

**UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET  
KATEDRA ZA METALURŠKO INŽENJERSTVO  
LABORATORIJA ZA EKSTRAKTIVNU METALURGIJU**

**Milisav B. Ranitović, dipl. inž. tehn.**

**Integralni hidrometalurški postupak  
reciklaže metala iz električnog i elektronskog  
otpada sa tehno-ekonomskim aspektima**

**doktorska disertacija**

**Beograd, 2016.**

**Mentor:**

---

dr Željko Kamberović, redovni profesor  
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

**Članovi Komisije:**

---

dr Marija Korać, viši naučni saradnik  
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

dr Miroslav Sokić, viši naučni saradnik  
Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina u Beogradu

---

dr Milorad Gavrilovski, naučni saradnik  
Univerziteta u Beogradu, Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta

**Doktorand:**

---

dipl. inž. tehn. Milisav Ranitović,  
Univerziteta u Beogradu, Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta

Datum odbrane doktorske disertacije:

---

## *Izvod*

U doktorskoj disertaciji, su prikazani rezultati analize tehnoloških, ekonomskih i ekoloških uticajnih parametara na mogućnosti razvoja integralnog hidrometalurškog postupka selektivnog dobijanja metala iz mehanički tretiranih otpadnih štampanih ploča, primenom konvencionalnih hidrometalurških operacija. Ispitivanje je sprovedeno karakterizacijom polaznog granulata, ispitivanjem uticaja i optimizacijom različitih procesnih parametara, kao i produkata dobijenih različitim postupcima tretmana. Ispitivanja su sprovedena kroz pet faza koje su obuhvatale: termodinamičku analizu mogućih reakcija, laboratorijske testove optimizacije i potvrdu izvodljivosti optimizovanih procesa na pilot nivou, definisanje integralnog hidrometalurškog postupka, tehno-ekonomsku analizu definisanog postupka i konačno predlog postupanja se krajnjim nemetaličnim ostacima. Sva ispitivanja sprovedena u cilju optimizacije procesnih parametara selektivnog dobijanja metala, sistematizovana su analizirajući tri grupe metala koje karakteriše hidrometalurška kompatibilnost (osnovni metali, metali legure lema i plemeniti metali), a rezultati su prikazani u tabelarnom i grafičkom obliku. Na bazi rezultata dobijenih nakon analize mogućih reakcija kompleksnog hidrometalurškog sistema i određivanja termodinamičkih parametara mogućih reakcija, izvršeni su laboratorijski testovi optimizacije selektivnih hidrometalurških operacija luženja i dobijanja metala iz rastvora nakon luženja. Optimizacija je obuhvatila ispitivanje uticaja različitih procesnih parametara poput, koncentracije kiseline, dodatka oksidacionog sredstva, vremena i temperature luženja, odnosa čvrsto:tečno i brzine mešanja, na efikasnost dobijanja metala. Na osnovu postignutih rezultata, ustanovljeno je da je moguće ostvariti selektivno luženje tri grupe metala: (i) osnovnih metala (Cu, Fe, Ni), (ii) Pb i Ag, (iii) Au, dok je implementacijom jednostavnog mehaničkog postupka separacije moguće dobiti Sn. Tehničko-tehnološka izvodljivost primenjenih operacija, potvrđena je na nivou uvećanog (pilot) testa, kojim je simuliran integralni hidrometalurški postupak selektivnog dobijanja metala iz granulata štampanih ploča, a ostvarene efikasnosti dobijanja metala su iznosile: Cu (93%), Fe (85%), Ni (72%), Sn (54%), Pb (>98%), Ag (>98%), Au (>98%). Šta više, implementacijom jednostavnog mehaničkog postupka dobijanja Sn kao i kvalitetom finalnih produkata, značajno se uvećava ukupan ekonomski benefit primenjenog rešenja. Nakon potvrde procesa na nivou pilot testa, a kao sastavni deo ukupne ocene izvodljivosti procesa, izvršena je tehno-ekonomska analiza procesa sa posebnim osvrtom na cenu koštanja proizvodnog

procesa, kojom je pokazana konkurentnost i visok potencijal industrijske primene u slučaju manjih proizvodnih kapaciteta i materijala sa relativno niskim sadržajem Sn. U poslednjoj fazi ispitivanja, predlogom načina postupanja sa finalnim čvrstim ostacima nemetalnih materijala nakon hidrometalurškog tretmana, kao i ispitivanjem sinergetskih efekata sa specifičnim železonosnim materijalima, omogućeno je definisanje bezotpadnog procesa što predmetno istraživanje čini veoma značajnim sa aspekta valorizacije vrednih metala, zaštite životne sredine i industrijske primene. Konačno, na osnovu svih ostvarenih rezultata, integralni hidrometalurški postupak selektivnog dobijanja metala, koji je ustanovljen u okviru ove disertacije, može biti primenljiv kod bilo kog operatera koji se bavi primarnom reciklažom električnog i elektronskog otpada primenom mehaničkih operacija. Takođe, definisani postupak može biti primenljiv i u pirometalurškim postrojenjima u postupcima hidrometalurškog tretmana nestandardnih anodnih muljeva.



## *Abstract*

This doctoral dissertation, presents the results of the extensive analysis of technological, economic and environmental parameters influencing the development of integrated hydrometallurgical process of selective metals recovery from mechanically treated waste printed circuit boards (WPCB), using simple hydrometallurgical operations. The study was conducted through characterization of WPCB granulate, investigation and optimization of various process parameters as well as characterization of products obtained. Tests were conducted through five phases which included: thermodynamic analysis of possible reactions, laboratory tests of optimization and pilot level verification, definition of integrated hydrometallurgical process, techno-economic analysis of the defined process and finally a proposal of treatment of final non-metallic residue. Investigation conducted in order to optimize process parameters for selective metals recovery, was systemized by analyzing the three groups of metals which are characterized by hydrometallurgical compatibility (base, solder alloy and precious metals), and the results are presented in tabular and graphical form. Based on the results obtained after analyzing the possible reactions of complex hydrometallurgical system and determination of the thermodynamic parameters of possible reactions, laboratory tests have been carried out in order to optimize process parameters of selective hydrometallurgical leaching operations and obtaining metals from solution after leaching. Optimizing included investigation of various process parameters such as, acid concentration, addition of oxidizing agent, leaching time and temperature, solid:liquid ratio and mixing speed, on the efficiency of metals recovery. Based on the results, it was concluded that it is possible to achieve selective leaching of three group of metals: (i) base metals (Cu, Fe, Ni), (ii) Pb and Ag, (iii) Au, while Sn recovery may be achieved by implementation of a simple mechanical separation operation. Efficiency of optimized leaching and recovery steps, as well as technical and technological feasibility of applied operations, was confirmed on pilot scale level, simulating an integrated hydrometallurgical process of selective metals recovery from WPCB, which were as follows: Cu (93%), Fe (85%), Ni (72%), Sn (54%), Pb (> 98%), Ag (> 98%), Au (> 98%). Moreover, the implementation of a simple mechanical operation for Sn recovery as well as quality of the final products, significantly increases the overall economic benefit of the applied technological solutions. After the confirmation on a pilot test, and as part of the overall assessment of the process feasibility, techno-economic analysis

was performed, with a special reference on operating costs, like raw materials, utilities, labor, and waste disposal costs, which has shown high potential competitiveness and industrial applications in the case of small production capacities and material with a relatively low content of Sn. In the final phase of testing, analysis and investigation of non-metallic residue treatment through synergistic effects with specific ferrous by-products, like electric arc furnace dust (EAFD), enable the possibility to define zero waste process, which presented research makes very significant in terms of valorisation of valuable metals and environmental and industrial application. Finally, on the basis of results achieved, integral hydrometallurgical process for selective metals recovery developed in this thesis, can be applicable with any operator specialized in the primary recycling of electrical and electronic waste by using mechanical operations. Developed technological procedure may be applicable in pyrometallurgical plants as well, in the final hydrometallurgical treatment of non-standard anode slimes.

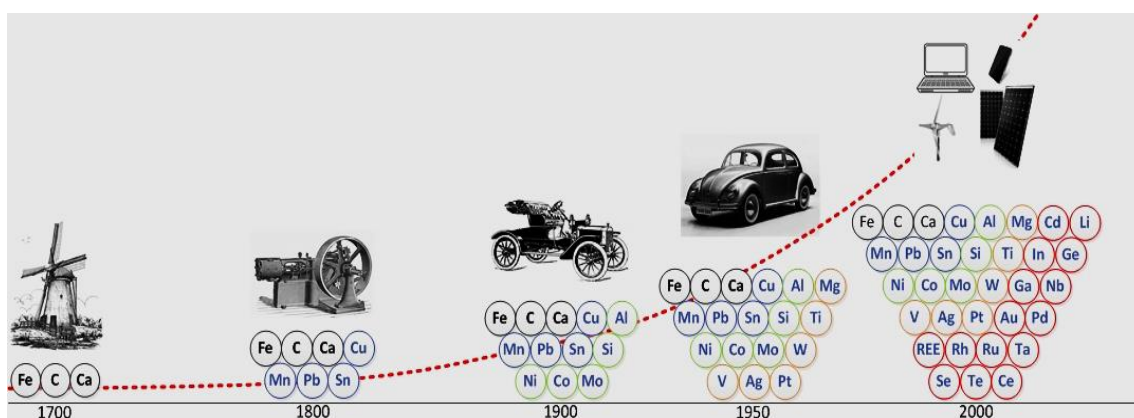
## *Sadržaj*

<b>1. Uvod.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Teorijski deo .....</b>	<b>5</b>
Definicija i klasifikacija e-otpada .....	5
<i>Definicija e-otpada.....</i>	<i>5</i>
<i>Klasifikacija e-otpada .....</i>	<i>6</i>
Istorijat e-otpada.....	6
Količine i sastav e-otpada .....	9
<i>Količine e-otpada .....</i>	<i>9</i>
<i>Sastav e-otpada .....</i>	<i>11</i>
Značaj reciklaže e-otpada.....	13
<i>Ekološki značaj reciklaže e-otpada .....</i>	<i>14</i>
<i>Ekonomski značaj reciklaže e-otpada .....</i>	<i>18</i>
<i>Geopolitički značaj reciklaže e-otpada “ .....</i>	<i>19</i>
<b>3. Pregled literaturnih rezultata .....</b>	<b>21</b>
Štampane ploče .....	21
Metode reciklaže štampanih ploča .....	26
<i>Mehanički predtretman .....</i>	<i>29</i>
<i>Pirometalurški tretman .....</i>	<i>33</i>
<i>Hidrometalurški tretman.....</i>	<i>39</i>
<b>4. Eksperimentalni deo .....</b>	<b>46</b>
Cilj eksperimentalnog rada.....	46
Materijali i hemikalije .....	47
Metode karakterizacije .....	49
Opis izvođenja eksperimenta .....	52
<b>5. Analiza rezultata i diskusija .....</b>	<b>61</b>
Karakterizacija granulata otpadnih štampanih ploča.....	61
Termodinamička analiza .....	63
Optimizacija procesa selektivnog luženja i dobijanja metala iz štampanih ploča.....	67
<i>Luženje i dobijanje osnovnih metala .....</i>	<i>67</i>
<i>Luženje i dobijanje metala legure lema .....</i>	<i>84</i>
<i>Luženje i dobijanje plemenitih metala.....</i>	<i>99</i>
Uvećani laboratorijski test.....	102

Dizajn procesa .....	108
Tehno-ekonomska analiza.....	109
Tretman odpadnih materija .....	112
<b>6. Zaključak .....</b>	<b>119</b>
<b>7. Literatura.....</b>	<b>122</b>

## 1. Uvod

Evolucija i razvoj savremenog društva istorijski su povezani sa korišćenjem različitih materijala dostupnih čovečanstvu. Međutim, ubrzan rast svetske populacije i urbanizacija, modernizacija društva, kao i izuzetan tehnološki napredak koji se na globalnom nivou odvija tokom poslednjih nekoliko decenija, u potpunosti je povezan sa proizvodnjom i eksploatacijom različitih metala i metalnih materijala. Uopšteno, njihova primena danas se može naći u gotovo svakoj grani industrije, od proizvodnje pijaće vode (filterski sistemi), preko prehrambene industrije (ambalaža), medicine i automobilske industrije, pa sve do modernih industrijskih grana, poput industrije obnovljivih izvora energije, informacionih tehnologija, telekomunikacija i svemirskih tehnologija.



Slika 1. Upotreba metala kroz istoriju [1]

Generalno, metalurgija ima veoma važnu ulogu u globalnoj ekonomiji, pri čemu primarna proizvodnja i dalje predstavlja dominantan sektor u ukupnoj proizvodnji metala i metalnih materijala. Ipak, savremeni zahtevi za intenzivnijim i sveobuhvatnijim praćenjem uticaja na životnu sredinu, nameću konstantnu potrebu za energetski efikasnijim proizvodnim modelima usled eksploatacije sve siromašnijih ruda. U tom smislu, ova grana industrije nema alternativu osim da u potpunosti poštuje osnovna načela koncepta čistije proizvodnje, a koja po svojoj definiciji predstavlja:

*„kontinuirano izvođenje sveobuhvatne preventivne strategije zaštite životne sredine u procesima i proizvodima sa ciljem smanjenja negativnih uticaja na ljude i životnu*

*sredinu, racionalniju upotrebu sirovina, vode i energije, zamenu opasnih sirovina sa ekološki prihvatljivijim i smanjenje količina i toksičnosti emisija i otpadaka u vodu, vazduh i zemljište“ [2].*

Upravo zato, pred savremenim društvom nalazi se prioritetan zadatak koji se odnosi na definisanje novih proizvodnih modela, koji treba da omoguće značajnu prevenciju generisanja novih količina otpada i optimizaciju potrošnje prirodnih resursa [3]. U tom smislu, uspostavljanje zavisnosti između savremenih potrošačkih navika sa jedne, i potrebom stvaranja novih vrednosti iz alternativnih izvora sa druge strane, izgleda hitnije nego ikada ranije.

Ipak, rapidan tehnološki razvoj, pojava novih i unapređenje postojećih industrijskih grana, uvećanje proizvodnih kapaciteta i povećana tražnja, za posledicu imaju da se ogromne količine otpadnih materija generišu u različitim fazama eksploatacije, od primarne proizvodnje, prerade sirovina, izrade finalnog proizvoda, do otpada nastao prestankom upotrebe istog. Istovremeno, nekontrolisan rast potrošačkih navika i neodgovorno ponašanje savremenog potrošačkog društva, manifestovano kroz intenzivnu, i neretko nepotrebnu, zamenu postojećih proizvoda novim, drastično diversifikuje otpad u najširem smislu [4].

Šta više, pojedine vrste ovih otpada, čak i u slučaju posedovanja opasnih karakteristika, sadrže značajne količine vrednih materijala, što nameće novu percepciju u tradicionalnom konceptu upravljanja otpadom, a po kojoj su ovi materijali danas kvalifikovani kao specifični nus-produkti pre nego klasični otpadni tokovi. Upravo zato, poslednjih godina posebnu pažnju dobija grana industrije zasnovana na ponovnom korišćenju alternativnih izvora sirovinskih materijala, odnosno reciklaži ovih specifičnih sekundarnih sirovina, a koji u poređenju sa primarnim sirovinama, sadrže značajno veće količine vrednih materijala, poput metala.

Ovo je direktna posledica činjenice da prirodni resursi imaju svoje granice, odnosno da njihovo korišćenje mora biti uslovljeno konceptom održivosti, odnosno:

*„razvojem koji zadovoljava potrebe sadašnjice, ne dovodeći u pitanje sposobnost budućih generacija da zadovolje vlastite potrebe“ [5].*

U tom smislu, reciklaža metala i ponovna upotreba ovih specifičnih otpadnih materijala, danas predstavlja sistemski izazov (ekološki, ekonomski i socijalni) čija optimizacija

predstavlja najkonkretniji odgovor na neophodnost za održivim upravljanjem metalima i održivim razvojem uopšte [1,6]. Stoga ponovna upotreba otpadnih materijala i njihova reciklaža uopšteno se može posmatrati kroz koncept obrnutog inženjeringa, odnosno, proizvodnja novog proizvoda u što većoj meri mora biti zasnovana na iskorišćenju materijala sadržanih u prethodno odbačenom [7]. Na taj način, omogućena je transformacija neobnovljivih u delimično obnovljive izvore.

Elektronska industrija, koju karakteriše najintenzivnija upotreba metala kako sa kvalitativnog tako i kvantitativnog stanovišta, danas predstavlja granu industrije koja se razvija najvećom brzinom i čije se komponente mogu naći u gotovo svakom savremenom proizvodu diktirajući razvoj i unapređenje mnogih drugih industrijskih grana, poput automobilske industrije, industrije obnovljivih izvora energije, savremene medicine i sl.

U najopštijem smislu, svaki specifičan otpadni tok karakteriše različiti stepen zaostale upotrebne vrednosti čija ponovna upotreba ili finalni tretman mogu biti uslovljeni ekonomskim ili ekološkim faktorima. Sinergetski potencijali ovih različitih otpadnih tokova predstavljaju jedan od prioriteta u sistemu upravljanja otpadom. Čak i u slučaju trenutnog nepostojanja adekvatnih tehnoloških rešenja, pravilan odabir i kombinovanje kompatibilnih otpadnih materijala u smislu „odlaganja za budućnost“ može omogućiti dostizanje najvišeg mogućeg stepena iskorišćenja korisnih komponenti i minimizaciju generisanja novonastalih otpadnih materija [8].

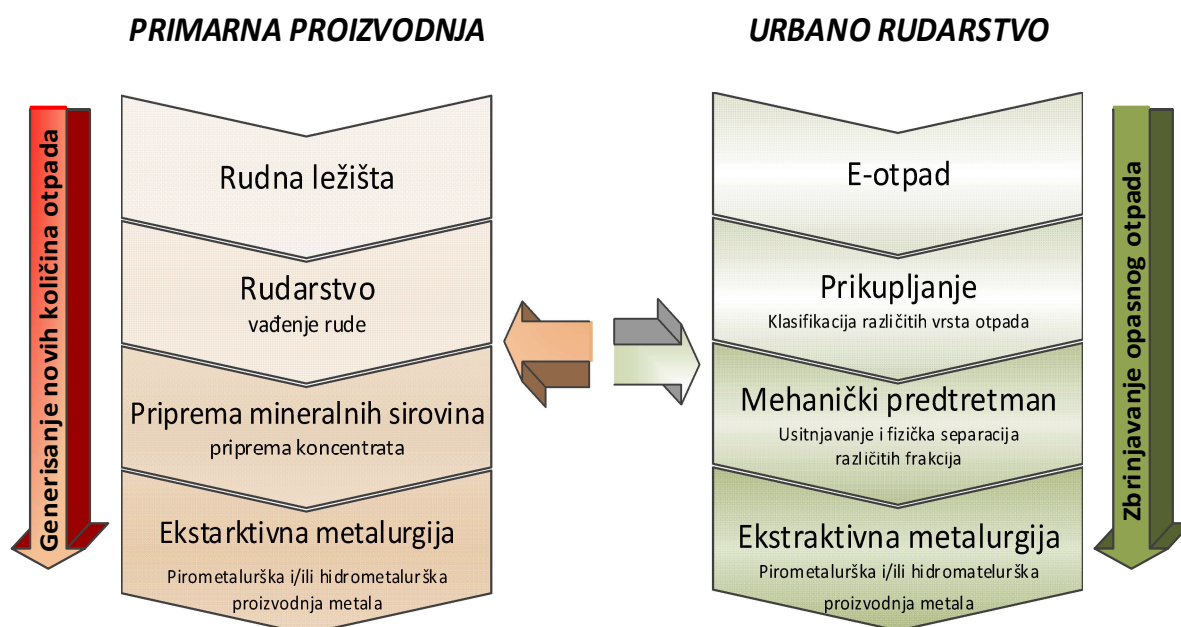
Međutim, otpad koji potiče direktno od odbačenih elektronskih i električnih proizvoda (e-otpad) predstavlja materijal čija je prerada danas prioritetan zadatak globalog sistema upravljanja otpadom. Ova prioritetnost zbrinjavanja i adekvatnog procesiranja e-otpada zapravo je direktno izražena kroz vrlo visok stepen ekonomsko-ekološkog značaja reciklaže ove vrste otpada. Iako klasifikovan kao opasan otpad koji u sebi sadrži neke od najštetnijih i najtoksičnijih materija, poput žive (Hg), olova (Pb), hroma (Cr) ili kadmijuma (Cd), e-otpad istovremeno karakteriše vrlo visok sadržaj metala, poput bakra (Cu), aluminijuma (Al), cinka (Zn), nikla (Ni), kalaja (Sn) ili kobalta (Co) ali i vrlo vrednih metala poput zlata (Au), srebra (Ag), platine (Pt) i paladijuma (Pd), što ga čini izuzetno atraktivnim sekundarnim materijalom.

