најбрже растући отпад на планети, пре свега рециклирањем старих мобилних телефона, рачунара и других сличних уређаја, постиже се еколошки и економски ефикасно обнављање, односно искоришћење различитих материјала;
- смањује се губитак значајних количина драгоцених и корисних материјала и истовремено се, из природног окружења, уклањају поједини тешки и токсични метали, који се налазе у застарелим и одбаченим уређајима;
- издвајањем карактеристичних делова са ШП–а, повећава се искоришћење вредних метала и обезбеђује оптималније вођење процеса рециклирања;
- смањује се потреба за искоришћењем природних сировина;
- смањују се трошкови трајног одлагања ове врсте отпада;
- реализују се циљеви прописани законском регулативом Републике Србије, која је усклађена са Директивом Европске уније;

- дефинисањем фазних дијаграма и познавањем карактеристика легура које се могу добити у процесу рециклаже, обезбеђује се препорука за њихову будућу примену;
- резултати испитивања трокомпонентних легура представљају полазна, фундаментална сазнања о новим материјалима, чији су елементи продукти рециклаже мобилних телефона, рачунара, ТВ-а и сличних ЕЕ-производа;
- смањују се трошкови процеса рафинације;
- смањује се загађење и утицај на животну средину.

Правци даљег истраживања

Теоријски и експериментални рад у оквиру ове дисертације, поред постигнутих резултата, указао је и на нове правце истраживања у будућем раду, а то су:

- усавршавање процеса рециклаже електричног и електронског отпада, са аспекта ефикасности, економичности и заштите животне средине ;
- могућност повезивања два перспективна и веома значајна процеса, као што су: рециклажа у области управљања отпадом и развој нових, еколошких материјала;
- електрични и електронски отпад, као значајан извор ресурса;
- дефинисање фазних дијаграма и карактеризација легура које се могу добити у процесу рециклаже електричног и електронског отпада;
- примена рециклабилних материјала;
- мултикомпонентне легуре, као алтернативни, супституциони материјали класичним лемовима на бази олова;
- развој материјала који доприносе масовнијој производњи $p-n$ диода и фототаласних и термофототаласних ћелија, у соларним панелима, чиме соларна енергија постаје приступачнија и јефтинија;
- смањење загађења животне средине.

6. ЛИТЕРАТУРА

- [1] Закон о управљању отпадом („Службени гласник Републике Србије“, бр. 36/09, 88/10).
- [2] Ristić M., Vuković M.: Upravljanje čvrstim otpadom, Tehnologija prerade i odlaganja čvrstog otpada, Tehnički fakultet u Boru, Univerzitet u Beogradu, 2006.
- [3] Tchobanoglous G., Theisen H., Vigil S. A.: Integrated Solid Waste Management – Engineering Principles and Management Issues, McGraw–Hill, Inc., New York, 1993.
- [4] Правилник о категоријама испитивању и класификацији отпада Републике Србије („Службени гласник Републике Србије”, бр. 56/10).
- [5] Устав Републике Србије ((Члан 74.) РС број 38, Београд 10. Новембар 2006. године).
- [6] Закон о заштити животне средине („Службени гласник Републике Србије”, бр. 135/2004).
- [7] Закон о допунама и изменама Закона о заштити животне средине („Службени гласник Републике Србије”, бр. 36/2009 и 72/2009).
- [8] Правилник о начину и поступку управљања истрошеним батеријама и акумулаторима („Службени гласник Републике Србије“, бр. 86/10).
- [9] Правилник о листи електричних и електронских производа, мерама забране и ограничења коришћења електричне и електронске опреме која садржи опасне материје, начину и поступку управљања отпадом од електричних и електронских производа („Службени гласник Републике Србије“, бр. 99/2010).
- [10] Уредба о одлагању отпада на депоније („Службени гласник Републике Србије“, бр. 92/2010).
- [11] Hischer R., Wäger P., Gaughhofer J.: Does WEEE recycling make sense from an environmental perspective? The environmental impacts of the Swiss take-back and recycling systems for waste electrical and electronic equipment (WEEE), Environmental Impact Assessment Review, Vol 25, 2005, pp. 525–539.
- [12] Gaidajis G., Angelakoglou K., Aktsoğlu D.: E-waste: Environmental problems and current management (Review), Journal of Engineering Science and Technology, Vol 3, No 1, 2010, pp. 193–199.

- [13] Widmer R., Oswald–Krapf H., Sinha–Khetriwal D., Schnellmann M., Boni H.: Global perspectives on e–waste, *Environmental Impact Assessment Review*, Vol 25, 2005, pp. 436–458.
- [14] Tsydenova O., Bengtsson M.: Chemical hazards associated with treatment of waste electrical and electronic equipment, *Waste Management*, Vol 31, No 1, 2011, pp. 45–58.
- [15] European Union Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) Brussels: Office for Official Publications of the European Communities; 2002.
- [16] Puckett J., Byster L., Westervelt S., Gutierrez R., Davis S., Hussain A., Dutta M.: Exporting harm, the high–tech trashing of Asia, The Basel Action Network (BAN) Silicon Valley Toxics Coalition (SVTC), Seattle, WA., USA, 2002.
- [17] Sinha–Khetriwal D., Kraeuchi P., Widmer R.: Producer responsibility for e-waste management: key issues for consideration–learning from the Swiss experience, *Journal of Environmental Management*, Vol. 90, No 1, 2009, pp. 153–165.
- [18] Wang F., Huisman J., Stevels A.; Enhancing e-waste estimates: Improving data quality by multivariate Input-Output Analysis, *Waste Management*, Vol 33, No 11, 2013, pp. 2397–2407.
- [19] International Copper Study Group, ICSG Information Circular Waste Electric and Electronic Equipment (WEEE), 2003.
<http://www.icsg.org/News/Infocirculars/ICSGICSGTrendsInDynamic.pdf/oct.2012>.
- [20] EEA – European Environment Agency, Waste electrical and electronic equipment (WEEE), Copenhagen, 2003, El–Kresten, 2004.
<http://www.el-kresten.se/oct.2012>.
- [21] Enviro. Potential markets for waste electronic and electrical equipment (WEEE); 2002.
<http://www.londonremade.com/londonremade/downloadfiles/Mkts%20for%20WEEE%20report202.doc/oct.2012>.
- [22] Streicher–Porte M., Widmer R., Jain A., Bader H.–P., Scheidegger R., Kytzia S.: Key drivers of the e–waste recycling system: Assessing and modelling e–waste processing in the informal sector in Delhi, *Environmental Impact Assessment Review*, Vol 25, No 5, 2005, pp. 472–491.

- [23] NEWMOA, Northeast Waste Management Officials' Association: IMERC fact sheets on mercury uses, 2008.
<http://www.newmoa.org/prevention/mercury/imerc/factsheets/nov.2012>.
- [24] EPS Canada, Electronics Product Stewardship Canada: Environmentally Sound: Recycling of Electronic, Guidance document, 2006.
- [25] AEA Technology: WEEE & Hazardous Waste. A report produced for DEFRA, 2004.
- [26] OECD, Technical Guidance for the Environmentally Sound Management of Specific Waste Streams: Used and Scrap Personal Computers, 2006.
- [27] Schlummer M., Gruber L., Mäurer A., Wolz G., van Eldik R.: Characterization of polymer fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE) and implications for waste management, Chemosphere, Vol 67, No 9, 2007, pp.1866–1876.
- [28] Birnbaum L., Staskal D.: Brominated flame retardants: cause for concern, Environmental Health Perspectives, Vol 112, No 1, 2004, pp. 9–17.
- [29] Soderstrom U. Boliden: Alte Handys und PCs sind wertvolle Kupferminen, 2004.
http://www.neuematerialien.de/alle_fachbereiche/nachrichten/nov.2012.
- [30] Empa. The ewaste guide; 2005. <http://www.ewaste.ch/nov.2012>.
- [31] Johnson J., Harper E. M., Lifset R., Graedel T. E.: Dining at the periodic table: Metals concentrations as they relate to recycling, Environmental Science and Technology, Vol 41, No 5, 2007, pp. 1759–1765.
- [32] Dahmus J. B., Gutowski T. G.: What gets recycled: An information theory based model for product recycling, Environmental Science and Technology, Vol 41, No 21, 2007, pp. 7543–7550.
- [33] Reck B. K., Graedel T. E.: Challenges in metal recycling, Science, Vol 337, No 6095, 2012, pp. 690–695.
- [34] Wu J., Li J., Xu Z.: Electrostatic separation for recovering metals and nonmetals from waste printed circuit board: Problems and improvements, Environmental Science and Technology, Vol 42, No 14, 2008, pp. 5272–5276.
- [35] Barbieri L., Giovanardi R., Lancellotti I, Michelazzi M.: A new environmentally friendly process for the recovery of gold from electronic waste, Environmental Chemistry Letters, Vol 8, No 2, 2010, pp. 171–178.

- [36] Hou S., Wu J., Qin Y., Xu Z.: Electrostatic separation for recycling waste printed circuit board: A study on external factor and a robust design for optimization, *Environmental Science and Technology*, Vol 44, No 13, 2010, pp. 5177–5181.
- [37] Sepúlveda A., Schluep M., Renaud F. G., Streicher M., Kuehr R., Hagelüken C., Gerecke A. C.: A review of the environmental fate and effects of hazardous substances released from electrical and electronic equipments during recycling: examples from China and India, *Environmental Impact Assessment Review*, Vol 30, No 1, 2010, pp. 28–41.
- [38] Statistics on the Management of Used and End-of-Life Electronics.: US Environmental Protection Agency, *Electronics Waste Management in the United States Through 2009*.
- [39] Hicks C., Dietmar R., Eugster M.: The recycling and disposal of electrical and electronic waste in China – Legislative and market responses, *Environmental Impact Assessment Review*, Vol 25, No 5, 2005, pp. 459–471.
- [40] Nnorom I. C., Osibanjo O.: Overview of electronic waste (e-waste) management practices and legislations, and their poor applications in the developing countries, *Resources Conservation and Recycling*, Vol 52, No 6, 2008, pp 843–858.
- [41] Yao M. A., Higgs T. G., Cullen M. J., Stewart S., Brady T. A.: Comparative assessment of life cycle assessment methods used for personal computers, *Environmental Science and Technology*, Vol 44, No 19, 2010, pp. 7335–7346.
- [42] Kamberović Ž., Korać M., Ivšić D., Nikolić V., Ranitović M.: Hydrometallurgical process for extraction of metals from electronic waste–part I: material characterization and process option selection, *Metallurgia*, Vol 15, No 4, 2009, pp. 231–243.
- [43] Hall W. J., Williams P. T.: Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards, *Resources, Conservation and Recycling*, Vol 51, No 3, 2007, pp. 691–709.
- [44] Cui J., Zhang L.: Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review, *Journal of Hazardous Materials*, Vol 158, No 2–3, 2008, pp. 228–256.
- [45] Babu B. R., Parande A. K., Basha C. A.: Electrical and electronic waste: A global environmental problem, *Waste Management and Research*, Vol 25, No 4, 2007, pp. 307–318.
- [46] Nnorom I. C., Osibanjo O.: Toxicity characterization of waste mobile phone plastic, *Journal of Hazardous Materials*, Vol 161, No 1, 2009, pp. 183–188.