Sa stanovišta količina koje se svakodnevno generišu, kao i sadržaja vrednih materijala, e-otpad predstavlja najkvalitetniji sekundarni materijal za dobijanje osnovnih (Cu, Ni,

Co) i plemenitih (Au, Ag, Pd, Pt) metala, ali i metala poput indijuma (In), germanijuma (Ge), galijuma (Ga), itrijuma (Y) i dr. Kako je osnovna namena ovih uređaja, usko vezana za aktivnosti u urbanim sredinama (gradskim i prigradskim područjima i industrijskim zonama), nakon prestanka upotrebnog perioda ovi odbačeni uređaji predstavlja specifične urbane tokove otpada.

Koncepcijski, proces dobijanja korisnih materijala iz ovih urbanih otpadnih tokova, odnosno reciklaža, veoma je sličan procesima dobijanja materijala iz primarnih sirovina, odakle je čitav ovaj industrijski pravac dobijanja vrednih materijala dobio naziv *Urbano Rudarstvo* (*Urban Mining, eng.*), a koji se u najopštijem smislu može definisati kao proces „sistematske upotrebe antropoloških materijala u urbanim sredinama“ [9].

Međutim, ova koncepcijska sličnost prerade primarnih i sekundarnih sirovina ima jednu suštinsku razliku. Naime, dok primarna proizvodnja vodi ka generisanju novih količina otpada (čvrstih, tečnih i/ili gasovitih) i sve intenzivnijem korišćenju prirodnih sirovina i energenata, *Urbano Rudarstvo* u potpunosti zadovoljava koncept Održivog Razvoja, direktno smanjujući potrošnju prirodnih resursa i energije uz istovremeno zbrinjavanje postojećih i minimizaciju novonastalih količina otpada.



Slika 3. Sličnost dobijanja metala iz primarnih i sekundarnih sirovina



## 2. Teorijski deo

### Definicija i klasifikacija e-otpada

#### *Definicija e-otpada*

Iako se ne može reći da postoji jasna definicija, u najopštijem smislu e-otpad se može opisati kao termin koji definiše uređaje koji u svom radu koriste struju a čiji je upotrební vek prestao. Međutim, pored tradicionalnih električnih uređaja, poput frižidera, šporeta, bojlera, televizijskih ili radijskih aparata, vrtoglaviim napretkom na polju informacionih tehnologija i telekomunikacija, nastupila je i drastična diversifikacija ove vrste otpada usled čega danas u svetu postoji preko 75 različitih definicija e-otpada [10].

#### Bazelska Akcija

*„E-otpad obuhvata širok, rastući spektar uređaja od velikih kućnih aparata poput, frižidera, zamrzivača, klima uređaja, preko televizijskih i radijskih aparata do mobilnih telefona i personalnih kompijuteru, koji su odbačeni od strane korisnika” [11].*

#### StEP Inicijativa

*„E-otpad je termin koji pokriva sve vrste električnih i elektronskih uređaja, njihovih delova i komponenti, odbačenih od strane korisnika i bez namere za ponovnom upotrebom i korišćenjem istih“ [12].*

#### Program Ujedinjenih nacija za životnu sredinu (UNEP)

*„E-otpad obuhvata sve odbačene električne i elektronske uređaje, poput personalnih računara, kancelarijske elektronske opreme, električnih i elektronskih uređaja za zabavu i razonodu, mobilne telefone i tablet uređaje i rashladne uređaje, koji su namenjeni za popravku, preprodaju i ponovnu upotrebu, reciklažu ili konačno odlaganje“ [13].*

## Direktive Evropskog Parlamenta

„Proizvodi koji u svom radu koriste struju ili elektromagnetno polje, služe za proizvodnju, prenos ili njihovo skladištenje, nakon završetka upotrebnog veka postaju poseban tok otpada, koji po svom karakteru predstavlja opasan otpad i koji se naziva otpad od električnih i elektronskih proizvoda, ili skraćeno, e-otpada“ [14,15].

### **Klasifikacija e-otpada**

Generalno, ovu vrstu otpada čini veoma širok spektar uređaja i opreme veoma različitih namena, a koji su prema direktivi Evropskog Parlamenta 2002/96/EC svrstani u deset opštih kategorija otpadnih uređaja [14]. To su:

- (i) Veliki kućni aparati;
- (ii) Mali kućni aparati;
- (iii) Oprema informatičke tehnologije (IT) i telekomunikacije (TT);
- (iv) Oprema široke potrošnje za razonodu i fotonaponske ćelije;
- (v) Oprema za osvetljavanje;
- (vi) Električni i elektronski alati (osim velikih nepokretnih industrijskih alata);
- (vii) Igračke, oprema za rekreaciju i sport;
- (viii) Medicinski pomoćni uređaji (osim implantiranih i infektivnih proizvoda);
- (ix) Instrumenti za praćenje i nadzor;
- (x) Automati.

Međutim, kako je to definisano u Aneksu II direktive Evropskog Parlamenta 2012/19/EU, ovih deset opštih kategorija obuhvataju preko 100 različitih uređaja, komponenti, opreme i njenih delova [15].

### **Istorijat e-otpada**

Iako je upotreba električnih uređaja zastupljena još od tridesetih godina prošlog veka, tek nakon pojave prvog personalnog računara, proizvedenog 1975. godine, usledio je pravi procvat elektronske industrije, a potom i industrije telekomunikacija. Upravo zato, problematika e-otpada, sve do početka devedesetih godina, bila je potpuna nepoznanica. Istorijski posmatrano, rešavanje problema e-otpada u Evropskoj Uniji praktično započinje 1991. godine usvajanjem dokumenta pod nazivom *Bazelska Konvencija* [16].

Ovim dokumentom, kojim se regulišu norme postupanja, kriterijumi za upravljanje otpadom, kao i postupci prekograničnog kretanja opasnog i drugog otpada, predstavljao je prvo prepoznavanje ove specifične vrste otpada kao prioritetnog komunalnog otpadnog toka.

Kontinuirano donošenje zakonskih akata koje je usledilo, a koje je imalo za cilj unapređenje procesa upravljanja e-otpadom, rezultiralo je usvajanjem više direktiva Evropskog Parlamenta, 2002/96/EC, 2002/95/EC (Restriction of Hazardous Substances, eng. *RoHS*) i 2012/19/EU, kojima su sve zemlje članice bile u obavezi da unaprede procese upravljanja ovom specifičnom vrstom otpada [17]. Međutim, suština ovih akata ogledala se u preciznom definisanju kategorija uređaja koji nakon upotrebe postaju e-otpad, uslovi u vezi obaveznog prikupljanja (4 kg/po glavi stanovnika), ograničenjima za upotrebu opasnih materija kao i opšti ciljevi reciklaže ove vrste otpada u cilju smanjenja ukupnih količina otpada.

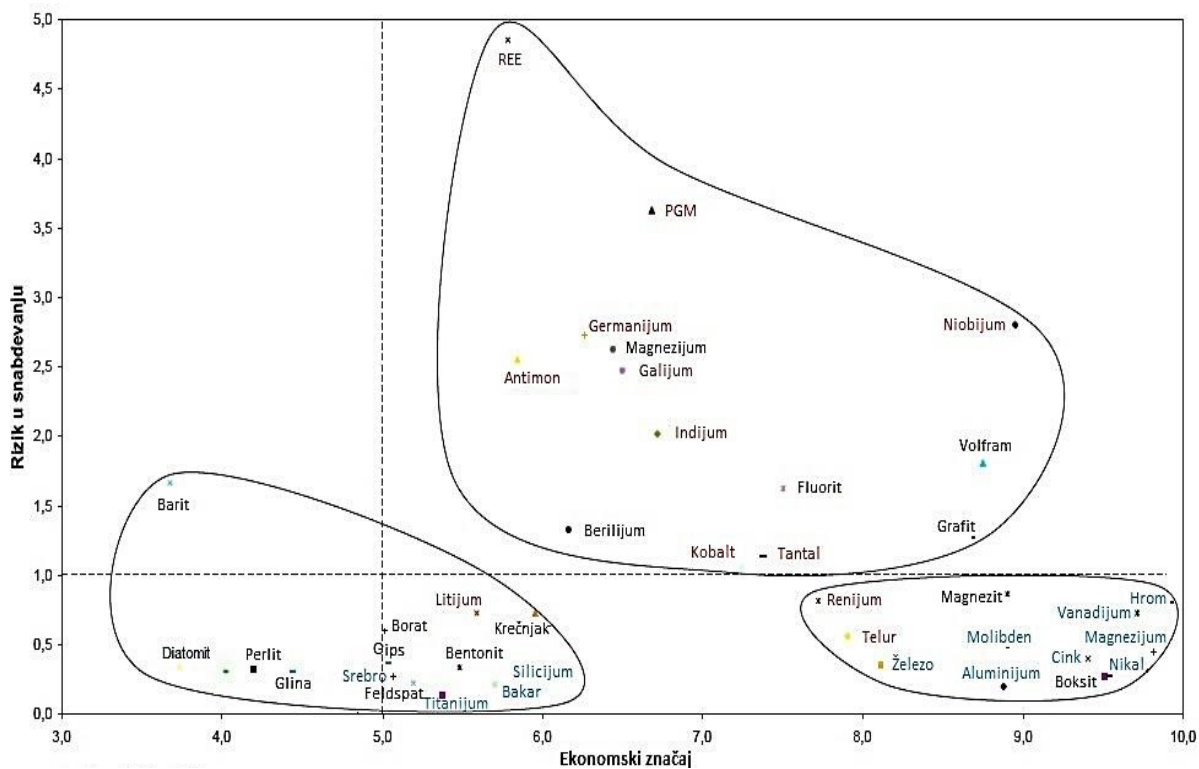
To je imalo za posledicu da se efikasnost reciklaže e-otpada posmatra isključivo sa kvantitativnog stanovišta, odnosno, prikupljanja unapred definisanih količina ove vrste otpada, dok je pravi fokus na dobijanju pojedinih izuzetno vrednih materijala, poput metala, praktično izostao [18].

Međutim, sagledavajući neposredan uticaj koji pojedini metali imaju na tehnološki napredak pa samim tim i ukupan ekonomski razvoj i progres, Komisija Evropske Unije je 2010. godine, kroz program *Raw Material Initiative*, definisala posebnu grupu materijala nazvavši ih *Kritični Materijali* (ukupno 41 metal i mineral) [19]. Ovim dokumentom definisana je strategija uspostavljanja konkretnih koraka kao odgovor na uvoznu zavisnost zemalja članica EU ovim materijalima koja se suštinski oslanja na tri osnovna stuba:

- (i) Održivo snabdevanja EU sirovinskim materijalima sa svetskih tržišta
- (ii) Održivo snabdevanje sirovinskim materijalima unutar EU
- (iii) Efikasno korišćenje sirovinskih materijala i dobijanje istih reciklažom

Na taj način, akcentat je stavljen na strateški značaj efikasnije reciklaže i dobijanja ovih materijala iz sekundarnih izvora.

Sa aspekta reciklaže e-otpada, ono što ovaj dokument čini posebno važnim jeste činjenica da gotovo svi kritični metali su u manjoj ili većoj meri sadržani u ovoj specifičnoj vrsti otpadnog materijala, Slika 4.



Slika 4. Kritični materijali [19]

## Količine i sastav e-otpada

### *Količine e-otpada*

Vrtoglavim napretkom na polju informacionih tehnologija, unapređenjem postojećih kao i svakodnevnom pojavom novih tipova uređaja i opreme, upotrebni vek ovih uređaja i opreme se drastično skraćuje, što za posledicu ima da se ukupne količine ove vrste otpada uvećavaju sa godišnjom stopom rasta od 3-5%, a u proseku tri puta brže nego bilo koji drugi čvrsti otpadni tok [20,21]. Na osnovu sumarnih podataka prikazanih u Tabeli 1, a koji prikazuju prosečan upotrebni vek i masu pojedinih elektronskih i električnih uređaja, vidno je izražen njihov vrlo kratak upotrebni vek. On je posebno izražen u slučaju uređaja koji pripadaju sektoru informacionih tehnologija (računari, monitori i TV aparati) i telekomunikacija (mobilni i fiksni telefoni, fax aparati). Kao posledica ovog rasta, e-otpad danas čini preko 8% ukupnog čvrstog otpada [22].

Tabela 1. Prosečan upotrebni vek i masa elektronskih i električnih uređaja [23-26]

Tip uređaja	Masa, kg	Upotrebni vek, godina
Personalni računar	15	3
Mobilni telefon	0.1	2
Laptop	5	2
Monitor	5	3-5
TV aparat	30	3-5
Telefonski aparat	1	5
Fax aparat	3	5
Hi-fi sistemi	10	8-10
Fotokopir aparat	60	8
Radio	2	10
Video rekorder i DVD	5	5
Klima uređaj	55	12
Električni šporet	60	10

Tip uređaja	Masa, kg	Upotrební vek, godina
Frižider	35	10
Zamrzivač	65	10
Usisivač	10	10
Mašina za pranje veša	65	8
Mašina za pranje posuđa	50	10

Prema najopštijim procenama, u svetu se godišnje generiše 30-50 miliona tona novonastalog e-otpada, pri čemu samo na teritoriji najrazvijenijih zemalja sveta, poput Evropske Unije, Sjedinjenih Američkih Država i Australije, preko 25 miliona tona godišnje [27,28]. Ipak, nedostatak podataka iz nerazvijenih zemalja kao i tehnološko-ekonomski rast zemalja u razvoju, poput Kine, Indije, Turske ili Brazila, drastično utiču na varijabilnost ovih podataka. Ilustracije radi, tokom 2014 godine ukupna količina generisanog e-otpada iznosila je 41,8 miliona tona. Međutim, ovi podaci odnose se isključivo na one zemlje koje imaju potpuno implementirane propise i uspostavljena regulatorna tela koji se bave ovom vrstom problematike, a što pokriva tek nešto više od 4 milijarde ukupne svetske populacije [29].

Sa druge strane, prema procenama StEP inicijative, institucije osnovane od strane Ujedinjenih Nacija, brojnih nacionalnih regulatornih tela, industrijskih partnera i nevladinih organizacija, a koje uključuju zvanično dostupne podatke kao i procene u onim slučajevima gde ti podaci nisu dostupni, govore da već tokom 2015. godine ukupna količina generisanog e-otpada na svetskom nivou iznositi oko 70 miliona tona [12].

Uopšteno, ovaj generalno negativan trend, prati i stanje u Republici Srbiji. Prema podacima Agencije za zaštitu životne sredine, tokom 2014 godine, u Republiku Srbiju uveženo je preko 14 miliona komada različitih elektronskih i električnih uređaja, pri čemu mali kućni aparati i IT oprema i uređaji (razred II i III) dominiraju sa preko 75% od ukupnog broja uveženih uređaja. U istom periodu ukupna količina prerađenog e-otpada iznosila je 20 972 tone, što u odnosu na prosečne mase različitih elektronskih i električnih uređaja, navedene u Tabeli 1, predstavlja tek nešto iznad 28% od uveženih količina [30]. Međutim, iako ova brojka predstavlja EU prosek, uzimajući u obzir

istorijski optad, odnosno, ogromne količine zastarelih uređaja koji postaju ili tek treba da postanu otpadni tok, utiču da je ova brojka značajno manja.

### **Sastav e-otpada**

Sa aspekta materijalnog sastava, e-otpad predstavlja vrlo heterogen i kompleksan materijal koji sadrži preko 1000 različitih metalnih i nemetalnih materijala, što ovaj otpadni tok istovremeno čini izuzetno vrednom sirovinskom bazom, ali velikim ekološkim problemom. Naime, posmatrajući generalni sastav e-otpada, prikazan u Tabeli 2, preko 60% ukupne mase e-otpada čine metali i metalni materijali koji se u naopštijem smislu mogu podeliti u pet podgrupa metala. To su: (i) osnovni metali (Cu, Fe Al, Zn, Pb, Sn, Ni i Co), (ii) plemeniti metali (Au, Ag), (iii) metali platinske grupe (Pd, Pt, Rh, Ir i Ru), (iv) retki i rasejani metali (Te, Ga, Se, Ta i Ge) i (v) toksični metali (Hg, Be, In, Pb, Cd, As i Sb) [31]. Svi oni sadržani su u manjoj ili većoj meri u pojedinim vrstama e-otpada, što najdirektnije definiše ekološko-ekonomski aspekt neophodnosti reciklaže ove vrste otpada.

Ostatak, koji čine materijali poput polimernih i staklo-keramičkih materijala, iako po svojoj prirodi predstavljaju inertne materijale, usled prisustva raznih aditiva poput bromidnih inhibitora plamena (Brominated Flame Retardants, *eng. BFR*) zapravo predstavljaju toksične materijale čije adekvatno zbrinjavanje mora predstavljati zadatak jednak onom koji se tiče valorizacije i/ili zbrinjavanja metala sadržanih u e-otpadu.

Tabela 2. Prosečan sastav e-otpada [32]

<i>Material</i>	<i>Sadržaj, %</i>
Gvožđe i čelik	50
Obojeni metali	13
Plastika	21
Ostalo*	16

\*staklo, keramika, drvo, papir

Međutim, čak i u ovom opštem smislu, pojedine vrste e-otpada karakterišu drastične razlike u sadržaju metala zbog čega ove podgrupe imaju različite prioritete zbrinjavana ili reciklaže, kako sa ekološkog tako i ekonomskog aspekta. Na osnovu podataka

prikazanih u Tabeli 3, ove razlike posebno su izražene u pogledu sadržaja plemenitih metala koji predstavljaju ključan ekonomski faktor reciklaže ove vrste otpada.

Tabela 3. Prosečan sadržaj metala u pojedinim električnim i elektronskim uređajima [33]

<i>Vrsta uređaja</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>Al</i>	<i>Pb</i>	<i>Ni</i>	<i>Ag</i>	<i>Au</i>	<i>Pd</i>
	%					ppm		
<i>Personalni kompjuteri (bez monitora)</i>	20,0	8,0	14,0	3,0	0,9	189,0	16,0	3,0
<i>Mobilni telefoni</i>	5,0	13,0	1,0	0,3	0,1	1380,0	350,0	210,0
<i>Televizori</i>	-	3,4	1,2	0,2	0,0	20,0	<10	<10
<i>Audio uređaji</i>	23,0	21,0	1,0	0,1	0,0	150,0	10,0	4,0
<i>DVD plejeri</i>	62,0	5,0	2,0	0,3	0,1	115,0	15,0	4,0
<i>Kalkulatori</i>	4,0	3,0	5,0	0,1	0,5	260,0	50,0	5,0
<i>E-otpad (mešani)</i>	36,0	4,1	4,9	0,3	1,0	-	-	-



## Značaj reciklaže e-otpada

Današnja potreba za pojedinim metalima, poput Cu, Zn, Fe, Al ili Ag, relativno uspešno se nadoknađuje sektorom sekundarne proizvodnje, odnosno, reciklaže. Međutim, trendovi rasta potrošnje pojedinih specifičnih metala poput Co, Sn, Li, In, Ge, platinske grupe metala (PGM) i retkih metala (REE), koji se predviđaju, kao i implikacije rasta koje se ogledaju u eksploataciji sve siromašnijih i teže dostupnih koncentrata, jasno ukazuju da u vrlo bliskoj budućnosti, primarna proizvodnja neće biti u mogućnosti da zadovolji potrebe koje nameće globalni tehnološki napredak.

Uopšteno, kao i u slučaju prerade drugih sekundarnih sirovina, prednosti dobijanja korisnih materijala iz specifičnih urbanih tokova otpada u odnosu na proces primarne proizvodnje su veoma izražene, a najviše se ogledaju u:

- Značajno uvećanom sadržaju vrednih materijala
- Lakšoj dostupnosti
- Značajnim energetskeškim uštedama

Poređenjem e-otpada sa drugim vrstama urbanih otpadnih tokova, uočljiv je kvalitativno i kvantitativno viši sadržaj metala. U Tabeli 4, dat je uporedni prikaz sadržaja pojedinih metala u različitim vrstama urbanih otpadnih tokova.

Tabela 4. Metali u proizvodima različitih tehnologija [34]

	Cu	Ni	Co	Ga	Ge	Au	In	Ir	Li	Pd	Pt	REE	Re	Se	Rh	Ru	Ag	Ta	Te
<i>Farmaceutski uređaji</i>																			
<i>Medicinski uređaji</i>																			
<i>Super legure</i>																			
<i>Magneti</i>																			
<i>Tvrde legure</i>																			
<i>Legure (ostale)</i>																			
<i>Staklo, keramika, pigmenti</i>																			
<i>Foto-naponske ćelije</i>																			
<i>Baterije</i>																			
<i>Gorivne ćelije</i>																			
<i>Katalizatori</i>																			
<i>Elektronski i električni uređaji</i>																			
<i>Opto-električni uređaji</i>																			
<i>Specijalni premazi i lubrikanti</i>																			

Iako razvojem tehnologija, napreduju i postupci izrade različitih elektronskih i električnih uređaja u smislu da isti postaju manji i kompaktniji i kao takvi zahtevaju upotrebu manjih količina različitih metalnih materijala, (npr. razvojem mikro procesora ili primenom najsavremenijih tehnologija depozicije sve tanjih prevlaka od plemenitih metala), hiperprodukcija istih gotovo da anulira sve potencijalne uštede u utrošenom

materijalu primenom ovih savremenih rešenja. Prema *Murovom Zakonu*, pravilu definisanom još 1965. godine od strane Gordona Mura osnivača „Intel“ korporacije, brzina čipova (odnosno broj tranzistora integralnog kola) duplira se svake dve godine [34]. Na taj način, ova terorijska teorija koja i dalje važi i predstavlja jednu od osnova elektronske industrije, jasno sugerira brzinu kojom će se ista razvijati bar još neko vreme.