- [47] Lam C. W., Lim S. -R., Schoenung J. M.: Linking Material Flow Analysis with Environmental Impact Potential: Dynamic Technology Transition Effects on Projected E-waste in the United States, *Journal of Industrial Ecology*, Vol 17, No 2, 2013, pp.299–309.
- [48] Mester A., Fraunholz N., Van Schaik A., Reuter M. A.: Characterization of the hazardous components in end-of-life notebook display (Conference Paper), 134th TMS Annual Meeting; San Francisco, CA; United States, Code 65341, TMS Light Metals, 2005, pp. 1213–1216.
- [49] Kaya I.: Evaluation of outsourcing alternatives under fuzzy environment for waste management, *Resources, Conservation and Recycling*, Vol 60, 2012, pp. 107–118.
- [50] Koh S. C. L., Gunasekaran A., Tseng C. S.: Cross-tier ripple and indirect effects of directives WEEE and RoHS on greening a supply chain, *International Journal of Production Economics*, Vol 140, No 1, 2012, pp. 305–317.
- [51] Townsend T. G.: Environmental issues and management strategies for waste electronic and electrical equipment, *Journal of the Air and Waste Management Association*, Vol 61, No 6, 2011, pp. 587–610.
- [52] Ijomah W. L., Chiodo J. D.: Application of active disassembly to extend profitable remanufacturing in small electrical and electronic products, *International Journal of Sustainable Engineering*, Vol 3, No 4, 2010, pp. 246–257.
- [53] Robinson B. H.: E-waste: An assessment of global production and environmental impacts, *Science of the Total Environment*, Vol 408, No 2, 2009, pp. 183–191.
- [54] Cui J., Forssberg E.: Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: A review, *Journal of Hazardous Materials*, Vol 99, No 3, 2003, pp. 243–263.
- [55] Antrekowitsch H., Potesser M., Spruzina W., Prior F.: Metallurgical recycling of electronic scrap, In: *Proceedings of the EPD Congress 2006*, 12–16 March 2006, San Antonio, Texas, pp. 899–908.
- [56] Matsuto T., Jung C. H., Tanaka N.: Material recovery and heavy metal balance in a recycling facility for home electric appliances, *Waste Management*, Vol 24, No 5, 2004, pp. 425–436.
- [57] Terazono A., Murakami S., Abe N., Inanc B., Moriguchi Y., Sakai S., Kojima M., Yoshida A., Li J., Yang J., Wong M. H., Jain A., Kim I.-S., Peralta G. L., Lin C.-C., Mungcharoen T., Williams E.: Current status and research on e-waste issues in Asia, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, Vol 8, No 1, 2006, pp. 1–12.

- [58] Cobbing M.: Toxic Tech: Not in Our Backyard, Uncovering the Hidden Flows of e-waste, Report from Greenpeace International, Amsterdam 2008.
<http://www.greenpeace.org/international/Global/international/planet-//report/2008/2/not-in-our-backyard-summary.pdf.oct.2012>.
- [59] Secretariat of the Basel Convention, SBC, UNEP, 2011. Where are WEEE in Africa? Findings from the Basel Convention WEEE Africa Programme.
- [60] Oliveira C. R. D., Bernardes A. M., Gerbase A. E.: Collection and recycling of electronic scrap: A worldwide overview and comparison with the Brazilian situation, *Waste Management*, Vol 32, No 8, 2012, pp. 1592–1610.
- [61] Li J., Lopez N., B. N., Liu L., Zhao N., Yu K., Zheng L.: Regional or global WEEE recycling. Where to go?, *Waste Management*, Vol 33, No 4, 2013, pp. 923–934.
- [62] Schmidt C. W.: Unfair trade: e-waste in Africa, *Environmental health perspectives*, Vol 114, No 4, 2006, pp. 232–235.
- [63] Brigden K., Labunska I., Santillo D., Alsopp M.: Recycling of Electronic Wastes in China and India, *Workplace and Environmental Contamination*, Greenpeace Research Laboratories, University of Exeter, UK., 2005.
- [64] Li, Y., Richardson, J. B., Mark Bricka, R., Niu, X., Yang, H., Li, L., Jimenez, A. Leaching of heavy metals from E-waste in simulated landfill columns *Waste Management*, Vol 29, No 7, 2009, pp. 2147–2150.
- [65] Kiddeea P., Naidua R., Wong M. H.: Electronic waste management approaches: An overview, *Waste Management*, Vol 33, 2013, pp. 1237–1250.
- [66] Aucott M., McLinden M., Winka M.: Release of mercury from broken fluorescent bulbs, *Journal of the Air and Waste Management Association*, Vol 53, No 2, 2003, pp. 143–151.
- [67] Peters–Michaud N., Katers J., Barry J.: Occupational risks associated with electronics demanufacturing and CRT glass processing operations and the impact of mitigation activities on employee health and safety, In: *Proceedings of the Electronics and the Environment, IEEE International Symposium*, 2003, pp. 323–328.
- [68] Sjödin A., Hagmar L., Klasson–Wehler E., Kronholm–Diab K., Jakobsson E., Bergman Å.: Flame retardant exposure: polybrominated diphenyl ethers in blood from Swedish workers, *Environmental Health Perspectives*, Vol 107, No 8, 1999, pp. 643–648.

- [69] Thuresson K., Bergman Å., Rothenbacher K., Herrmann T., Sjölin S., Hagmar L., Päpke O., Jakobsson K.: Polybrominated diphenyl ether exposure to electronics recycling workers – a follow up study, *Chemosphere*, Vol 64, No 11, 2006, pp. 1855–1861.
- [70] Thomsen C., Lundanes E., Becher G.: Brominated flame retardants in plasma samples from three different occupational groups in Norway, *Journal of Environmental Monitoring*, Vol 3, No 4, 2001, pp. 366–370.
- [71] Telme K., Bonham–Carter G. F., Kliza D. A., Hall G. E. M.: The atmospheric transport and deposition of smelter emissions: evidence from multielement geochemistry of snow, Quebec, Canada, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol 68, No 14, 2004, pp. 2961–2980.
- [72] Zdanowicz C. M., Banic C. M., Paktunc D. A., Kliza–Petelle D. A.: Metal emissions from a Cu smelter, Rouyn–Noranda, Québec: characterization of particles sampled in air and snow, *Geochemistry: Exploration, Environment Analysis*, Vol 6, No 2–3, 2006, pp. 147–162.
- [73] Weber R., Kuch B.: Relevance of BFRs and thermal conditions on the formation pathways of brominated and brominated–chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans, *Environment International*, Vol 29, No 6, 2003, pp. 699–710.
- [74] Wang J. P., Guo X. K.: Impact of electronic wastes recycling on environmental quality, *Biomed Environmental Science*, Vol 19, No 2, 2006, pp. 137–142.
- [75] Tange L., Drohmann D.: Waste electrical and electronic equipment plastics with brominated flame retardants – from legislation to separate treatment – thermal processes, *Polymer Degradation and Stability*, Vol 88, No 1, 2005, pp. 35–40.
- [76] Watanabe M., Kajiwara N., Takigami H., Noma Y., Kida, A.: Formation and degradation behaviors of brominated organic compounds and PCDD/Fs during thermal treatment of waste printed circuit board, *Organohalogen Compounds*, Vol 70, No 1, 2008, pp. 78–81.
- [77] Ravoori S., Ayotte P., Srinivasan C., Pereg D., Robertson L. W., Russell G. K., Jeyabalan J., Gupta R. C.: DNA damage associated with PCBs in the whole blood cells of Inuit, *Environmental Toxicology and Pharmacology*, Vol 25, No 2, 2008, pp. 273–276.
- [78] Liu Q., Cao J., Li K. Q., Miao X. H., Li G., Fan F. Y., Zhao Y. C.: Chromosomal aberrations and DNA damage in human populations exposed to the processing of electronics waste, *Environmental Science and Pollution Research*, Vol 16, No 3, 2009, pp. 329–338.

- [79] Wen S., Yang F.-X., Gong Y., Zhang X.-L., Hui Y., Li J.-G., Liu A. I.-L., Wu Y.-N., Lu W.-Q., Xu Y.: Elevated levels of urinary 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine in male electrical and electronic equipment dismantling workers exposed to high concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, polybrominated diphenyl ethers, and polychlorinated biphenyls, *Environmental Science and Technology*, Vol 42, No 11, 2008, pp. 4202–4207.
- [80] Salhofer S., Tesar M.: Assessment of removal of components containing hazardous substances from small WEEE in Austria, *Journal of Hazardous Materials*, Vol 186, No 2–3, 2011, pp. 1481–1488.
- [81] Tanskanen P.: Management and recycling of electronic waste, *Acta Materialia*, Vol 61, No 3, 2013, pp. 1001–1011.
- [82] Bertram M., Graedel T. E., Rechberger H., Spatari S.: The contemporary European copper cycle: waste management subsystem, *Ecological Economics*, Vol 42, No 1–2, 2002, pp. 43–57.
- [83] Spalvins E., Dubey B., Townsend T.: Impact of electronic waste disposal on lead concentrations in landfill leachate, *Environmental Science and Technology*, Vol 42, No 19, 2008, pp. 7452–7458.
- [84] ETBC (Electronics Take Back Coalition) (2010a) Quickly Obsolete; ETBC (2010b) Facts and Figures of E-Waste and Recycling.
<http://bit.ly/hc2Tu7/dec.2012>.
- [85] Deng W. J., Zheng J. S., Bi X. H., Fu J. M., Wong M. H.: Distribution of PBDEs in air particles from an electronic waste recycling site compared with Guangzhou and Hong Kong, South China, *Environment International*, Vol 33, No 8, 2007, pp. 1063–1069.
- [86] Osako M., Kim Y. -J., Sakai S. -I.: Leaching of brominated flame retardants in leachate from landfills in Japan, *Chemosphere*, Vol 57, No 10, 2004, pp. 1571–1579.
- [87] Lindberg S. E., Wallschlaeger D., Prestbo E., Bloom N., Price J., Reinhart D.: Methylated mercury species in municipal waste landfill gas sampled in Florida, *Atmospheric Environment*, Vol 35, No 23, 2001, pp. 4011–4015.
- [88] Ladou J., Lovegrove S.: Export of electronics equipment waste, *International Journal of Occupational and Environmental Health*, Vol 14, No 1, 2008, pp. 1–10.
- [89] BIS Reciklažni centar, Reciklaža elektronskog i električnog otpada, Pančevo.
http://www.bis_reciklazni_centar/mart2013.

- [90] JUGO-IMPEX E.E.R. d.o.o. E-RECIKLAŽA, Reciklaža električnog i elektronskog otpada. <http://www.ereciklaza.com/dec.2012>.
- [91] Polák M., Drápalová L.: Estimation of end of life mobile phones generation: The case study of the Czech Republic, *Waste Management*, Vol 32, No 8, 2012, pp. 1583–1591.
- [92] European Parliament, 2012.
<http://www.europarl.europa.eu/sides/getDoc.do?pubRef=-//EP//TEXT+REPORT+A7-2011-0334+0+DOC+XML+V0//EN#jun2013>.
- [93] Betts K.: Producing usable materials from e-waste, *Environmental Science and Technology*, Vol 42, No 18, 2008, pp. 6782–6783.
- [94] Rao S. Ramachandra: Recycling Metal, In book – Resources Recovery and Recycling from Metallurgical Wastes (Chapter 7), *Waste Management Series*, Vol 7, 2006.
- [95] StEP (Solving the E-Waste Problem) UNEP and the European Commission, Directorate-General for the Environment, *Recycling: From E-Waste to Resources*, 2009, <http://www.unep.org/pdf>.
- [96] Kaushal R. K., Nema A. K.: An analysis of preferences for hazardous substances free products: manufacturing, use and end of life of mobile phones, *Waste Management & Research*, Vol 30, No 11, 2012, pp. 1169–1177.
- [97] Wu B. Y., Chan Y. C., Middendorf A., Gu X., Zhong H. W.: Assessment of toxicity potential of metallic elements in discarded electronics: A case study of mobile phones in China, *Journal of Environmental Sciences*, Vol 20, No 11, 2008, pp. 1403–1408.
- [98] He W., Li G., Ma X., Wang H., Huang J., Xu M., Huang C.: WEEE recovery strategies and the WEEE treatment status in China, *Journal of Hazardous Materials* Vol 136, No 3, 2006, pp. 502–512.
- [99] Mobile phone Partnership initiative (MPPI) – Project 3.1: Guideline on material Recovery and recycling of end-of-life mobile phones, 2009, March 25 16.
- [100] Matsuto T., Jung C. H., Tanaka N.: Material and heavy metal balance in a recycling facility for home electrical appliances, *Waste Management*. Vol 24, No 5, 2004, pp. 425–436.
- [101] Lincoln J. D., Ogunseitan O. A., Shapiro A. A., Saphores J. –D. M.: Leaching assessment of hazardous materials in cellular telephones, *Environmental Science and Technology*, Vol 41, No 7, 2007, pp. 2572–2578.