Sa druge strane, modernizacija i rast životnog standarda proteklih decenija, čine da se trenutno tržište električnih i elektronskih uređaja može smatrati zasićenim, na način da je praktično svaki novi uređaj na tržištu praćen uređajem čiji je upotrebnik vek završen, čineći da se ukupne količine e-otpada uvećavaju brže od bilo koje druge vrste čvrstog otpada. To u krajnjem ima za posledicu da ogromne količine vrednih metala ostaju zarobljene ili u sklopu uređaja deponovanim na legalnim ili ilegalnim odlagalištima, ili bivaju trajno izgubljeni usled neadekvatnog tretmana.

Kako većina metala sadržanih u e-otpadu direktno utiče na buduće trendove razvoja vrlo specifičnih tehnologija, poput čistijih tehnologija ili visoko-sofisticiranih uređaja, njihov ekonomsko-ekološko-stateški značaj čini da čak i minimalni gubici ovih metala, bilo kao posledica prostog odlaganja na deponijama ili neadekvatnog tretmana), su praktično neprihvatljivi [35].

Naprotiv, količine i laka dostupnost e-otpada, njegova struktura i hemijski sastav, kao i značajna unapređenja, inovativni koncepti i tehnološka rešenja nastali kao posledica konstantnog razvoja ekološko-ekonomsko efikasnih procesa za dobijanje vrednih materijala iz istog, čine *Urbano Rudarstvo*, odnosno, reciklažu ove vrste otpada jednim adekvatnim odgovorom na ekološko-ekonomske kriterijume koji danas definišu *Kritičnost metala i metalnih materijala*.

### ***Ekološki značaj reciklaže e-otpada***

Ekološki aspekt svakako predstavlja najznačajniji neposredan uticaj koji definiše neophodnost adekvatnog zbrinjavanja i reciklaže ove vrste otpada. Naime, iako e-otpad u svom sastavu sadrži mnoge vredne materijale, u njemu su sadržane i značajne količine veoma štetnih i toksičnih materija poput žive, olova, hroma, broma, kadmijuma, arsena i dr., što ga direktno klasifikuje opasnim otpadom. Upravo zbog toga, efikasni procesi

reciklaže direktno utiču na smanjenje količina otpada deponovanog na odlagališta, a samim tim i na mogućnosti većeg zagađenja životne sredine ili uticaja na ljudsko zdravlje.

Svi ovi toksični materijali sadržani su u različitim koncentracijama i u različitim komponentama e-otpada, poput monitora sa katodnom cevi, komponenti štampanih ploča, baterija, LCD monitora, toner ketridža, raznih elektrolita i dr. [36].

Sa druge strane, sadržaj vrednih metala, poput zlata i srebra, čini ovaj materijal izuzetno atraktivnim za različite „alternativne“ tretmane, čiji je jedini cilj izdvajanje ovih metala. Istovremeni nedostatak znanja i tehnologije, kao i načina postupanja sa opasnim materijama sadržanim u e-otpadu ili generisanim u postupku izdvajanja metala (lužanjem ili spaljivanjem) bez ikakvog osvrta na bezbednost i zdravlje na radu ili zaštitu životne sredine, ovaj neformalni reciklažni sektor čine dodatnim opterećenjem opšteg sistema upravljanja e-otpadom [37].

Pored teških metala, u sklopu e-otpada sadržana su takođe i jedinjenja poput BFR ili polihlorovanih bifenila (PCB). Prostim spaljivanjem komponenti koji u sebi sadrže ove materijale (BFR u štampanim pločama ili PCB u kablovima) dolazi do formiranja vrlo toksičnih jedinjenja poput dioksina i furana [38].

Na Slici 5, prikazan je sadržaj toksičnih materija po različitim komponentama e-otpada.



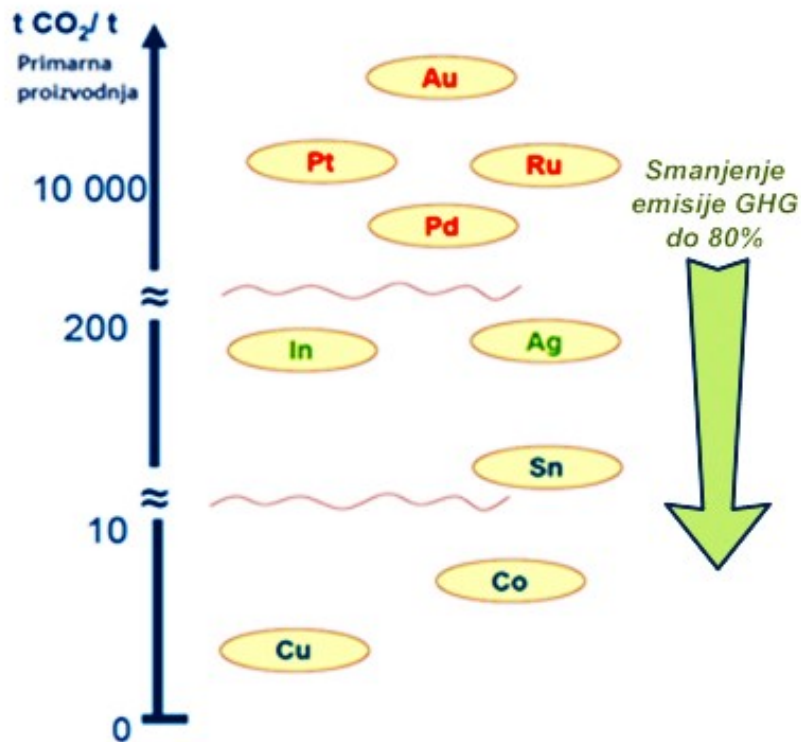
Slika 5. Sadržaj toksičnih materija u e-otpadu

Dalje, primarna proizvodnja metala, po pravilu predstavlja sektor koji se odlikuje veoma izraženom potrošnjom mineralnih sirovina, energije, zemljišta i vode, ali i generisanjem ogromnih količina otpadnih materijala, čvrstih, tečnih i gasovitih. Otpadni gasovi, tačnije gasovi koji izazivaju efekat staklene bašte (*Green House Gases, eng. GHG*), zapravo i predstavljaju jedan od najvećih ekoloških problema primarne proizvodnje metala.

Primera radi, primarna proizvodnja plemenitih metala, poput zlata, s obzirom na izuzetno niske koncentracije ovih metala u mineralnim sirovinama praćena je visokim stepenom eksploatacije zemljišta, ali i oslobađanjem ogromnih količina GHG, pre svih ugljen dioksida. U brojkama, proizvodnjom jedne tone zlata, oslobodi se preko 10 000 tona ugljen dioksida. Sa druge strane, iako primarnu proizvodnju bakra karakteriše drastično niža količina oslobađenog ugljen dioksida, a koja iznosi oko 3,5 tona ugljen dioksida po toni proizvedenog metala, ogromni proizvodni kapaciteti kumulativno utiču da ovaj sektor metalurgije predstavlja jedan od najvećih emitera GHG.

Rapidan rast globalne potražnje za mineralnim sirovinama, smanjenje kvaliteta i sve teža eksploatacija rudnih ležišta sa jedne strane, i urgentana potreba za proizvodnjom koju karakteriše značajno smanjenje potrošnje energenata i emisije štetnih materija

sa druge strane, nameću neophodnost intenzivnijeg uključivanja reciklaže u ciklus proizvodnje metala. Pored činjenice da se dobijanjem metala iz sekundarnih izvora potpuno eliminiše upotreba mineralnih sirovina i direktno smanjuju ukupne količine generisanog otpada, proizvodnjom metala iz sekundarnih izvora, moguće je smanjiti emisiju GHG čak i do 80% [39].



Slika 6. Smanjenje emisije GHG u sektoru sekundarne proizvodnje TM [39]

### ***Ekonomski značaj reciklaže e-otpada***

Sa ekonomskog aspekta, pored činjenice da je proces dobijanja vrednih materijala iz sekundarnih izvora po pravilu praćen ogromnim energetske uštedama, dodatan benefit direktna je posledica strukture i hemijskog sastava e-otpada. Glavna odlika ove vrste otpada jeste njen vrlo kompleksan sastav, što znatno komplikuje proces ekstrakcije i rafinacije metala. Ipak, njihov sadržaj u e-otpadu, u poređenju sa koncentracijama u primarnim sirovinama, mnogostruko su uvećane što ovaj materijal čini najkvalitetnijim koncentratom za dobijanje različitih metala, a pre svega plemenitih metala.

U Tabeli 5, uporedno je prikazan prosečan sadržaj pojedinih metala u primarnim sirovinama i e-otpadu, kao i energetske uštede koje se ostvaruju valorizacijom ovih metala iz sekundarnih izvora.

Tabela 5. Prosečan sadržaj pojedinih metala u primarnim sirovinama, e-otpadu i energetske uštede po toni proizvedenog metala iz sekundarnih izvora [34,40,41]

<i>Metal</i>	<i>Sadržaj u primarnim sirovinama</i>	<i>Sadržaj u e-otpadu</i>	<i>Energetske uštede korišćenjem sekundarnih sirovina, %</i>
<i>Al, %</i>	16-25	5-15	95
<i>Fe, %</i>	50-70	20-30	74
<i>Cu, %</i>	0,4-1,0	5-15	85
<i>Pb, %</i>	3-10	0,3-3	65
<i>Zn, %</i>	8-10	3-5	60
<i>Ag, g/t</i>	80-120	800-1000	93
<i>Au, g/t</i>	5	80-100	96
<i>Pd, g/t</i>	5	30-40	94
<i>In, g/t</i>	20-50	120-150	78

Sa aspekta hemijskog sastava, e-otpad predstavlja specifičnu i izuzetno kvalitetnu „Urbanu rudu“ koja zapravo predstavlja izuzetan sekundarni izvor vrlo vrednih metalnih materijala. Posmatrajući generisane količine e-otpada u 2014. godini, procenjena količina zlata zarobljena u istom prema gruboj proceni iznosi oko 300 tona, što predstavlja oko 11% ukupne svetske proizvodnje zlata u 2013. godini [42]. Šta više, posmatrajući ukupan sadržaj svih vrednih materijala u e-otpadu generisanom samo u

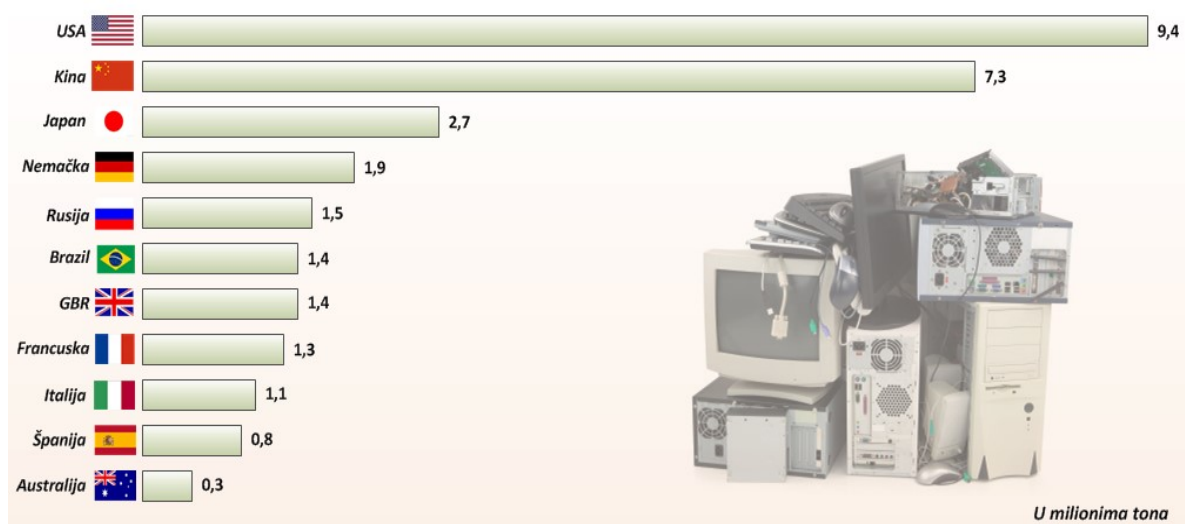
2014. godini, prikazan u tabeli 6, procenjena ukupna vrednost iznosi preko 48 milijardi evra [29].

Tabela 6. Ukupna vrednost materijala sadržanih u e-otpadu za 2014. godine

Materijal	Količina, 10 <sup>3</sup> tona	Vrednost, milijardi EUR
Osnovni metali		
Fe	16 500	9
Cu	1 900	10,6
Al	220	3,2
Plemeniti metali		
Au	0,3	10,4
Ag	1	0,58
Pd	0,1	1,8
Plastika	8 600	12,3
<b>Ukupno:</b>		<b>48</b>

#### ***Geopolitički značaj reciklaže e-otpada***

Konačni geopolitički aspekt, nastaje kao posledica specifičnog koncentrisanja najvećih svetskih proizvođača metala bez kojih nije moguć dalji tehnološki razvoj modernog društva. Kao što je već pomenuto Raw Materials inicijativom i definicijom kritičnosti pojedinih materijala, najrazvijenije zemlje sveta ne poseduju nikakve ili vrlo male kapacitete za primarnu proizvodnju metala poput Co, Li, In, Ge, PGM ili REE. Sa druge strane, upravo ove zemlje poput USA, Australije, Kanade i zemalja EU predstavljaju najveće generatore e-otpada, Slika 7. Na taj način, ogromne količine već deponovanog e-otpada kao i količine koje se očekuju u budućnosti, predstavljaju svojevrsne rudnike sa izuzetno kvalitetnim „koncentratima“ metala, što u veoma bliskoj budućnosti, vodi ka izmenjenoj karti svetskih proizvođača ovih metala.

Slika 7. Najveći generatori *e-otpada* u 2012 god. [43]



### 3. Pregled literaturnih rezultata

#### Štampane ploče

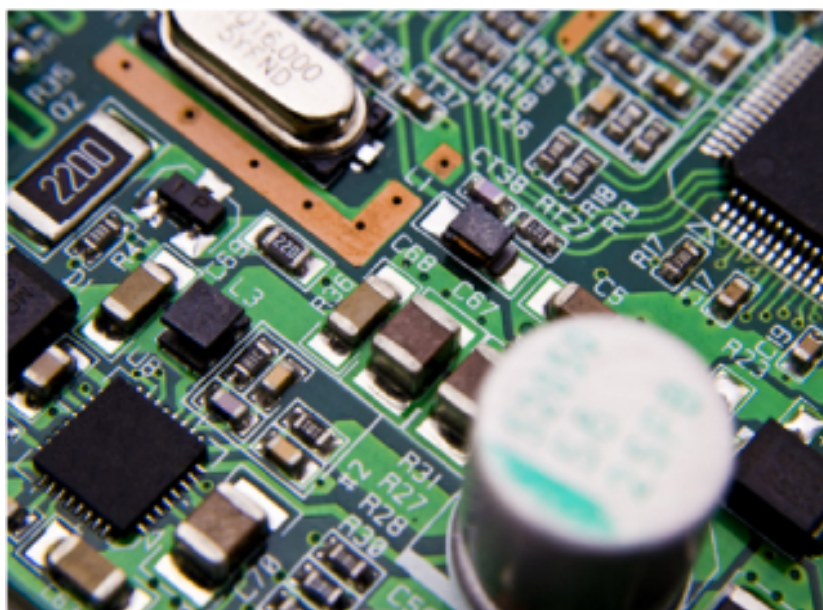
U odnosu na sve gore pomenute uređaje, pojedine komponente odbačenih električnih i elektronskih proizvoda, poput štampanih ploča, ističu se kao posebna i vrlo vredna sirovinska baza metalnih materijala. Pored činjenice da e-otpad u celini sadrži mnoge štetne i toksične materije, visok sadržaj vrednih metala poput Ag, Au ili Pd, prethodno prikazan u Tabeli 3, a koji je u poređenju sa primarnim sirovinama uvećan i po nekoliko desetina puta, direktna je posledica sadržaja ovih metala u sklopu specifičnih komponenti poput procesora ili pozlaćenih kontakata, a koji predstavljaju sastavni deo štampanih ploča.

Sa druge strane, razvojem električne i elektronske industrije i implementacijom modernih tehničko-tehnoloških rešenja, gde savremeni električni uređaji poput frižidera, zamrzivača ili šporeta po pravilu poseduju programibilne upravljačke ili izvršne jedinice, a koje u sebi sadrže štampane ploče i mikroprocesore, tradicionalna diferencijacija koja je postojala između električnih i elektronskih uređaja, danas je u potpunosti izgubljena [44,45]. Na taj način, štampane ploče danas predstavljaju glavnu i neizostavnu komponentu električnih i elektronskih uređaja, čije se prisustvo više ne sreće samo u sklopu personalnih ili laptop računara, već u sklopu svakog modernog električnog i elektronskog uređaja, od veš mašina ili šporeta, preko klima uređaja, standardnih i pametnih televizijskih (Smart TV) aparata pa sve do modernih mobilnih telefona i tablet uređaja.

Generalno, štampane ploče predstavljaju elektronski sklop koji se sastoji od jednoslojnog (FR 2 tip) ili višeslojnog (FR 4 tip) kompozitnog nosača izrađenog od plastike ojačane staklenim vlaknima, po kojem su „štampani“ provodni slojevi u vidu bakarnih vodova čija je funkcija provođenje struje i ostvarivanje veze između različitih komponenti (tranzistori, kondenzatori, prekidači i dr.) razmeštenih po samom nosaču, Slika 5. Ova dva tipa nosača sreću se u različitim uređajima, pri čemu je FR 2 tip karakterističan za „siromašnije“ ploče iz električnih aparata, dok je FR 4 tip karakterističan za „bogatije“ i kompleksnije štampane ploče kakve srećemo u različitim IT i TT uređajima [46].

U odnosu na način izvođenja ovih bakarnih vodova, štapane ploče mogu biti:

- (i) *Jednostrane* – bakarni vodovi izvedeni samo sa jedne strane kompozitnog nosača,
- (ii) *Dvostrane* – bakarni vodovi izvedeni sa obe strane kompozitnog nosača,
- (iii) *Višeslojne* – bakarni vodovi izvedeni sa obe strane i unutar kompozitnog nosača.



Slika 5. Izgled štapane ploče [47]

Sam izbor materijala od kojeg će biti izrađen nosač štapane ploče u mnogome zavisi od njene primene. Tako npr. disfunkcionalne epoksi smole najčešće se primenjuju u izradi dvostranih ploča, dok se za izradu višeslojnih štampanih ploča koriste multifunkcionalne epoksi smole ili razni estri [48,49].

Sa aspekta hemijskog sastava, svi materijali sadržani u štampanim pločama mogu se podeliti u tri osnovne grupe: organski, metalni i staklo-keramički materijali [50]. Međutim, iako u opštem smislu štapane ploče u proseku sadrže oko 30% polimernih, oko 30% staklo/keramičkih materijala i oko 40% metala poput, poput Cu, Zn, Ni, Co, Pb, Sn i plemenitih metala, sastav štampanih ploča je veoma varijabilan i uslovljen različitim faktorima poput godine proizvodnje, proizvođačem ili tipom ploče [51, 52]. Takođe, prisustvo različitih komponenti (čipova, konektora, baterija, prekidača, tranzistora i dr.) koje se nalaze u sastavu štampanih ploča, a koje se veoma razlikuju po svom sastavu i sadržaju metalnih i nemetalnih materijala, dodatno usložavaju ovaj već

kompleksan sastav [53-55]. Tipičan sastav štampanih ploča, dobijen pregledom različitih literaturnih podataka, prikazan je u tabeli 7.

Tabela 7. Tipičan sastav štampanih ploča

<i>Materijal</i>	<i>Sadržaj materijala</i>					
	<i>Metali, max 40.%</i>	<i>Izvor [50]</i>	<i>Izvor [56]</i>	<i>Izvor [57]</i>	<i>Izvor [58]</i>	<i>Izvor [59]</i>
Cu, %	26,8	20	15,6	22	6,9	
Fe, %	5,3	8	1,4	3,6	20,5	
Sn, %	1,0	4	3,24	2,6	1,0	
Al, %	4,7	2	-	-	14,2	
Pb, %	2,0	2	1,35	1,55	6,3	
Zn, %	1,5	1	0,16	2,3	2,2	
Ni, %	0,5	2	0,28	0,32	0,85	
Co, %	0,01			-	0,02	
Sb, ppm	600	0,4		-	20	
Ag, ppm	3300	2000	1240	-	200	
Au, ppm	80	1000	420	350	20	
Pd, ppm	50	50	10	-	-	
In, ppm	-	-	-	-	200	
Se, ppm	41	-	-	-	20	
Ga, ppm	35	-	-	-	10	
<b><i>Keramika, max. 30%</i></b>						
SiO <sub>2</sub>	15	15	18,6			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	6	2,1			
Alkalni oksidi	-	6	4,1	Uk. 30 %	Uk. 24,9%	
Titanati	-	3	-			
<b><i>Plastika, max. 30%</i></b>						
Polietilen	6	9,9				
Polipropilen		4,8	Nije analizirana	Uk. 16 %	Uk. 23 %	
Poliestri	18	4,8				
Epoksidne smole		5,2				

Iako štampane ploče predstavljaju tek nešto manje od 3% ukupne mase otpadnih električnih i elektronskih uređaja i opreme, u ovim specifičnim komponentama sadržano je preko 60% ukupne vrednosti e-otpada, a što je uzrokovano visokim sadržajem plemenitih metala. Sa druge strane, kada se posmatra samo sektor IT industrije i telekomunikacija, čija je hiperprodukcija u ovom trenutku najizraženija i čiji se trend rasta očekuje i u narednom periodu, ekonomski značaj reciklaže štampanih ploča još je izraženiji, a što je posledica činjenice da je u slučaju ovih uređaja, u štampanim pločama sadržano čak preko 85% ukupne vrednosti e-otpada.