- [102] Department of Toxic Substances Control. Determination of regulated elements in seven types of discarded consumer electronic products. Hazardous Material Laboratory, California, January 2004. www.envirostor.dtsc.ca.gov
- [103] Tavares V., Romano D. C., Tenório J. A. S.: LCD (Liquid Crystal Display) separation aiming recycling, TMS Annual Meeting, 2009, pp. 1127–1130.
- [104] www.teslasistemi.co.rs/uploads/pdf/izvori_u_optickim_mrezama.pdf/dec.2012.
- [105] Ryan A., O' Donoghue L., Lewis H.: Characterising components of liquid crystal displays to facilitate disassembly, *Journal of Cleaner Production*, Vol 19, No 9–10, 2011, pp. 1066–1071.
- [106] Franke C., Kernbaum S., Seliger G.: Remanufacturing of flat screen monitors, *Innovation in Life Cycle Engineering and Sustainable Development*, 2006, pp. 139–152.
- [107] Behrendt S., Erdmann L.: Display-Märkte im Umbruch. Neuorientierungen für Umweltschutzstrategien, *WerkstattBericht* No 63, 2004, Berlin: IZT – Institut für Zukunftsstudien und Technologiebewertung.
- [108] Martin R., Simon-Hettich B., Becker W.: Safe recovery of liquid crystal displays (LCDs) in compliance with WEEE, *Electronics Goes Green*, 2004, Berlin.
- [109] <http://www.answers.com/topic/circuit-board/jan.2012>.
- [110] Long L., Sun S., Zhong S., Dai W., Liu J., Song W.: Using vacuum pyrolysis and mechanical processing for recycling waste printed circuit boards, *Journal of Hazardous Materials*, Vol 177, No 1–3, 2010, pp. 626–632.
- [111] Xue M., Li J., Xu Z.: Management strategies on the industrialization road of state-of-the-art technologies for e-waste recycling: The case study of electrostatic separation – A review, *Waste Management and Research*, Vol 31, No 2, 2013, pp. 130–140.
- [112] Kim E. -Y., Kim M. -S., Lee J. -C., Pandey B. D.: Selective recovery of gold from waste mobile phone PCBs by hydrometallurgical process, *Journal of Hazardous Materials*, Vol 198, 2011, pp. 206–215.
- [113] 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*, Vol 33, No 4, 2013, pp. 935–941.
- [114] Gurung M., Adhikari B. B., Kawakita H., Ohto K., Inoue K., Alam S.: Recovery of gold and silver from spent mobile phones by means of acidothiourea

- leaching followed by adsorption using biosorbent prepared from persimmon tannin, *Hydrometallurgy*, Vol 133, 2013, pp. 84–93.
- [115] Moltó J., Egea S., Conesa J. A., Font R.: Thermal decomposition of electronic wastes: Mobile phone case and other parts, *Waste Management*, Vol 31, No 12, 2011, pp. 2546–2552.
- [116] 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*, Vol 32, No 6, 2012, pp. 1209–1212.
- [117] Eswaraiiah C., Kavitha T., Vidyasagar S., Narayanan S. S.: Classification of metals and plastics from printed circuit boards (PCB) using air classifier, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Vol 47, No 4, 2008, pp. 565–576.
- [118] Zhu P., Chen Y., Wang L. Y., Qian G. Y., Zhou M., Zhou J.: A new technology for separation and recovery of materials from waste printed circuit boards by dissolving bromine epoxy resins using ionic liquid, *Journal of Hazardous Materials*, Vol 239–240, 2012, pp. 270–278.
- [119] Becker W., Simon–Hettich B., Honicke P.: *Toxicology and Ecotoxicology Investigations for Liquid Crystal and Disposal of LCDs*, 2003.
- [120] Bi X., Simoneit B. R. T., Wang Z., Wang X., Sheng G., Fu J.: The major components of particles emitted during recycling of waste printed circuit boards in a typical e-waste workshop of South China, *Atmospheric Environment*, Vol 44, No 35, 2010, pp 4440–4445.
- [121] Chao G., Hui W., Wei L., Jiangang F., Xin Y.: Liberation characteristic and physical separation of printed circuit board (PCB), *Waste Management*, Vol 31, No 9–10, 2011, pp. 2161–2166.
- [122] Park Y. J., Fray D. J.: Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards, *Journal of Hazardous Materials*, Vol 164, No 2–3, 2009, pp. 1152–1158.
- [123] Jiuyong G., Jie G., Zhenming X.: Recycling of non–metallic fractions from waste printed circuit boards: A review, *Journal of Hazardous Materials*, Vol 168, No 2–3, 2009, pp. 567–590.
- [124] Zhou, Y., Qiu, K.: A new technology for recycling materials from waste printed circuit boards, *Journal of Hazardous Materials*, Vol 175, No 1–3, 2010, pp. 823–828.

- [125] Lee J., Kim Y., Lee J.-C.: Disassembly and physical separation of electric/electronic components layered in printed circuit boards (PCB), *Journal of Hazardous Materials*, Vol 241–242, 2012, pp. 387–394.
- [126] Yang J., Xiang D., Wang J., Duan G., Zhang H. –C.: Removal force models for component disassembly from waste printed circuit board Resources, Conservation and Recycling, Vol 53, No 8, 2009, pp. 448–454.
- [127] Xiu F.–R., Zhang F.–S.: Materials recovery from waste printed circuit boards by supercritical methanol, *Journal of Hazardous Materials*, Vol 178, No 1–3, 2010, pp. 628–634.
- [128] Wong M. H., Wu S. C., Deng W. J., Yu X. Z., Luo Q., Leung A. O. W., Wong C. S. C., Luksemburg W. J., Wong A. S.: Export of toxic chemicals – A review of the case of uncontrolled electronic-waste recycling, *Environmental Pollution*, Vol 149, No 2, 2007, pp. 131–140.
- [129] Vidyadhar A., Chalavadi G., Das A.: Stratification and segregation features of pulverized electronic waste in flowing film concentration, *Journal of Environmental Management*, Vol 118, 2013, pp. 49–54.
- [130] Yamane L. H., de Moraes V. T., Espinosa D. C. R., Tenório J. A. S.: Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers, *Waste Management*, Vol 31, No 12, 2011, pp. 2553–2558.
- [131] Menad N., Guignot S., van Houwelingen J. A.: New characterisation method of electrical and electronic equipment wastes (WEEE), *Waste Management*, Vol 33, No 3, 2013, pp. 706–713.
- [132] Murugan R. V., Bharat S., Deshpande A. P., Varughese S., Haridoss, P.: Milling and separation of the multi-component printed circuit board materials and the analysis of elutriation based on a single particle model, *Powder Technology*, Vol 183, No 2, 2008, pp. 169–176.
- [133] Yang T., Xu Z., Wen J., Yang L.: Factors influencing bioleaching copper from waste printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Hydrometallurgy*, Vol 97, No 1–2, 2009, pp. 29–32.
- [134] Guo J., Guo J., Xu Z.: Recycling of non-metallic fractions from waste printed boards: A review, *Journal of Hazardous Materials*, Vol 168, No 2–3, 2009, pp. 567–590.
- [135] Goosey M., Kellner R. Recycling technologies for the treatment of end of life printed circuit boards (PCBs), *Circuit World*, Vol 29, No 3, 2003, pp. 33–37.

- [136] Sum E. Y. L.: The recovery of metals from electronic scrap, *Journal of Metals*, Vol 43, No 4, 1991, pp. 53–61.
- [137] Bhaskar T., Tanabe M., Muto A., Sakata Y.: Pyrolysis study of a PVDC and HIPS–Br containing mixed waste plastic stream: Effect of the poly(ethylene terephthalate), *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol 77, No 1, 2006, pp. 68–74.
- [138] Brebu M., Bhaskar T., Murai K., Mut A., Sakata Y., Uddin M. A.: Removal of nitrogen, bromine, and chlorine from PP/PE/PS/PVC/ABS-Br pyrolysis liquid products using Fe and Ca–based catalysts, *Polymer Degradation and Stability*, Vol 87, No 2, 2005, pp. 225–230.
- [139] Hall W. J., Williams P. T.: Pyrolysis of brominated feedstock plastic in a fluidised bed reactor, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol 77, No 1, 2006, pp. 75–82.
- [140] Williams P. T.: Valorization of printed circuit boards from waste electrical and electronic equipment by pyrolysis, *Waste and Biomass Valorization*, Vol 1, No 1, 2010, pp. 107–120.
- [141] Gonen N., Korpe E., Yildirim M. E., Selengil U.: Leaching and CIL processes in gold recovery from refractory ore with thiourea solutions, *Minerals Engineering*, Vol 20, No 6, 2007, pp. 559–565.
- [142] Ha V. H., Lee J., Jeong J., Hai H. T., Jha M. K.: Thiosulfate leaching of gold from waste mobile phone, *Journal of Hazardous Materials*, Vol 178, No 1–3, 2010, pp. 1115–1119.
- [143] Hilson G., Monhemius A. J.: Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future, *Journal of Cleaner Production*, Vol 14, No 12–13, 2006, pp. 1158–1167.
- [144] Zhang J., Lan X. Z., Song Y. H., Wang B. X., Xing X. D.: Study on the extraction of gold with acidic thiourea, *Precious Metals*, Vol 2, No 30, 2009, pp. 75–82.
- [145] 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*, Vol 32, No 6, 2012, pp. 1209–1212.
- [146] Beckhoff B., Kanngießer B., Langhoff N., Wedell R., Wolff H.: *Handbook of Practical X–Ray Fluorescence Analysis*, Springer, 2006.
- [147] Rouessac F., Rouessac A.: *Chemical Analysis – Modern Instrumental Methods and Techniques*, John Wiley, Chichester, 2000.

- [148] De Santana F. A., Barbosa J. T. P., Matos G. D., Korn M. G. A., Ferreira S. L. C.: Direct determination of gallium in bauxite employing ICP OES using the reference element technique for interference elimination, *Microchemical Journal*, Vol 110, 2013, pp. 198–201.
- [149] Mermet J. M.: Is it still possible, necessary and beneficial to perform research in ICP–atomic emission spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Vol 20, No 1, 2005, pp. 11–16.
- [150] Downard K. M.: William Aston – the man behind the mass spectrograph, *European Journal of Mass Spectrometry*, Vol 13, No 3, 2007, pp. 177–190.
- [151] U. S. Environmental Protection Agency (EPA): Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods, Document No (SW–846), 3rd Edition, Washington, DC 2008.
- [152] Environment, Health and Safety Online: The EPA TCLP: Toxicity Characteristic Leaching Procedure and Characteristic Wastes, (D–codes), 2008–03–07.
- [153] Dubey B., Townsend T., Solo–Gabriele H.: Metal loss from treated wood products in contact with municipal solid waste landfill leachate, *Journal of Hazardous Materials*, Vol 175, No 1–3, 2010, pp. 558–568.
- [154] Waste Extraction Test (WET), Procedures State of California, Appendix II, 2005.
- [155] <http://www.univie.ac.at/cost531/Jan 2012>
- [156] Dinsdale A. T.: SGTE Unary Database, Version 4.4. 2002.
- [157] Hillert M.: *Calphad*, Vol 4, 1980, pp.1–5.
- [158] Thomas F. B., Bennion D. B., Bennion D. W., Hunter B. E.: Eksperimental and theoretical studies of solids precipitation from reservoir fluid, *The Journal of Canadian Petroleum Technology*, Vol 31, No 1, 1992, pp. 22–31.
- [159] Lukas H. L., Fries S. G., Sundman B.: *Computational Thermodynamics: CALPHAD Method*, Cambridge University, Cambridge, UK, 2007.
- [160] Dinsdale A. T., Kroupa A., Vizdal J., Wateon A., Zemanova A.: COST 531 Database for Lead–free Solders, Ver. 3., 2008.
- [161] Muggianu Y. M., Gambino M., Bros J. P.: Enthalpies of formation of liquid alloys bismuth–gallium–tin at 723 K – Choice of an analytical representation of integral and partial thermodynamic functions of mixing for this ternary system, *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, Vol 72, 1975, pp. 83–88.