U odnosu na sadržaj metala u pojedinim vrstama e-otpada prikazan u tabeli 3, kao i prosečan sadržaj metala u štampanim pločama, u tabeli 8 prikazan je udeo koji sadržaj plemenitih metala ima na ukupnu vrednost e-otpada.

Tabela 8. Uporedni prikaz udela osnovnih i plemenitih metala u ukupnoj vrednosti pojedinih vrsta e-otpada [60]

<i>Vrsta e-otpada</i>	<i>Fe</i>	<i>Al</i>	<i>Cu</i>	<i>Ag, Au, Pd</i>
	<i>Udeo u ukupnoj vrednosti %</i>			
<i>Personalni računari</i>	3	12	32	<b>53</b>
<i>Mobilni telefoni</i>	0	0	6	<b>93</b>
<i>Matične ploče</i>	4	14	35	<b>47</b>
<i>Štampane ploče TV aparata</i>	4	11	42	<b>43</b>
<i>Štampane ploče</i>	0	1	13	<b>86</b>
<i>Audio oprema</i>	3	1	73	<b>21</b>
<i>DVD plejeri</i>	15	3	30	<b>52</b>
<i>Kalkulatori</i>	1	4	10	<b>85</b>

Upravo posmatrajući sve ove specifičnosti otpadnih štampanih ploča, a koje se odnose na kompleksan sastav i strukturu, vrlo visok sadržaj vrednih metalnih materijala kao i izražen uticaj na životnu sredinu i zdravlje ljudi kao posledica sadržaja mnogih štetnih materija i jedinjenja, otpadne štampane ploče danas predstavljaju najveći izazov i prioritetan zadatak u procesu reciklaže e-otpada.

S obzirom da je ekološki značaj reciklaže štampanih ploča dobro poznat, a koji podrazumeva očuvanje i zaštitu prirodnih resursa i energije, smanjenje emisije

zagađujućih materija u zemljište i vode, kao i značajno smanjenje emisije gasova koji izazivaju efekat staklene bašte, u svetlu sve intenzivnije potrebe za metalima, ekonomski aspekt reciklaže ove specifične vrste otpada sve više dobija na značaju.

Međutim, kako glavni nosilac ekonomskog benefita reciklaže štampanih ploča zapravo proističe iz sadržaja plemenitih metala, čak i najmanji gubici u samom tehnološkom postupku mogu biti izuzetno „skupi“. Upravo zato, glavni zahtev i osnovna karakteristika ovih postupaka jeste visoka efikasnost i selektivnost primenjenog tehnološkog postupka.

U sledećem poglavlju prikazani su različiti postupci reciklaže i valorizacije metala ili grupa metala iz odbačenih štampanih ploča od laboratorijskih istraživanja, preko postupaka demonstriranih na nivou pilot postrojenja pa sve do komercijalnih tehnoloških postupaka primenjenih na industrijskom nivou.

## Metode reciklaže štampanih ploča

Uopšteno, svi reciklažni postupci za dobijanje korisnih materijala iz e-otpada mogu se podeliti na:

- Mehaničke postupke
- Pirometalurške postupke
- Hidrometalurške postupke

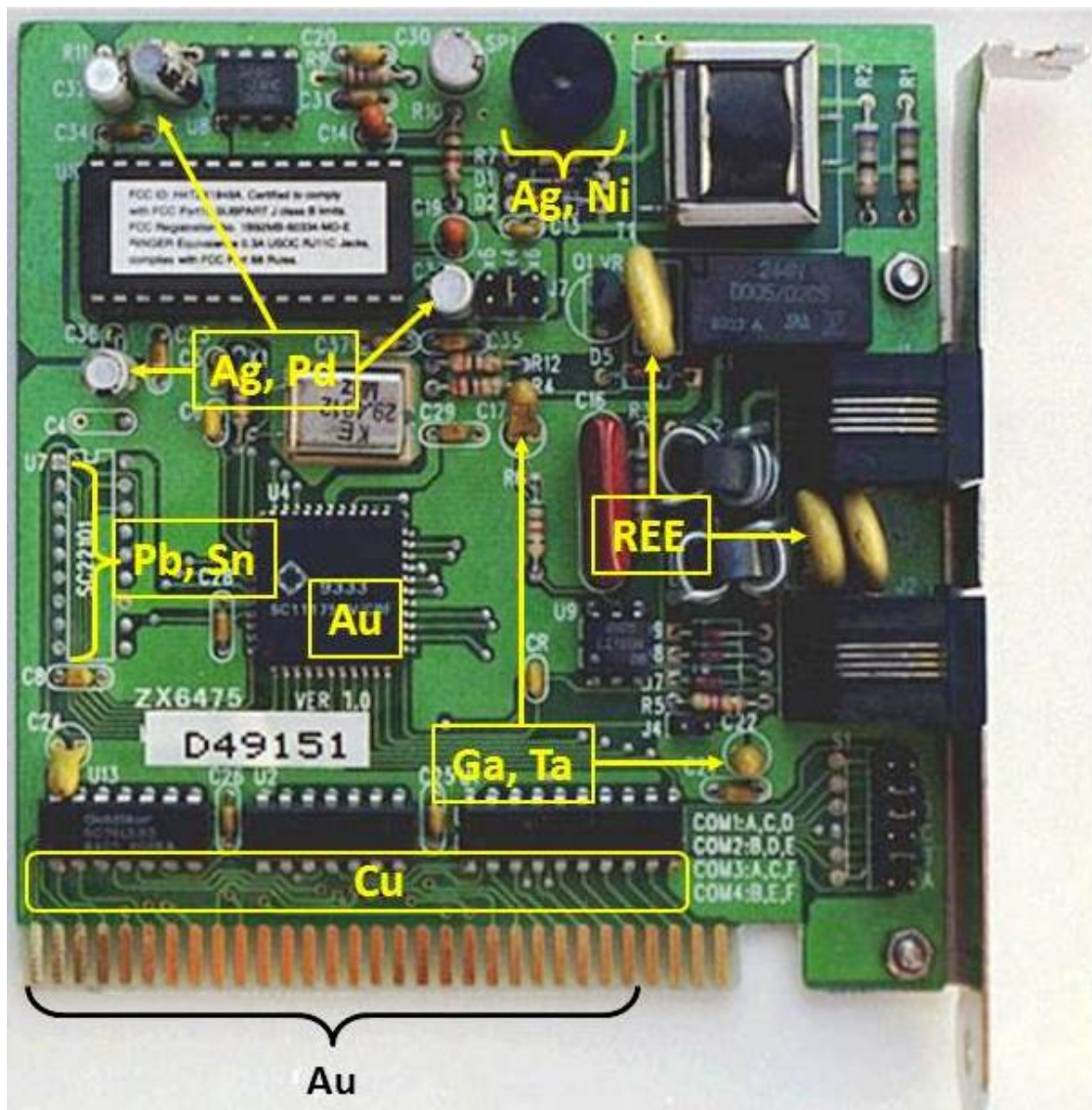
Međutim, kako su ekološki zahtevi savremenih reciklažnih procesa neupitni i nesporni, uspešno dobijanje metala danas predstavlja prioritetan zadatak i glavni kriterijum koji definiše efikasnost reciklaže e-otpada. Kako je većina ovih metala po pravilu sadržana u veoma specifičnim komponentama e-otpada, poput, štampanih ploča, procesora, LCD panela, punjivih baterija i sl., Slika 6, efikasna reciklaža i dobijanje metala uslovljeno je implementacijom sofisticiranih i komplikovanih tehničko-tehnoloških procesa, što u krajnjem značajno ograničava primenu mehaničkih metoda.



Slika 6. Sadržaj metala u specifičnim komponentama e-otpada

Potpuno ista analogija važi i u slučaju reciklaže otpadnih štampanih ploča, gde su metali od značaja raspoređeni u različitim koncentracijama u različitim delovima, odnosno, komponentama samih štampanih ploča, i ne retko u sastavu specifičnih legura, kompozita ili jedinjenja.



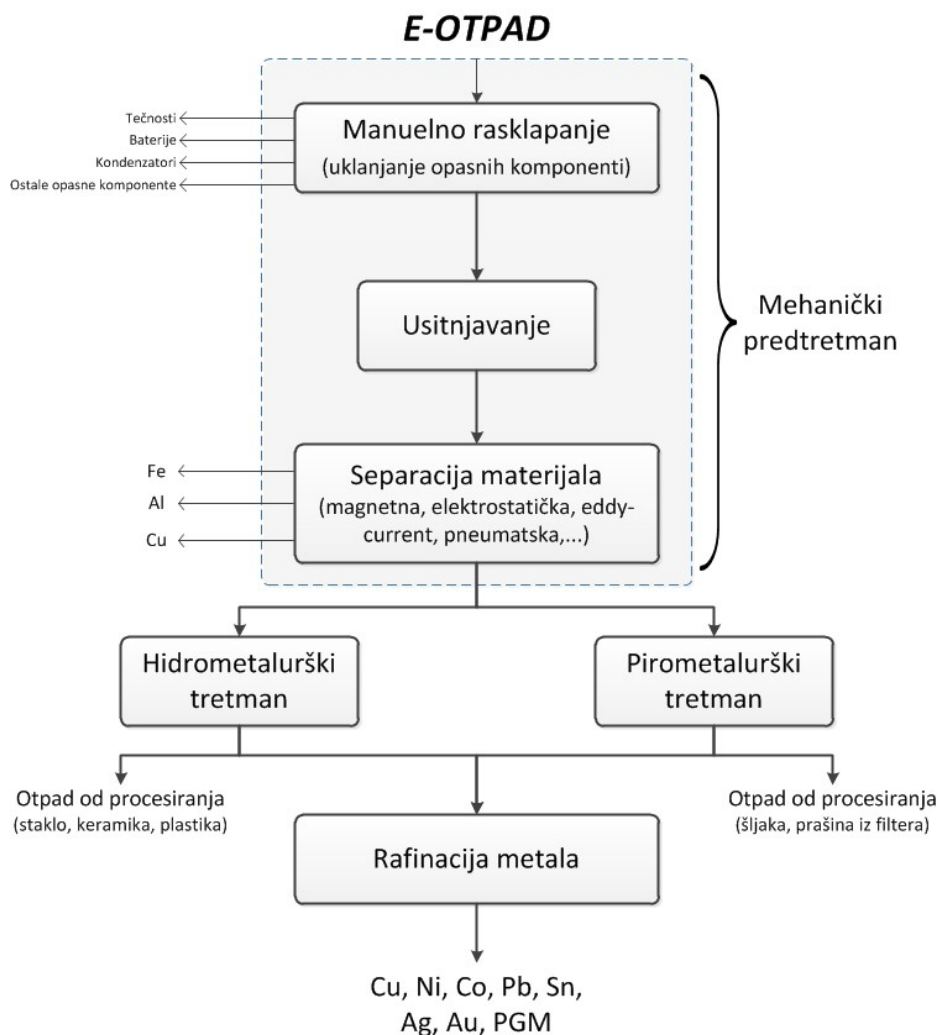


Slika 7. Sadržaj metala u specifičnim delovima i komponentama štampanih ploča

Pored ilustracije raspodele metala u pojedinim komponentama i delovima štampanih ploča, prikazane na Slici 7, brojna istraživanja pokazala su da pojedini vredni metali mogu biti prisutni i u onim delovima, odnosno, komponentama u kojima je njihovo prisustvo neočekivano. Takav primer predstavlja sadržaj plemenitih metala, pre svih zlata, u leguri lema [61-64]. Iako bi u prvi mah ova činjenica proistekla iz pretpostavke da je prisustvo zlata u leguri lema posledica zarobljenih ostataka pozlaćenih kontakata unutar lemljenog dela, istraživanjem ovog fenomena ustanovljeno je da je prisustvo ovog metala posledica difuzije zlata u leguru lema. Naime, istraživanjem reakcija Cu, Ni, Au i Ag sa legurom olovo-kalajnog lema, ustanovljeno je da se tokom postupka lemljenja, ovi metali u kontaktu sa rastopom legure lema rapidno rastvaraju i formiraju specifična intermetalna jedinjenja [62]. Bez obzira da li je prisustvo plemenitih metala u

leguri lema posledica mehaničke zarobljenosti delova pozlaćenih kontakata unutar legure lema ili specifičnog rastvaranja ovih metala u leguri lema, to u krajnjem može voditi do neprihvatljivih gubitaka plemenitih metala koji zbog njihove cene mogu biti izuzetno “skupi”.

Upravo zato, ova tradicionalna podela, danas ima izmenjen oblik, u smislu da mehaničke operacije isključivo predstavljaju operacije predtretmana otpadnih štampanih ploča, odnosno, pripreme specifičnih polimetalčnih granulata i koncentrisanje metala u frakcijama čija se dalja prerada vrši pirometalurškim, hidrometalurškim ili kombinovanim piro-hidrometalurškim putem. Šematski prikaz savremenih procesa reciklaže otpadnih štampanih ploča prikazan je na Slici 8.



Slika 8. Šematski prikaz savremenih procesa reciklaže otpadnih štampanih ploča



### **Mehanički predtretman**

Kao što je pomenuto, metali sadržani u štampanim pločama, u najvećoj meri skoncentrisani su u specifičnim komponentama, pri čemu je deo „zarobljen“ u sklopu legura, ali i različitih kompozitnih materijala, što dalji proces dobijanja uslovljava adekvatnim „oslobađanjem“ površine metala.

Upravo zato, većina savremenih procesnih opcija ističu važnost adekvatne mehaničke pripreme materijala, odnosno predtretmana, čiji je cilj povećanje stepena dostupnosti metala, a samim tim i konačne efikasnosti procesa dobijanja korisnih komponenti iz otpadnih štampanih ploča. Međutim, iako ove operacije omogućavaju vrlo efikasno razdvajanje metalnih i nemetalnih materijala, njihova efikasnost u pogledu formiranja koncentrata metala komercijalne čistoće veoma je ograničena. Šta više, izuzimajući metale poput bakra ili aluminijuma, u pogledu izdvajanja metala koji se nalaze u vidu specifičnih kompozita (prevlake od plemenitih metala) ili legura (kalaj u leguri lema) ove operacije potpuno su neefikasne.

U suštini, primenom mehaničkih operacija u postupku reciklaže otpadnih štampanih ploča, moguće je dobiti tri generalne frakcije materijala:

- (i) polimetalni granulati feromagnetnih metala (granulati u osnovi Fe-Ni),
- (ii) polimetalni granulati obojenih metala (granulati u osnovi Cu-Al)
- (iii) granulati nemetalnih materijala (staklo-keramika, plastika, guma)

Međutim, sve ove frakcije u svom sastavu sadrže i određene količine plemenitih metala, zbog čega se ove operacije u najvećem broju slučajeva primenjuju za razdvajanje nemetalnih od metalnih materijala i koji se dalje tretiraju odvojenim tehnološkim postupcima.

Generalno, mehanički predtretman može se podeliti na dve osnovne operacije [40]:

- *Rasklapanje*, manuelna operacija izdvajanja targetiranih komponenti
- *Koncentrisanje*, fizičko-mehanički tretman u cilju koncentrisanja metalnih i nemetalnih materijala u različitim frakcijama

**Rasklapanje**, predstavlja prvu operaciju tretmana, koja se gotovo po pravilu izvodi manuelno i koja je direktna posledica specifičnog zakonodavstva koje uređuje ovu oblast, a koje zahteva da se sve komponente koje sadrže opasne materije (npr baterije,

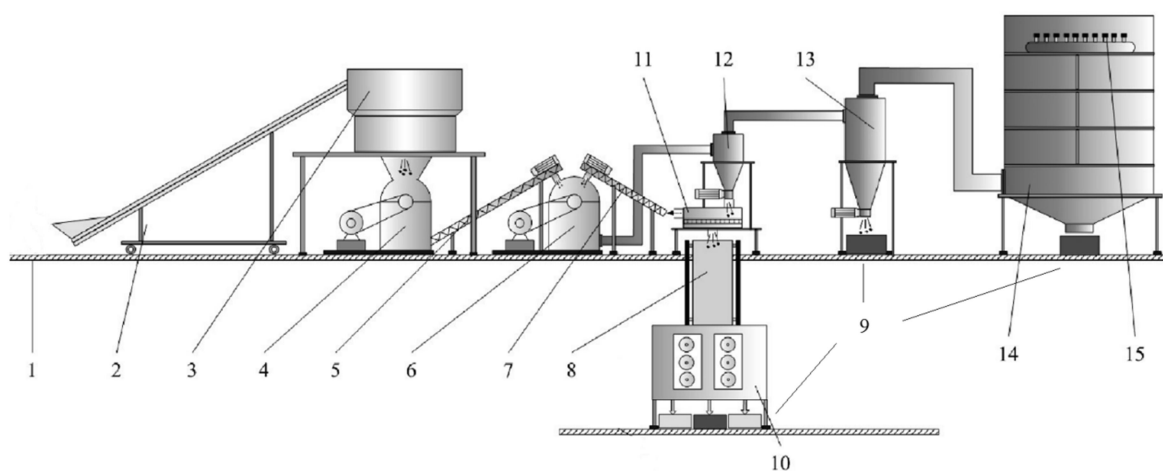
kondenzatori dimenzija preko 2,5cm), bezbedno izdvoje i uskladište do momenta predaje operaterima koji su specijalizovani za dalji tretman.

**Koncentrisanje e-otpada**, predstavlja drugi korak mehaničkog predtretmana i koji se vrši mašinskim putem. Ova operacija izvodi se primenom različitih uređaja i opreme za fizičko-mehanički tretman kojom je omogućeno dobijanje različitih izlaznih frakcija materijala. U osnovi, ovaj tehnološki postupak uključuje niz sukcesivnih operacija usitnjavanja (šrederovanje, mlevenje i dr.) i separacije (magnetne, elektromagnetne, elektrostatičke, gravitacijske, pneumatske separacije i dr) koje omogućavaju dobijanje odvojenih frakcija metaličnih i nemetaličnih materijala.

Na osnovu dosadašnjih istraživanja u oblasti mehaničkog predtretmana otpadnih štampanih ploča, brojne studije pokazale su da se izuzetne performanse u pogledu povećanja stepena dostupnosti metala mogu postići dvostepenim usitnjavanjem otpadnog materijala. Cui i Frossberg su u svojoj studiji prikazali opsežnu analizu ovih operacija, njihovih prednosti i mana [40]. Ono u čemu se ova istraživanja suštinski razlikuju odnosi se na vezu između stepena usitnjavanja i ostvarenog stepena separisanja pojedinih frakcija materijala. Prema jednom broju istraživanja, usitnjavanjem otpadnih štampanih ploča -5 mm, omogućeno je formiranje frakcije materijala u kojoj je sadržano i do 99% ukupnog sadržaja metala [65,66]. Međutim, ispitivanjem veličine i oblika čestica usitnjenog materijala, drugi autori su zaključili da se stepen dostupnosti površine metala značajno uvećava usitnjavanjem otpadnih ploča do -2 mm [67-70].

Nakon usitnjavanja, visokoeffikasna separacija nemetaličnih materijala sa jedne i različitih polimetaličnih granulata (bogatih na železu, odnosno, bakru i aluminijumu) sa druge strane, može se postići primenom magnetne, elektrostatičke, eddy-current i/ili pneumatske separacije [67,71,72].

Primer automatizovanog postrojenja za mehanički predtretman otpadnih štampanih ploča prikazan je na Slici 9.