- [162] Redlich O., Kister A. T.: Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol 40, No 2, 1948, pp. 345–348.
- [163] Dinsdale A. T., Kroupa A., Vizdal J., Vrestal J., Watson A., Zemanova A.: COST531 Database for Lead-free Solders, Version 2.0., 2006
- [164] Dinsdale A. T., Kroupa A., Vizdal J., Vrestal J., Watson A., Zemanova A.: COST Action 531 – Atlas of phase Diagrams for Lead-free Solders, Vol 1, COST office, Brussels, Belgium, 2008.
- [165] Andersson J. O., Fernandez Guillermet A., Hillert M., Jansson B., Sundman B.: A Compound–Energy Model of Ordering in a Phase with Sites of Different Coordination Numbers, *Acta Metallurgica*, Vol 34, 1986, pp. 437–445.
- [166] He J., Lv J., Ji Y., Feng J., Liu, Y.: Multiple characterizations of automotive coatings in forensic analysis, *Spectroscopy Letters*, Vol 46, No 8, 2013, pp. 555–560.
- [167] Smykatz–Kloss W., Heil A., Kaeding L., Roller E.: Thermal analysis in environmental studies, *Thermal analysis in Geosciences*, Springer Berlin/Heidelberg, 1991.
- [168] <http://www.wikipedija/slobodnaenciklopedija/osobinehemijskihelemenata/Jan2012>
- [169] <http://www.goldlux.rs/rafinacija.html?pid7/Dec2010>
- [170] Hwahg J. S.: Environment–friendly Electronics: Lead-free Technology, Electrochemical Publications Ltd., Port Erin, 2001, Chapter 1, pp. 4–10.
- [171] Liu H. S., Liu C. L., Wang C., Jin Z. P., Ishida K.: Thermodynamic modeling of the Au–In–Sb ternary system, *Journal of Electronic Materials*, Vol 32, No 2, 2003, pp. 81–88.
- [172] Dervišević I., Minić D., Talijan N., Ristić M.: Experimental investigation and thermodynamic prediction of the Au–Cu–Sb phase diagram, *Materials Chemistry and Physics*, Vol 129, 2011, pp. 451–456.
- [173] Wang J., Leinenbach C., Roth M.: Thermodynamic Description of the Au–Ge–Sb Ternary System, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol 485, 2009, pp. 577–582.
- [174] Sundman B., Fries S. G., Oates W. A.: A Thermodynamic Assessment of the Au–Cu system, in *Calphad*, Vol 22, 1998, pp. 335–354.

- [175] Zoro E., Servant C., Legendre B.: Thermodynamic modeling of the Ag–Au–Sb ternary system, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Vol 28, No 3, 2007, pp. 250–257.
- [176] Liu X. J., Wang C. P., Ohnuma I., Kainuma R., Ishida K.: Thermodynamic assessment of the phase diagrams of the Cu–Sb and Sb–Zn systems, *Journal of Phase Equilibria*, Vol 21, No 5, 2000, pp. 432–442.
- [177] Kolarevic M.: *Regresioni model, Brzi razvoj proizvoda, Zadužbina Andrejević*, Beograd, 2004.
- [178] Bakhishev T, Subramanian V.: Investigation of Gold Nanoparticle Inks for Low–Temperature Lead–Free Packaging Technology, *Journal of Electronic Materials*, Vol 38, No 12, 2009, pp. 2720–2725.
- [179] Gnecco F., Ricci E., Amore S., Giuranno D., Borzone G., Zanicchi G., Novakovic R.: Wetting behaviour and reactivity of lead free Au–In–Sn and Bi–In–Sn alloys on copper substrates, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol 27, No 5, 2007, pp. 409–416.
- [180] Zhang R., Zhao R., Guo F.: Effects of electroless nickel immersion gold protective finish of Cu on the reliability of the lead–free solder joint, *Cailiao Yanjiu Xuebao/Chinese Journal of Materials Research*, Vol 24, No 2, 2010, pp. 137–143.
- [181] Hiramori T., Ito M., Tanii Y., Hirose A., Kobayashi K. F.: Sn–Ag based solders bonded to Ni–P/Au plating: effects of interfacial structure on joint strength, *Materials Transactions*, Vol 44, No 11, 2003, pp. 2375–2383.
- [182] Mirgalovskaya M. S., Komova E. M.: Reaction of phases in the system Ga–Sb–Zn, *Inorganic Materials*, Vol 11, 1975, pp. 36–40.
- [183] Bett A. W., Keser S., Sulima O. V.: Study of Zn diffusion into GaSb from the vapour and liquid phase, *Journal of Crystal Growth*, Vol 181, 1997, pp. 9–16.
- [184] Bracht H., Nicols S. P., Haller E. E., Silveira J. P., Briones F.: Self–diffusion in (GaSb) –Ga–69–Sb–121/(GaSb) –Ga–71–Sb–123 isotope heterostructures, *Journal of Applied Physics*, Vol 89, No 10, 2001, pp. 5393–5399.
- [185] Sundaram V. S., Gruenbaum P. E.: Zinc diffusion in GaSb, *Journal of Applied Physics*, Vol 73, No 8, 1993, pp. 3787–3790.

- [186] Nicols S. P., Bracht H., Benamara M., Liliental–Weber Z., Haller E. E.: Mechanism of zinc diffusion in gallium antimonide, *Physica B: Condensed Matter*, Vol 308–310, 2001, pp. 854–857.
- [187] Conibeer G. J., Willoughby A. F. W., Hardingham C. M., Sharma V. K. M.: Zinc diffusion in tellurium doped gallium antimonide, *Journal of Electronic Materials*, Vol 25, No 7, pp. 1108–1112.
- [188] Sulima O. V., Bett A. W.: Fabrication and simulation of GaSb termophotovoltaic cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol 66, No 1–4, 2001, pp. 533–540.
- [189] Luca S., Santailier J. L., Rothman J., Belle J. P., Calvat C., Basset G., Passero A., Khvostikov V. P., Potapovich N. S., Levin R. V.: GaSb crystals and wafers for photovoltaic devices, *Journal of Solar Energy Engineering. Transactions of the ASME/American Society of Mechanical Engineers*, Vol 129, No 3, 2007, pp. 304–311.
- [190] Adjadj F., Belbacha E., Bouharkat M., Kerboub A.: Crystallographic study of the intermediate compounds SbZn , Sb_3Zn_4 and Sb_2Zn_3 , *Journal of Alloys and Compounds*, Vol 419, No 1–2, 2006, pp. 267–270.
- [191] Tang J. J., Xue X. A.: Phase–field simulation of directional solidification of a binary alloy under different boundary heat flux conditions, *Journal of Materials Science*, Vol. 44, No 3, 2009, pp. 745–753.
- [192] Avettand–Fenoel M. N., Hadadi A., Reumont G., Perrot P.: Experimental Zn–rich corner of the Fe–Zn–Cu ternary phase diagram at 460 °C, *Journal of Materials Science*, Vol 43, No 5, 2008, pp. 1740–1744.
- [193] Dervišević I., Todorović A., Talić N., Đokić J.: Experimental investigation and thermodynamic calculation of the Ga–Sb–Zn phase diagram, *Journal of Materials Science*, Vol 45, No 10, 2010, pp 2725–2731.
- [194] Dinsdale A. T., Watson A., Kroupa A., Vrestal J., Zemanova A., Vizdal J.: COST Action 531–Atlas of Phase Diagrams for Lead–free Solders, Vol 1, Brno, Czech Republic, 2008.
- [195] Dinsdale A. T.: SGTE data for pure elements, *Calphad*, Vol 15, No 4, 1991, pp. 317–425.
- [196] Ansara I., Chatillon C., Lukas H. L., Nishizawa T., Ohtani H., Ishida K., Hillert M., Sundman B., Argent B. B., Watson A., Chart T. G., Anderson T.: A binary database for III–V compound semiconductor systems, *Calphad*, Vol 18, No 2, 1994, pp. 177–222.

- [197] Dutkiewicz J., Moser Z., Zabdyr L., Gohil D. D., Chart T. G., Ansara I., Girard C.: The Ga–Zn (Gallium–Zinc) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, Vol 11, No 1, 1990, pp. 77–82.
- [198] Hillert M., Staffansson L. I.: The Regular Solution Model for Stoichiometric Phases and Ionic Melts, *Acta Chemica Scandinavica*, Vol 24, No 10, 1970, pp. 3618–3626.
- [199] Sundman B., Agren J.: A regular solution model for phases with several components and sublattices, suitable for computer applications, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol 42, No 4, 1981, pp. 297–301.
- [200] Da Cunha S. F., Bougnot J.: Diffusion and solubility of Zn in GaSb, *Physica Status Solidi (A) Applied Research*, Vol 22, No 1, 2006, pp. 205–208.
- [201] Dr. Vjekoslav Sajfert: *Elektrotehnika sa elektronikom, LED diode*, Beograd 2006.
- [202] Yamamoto N., Makino H., Osone S., Ujihara A., Ito T., Hokari H., Maruyama T., Yamamoto T.: Development of Ga-doped ZnO transparent electrodes for liquid crystal display panels, (Conference Paper) *Thin Solid Films*, Vol 520, No 12, 2012, pp. 4131–4138.
- [203] Salhofer S., Spitzbart M., Maurer K.: Recycling of flat screens as a new challenge, *Proceedings of Institution of Civil Engineers, Waste and Resource Management*, Vol 165, No 1, 2012, pp. 37–43.

ПРИЛОЗИ:

ЛИСТА СИМБОЛА

- X_i - молски удео компоненте i
- G^f - моларна Gibbsova енергија фазе
- G_i^f - моларна Gibbsova енергија чисте компоненте i
- ΔG^{id} - интегрална Gibbsova енергија мешања идеалног раствора
- ΔG^E - интегрална Gibbsova ексцесна енергија
- ΔH^M - интегрална енталпија мешања
- R - универзална гасна константа
- T - апсолутна температура
- a_i - активност компоненте i
- m_i - маса компоненте i
- M_i - атомска маса компоненте i
- K - термодинамичка константа равнотеже

БИОГРАФИЈА – Ирма Дервишевић

Адреса: Ул. Џона Кенедија бр. 4/74,
38 220 Косовска Митровица,
Република Србија

E-mail: dervisevicirma@hotmail.com
irma.dervisevic@pr.ac.rs

Телефон: +381 65 4545 788
+381 28 425 320



Дервишевић (Шериф) Ирма рођена је 01.11.1964. године у Новом Пазару. Основну и средњу школу (Средње усмерено образовање) завршила је у Гњилану, као ђак генерације. Рударско-металуршки факултет у Косовској Митровици уписала је школске 1983/84 године, на одсеку металургија. Дипломски рад, Производња и расподела кадмијума у електрометалургији цинка „Трепча”, одбранила је 1990. године, са оценом 10. Од 1992. до 1998. године радила је у „D.D. Fe-Ni” из Глоговца. У октобру 1998. године почела је да ради као асистент приправник на Рударско-металуршком факултету у Косовској Митровици, сада Факултет техничких наука Универзитета у Приштини. Тренутно ради као асистент на Катедрама: Инжењерство заштите животне средине и Технолошко инжењерство.

Докторске студије на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду уписала је школске 2008/09 године на студијском програму Инжењерство заштите животне средине.

Кандидат се у свом раду користи основним и напредним софтверским програмима. Течно чита, пише и води конверзацију на руском језику; познавање енглеског језика је на средњем нивоу. Иницијативна је, упорна, амбициозна, комуникативна, воли тимски рад. Њен хоби су сликарство и дизајн. Удата је и мајка двоје деце.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Ирма Дервишевић

број индекса ДС - 4022/08

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом:

ИЗДВАЈАЊЕ МЕТАЛА ИЗ ЕЛЕКТРОНСКОГ ОТПАДА И ЗАМЕНА ЗЛАТА, АРСЕНА
И ОЛОВА У ЕЛЕКТРОНСКОЈ ОПРЕМИ ТРОКОМПОНЕНТНИМ ЛЕГУРАМА

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Ирма Дервишевић

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Ирма Дервишевић

Број индекса ДС - 4022/08

Студијски програм Инжењерство заштите животне средине

Наслов рада ИЗДВАЈАЊЕ МЕТАЛА ИЗ ЕЛЕКТРОНСКОГ ОТПАДА И ЗАМЕНА
ЗЛАТА, АРСЕНА И ОЛОВА У ЕЛЕКТРОНСКОЈ ОПРЕМИ ТРОКОМПОНЕНТНИМ
ЛЕГУРАМА

Ментор др Мирјана Ристић, редован професор Технолошко-металуршког
факултета Универзитета у Београду

Потписани/а _____

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања 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.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

ИЗДВАЈАЊЕ МЕТАЛА ИЗ ЕЛЕКТРОНСКОГ ОТПАДА И ЗАМЕНА ЗЛАТА, АРСЕНА
И ОЛОВА У ЕЛЕКТРОНСКОЈ ОПРЕМИ ТРОКОМПОНЕНТНИМ ЛЕГУРАМА

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, _____