- |                         |                                |                                      |
|-------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| 1. Ulaz materijala      | 6. Mlin sa čekićima            | 11. Vibro sito                       |
| 2. Trakasti transporter | 7. Pužni transporter           | 12. Ciklonski separator              |
| 3. Šreder               | 8. Trakasti transporter        | 13. Ciklonski separator              |
| 4. Mlin sa čekićima     | 9. Izlazne frakcije materijala | 14. Vrećasti filter                  |
| 5. Pužni transporter    | 10. Elektrostatički separator  | 15. Uređaj za otresanje filter vreća |

Slika 9. Automatizovano postrojenje za mehanički predtretman *e-otpada* [71]

### Nedostaci mehaničkog predtretmana

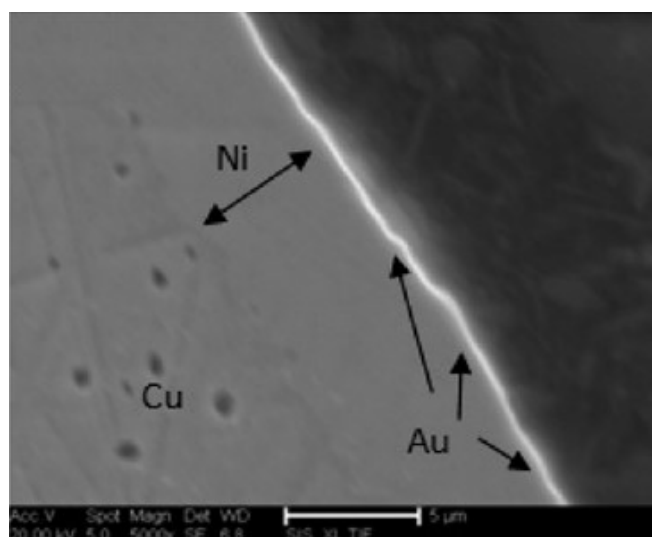
Glavni nedostaci operacija mehaničkog predtretmana otpadnih štampanih ploča predstavljaju:

- (i) potencijalno visok utrošak energije,
- (ii) potencijalna emisija čestičnog zagađenja,
- (iii) potencijalni gubici plemenitih metala.

Naime, pored činjenice da ovaj tip uređaja i opreme karakterišu relativno visoki energetske zahtevi, neadekvatnim tretmanom može doći od formiranja velikih količina fino usitnjenih frakcija metalnih i nemetalnih materijala, što može dovesti do značajne emisije čestičnog zagađenja koje u sebi može sadržati teške metale. U cilju prevazilaženja ovog problema, pojedini autori sugerišu na separaciju usitnjenih frakcija korišćenjem tečnog medijuma, odnosno, pliva-tone ili flotacijske separacije [73,74].

Pored navedenih nedostataka, neadekvatnim tretmanom, mogu nastati potencijalni gubici plemenitih metala, kao posledica njihovog raspoređivanja u različitim izlaznim frakcijama. Jedan od karakterističnih primera gde može doći do gubitaka plemenitih

metala jesu pozlaćeni kontakti koji mogu biti zahvaćeni u postupku magnetne separacije. Ovi delovi u suštini predstavljaju sistem koji se sastoji od bakarne ili mesingane osnove na čijoj površini se nalazi prevlaka od zlata i kao takvi predstavljaju nemagnetičan materijal. Međutim, u slučaju savremenih uređaja kod kojih su kontaktne prevlake izrađene u veoma tankom sloju, neophodno je prisustvo tzv. „sendvič“ metala (Slika 10), barijere izrađene od nikla, kao mera prevencije difuzije zlata iz prevlake u osnovu od bakra i gubljenja kontaktnih performansi, a usled čega ovi delovi mogu posedovati magnetna svojstva. Ovo u krajnjem može dovesti do potpune neselektivnosti separacionih procesa i samim tim ugroziti ekonomsku opravdanost sledećih rafinacionih postupaka [75].



Slika 10. Slika „sendvič“ metala, Cu-Ni-Au [76]

Kao jedan od načina za prevazilaženje ovih problema, pojedini autori sugerišu da je postupk sekundarnog usitnjavanja štampanih ploča najbolje vršiti primenom uređaja koji izbegavaju operacije lomljenja i drobljenja već isključivo sečenja, čime se minimalizuje nastanak finih frakcija prašine i nepoželjna mehanička degradacija materijala [70].

### ***Pirometalurški tretman***

Pirometalurške metode, koje podrazumevaju topljenje u elektro lučnim, plazma lučnim ili plamenim pećima i reakcije u gasnoj fazi na povišenim temperaturama predstavljaju tradicionalne metode dobijanja obojenih i plemenitih metala iz e-otpada. Sam tehnološki postupak tretmana e-otpada suštinski se ne razlikuje od postupaka koji se primenjuju u procesima pirometalurškog tretmana primarnih sirovina, a koji generalno podrazumeva pripremu materijala, oksidaciono ili redukciono topljenje pripremljenog materijala, razdvajanje frakcija (šljaka i metal) i finalnu rafinaciju metala. U opštem smislu, termičkim tretmanom usitnjenog e-otpada plastika se uklanja spaljivanjem, termički otporni materijali (staklo i keramika) zajedno sa delom metalnih oksida formiraju šljaku, dok se metali prevode u rastop.

Međutim, za razliku od procesiranja primarnih sirovina, koje karakteriše tretman specifičnih koncentrata u kojima pored osnovnog metala sadržaj pratećih metala se kreće u niskim koncentracijama i najčešće u formi primesa, pirometalurški tretman e-otpada predstavlja puno veći tehnološki izazov. To je direktna posledica činjenice da e-otpad sadrži značajno veće količine različitih metala, a koje karakteriše određena pirometalurška nekompatibilnost, usled čega postrojenja za pirometalurška tretman e-otpada i dobijanje vrednih metala iz istog predstavljaju visoko-sofisticirana i tehnološki veoma komplikovana postrojenja koja iziskuju ogromne investicije.

Kao i u slučaju tretmana primarnih sirovina, priprema materijala predstavlja vrlo bitan procesni korak. Međutim za razliku od hidrometalurških postupaka koji zahtevaju veći stepen mehaničke pripreme materijala i usitnjavanje na frakcije manje od 5mm, kod pirometalurških postupaka mehanički predtretman fokusiran je pre svega na uklanjanje frakcija čiju osnovu čine metali Fe i Al i koji se dalje procesiraju u odvojenim metalurškim postrojenjima, dok se oslobađanje površine metala obezbeđuje sagorevanjem plastike i drugih polimernih materijala.

Prisustvo plastike i drugih polimernih materijala, i njihovo sagorevanje u procesu reciklaže povoljno je sa aspekta energetske uštede kao i obezbeđivanja redukcionih uslova, odnosno, zamene dela reducenta. Međutim sadržaj halogenih elemenata, poput broma u sastavu BFR ili hlora u sastavu plastike, predstavljaju potencijalne izvore emisije veoma štetnih gasova, poput dioksina i furana. Upravo zato, pirometalurška

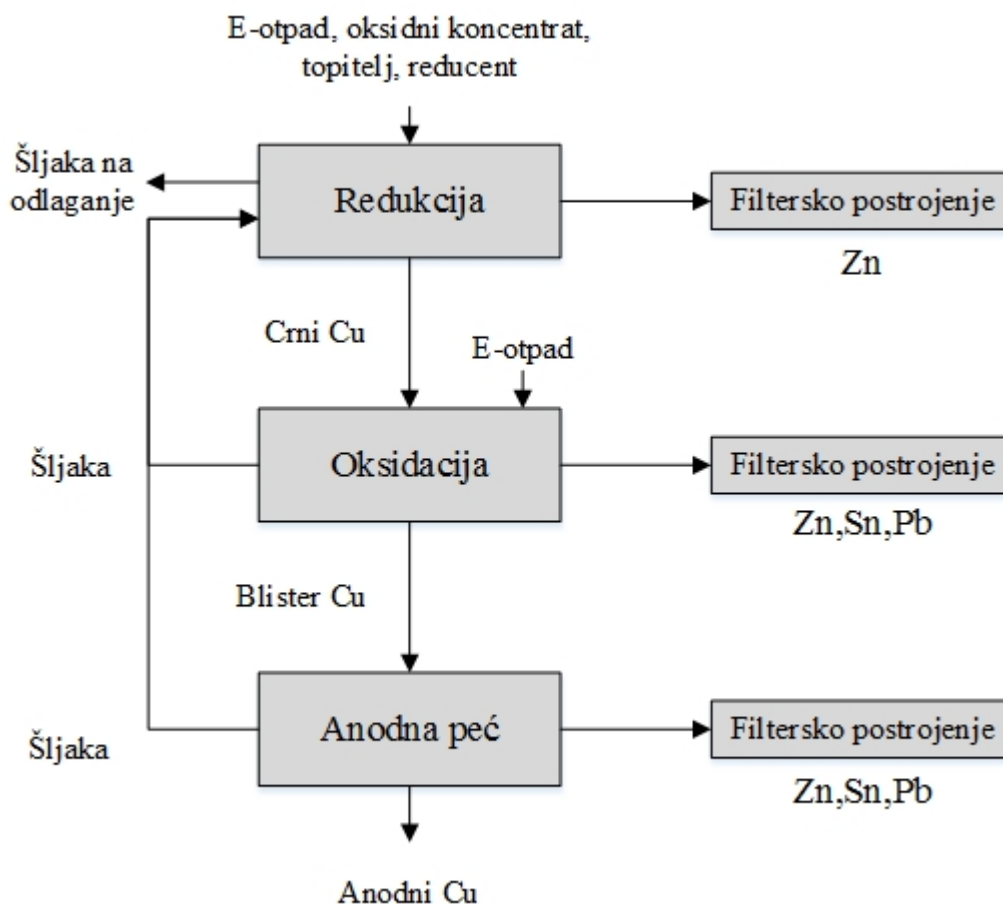
postrojenja za tretman e-otpada po pravilu zahtevaju integraciju specijalnih postrojenja za tretman otpadnih gasova, što još više uvećava investiciona ulaganja.

U opštem smislu, struktura i svojstva mehanički tretiranog materijala čiju osnovu čine metali poput, Cu, Zn, Pb i Sn sa sadržajem polimernih (plastike) i staklo-keramičkih materijala ali i plemenitih i retkih metala, upravo uslovljavaju dalji tehnološki postupak tretmana koji se izvodi primenom konvencionalnih pirometalurških metoda: proces preko bakra i proces preko olova. U nastavku dat je kratak prikaz ova dva najznačajnija pirometalurška postupka reciklaže e-otpada.

(i) Proces preko bakra

Generalno, u konvencionalnim postupcima primarne proizvodnje bakra, tehnološki proces podrazumeva topljenje koncentrata bakra kroz seriju oksidaciono redukcionih procenih koraka. Na taj način se tokom topljenja koncentrata u pećima i dobijenog bakrenca u konvertorima, veći deo prisutnog Fe i Sn u formi oksidnih jedinjenja prevode u šljaku, odnosno, gasovitu fazu (Pb i Zn) koja se potom sakuplja u filterima, a dobijeni blister bakar (98%) se dalje prerađuje u anodnim pećima i postupkom elektrolitičke rafinacije. Kao produkti finalnog procesa anodne rafinacije dobijaju se katodni bakar (99,99%) i anodni mulj koji pored bakra sadrži razne primese poput zaostalog olova, kalaja ali i vrednih metala poput Ag, Au, Se, Te i dr. [77, 78].

Sa tehnološkog aspekta, ista procesna ruta primenjuje se i prilikom tretmana otpadnih štampanih ploča, koje se u savremenim topionicama tretiraju zajedno sa primarnim sirovinama, Slika 11. Međutim, za razliku od anodnog mulja dobijenog tokom postupka proizvodnje bakra iz primarnih sirovina, a koji karakteriše visok sadržaj Au, Ag, Se i Te, anodni mulj dobijen iz procesa dobijanja bakra iz sekundarnih izvora, pored prisutnog Au i Ag, karakteriše visok sadržaj nečistoća poput olova i kalaja. Prisustvo ovih metala, a koji su posledica visokog sadržaja Pb i Sn u ulaznom materijalu, u daljem postupku tretmana anodnog mulja generalno predstavlja tehnološki problem, što onemogućava jednostavnu hidrometaluršku preradu anodnog mulja, već je dobijeni materijal neophodno tretirati dodatnim piro i hidrometalurškim postupcima [79, 80].



Slika 11. Šematski prikaz pirometalurškog tretmana štampanih ploča procesom preko bakra [79]

Tradicionalno, prvi korak u tretmanu anodnog mulja predstavlja odbakrivanje, odnosno uklanjanje bakra sadržanog u anodnom mulju. Ovi postupci mogu se izvršiti piro ili hidrometalurškim putem. Pirometalurške metode podrazumevaju sulfatno prženje, oksidaciono ili alkalno topljenje [81-84]. Hidrometalurške metode podrazumevaju luženje anodnog mulja upotrebom sumporne ili azotne kiseline, hlorovanjem ili autoklavnim luženjem [85-89].

U sledećem koraku, dobijanje plemenitih metala vrši se upotrebom rastvora cijanida ili tiouree [90-92]. Međutim, zbog visoke toksičnosti i velikog ekološkog problema koji može nastati upotrebom rastvora cijanida, u postupcima dobijanja plemenitih metala iz anodnog mulja, poslednjih godina primat dobijaju jedinjenja *tio-grupe*, (rastvori tiouree i tiosulfata). Ova jedinjenja, pored smanjene toksičnosti karakteriše visoka efikasnost u postupcima tretmana refraktarnih anodnih muljeva kod kojih je primena postupka cijanizacije ograničena [93,94]. Olovo i kalaj, sadržani u krajnjem ostatku, mogu se

dobiti standardnim rafinacionim postupcima poput omekšavanja, Hariss, Parkes ili Port Pirie procesa, o kojima će više reći biti u nastavku [95].

(i) Proces preko olova

U postupku primarne proizvodnje olova, sulfidni koncentracije koji pored olova sadrže još i železo, cink, bakar i plemenite metale tretiraju se pirometalurškim postupkom koji se sastoji od sinterovanja, redukcionog topljenja i rafinacije. Kao i u prethodnom slučaju, otpadne štampane ploče se u proces dodaju u fazi redukcionog topljenja a prisustvo plastike ima vrlo povoljan uticaj sa aspekta obezbeđivanja dodatne energije i zamene dela redukcionog sredstva. Tokom ove faze procesa, vrši se koncentrisanje metala u rastopu olova kao metala kolektora.

U daljem postupku, vrši se rafinacija olova, a koja se po pravilu izvodi kroz nekoliko procesnih koraka fokusiranih na selektivno izdvajanje pojedinih metala ili grupa metala. U prvom koraku, topljenjem olova u plamenim pećima dodatkom elementarnog sumpora prisutni bakar prevodi u sulfidni oblik (CuS) i kao takav uklanja sa površine rastopa olova. Uklanjanje kalaja, zajedno sa antimonom i arsenom, vrši se prevođenjem ovih metala u odgovarajuće oksidne forme, a koje se iz rastopa uklanjaju u obliku šljake formirane po površini rastopa. Oksidacija ovih metala vrši se ili uduvavanjem kiseonika (proces *Omekšavanja*) ili dodatkom NaOH i/ili NaNO<sub>3</sub> (*Hariss* proces). U finalnom koraku rafinacije, plemeniti metali sadržani u olovu dobijaju se procesom kupelacije, *Parkes* ili *Port Pirie* procesom [77].

Proces kupelacije predstavlja tradicionalnu metodu dobijanja plemenitih metala iz primarnih sirovina ili legura metala, a izvodi se u plitkim poroznim posudama, kupelama. Proces se izvodi zagrevanjem olova na temperaturu iznad 1000°C uz intenzivno mešanje rastopa, tokom kojeg dolazi do oksidacije prisutnog olova i drugih osnovnih metala i njihove absorpcije kroz pore u kupelu, ostavljajući plemenite metale u formi Dore legure, legura Ag-Au-Pt [96].

Savremeni procesi, *Parkes* i *Port Pirie*, izvode se dodatkom cinka u rastop olova pri nižim temperaturama (<500°C), čime dolazi do formiranja intermetalnih jedinjenja cinka sa plemenitim metalima i koji formiraju sloj po površini rastopa olova [97,98].

Opisani procesi predstavljaju generalne pirometalurške rute dobijanja metala iz e-otpada implementirani na industrijskom nivou. Međutim, koja procesna opcija će biti



primenjena u najvećoj meri zavisi od vrste ulaznog materijala, odnosno od sadržaja bakra i/ili olova u kompozitnom materijalu koji čine primarne sirovine i dodatak otpadnih štampanih ploča. Međutim, kako štampane ploče predstavljaju materijal koji, u poređenju sa primarnim sirovinama karakteriše visok sadržaj bakra i olova, primenjena industrijska rešenja u najvećem broju slučajeva predstavljaju integralne topionice kod kojih su oba procesa zastupljena u različitim fazama pirometalurškog tretmana i rafinacije, a koji zavisi od sadržaja ovih metala u dobijenim frakcijama. U Tabeli 9, dat je prikaz primenjenih tehnoloških rešenja na industrijskom nivou kao i krajnjih produkata tretmana.

Tabela 9. Prikaz najznačajnijih tehnoloških rešenja pirometalurške prerade otpadnih štampanih ploča primenjenih na industrijskom nivou [77]

<i>Naziv postrojenja</i>	<i>Glavne karakteristike procesa</i>	<i>Proizvodi</i>
Umicore, Belgija	Isasmelt tehnologija, luženje i elektroliza bakra, rafinacija PM	Au, Ag, Pd, Pt, Se, Ir, Ru, Rh, Cu, Ni, Pb, In, Bi, Sn, As, Sb
Outotec TSL	Ausmelt (TSL) tehnologija, topljenje e-otpada u bakar/olovo/cink procesima	Zn, Cu, Au, Ag, In, Pb, Cd, Ge
Rönnskär smelters	Kaldo reaktor, anodna rafinacija bakra, tretman anodnog mulja	Cu, Ag, Au, Pd, Ni, Se, Zn, Pb
Aurubis, Nemačka	TSL reaktor, topljenje e-otpada se koncentratom bakra, anodna rafinacija bakra, tretman anodnog mulja	Cu, Pb, Zn, Sn and PMs
Glencore Extrata Noranda process	Noranda process, topljenje e-otpada se koncentratom bakra, anodna rafinacija bakra, tretman anodnog mulja	Cu, Au, Ag, Pt, Pd, Se, Te, Ni

### Nedostaci pirometalurškog tretmana

Iako pirometalurške metode predstavljaju dominantan i najzastupljeniji oblik reciklaže e-otpada, glavni nedostatak ogleda se u činjenici da je primena ovih procesa ograničena ogromnim investicionim ulaganjima. Naime, iako ova postrojenja karakteriše visoka efikasnost, nemogućnost dobijanja finalnih produkata u formi komercijalnih proizvoda, npr. čisti metali, zahtevaju dodatnu implementaciju hidrometalurških ili elektrometalurških rafinacionih procesa. Dalje, ekološka prihvatljivost ovih postrojenja je uslovljena implementacijom visoko-efikasnih postrojenja za tretman otpadnih gasova. To u krajnjem ima za posledicu da savremena postrojenja za pirometalurški tretman e-otpada zapravo predstavljaju visoko sofisticirane integralne topionice čija je ukupna ekološko-ekonomska opravdanost uslovljena ogromnim kapacitetima i investicijama.

Takođe, dodatno ograničenje predstavlja sastav ulaznog materijala, odnosno, sadržaj metala poput železa, aluminijuma i kalaja. Kako su ovi metali glavni konstituenti frakcije šljake, njihov visok sadržaj može dovesti do formiranja uvećanih količina ove faze, a kao posledica i do uvećanih gubitaka plemenitih metala koji se u različitim fazama preraspodele i kolektovanja mogu naći u istoj, i što u krajnjem može drastično uticati na ukupnu ekonomiku procesa.

Konačno, pirometalurške postupke generalno karakteriše nizak stepen fleksibilnosti zbog čega odgovori na konsantne promene sastava ulaznog materijala, a koje nastaju pojavom novih uređaja, postaju sve teži.

### ***Hidrometalurški tretman***

Poslednje dve decenije, sve veća pažnja usmerena je na hidrometalurške postupke dobijanja metala iz otpadnih štampanih ploča. Postoji nekoliko osnovnih razloga koji ove metode favorizuju u odnosu na pirometalurške metode dobijanja vrednih metala iz otpadnih štampanih ploča.

Prvi razlog posledica je činjenice da sektorom pirometalurške prerade e-otpada, dominira veoma mali broj već pomenutih kompanija. Međutim, kako su ove topionice prevashodno predviđene za tretman primarnih sirovina, njihov prerađivački kapacitet ograničen je pragom tolerancije na prisustvo „nečistoća“ u ulaznim sirovinama. Naime, iako je prisustvo plastike veoma povoljno sa aspekta uštede energije i zamene dela redukcionog sredstva, visok sadržaj ovog materijala kao i sadržaj metala poput železa, aluminijuma i silicijuma, zajedno utiču na generisanje uvećanih količina frakcije šljake i povećanu emisiju štetnih gasova. Sa druge strane, prisustvo metala poput aluminijuma ili kalaja, tehnološki znatno komplikuje proizvodni proces i u krajnjem utiče na kvalitet finalnih proizvoda, što jasno ukazuje da trenutni reciklažni kapaciteti ovih kompanija, praktično predstavljaju njihov limit.

Sa druge strane, sektorom primarne reciklaže e-otpada (sakupljanje i mehanički predtretman) danas u najvećoj meri dominiraju mala i srednja preduzeća, pa je implementacija procesa koji će omogućiti efikasno dobijanje vrednih materijala, poput metala, sa aspekta investicionih potencijala veoma ograničena.

Generalno, u poređenju sa pirometalurškim, hidrometalurške metode odlikuju se manjim proizvodnim kapacitetima, ali posledično i značajno manjim investicionim zahtevima, nižom potrošnjom energije, smanjenom emisijom štetnih gasova, većom predvidljivošću i konačno, višim stepenom fleksibilnosti i lakšom kontrolom samog proizvodnog procesa, što predstavlja ključne prednosti ovih metode i izuzetan potencijal u budućim, alternativnim postupcima tretmana specifičnih komponenti e-otpada, poput otpadnih štampanih ploča [99,100].

U tabeli 10, dat je komparativni prikaz osnovnih proizvodnih parametara piro i hidrometalurških postupaka tretmana otpadnih štampanih ploča.

Tabela 10. Proizvodni parametri piro i hidrometalurških procesa tretmana otpadnih štampanih ploča [101]

<i>Parametar</i>	<i>Pirometalurgija</i>	<i>Hidrometalurgija</i>
<b><i>Emisija štetnih materija</i></b>		
<i>Emisija gasova</i>	Visok stepen emisije (CO <sub>2</sub> , GHG, VOC)	Jednostavan tretman gasova i para
<i>Nastanak dioksina</i>	Visok rizik	Nema
<i>Emisija čestičnih materija</i>	Visok stepen (manipulativno-transportne operacije)	Srednji stepen (tokom mehaničkog predtretmana)
<b><i>Energetski zahtevi</i></b>		
	Visoki energetski zahtevi (1200°C)	Niski energetski zahtevi (niske temp.)
<b><i>Efikasnost procesa</i></b>		
	Visoka (visoko-sofisticirane inegrisane topionice)	Visoka (visok stepen selektivnosti procesa)
<i>Ekonomski</i>	Visoki investicioni zahtevi	Niski investicioni zahtevi
<i>Socijalni</i>	Nizak (usled potencijala za emisiju štetnih materija)	Visok (čistije tehnologije)
<b><i>Krajnji ostaci</i></b>		
	Opasan otpad (šljaka i prašina iz filtera)	Opasan otpad (plastika, staklo i keramika)

Upravo iz navedenih razloga, različiti hidrometalurški procesi fokusirani na dobijanje vrednih metala iz otpadnih štampanih ploča, poslednjih godina veoma intenzivno su razvijani. Ovi procesi suštinski se sastoje od:

- (i) *luženja* – proces rastvaranja metala rastvorima kiselina ili baza,
- (ii) *prečišćavanja* – fazna separacija i odvajanje rastvora od neizluženog ostatka,
- (iii) *dobijanje metala* – finalno izdvajanje ciljanih metala i/ili grupa metala iz rastvora

Međutim, kako hidrometalurške procese karakterišu značajno manji proizvodni kapaciteti, njihova konkurentnost prema pirometalurškim procesima, uslovljena je implementacijom tehnoloških rešenja koja pored visoke efikasnosti mora pratiti minimizacija novonastalih otpadnih materijala. Da bi ovi ciljevi bili ostvarivi, fokus savremenih hidrometalurških postupaka reciklaže otpadnih štampanih ploča usmeren je

ka razvoju procesa selektivnog luženja metala ili grupa metala i generisanje plastike (opasan otpad) i staklo-keramike (inertan otpad). Princip selektivnog dobijanja metala iz otpadnih štampanih ploča, generalno se zasniva na različitom ponašanju pojedinih metala u kontaktu sa izluživačem, odnosno, rastvorom kiseline ili baze, čime je omogućeno selektivno rastvaranje i izdvajanje pojedinačnih metala ili grupa metala u različitim procesnim koracima. Iako se veliki udeo metala sadržanih u otpadnim štampanim pločama zapravo nalazi u elementarnom obliku, što generalno pojednostavljuje implementaciju hidrometalurških metoda, izuzetno kompleksan hemijski sastav drastično otežava efikasnu implementaciju selektivnih procesa luženja i dobijanja metala nakon luženja. Upravo zato, brojna istraživanja fokusirana na razvoj selektivnih hidrometalurških postupaka valorizacije metala iz otpadnih štampanih ploča koja su sprovedena poslednjih godina, podstakla su definisanje tri osnovne grupe metala, koje karakterišu slična hidrometalurška svojstva, odnosno, luženja i dobijanja metala iz rastvora nakon luženja.

Prvu grupu čine osnovni metali, odnosno obojeni (Cu, Al, Zn) i feromagnetični (Fe, Ni i Co) metali. Uopšteno, u ekstraktivnoj metalurgiji, hidrometalurške metode dobijanja osnovnih metala zastupljene su decenijama unazad. Šta više, u postupcima prerade primarnih zlatonosnih sirovina, hidrometalurško dobijanje osnovnih metala predstavlja tradicionalnu metodu kojom je omogućena vrlo efikasna selektivna oksidacija u jednostavnim sulfatnim sistemima, i koncentrisanje plemenitih metala u nerastvornom ostatku nakon luženja [102]. Za razliku od tretmana primarnih sirovina, koji se zbog mineraloškog sastava materijala uglavnom izvodi postupkom autoklavnog luženja, prisustvo ovih metala u otpadnim štampanim pločama u elementarnom obliku ili jednostavnim dvo i trokomponentnim legurama značajno pojednostavljuje procese luženja. Upravo zato, luženje ovih metala rastvorima kiselina ili baza sa ili bez dodatka različitih oksidacionih reagenasa, u najvećem broju slučajeva predstavlja prvi korak u procesu hidrometalurškog tretmana. Generalno, mogućnosti dobijanja ovih metala iz otpadnih štampanih ploča upotrebom rastvora sumporne [103-106], azotne [107-110] i hlorovodonične [111-113] kiseline ili amonijačnim rastvorima [114-116] intenzivno su ispitivana u brojnim studijama, pri čemu sve ove postupke karakteriše visoka efikasnost. Međutim, rastvor sumporne kiseline, uz dodatak oksidacionog sredstva ( $H_2O_2$ ,  $O_2$  ili  $Fe^{3+}$  jona) smatra se najpogodnijim reagensom za luženje osnovnih metala. Glavna prednost procesa oksidacionog luženja osnovnih metala sumpornom kiselinom, ogleda

se u njenoj niskoj ceni i izraženoj selektivnosti i sposobnosti tzv. „rasterećenja“ sistema, odnosno svojstvu da rastvara samo osnovne metale, ali ne i metale poput Pb, Sn, Ag, Au ili metala platinske grupe. Takođe, zbog egzotermnog karaktera hemijskih reakcija rastvaranja osnovnih metala u rastvoru sumporne kiseline, ova metoda je izuzetno energetski efikasna, u smislu da je nakon inicijalnog zagrevanja sistema na odgovarajuću procesnu temperaturu, u nastavku procesa potrebno samo njeno održavanje [117].

Zbog kvaliteta koji je moguće postići, kao i mogućnosti efikasne regeneracije sumporne kiseline, bakar se iz rastvora nakon luženja najčešće dobija elektrolitičkim putem [118]. Drugi vredni metali poput Ni i Co zajedno sa prisutnim Fe najčešće se dobijaju cementacijom cink ili aluminijum prahom [119], dok se Zn dobija elektrolizom ili nakon neutralizacije rastvora u obliku hidroksidnog taloga [120].

Luženje legure lema (Pb-Sn) najčešće predstavlja sledeći korak hidrometalurškog tretmana otpadnih štampanih ploča. Sa aspekta pojedinačnih elemenata, hemijska svojstva Pb i Sn dobro su poznata, a različiti postupci luženja ovih metala literaturno dostupni. Međutim, njihovo prisustvo u otpadnim štampanim pločama u obliku legure elektrolitičkog lema ( $Pb_{60}Sn_{40}$ ) menja njihova svojstva i drastično otežava procese selektivnog dobijanja. Upravo zato, ovaj procesni korak predstavlja najveći tehnološki izazov celokupnog sistema selektivnog dobijanja metala iz otpadnih štampanih ploča, i kao takvom mu je posvećena značajna pažnja. Brojna istraživanja, sprovedena u cilju definisanja optimalnih procesnih parametara selektivnog dobijanja Pb i Sn, vršena su upotrebom različitih konvencionalnih rastvora kiselina i baza, pri čemu svaki od definisanih procesa karakterišu određeni nedostaci i ograničenja, manifestovani niskom efikasnošću ili selektivnošću procesa [111,121]. Upotreba alkalnih rastvora u postupcima tretmana primarnih sirovina ili nus produkata iz primarne proizvodnje olova i kalaja dobro je poznata [122-124]. Međutim, primena alkalnih rastvora u postupku selektivnog dobijanja olova i kalaja iz otpadnih štampanih ploča, veoma je ograničena sporom kinetikom procesa kao i pojavom koprecipitacije olovo-hidroksida [125]. Ispitivanjem efikasnosti izluženja Pb i Sn upotrebom rastvora sumporne ili azotne kiseline, pokazano je da se ovi reagensi ne mogu smatrati podesnim, zbog vrlo ograničene efikasnosti i niske selektivnosti koja se ogleda u formiranju taloga olovo sulfata ( $PbSO_4$ ), odnosno kalaj oksida ( $SnO_2$ ) [108,126].

Sa druge strane, efikasno luženje legure lema može se postići korišćenjem rastvora hlorovodonične kiseline, pri čemu se olovo i kalaj mogu dobiti elektrolitičkim putem ili taloženjem. Prema dostupnim literaturnim podacima, upotreba hlorovodonične kiseline predstavlja vrlo efikasno sredstvo za selektivno dobijanje olova i kalaja iz otpadnih štampanih ploča, pri čemu postignute efikasnosti izluženja za olovo iznose preko 50% a za kalaj čak i preko 95% [108,121,127-129]. Međutim, efikasnost ovih procesa uslovljena je visokom procesnom temperaturom (~90°C) i koncentracijom rastvora, što u praksi, usled potencijalne emisije izuzetno toksičnih i agresivnih para hlora, predstavlja veliki rizik po zdravlje ljudi i životnu sredinu. Znatno bolji rezultati dobijeni su korišćenjem fluoroborne kiseline, pri čemu je dobijanje olova i kalaja iz rastvora nakon luženja moguće vršiti elektrolitičkim putem ili precipitacijom. Prema dostupnim rezultatima, upotrebom rastvora fluoroborne kiseline uz dodatak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ili Ti<sup>4+</sup> kao oksidacionog sredstva, moguće je postići istovremeno izluženje Pb i Sn, sa efikasnošću preko 90% [72,130,131]. Dodatna prednost ovog procesa predstavlja mogućnost koekstrakcije ovih metala iz rastvora elektrolitičkim putem. Ipak, iako ovaj proces karakteriše vrlo visoka efikasnost, glavni nedostatak ogleda se u visokim operativnim troškovima (visoka cena fluoroborne kiseline i potrošnje struje), što u krajnjem utiče na opštu ekonomsku opravdanost procesa i onemogućuje uspešnu industrijsku primenu.

Generalno, na osnovu svih razmotrenih tehnoloških rešenja selektivnog dobijanja olova i kalaja iz otpadnih štampanih ploča, jasno je da upotreba različitih konvencionalnih izluživača poseduje ograničenja, što u krajnjem vodi ka zaključku da je efikasno dobijanje Pb i Sn uslovljeno implementacijom odvojenih procesnih koraka.

Konačno, luženje PM iz otpadnih štampanih ploča najčešće predstavlja poslednji korak. Nekoliko je razloga koji direktno utiču na to, među kojima glavni proističe iz činjenice da ove metale karakteriše najveći stepen otpornosti prema konvencionalnim izluživačima i činjenica da se ovi metali veoma teško rastvaraju u neorganskim kiselinama. Dalje, izvođenjem prethodnih koraka luženja, omogućeno je njihovo koncentrisanje u materijalu koji u ovom slučaju sadrži samo PM i nemetalne materijale, čime se značajno pojednostavljuje proces dobijanja i rafinacije metala i smanjuje mogućnost uticaja drugih metala na kvalitet finalnog proizvoda.

Dobijanje PM iz primarnih i sekundarnih sirovina hidrometalurškim putem spada u tradicionalne metode i može se vršiti korišćenjem rastvora cijanida, tiosulfata, tiouree,

halida ili carske vode [132]. Kako se suštinska vrednost e-otpada ogleda upravo u sadržaju PM, ova tema je veoma intenzivno razmatrana, i isti postupci, našli su primenu i u procesima dobijanja PM iz otpadnih štampanih ploča [133-135]. Izuzetak predstavlja primena postupaka luženjem rastvorima cijanida koji su zbog svoje visoke toksičnosti poslednjih godina u sve manjoj upotrebi. Kinetika izluženja i niska toksičnost čine rastvor tiouree podesnim i obećavajućim sredstvom za luženje u tehnološkim postupkom za dobijanje PM iz otpadnih štampanih ploča. Brojne studije, su pokazale da je primenom rastvora tiouree moguće postići visoke efikasnosti izluženja zlata i srebra [136-141]. Ipak, glavni nedostatak ovih postupaka ogleda se u visokoj potrošnji reagenasa, njenoj nestabilnosti i potrebom za dodatnim mehaničkim tretmanom, tj. visokim stepenom usitnjavanja otpadnih štampanih ploča [113]. Upotreba tiosulfatnih rastvora, iako efikasna, ne može se smatrati podesnim sredstvom pre svega zbog izuzetno spore kinetike procesa [126,137]. Konačno, upotreba carske vode (mešavina azotne i hlorovodonične kiseline) poznata je po svojoj efikasnosti i brzom kinetici luženja, i njena primena u postupcima dobijanja PM iz otpadnih štampanih ploča veoma je zastupljena [72,126,142-144]. Glavni nedostatak upotrebe carske vode ogleda se u izuzetno korozivnim svojstvima koja ona ima.

Kao i procesi luženja, tehnike dobijanja PM iz rastvora relativno su poznate i mogu se vršiti različitim postupcima: taloženjem, solvent ekstrakcijom, adsorpcijom ili jonskom izmenom [118,132,145].

Kao što je prikazano, hidrometalurški postupci dobijanja metala iz otpadnih štampanih ploča, poslednjih godina u fokusu su brojnih istraživanja, studija i projekata. Ipak, većina ovih istraživanja, fokusirana su zapravo na ispitivanje mogućnosti dobijanja pojedinačnih metala ili specifičnih grupa metala bez ispitivanja kompatibilnosti i potencijalnih negativnih uticaja koji sukcesivni koraci selektivnog luženja mogu imati. Upravo zato, poseban značaj posvećen je ispitivanju mogućnosti implementacije navedenih postupaka selektivnog luženja pojedinih metala ili grupa metala u integralne hidrometalurške postupke selektivnog dobijanja svih značajnih metala sadržanih u otpadnim štampanim pločama. Iako u literaturi postoje različite procesne opcije integralnih hidrometalurških postupaka dobijanja metala iz štampanih ploča (tabela 11) nedostatak egzaktnih pokazatelja tehno-ekonomske opravdanosti ovih procesa rezultuje odsustvom njihove uspešne primene na industrijskom nivou.



Tabela 11. Primer selektivnih hidrometalurških procesa dobijana metala iz štampanih ploča

<i>Reaktanti</i>	<i>Produkti</i>	<i>Izvor</i>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Cl <sub>2</sub> , tiourea	(i) Cu (ii) Pd, Ag (iii) Au	[134]
HNO <sub>3</sub> , epoksi smole i AR	(i) Osnovni metali (ii) Au	[142]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , HCl, MgCl <sub>2</sub>	(i) Al, Sn, Pb i Zn (ii) Cu and Ni (iii) Au, Ag, Pd i Pt	[146]

### Nedostaci hidrometalurškog tretmana

Iako hidrometalurške metode imaju veliki potencijal u pogledu alternative tradicionalnim pirometalurškim metodama tretmana otpadnih štampanih ploča, ove metode imaju nekoliko nedostataka.

Glavni nedostatak svakako se ogleda u specifičnim zahtevima mehaničkog predtretmana i pripreme materijala za dalji hidrometalurški tretman, čime se značajno uvećavaju operativni troškovi proizvodnog procesa, ali i otvara mogućnost potencijalnim gubicima PM usled njihove preraspodele u različitim frakcijama nakon mehaničkog predtretmana. Takođe, neadekvatnim vođenjem procesa, gubici plemenitih metala mogu se javiti i tokom samog hidrometalurškog tretmana usled neselektivnosti procesa i rasipanja PM u različitim izlaznim frakcijama sukcesivnih koraka luženja i dobijanja metala iz rastvora nakon luženja. Dodatan ekonomski pritisak predstavlja i činjenica da su hidrometalurška postrojenja uslovljena integracijom postrojenja za tretman otpadnih voda koje se generišu u tehnološkom postupku, što dodatno komplikuje sistem i uvećava potrošnju energije, hemikalija i vreme trajanja procesa.

Konačno, zbog toksičnih ili korozivnih svojstava, upotreba specifičnih izluživača poput cijanida ili halida veoma je nepovoljno sa aspekta očuvanja šivotne sredine i zdravlja ljudi.

## 4. Eksperimentalni deo

### Cilj eksperimentalnog rada

Glavni cilj istraživanja u okviru doktorske disertacije bila su ispitivanja mogućnosti razvoja integralnog hidrometalurškog postupka selektivnog dobijanja metala iz mehanički tretiranog granulata otpadnih štampanih ploča. Sprovedena istraživanja su obuhvatala optimizaciju i definisanje procesnih parametara svakog koraka selektivnog luženja i dobijanja metala iz predmetne vrste otpada. Na osnovu dobijenih rezultata definisan je bezotpadni integralni hidrometalurški postupak selektivnog dobijanja metala iz e-otpada. Ostvareni ciljevi obuhvatili su:

- proučavanje mehanizama i termodinamička analiza složenih reakcija u hidrometalurškom sistemu za reciklažu mehanički pripremljenog granulata e-otpada,
- ispitivanje uticaja različitih procesnih parametara (koncentracija izluživača i oksidansa, vreme, temperatura, brzina mešanja, odnos Č:T) na efikasnost izluženja metala iz mehanički pripremljenog granulata e-otpada i dobijanja metala iz rastvora nakon luženja,
- optimizacija hidrometalurških operacija u cilju selektivnog dobijanja metala iz mehanički pripremljenog granulata e-otpada,
- definisanje integralnog hidrometalurškog postupka dobijanja metala iz mehanički pripremljenog granulata e-otpada,
- izrada materijalnog i energetskog bilansa inovativnog hidrometalurškog procesa, i primena elemenata čistije proizvodnje,
- tehno-ekonomska ocena inovativnog hidrometalurškog procesa,
- predlog načina postupanja sa krajnjim produktima procesa

## Materijali i hemikalije

Sva ispitivanja sprovedena u cilju definisanja integralnog hidrometalurškog postupka selektivnog dobijanja metala iz otpadnih štampanih ploča, vršena su upotrebom uzorka mehanički predtretiranih otpadnih štampanih ploča, dobijenog od kompanije za reciklažu električnog i elektronskog otpada SET Reciklaža d.o.o. iz Beograda.

Tehnološki postupak mehaničkog predtretmana otpadnih štampanih ploča započinje njihovom manuelnom ekstrakcijom iz odbačenih električnih i elektronskih uređaja (personalnih računara) i uklanjanja specifičnih komponenti poput baterija i kondenzatora. Tako pripremljene štampane ploče primarno se usitnjavaju u mlinu sa lancima (Mewa QZ-Decomposer) opremljenom uređajem za magnetnu separaciju koji automatski vrši odvajanje fero-magnetičnih materijala, dok se krupni delovi i/ili sklopovi čiju osnovu čine Al i Cu manuelno uklanjaju sa trake za sortiranje. Ostatak materijala sekundarno se usitnjava u šrederu sa rotirajućim noževima (Meccano Plastica) na finalnu frakciju <math><6\text{mm}</math>. Ova frakcija materijala nije naknadno tretirana magnetnom sepracijom.

Granulat otpadnih štampanih ploča, dobijen opisanim tehnološkim postupkom, prikazan je na Slici 12.



Slika 12. Granulat mehanički predtretiranih štampanih ploča

Testovi ispitivanja načina postupanja sa krajnjim otpadnim produktima iz procesa kroz analizu sinergetskih efekata, izvršeni su korišćenjem uzoraka filterske prašine elektrolučne peći (EAFD) dobijene iz srpske čeličane Metal Fer d.o.o. Uzorak otpadnog LCD stakla dobijen je od kompanije za reciklažu električnog i elektronskog otpada SET Reciklaža d.o.o. iz Beograda. U oba slučaja, korišćena je frakcija  $-100\mu\text{m}$ , koja je sušena u laboratorijskoj sušnici na temperaturi od  $105^{\circ}\text{C}$  u trajanju od 24h. Pre prosejavanja i sušenja, oba polazna materijala usitnjena su u mlinu sa kuglama ( $\text{Ø}160\text{mm}$ , visina  $270\text{mm}$ , prečnik kugli  $10\text{mm}$ , materijal + kugle, ukupna šraža  $60\%$ ) pri brzini  $300\text{min}^{-1}$ .

Svi laboratorijski testovi luženja i dobijanja metala iz rastvora nakon luženja vršeni su korišćenjem hemikalija p.a. kvaliteta. Uvećani laboratorijski test vršen je korišćenjem tehničkih hemikalija komercijalnog kvaliteta. Svi rastvori korišćeni tokom hidrometlaurških ispitivanja, pripremani su korišćenjem duplo destilovane vode.

Kao filtracioni medijum u laboratorijskim testovima, korišćen je standardni kvantitativni filter papir veličine pora  $<6\mu\text{m}$ , dok je fazna separacija tokom izvođenja uvećanog laboratorijskog testa vršena je upotrebom filterskog platna PK  $80\text{g}/\text{m}^2$ , veličine pora  $<10\mu\text{m}$

## Metode karakterizacije

Karakterizacija polaznog materijala obuhvatala je određivanje sadržaja magnetičnih materijala, sadržaja vlage, nasipne gustine, granulometrijskog i hemijskog sastava kao i distribucije metala u pojedinačnim frakcija granulata.

Sadržaj magnetičnih materijala u granulatu štampanih ploča, određen je upotrebom dva permanentna magneta, svaki težine po 100 g, na malom odstojanju od uzorka granulata poznate mase. Određivanje je izvršeno kroz tri probe na uzorcima mase po 100,00g. Mase izdvojenih frakcija su merene a srednja vrednost udela magnetičnih materijala u ukupnom uzorku određena je računskim putem.

Sadržaj vlage u granulatu štampanih ploča, određen je sušenjem tri uzorka mase od po 100,00g na temperaturi od 105°C u trajanju od 24h u automatskoj laboratorijskoj sušnici Memert UNE-500. Merenjem razlike u masi uzoraka granulata pre i nakon sušenja, srednja vrednost sadržaja vlage određena je računskim putem.

Nasipna gustina granulata štampanih ploča, određena je principijelno jednostavnom metodom koja se zasniva na merenju mase slobodno nasutog materijala u sud poznate zapremine. Određivanje je izvršeno korišćenjem tri menzure zapremina 50, 100 i 200 cm<sup>3</sup>.

Granulometrijski sastav, odnosno, raspodela veličine čestica, određena je u automatskom uređaju za sitovnu analizu Retsch Vibratory Sieve Shaker AS 200, opremljen setom standardnih sita veličine otvora od 63µm do 5mm. Određivanje je izvršeno analizom 100,00g uzorka granulata štampanih ploča u trajanju od 20 minuta. Mase svih dobijenih frakcija granulata su merene a njihov udeo u ukupnom uzorku određen je računskim putem.

Distribucija metala u pojedinačnim frakcijama granulata određena je rastvaranjem dobijenih frakcija granulo sastava u carskoj vodi na povišenoj temperaturi, čime svi metalni materijali prelaze u rastvor, dok nemetalni materijali (plastika, staklo i keramika) ostaju koncentrisani u čvrstom ostatku. Nakon fazne separacije i sušenja, merena je masa svakog pojedinačnog ostatka a udeo metalnog dela određen je računskim putem.

Hemijski sastav polaznog materijala određen je kombinacijom metoda Atomske apsorpcione spektroskopije (AAS) i metode Fluorescencije X zracima (XRF). Kombinovana analiza izvedena je zbog izuzeno kompleksnog hemijskog sastava predmetnog materijala koji obuhvata vrlo širok spektar metalnih i nemetalnih materijala čiji se sadržaj kreće u granicama od nekoliko desetina milionitih delova (ppm) do nekoliko desetina procenata (%). Pre određivanja hemijskog sastava, 5,00 kg granulata štampanih ploča homogenizovano je u rotacionom mikseru u trajanju od 30 min.

Određivanje hemijskog sastava granulata štampanih ploča AAS metodom, izvršeno je rastvaranjem tri, prethodno homogenizovana, uzorka mase od po 100,00g u rastvoru carske vode. Koncentracija metala u rastvoru poznate zapremine određena AAS metodom na uređaju Perkin Elmer 4000. Procentualni sadržaj metala u ukupnom uzorku određen je računskim putem.

U okviru priprema za određivanje hemijskog sastava XRF metodom, tri prethodno homogenizovana uzorka mase od po 1,00 kg redukciono su topljeni u srednje-frekventnoj indukcionoj peći, proizvođača Eling Loznica, u redukcionim uslovima na temperaturi od 1250°C u trajanju od 60 min, pri čemu se plastika i drugi polimerni materijali uklanjaju sagorevanjem, staklo i keramika zajedno sa delom oksida metala (Fe, Al i Si) formiraju šljaku, a metali kolektuju u rastopu. Nakon razdvajanja i merenja, analiza sastava dobijenih frakcija je izvršena XRF metodom na uređaju Thermo Scientific ARL Quant'x EDXRF Spectrometer. Procentualni sadržaj metala i nemetalnih materijala u početnom uzorku određen je računskim putem.

Sadržaj plemenitih metala u predmetnom materijalu, određen je metodom kupelacije. Postupak je izvođen u plitkim poroznim posudama, kupelama, dodatkom olova kao metala kolektora u višku od 70mas%, na temperaturi iznad 1000°C, tokom kojeg dolazi do potpune absorpcije kroz pore u kupelu, ostavljajući plemenite metale u formi Dore legure (Ag-Au-Pt legura). Merenjem mase i analizom hemijskog sastava dobijene kupele, ukupan sadržaj plemenitih metala određen je računskim putem.

Hemijski sastav EAFD i LCD stakla određen je AAS metodom.

Određivanje efikasnosti procesa luženja metala iz granulata štampanih ploča, vršeno je računskim putem na osnovu poređenja sadržaja metala u rastvoru i sadržaja metala u čvrstom ostatku nakon luženja. Određivanje sadržaja metala u rastvoru nakon luženja

izvršena je direktnim merenjem koncentracije metala u uzorku rastvora poznate zapremine AAS metodom. Sadržaj metala u čvrstom ostatku nakon luženja vršena je rastvaranjem ostatka u carskoj vodi i analizom koncentracije metala u dobijenom rastvoru poznate zapremine.

Određivanje efikasnosti procesa dobijanja metala iz rastvora nakon luženja, izvršena je direktnim poređenjem koncentracija metala, određenih AAS metodom, u uzorcima rastvora poznate zapremine pre i nakon procesa izdvajanja metala iz rastvora.

Kvalitet finalnih produkata ispitivan je XRF metodom, metodom Skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) na uređaju Jeol JSM-5800 i Mira3 Tescan i metodom rentgenske difrakcije X zraka (XRD) na uređaju Philips PW 1050. Mehanička svojstva materijala ispitivana su na uređaju INSTRON 1332 sa maksimalnim pritiskom opterećenjem od 100 kN.

## **Opis izvođenja eksperimenta**

U doktorskoj disertaciji, razvoj integralnog hidrometalurškog postupka selektivnog dobijanja metala iz otpadnih štampanih ploča, izveden je kroz pet faza:

- (i) Modelovanje procesa
- (ii) Optimizacija procesnih parametara
- (iii) Definisanje integralnog postupka
- (iv) Preliminarna tehno-ekonomska analiza definisanog postupka
- (v) Način postupanja sa krajnjim ostacima

### **Modelovanje procesa**

Glavne prepreke koje utiču na efikasnu implementaciju integralnih hidrometalurških postupaka selektivnog dobijanja metala iz otpadnih štampanih ploča direktno proističu iz nepostojanog sastava ulaznog materijala, nedovoljnog poznavanja mogućih reakcija u sistemu, kao i krajnjih produkata procesa. Da bi bilo moguće unapred predvideti potencijalne uticaje ovih faktora, neophodno je poznavanje termodinamike ovog izuzetno složenog sistema. Upravo zato, u početnoj fazi rada u okviru doktorske disertacije, modelovanje procesa izvedeno je kompleksnom analizom hemizma i određivanjem termodinamičkih parametara mogućih reakcija složenog sistema metala sa odgovarajućim sredstvima luženja istih iz otpadnih štampanih ploča, primenom HSC Chemistry softvera. Dobijeni termo-hemijski parametri omogućili su potpunije sagledavanje potencijalnih reakcija ovog izuzetno kompleksnog sistema i značajno su uticali na definisanje opštih procesnih operacija i redosled izvođenja istih.

### **Optimizacija procesnih parametara**

Optimizacija procesnih parametara, selektivnih koraka luženja i dobijanja metala iz rastvora nakon luženja, izvedena je serijom laboratorijskih testova kojim je ispitan njihov uticaj na ukupnu efikasnost svakog selektivnog koraka dobijanja metala iz otpadnih štampanih ploča. Ispitivani su parametri, poput: vreme trajanja luženja, procesna temperatura, koncentracija kiseline ili baze, dodatak oksidacionog sredstva, odnos čvrsto:tečno (Č:T) i brzina mešanja. Nakon optimizacije, tehnološka kompatibilnost i mogućnost implementacije optimizovanih procesnih koraka u



integralni hidrometalurški postupak selektivnog dobijanja metala iz otpadnih štampanih ploča, ispitivana je uvećanim laboratorijskim testom (pilot test).

U zavisnosti od procesnog koraka kao i ciljanih metala i/ili grupa metala, testovi luženja izvođeni su upotrebom različitih kiselina i baza. Testovi dobijanja metala iz rastvora nakon luženja su izvođeni postupkom elektrolize, cementacije, taloženja ili redukcije.

(i) Optimizacija procesa luženja osnovnih metala (Cu, Fe, Zn, Ni i Co), vršena je upotrebom 1L rastvora sumporne kiseline ( $H_2SO_4$ ), koncentracije  $2 \text{ mol/dm}^3$  (M), uz dodatak vodonik peroksida ( $H_2O_2$ ) kao oksidacionog sredstva. Optimizacija je izvršena ispitivanjem uticaja različitih procesnih parametara na efikasnost izluženja osnovnih metala:

– Uticaj dodatka oksidacionog sredstva ispitivan je kroz tri testa, koja su izvođena bez dodatka i kontinualnim dodavanjem 20 ml/h i 40 ml/h  $H_2O_2$  u rastvor za luženje. Fiksni parametri bili su temperatura ( $70^\circ$ ), brzina mešanja (300 o/min) i odnos Č:T ( $100 \text{ g/dm}^3$ ).

– Uticaj temperature luženja ispitivan je izvođenjem testova luženja na četiri različite temperature:  $50^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$ ,  $70^\circ\text{C}$  i  $80^\circ\text{C}$ . Fiksni parametri bili su dodatak  $H_2O_2$  (40 ml/h), brzina mešanja (300 o/min) i odnos Č:T ( $100 \text{ g/dm}^3$ ).

– Uticaj brzine mešanja ispitivan je luženjem na tri različite brzine: 200, 250 i 300 o/min. Fiksni parametri bili su temperatura ( $70^\circ$ ), dodatak  $H_2O_2$  (40 ml/h) i odnos Č:T ( $100 \text{ g/dm}^3$ ).

– Uticaj odnosa čvrsto:tečno (Č:T) ispitivan je luženjem tri uzorka različitih masa:  $50 \text{ g/dm}^3$ ,  $100 \text{ g/dm}^3$  i  $150 \text{ g/dm}^3$ . Fiksni parametri bili su temperatura ( $70^\circ$ ), dodatak  $H_2O_2$  (40 ml/h) i brzina mešanja (300 o/min).

Dobijanje Cu iz rastvora nakon luženja vršeno je postupkom elektrolize. Proces je izvođen pri konstantnim procesnim parametrima:  $40^\circ\text{C}$ , gustina struje  $120 \text{ A/m}^2$ , napon 2,2 V, brzina mešanja 100 o/min [148]. Dobijanje Fe i Ni vršeno je postupkom cementacije cink prahom. Pre izvođenja postupka cementacije, izvršeno je podešavanje pH rastvora ( $\text{pH} \approx 2$ ) dodatkom natrijum-bikarbonata ( $\text{NaHCO}_3$ ). Optimizacija postupka cementacije Fe i Ni vršena je na tri procesne temperature: sobnoj ( $23^\circ\text{C}$ ),  $30^\circ\text{C}$  i  $40^\circ\text{C}$  u trajanju od 30 min. Pre cementacije Fe i Ni vršena je optimizacija postupka cementacije dela rastvorenog Ag direktnim dodatkom bakarnog praha u rastvor  $H_2SO_4$  na tri temperature: sobnoj ( $23^\circ\text{C}$ ),  $30^\circ\text{C}$  i  $40^\circ\text{C}$  u trajanju od 30 min.

(ii) Optimizacija procesa luženja Pb i Sn (legure lema) ispitivana je upotrebom rastvora kiselina (azotna i hlorovodonična kiselina) i baza (natrijum-hidroksid) i ispitivanjem uticaja različitih procesnih parametara na efikasnost izluženja osnovnih metala:

– Mogućnost luženja Pb i Sn upotrebom rastvora natrijum hidroksida ispitivana je serijom testova tokom kojeg je određivan uticaja različitih procesnih parametara na ukupnu efikasnost procesa luženja Pb i Sn. Optimizacija je vršena ispitivanjem uticaja dodatka oksidacionog sredstva ( $O_2$ , metanitrobenzoeva kiselina (MNB) i  $H_2O_2$ ), temperature ( $60^\circ C$ ,  $70^\circ C$ ,  $80^\circ C$  i  $90^\circ C$ ), koncentracije NaOH (0,5 M, 1 M, 2 M i 3 M) i vremena (1h, 2h, 4h i 6h).

– Mogućnost luženja Pb i Sn upotrebom rastvora azotne kiseline ( $HNO_3$ ) ispitivana je serijom testova tokom kojih je ispitivan uticaj različitih procesnih parametara na ukupnu efikasnost procesa luženja Pb i Sn. Ispitivan je uticaj temperature ( $70^\circ C$ ,  $80^\circ C$  i  $90^\circ C$ ), koncentracije  $HNO_3$  (1M, 2M i 3M) i vremena (1h, 2h i 3h).

– Mogućnost luženja Pb i Sn upotrebom rastvora hlorovodonične kiseline (HCl) ispitivana je serijom testova tokom kojih je ispitivan uticaj različitih procesnih parametara na ukupnu efikasnost procesa luženja Pb i Sn. Ispitivan je uticaj temperature ( $60^\circ C$ ,  $70^\circ C$  i  $80^\circ C$ ), koncentracije HCl (2M, 4M i 6M) i vremena (1h, 3h i 6h).

U svim testovima, fiksni parametri bili su brzina mešanja (300 o/min) i odnos Č:T (200 g/dm<sup>3</sup>).

Dobijanje metala iz rastvora nakon luženja vršeno je postupkom taloženja. Talozenje odgovarajućih jedinjenja metala iz rastvora  $HNO_3$  vršeno je dodatkom zasićenog rastvora NaCl, koncentracije 4M, na sobnoj temperaturi uz konstantno mešanje. Pre dodatka rastvora NaCl, vršeno je razblaživanje rastvora  $HNO_3$  destilovanom vodom u odnosu voda:rastvor=3:1. Identifikacija završetka procesa vršena je vizuelnim putem do prestanka izdvajanja taloga. Talozenje odgovarajućih jedinjenja iz rastvora HCl vršeno je dodatkom rastvora NaOH koncentracije 4M do potpune neutralizacije (pH=7,5) i prevođenjem rastvorenih metala u talog.

(iii) Optimizacija luženja PM vršena je upotrebom carske vode. S obzirom na visoku rastvorljivost PM u koncentrovanom rastvoru carske vode, ispitivano je samo vreme luženja i to: 1h, 2h i 3h. Fiksni procesni parametri bili su: temperatura ( $60^\circ$ ), brzina mešanja (300 o/min) i odnos Č:T (200 g/dm<sup>3</sup>).

Dobijanje PM iz rastvora nakon luženja vršeno je postupkom redukcije čvrstim fero-sulfatom. Pre izvođenja procesa redukcije, uklanjanje viška  $\text{HNO}_3$  iz rastvora casrke vode, vršeno je dodatkom uree do prestanka izdvajanja azotnih oksida. Nakon redukcije, u cilju dobijanja PM u metaličnom obliku, dobijeni talog je ispiran destilovanom vodom, sušen i žaren u elektootpornoj peći na temperaturi od  $1000^\circ\text{C}$  u trajanju od 1h.

Svi laboratorijski testovi izvođeni su korišćenjem standardne laboratorijske opreme u hidrometalurškim testovima, prikazane na Slici 13.a). Testovi luženja izvođeni su u troglrom staklenom reaktoru zapremine 3L, opremljenim kondenzatorom, sistemom za merenje temperature i pH vrednosti rastvora, električnom mešalicom sa podesivom brzinom mešanja i sistemom za doziranje hemikalija. Tokom izvođenja laboratorijskih testova, unapred određena masa uzorka mehanički predtretiranih otpadnih štampanih ploča rastvarana je odgovarajućim sredstvom za luženje. Fazna separacija vršena je korišćenjem sistema bihnerovog levka i vakuum boce povezanim na laboratorijsku vakuum pumpu. Elektrolitičko dobijanje Cu iz rastvora nakon luženja izvođeno je u maloj elektrolitičkoj ćeliji dimenzija  $100 \times 88 \times 300\text{mm}$  i efektivne zapremine 2L, opremljene električnim mešačem, grejačem i ispravljačem naizmenične struje maksimalne snage 10A, prikazane na slici 13.b). Korišćene su katode izrađene od bakra (99,99%) i olovne anode (PbSb7), dimenzija  $70 \times 60 \times 1\text{mm}$  sa elektrodnim rastojenjam od 10mm. Testovi dobijanja metala (Ag, Fe i Ni) postupkom cementacije, izvođeni su u otvorenom staklenom reaktoru, zapremine 2L, a zagrevanje i mešanje je vršeno upotrebom magnetne mešalice sa automatskom regulacijom temperature i brzine mešanja.

Nakon definisanja optimalnih procesnih parametara selektivnih koraka luženja i dobijanja metala iz rastvora nakon luženja, integrisanje optimizovanih selektivnih procesa testirano je na nivou uvećanog laboratorijskog testa.

Uvećani laborijski test (pilot test), izveden je korišćenjem hidrometalurške opreme instalirane u Laboratoriji za ekstraktivnu metalurgiju Tehnološko metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, a koja se sastoji od dva hidrometalurška reaktora, elektrolitičke ćelije, kiselooporne filter prese i Tromelovog sita, prikazane na slici 13.c)-e). Test je izveden korišćenjem 5,00 kg granulata otpadnih štampanih ploča. U prvom koraku, izvršeno je luženje osnovnih metala rastvorom  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u zatvorenom staklenom reaktoru, maksimalne zapremine 80L, opremljen mešačem sa podesivom

brzinom mešanja, sistemom za doziranje hemikalija i automatskom regulacijom temperature. Mehaničko izdvajanje Sn vršeno je u dva stupnja: (i) u prvom koraku suspenzija je primarno filtrirana pomoću Tromelovog sita dimenzija  $\text{Ø}300\text{mm}$  i  $L=1000\text{mm}$ , perforacije  $100\mu\text{m}$ , i brzine okretanja  $60\text{ o/min}$  koji istovremeno vrši odvajanje rastvora sa suspendovanim česticama Sn i ispiranje čvrstog ostatka; (ii) u sledećem koraku, ekstrakcija suspendovanih čestica Sn izvršena je procesom koagulacije dodatkom  $50\text{ ml}$  komercijalnog rastvora koagulanta visoke molekulske mase koncentracije  $2\text{g/L}$ , Brenntamer A3322, uz konstantno mešanje, brzinom  $300\text{ o/min}$ . Rastvor nakon koagulacije i ekstrakcije Sn, korišćen je u sukcesivnim koracima dobijanja metala. Elektrolitičko dobijanje bakra iz rastvora nakon luženja izvođeno je u elektrolitičkoj ćeliji zapremine  $15\text{L}$ , opremljene setom bakarnih ( $99,99\%$ ) katoda i olovnih anoda (PbSb7), dimenzija  $150\times 100\times 1\text{mm}$ , sa elektrodnim rastojanjem od  $20\text{mm}$ , integrisanim sistemom za recirkulaciju i zagrevanje elektrolita i ispravljačem naizmenične struje, maksimalne snage  $100\text{A}$ . Cementacija dela rastvorenog Ag i cementacija Fe i Ni vršena je u zatvorenom staklenom reaktoru korišćenom u postupku luženja osnovnih metala. Fazna separacija vršena je korišćenjem kiselo otporne filter prese i poluautomatskog vakuum disk filtracionog uređaja. Nakon fazne separacije, talog nakon luženja ispiran je sa  $5\text{L}$  destilovane vode, a rastvor nakon ispiranja mešan sa rastvorom nakon luženja.

U narednom koraku, izdvojeni čvrsti ostatak nakon luženja osnovnih metala, tretiran je rastvorom  $\text{HNO}_3$  u cilju luženja Pb i Ag. Nakon fazne separacije i ispiranja taloga destilovanom vodom ( $1\text{L}$ ), dobijanje Pb i Ag iz rastvora vršeno je taloženjem zasićenim ( $4\text{M}$ ) rastvorom NaCl. Pre taloženja Pb i Ag, rastvor  $\text{HNO}_3$  je razblažen vodom u odnosu rastvor:voda=1:3.

U poslednjem koraku, čvrsti ostatak nakon luženja Pb i Ag, tretiran je rastvorom carske vode u cilju luženja Au. Dobijanje Au iz rastvora nakon izvršene fazne separacije i ispiranja taloga destilovanom vodom ( $1\text{L}$ ), vršeno je dodatkom fero-sulfata. Pre postupka redukcije, izvršeno je uklanjanje viška  $\text{HNO}_3$  u rastvoru carske vode, dodatkom uree. U finalnom koraku, dobijeni talog je žaren u cilju prevođenja sadržanog Au u metalni oblik. Usled značajnog gubitka mase uzorka nakon luženja osnovnih metala, korozivnosti kiselina i sprečavanja potencijalne emisije štetnih para azota i/ili hlora, prethodno pomenuti koraci luženja Pb, Ag i Au, vršeni su u zatvorenom staklenom reaktoru, maksimalne zapremine  $6\text{L}$ , opremljen električnim mešačem sa

podesevom brzinom mešanja, automatskom kontrolom i regulacijom temperature i sistemom ispiralica za tretman otpadnih gasova. Postupci taloženja Pb i Ag vršeni su u otvorenom staklenom sudu zapremine 20L. Redukcija Au vršena je u otvorenom staklenom sudu maksimalne zapremine 10L.

Koncept uvećanog laboratorijskog testa prikazan je na slici 14.

### **Definisanje integralnog postupka (Dizajn procesa)**

Svi prethodno dobijeni rezultati, korišćeni su za definisanje integralnog hidrometalurškog postupka selektivnog dobijanja osnovnih i plemenitih metala iz otpadnih štampanih ploča. U sklopu dizajna procesa, pored definisanog blok dijagrama integralnog tehnološkog postupka, prikazan je i maseni bilans i distribucija ciljanih metala u različitim frakcijama definisanog procesa.

### **Preliminarna tehno-ekonomska analiza procesa**

Na bazi svih podataka dobijenih tokom izvođenja laboratorijskih testova, kao i potvrde izvodljivosti procesa na pilot nivou, izvršena je preliminarna tehno-ekonomska analiza procesa, kao sastavni deo celokupne evaluacije izvodljivosti definisanog integralnog postupka. Analiza procesa izvršena je simulacijom tretmana jedne tone otpadnih štampanih ploča definisanim integralnim postupkom i određivanjem ukupne cene koštanja proizvodnog procesa (potrebne hemikalije i energija, radna snaga, tretman/odlaganje generisanih otpada i dr.) koristeći SuperPro Designer softver.

### **Način postupanja sa krajnjim ostacima**

U finalnom koraku, izvršena je analiza načina postupanja sa krajnjim frakcijama nemetalnih materijala. U tom smislu, dat je predlog tehnološkog postupka izdvajanja polimernih materijala kao i rezultati ispitivanja mogućnosti valorizacije filterske prašine elektrolučne peći (EAFD) i otpadnog stakla displeja sa tečnim kristalom (LCD) u industriji građevinske keramike kroz proces stabilizacije, što predstavlja istovremeno rešavanje dva ozbiljna ekološka problema. Ova dva materijala su predstavljala polazne sirovine za ispitivanje mogućnosti njihove primene u industriji građevinske keramike čime je predstavljen inovativni pristup i sinergetsko dejstvo otpadnih materijala iz metalurgije gvožđa i čelika i otpada nakon tretmana e-otpada. Otpadno LCD staklo, korišćeno je polazeći od pretpostavke da njegovo generičko poreklo i hemijski sastav su

u potpunosti kompatibilni sa frakcijom staklo-keramičkih materijala generisanih nakon hidrometalurškog tretmana štampanih ploča. Ispitivanja su obuhvatala karakterizaciju polaznih sirovina, zatim njihovih sintetisanih sinterovanih smeša, hemijskim metodama, optičkom mikroskopijom, skanirajućom elektronskom mikroskopijom, kao i metodama za utvrđivanje fizičkih i mehaničkih karakteristika.



a) Hidrometalurška oprema za laboratorijske testove



b) Elektrolitička ćelija za laboratorijske testove



c) Hidrometalurška oprema za pilot testove

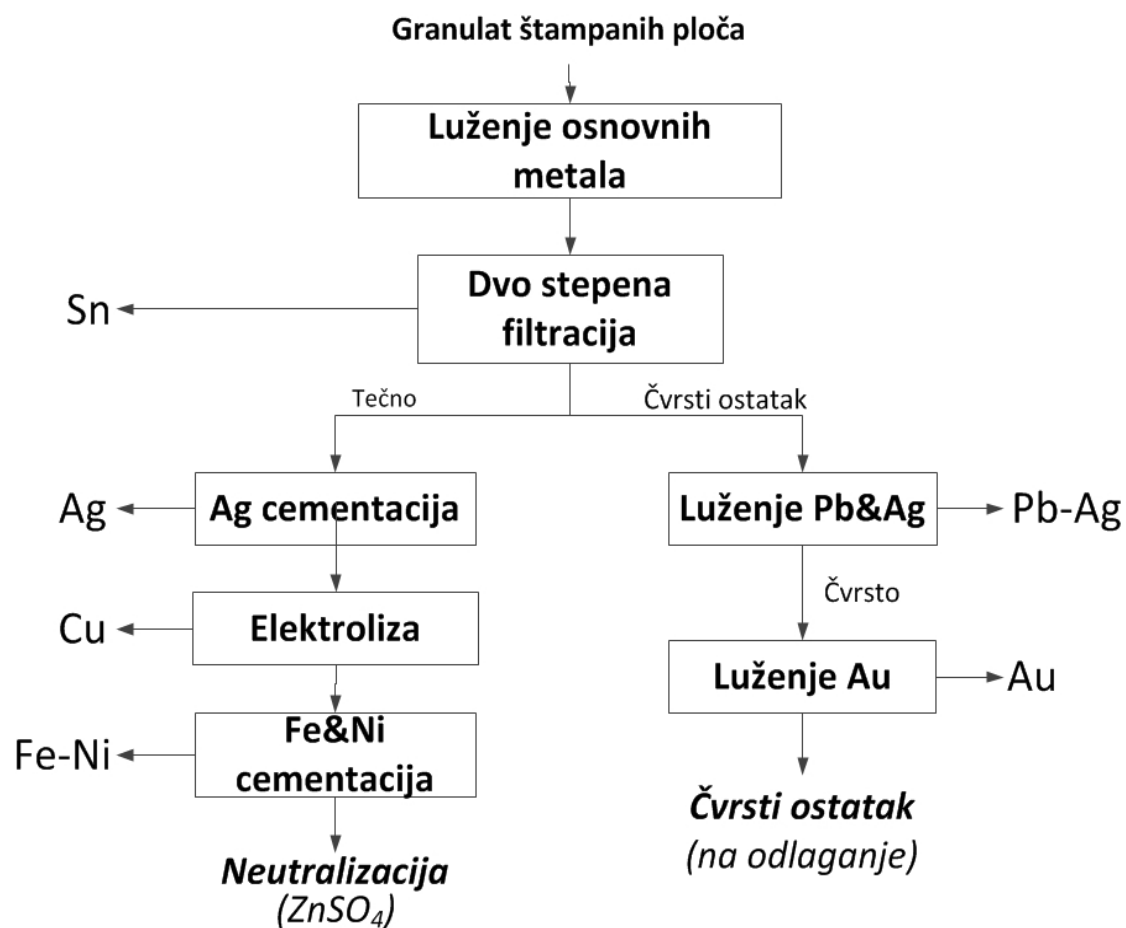


d) Kiselo otporna filter presa



e) Tromelovo sito

Slika 13. Hidrometalurška oprema korišćena u laboratorijskim i uvećanim (pilot) testovima



Slika 14. Koncept izvođenja uvećanog laboratorijskog testa



## 5. Analiza rezultata i diskusija

### Karakterizacija granulata otpadnih štampanih ploča

Rezultati karakterizacije granulata otpadnih štampanih ploča korišćenog u ispitivanjima, koja je obuhvatala određivanje sadržaja magnetičnih materijala, vlage, nasipne gustine, granulometrijskog i hemijskog sastava i distribucije metala u pojedinačnim frakcija granulata, prikazan je u Tabelama 12-14.

Tabela 12. Sadržaj magnetične frakcije, vlage i nasipna gustina granulata štampanih ploča

<i>Parametar</i>	<i>Jedinica</i>	<i>Vrednost</i>
Magnetična frakcija	mas. %	2,32
Sadržaj vlage	mas. %	1,71
Nasipna gustina	kg/m <sup>3</sup>	889

Tabela 13. Granulometrijski sastav granulata štampanih ploča i distribucija metala po frakcijama

<i>Frakcija, mm</i>	<i>Udeo, mas. %</i>	<i>Udeo metala, mas. %</i>
+5,00	7,07	24,84
5,00-2,50	37,24	40,44
2,50-2,00	6,99	45,47
2,00-1,80	8,50	28,86
1,80-1,25	11,68	21,57
1,25-1,00	5,61	38,48
1,00-0,80	5,42	51,25
0,80-0,63	4,81	33,95
0,63-0,50	1,64	40,2
0,50-0,40	2,75	34,26
0,40-0,315	2,47	31,31
0,315-0,25	1,16	27,87
0,25-0,10	2,82	25,86
-0,10	1,83	28,5

Kao što je prikazano, tek nešto više od 11 mas.% ukupnog uzorka čini frakcija manja od 0,50mm, što sugerira da se primenjenim mehaničkim postupkom generišu relativno male količine finih frakcija prašine. Takođe, u odnosu na ukupan sadržaj metala u posmatranom granulatu štampanih ploča, u ovim frakcijama skoncentrisano je preko 90% svih metala.

U tabeli 14 prikazan je hemijski sastav granulata štampanih ploča određen kombinovanom AAS i XRF metodom.

Tabela 14. Hemijski sastav granulata štampanih ploča

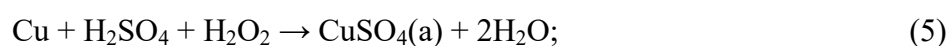
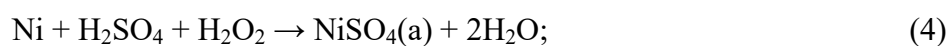
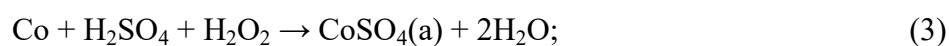
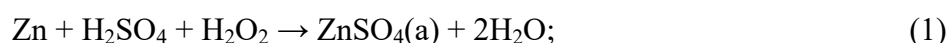
<i>Materijal</i>	<i>Jedinica</i>	<i>Uzorak 1</i>	<i>Uzorak 2</i>	<i>Uzorak 3</i>	<i>Srednja</i>
Cu,	mas.%	27,12	22,54	26,87	25,51
Pb	mas.%	2,47	2,87	2,08	2,47
Sn	mas.%	3,34	4,41	2,95	3,57
Fe	mas.%	1,20	0,46	0,88	0,85
Zn	mas.%	2,04	2,41	2,11	2,18
Ni	mas.%	0,21	0,15	0,18	0,18
Co	mas.%	0,09	0,08	0,02	0,06
Ag	mas.%	0,87	0,64	0,82	0,78
Au	ppm	288	124	197	203
Pd	ppm	12	62	87	54
Plastika	mas.%	33,48	34,05	34,32	33,92
Staklo/keramika	mas.%	27,28	31,21	28,65	29,05

Na osnovu sprovedenih ispitivanja hemijskog sastava, ustanovljeno je da ukupan srednji sadržaj metala u posmatranom materijalu iznosi oko 35 mas.%. Šta više, uz izuzetak „Uzorak 2“, u posmatranom materijalu određen je relativno visok sadržaj Cu koji iznosi preko 25 mas.% kao i ukupan sadržaj PM, koji se kreće u rasponu od 0,8 do 0,9 mas.%. Sa druge strane, u svim ispitivanim uzorcima određen je vrlo nizak sadržaj Co koji u proseku iznosi 0,06 mas.% i Pd koji se kreće u rasponu od 12 do 87 ppm. S obzirom na ovako nizak sadržaj, ovi metali nisu bili predmet istraživanja ove doktorske disertacije.

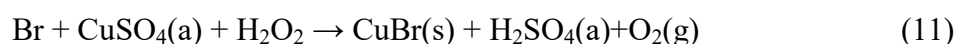
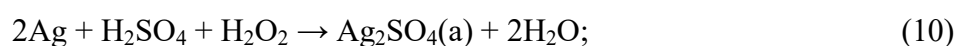
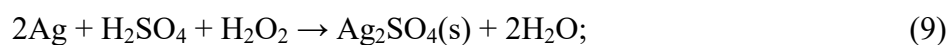
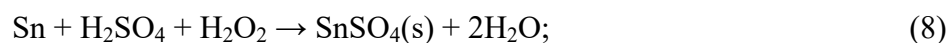
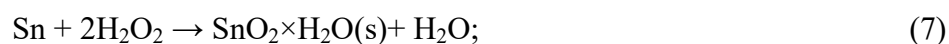
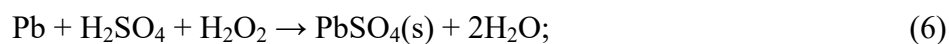
## Termodinamička analiza

Termodinamička analiza sistema mogućih reakcija metala u rastvoru  $H_2SO_4$  uz dodatak  $H_2O_2$  kao oksidacionog sredstva izvršena je određivanjem vrednosti promene entalpije ( $\Delta H^\theta$ ) i slobodne Gibsove energije ( $\Delta G^\theta$ ) mogućih reakcija u temperaturnom intervalu od  $50^\circ C$  do  $80^\circ C$ . Na osnovu dobijenih rezultata, ustanovljeno je da pored glavnih reakcija osnovnih metala, u sistemu  $H_2SO_4$  i  $H_2O_2$  može doći i do pojave pratećih reakcija Pb, Sn i Ag.

*Glavne reakcije:*



*Prateće reakcije:*



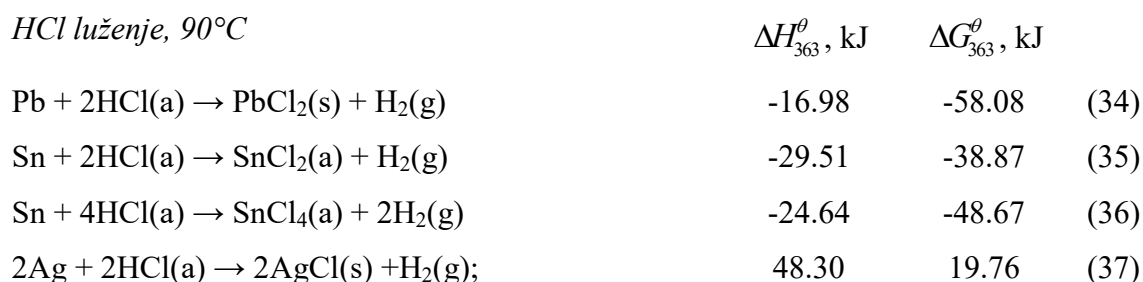
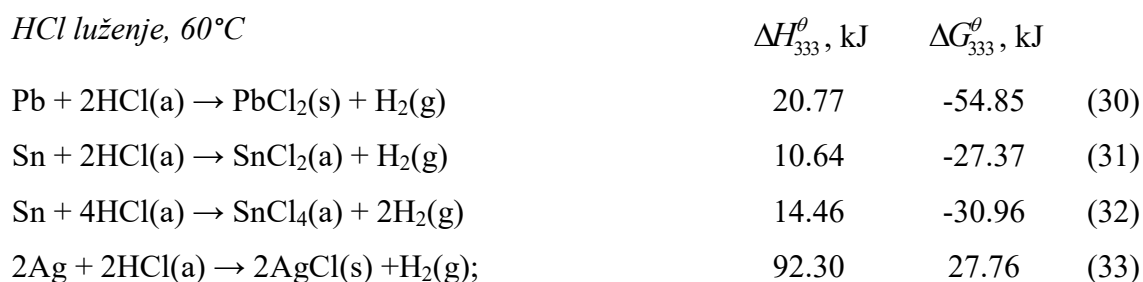
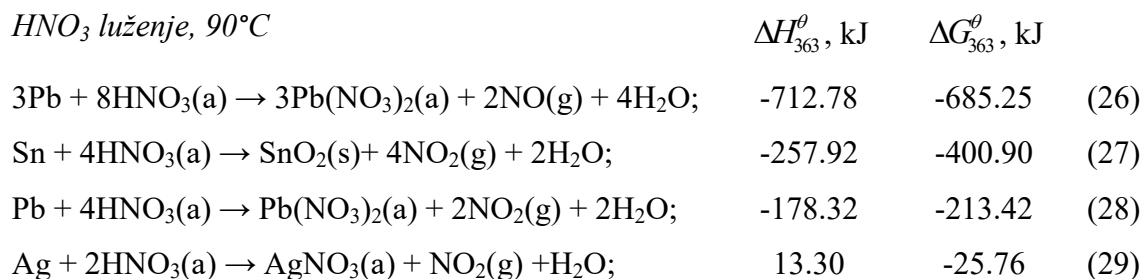
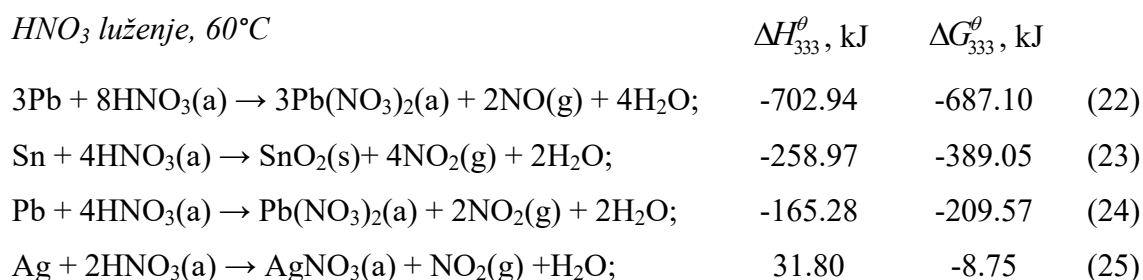
Jed.br.	$\Delta H_{323}^\theta$	$\Delta G_{323}^\theta$	$\Delta H_{333}^\theta$	$\Delta G_{333}^\theta$	$\Delta H_{343}^\theta$	$\Delta G_{343}^\theta$	$\Delta H_{353}^\theta$	$\Delta G_{353}^\theta$
	kJ							
(1)	-498.70	-487.01	-498.72	-487.34	-498.74	-487.67	-498.75	-488.00
(2)	-570.86	-471.84	-571.94	-474.72	-573.04	-477.57	-574.16	-480.39
(3)	-532.75	-466.24	-533.84	-468.20	-534.94	-470.13	-536.06	-472.03
(4)	-521.76	-456.99	-522.86	-458.91	-523.97	-460.79	-525.10	-462.63
(5)	-417.00	-329.38	-418.08	-331.94	-419.17	-334.47	-420.27	-336.96
(6)	-489.84	-474.60	-489.89	-475.03	-489.95	-475.47	-490.02	-475.90
(7)	-776.73	-749.11	-776.71	-749.89	-776.67	-750.67	-776.62	-751.45
(8)	-584.36	-570.55	-584.37	-570.95	-584.40	-571.34	-584.43	-571.73
(9)	-312.51	-268.32	-312.50	-269.57	-312.49	-270.82	-312.48	-272.07
(10)	-171.23	-204.83	-170.66	-203.84	-170.08	-202.87	-169.48	-201.91
(11)	40.26	-12.45	40.26	-14.08	40.26	-15.71	40.26	-17.39

Negativne vrednosti promene entalpije i slobodne Gibsove energije reakcija rastvaranja osnovnih metala u rastvoru sumporne kiseline, prikazane u reakcijama (1) – (5), jasno ukazuju da su sve reakcije osnovnih metala egzotermne i spontane i da se može očekivati njihovo potpuno prevođenje u rastvor. Međutim, kako je prikazano jednačinama (9) i (10), u reakciji sa  $\text{H}_2\text{SO}_4$  može se očekivati delimično rastvaranje Ag i prevođenje u ratvor. Takođe, na osnovu dobijenih vrednosti  $\Delta H^\theta$  i  $\Delta G^\theta$  reakcije kalaja sa  $\text{H}_2\text{O}_2$ , jednačina (7), u sistemu se može očekivati intenzivna reakcija oksidacije dela Sn i prevođenje u hidrolizovan oksid  $\text{SnO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$  (meta stanatna kiselina). Na osnovu jednačine (11), na povišenim temperaturama, moguća je reakcija Br i Cu što u krajnjem može dovesti do smanjene efikasnosti procesa luženja Cu.

Termodinamička analiza procesa luženja Pb i Sn vršena je određivanjem vrednosti  $\Delta H^\theta$  i  $\Delta G^\theta$  za reakcije ovih metala sa NaOH,  $\text{HNO}_3$  i HCl za granične procesne temperature,  $60^\circ\text{C}$  i  $90^\circ\text{C}$ .

<i>NaOH luženje, <math>60^\circ\text{C}</math></i>	$\Delta H_{333}^\theta$ , kJ	$\Delta G_{333}^\theta$ , kJ	
$2\text{Pb} + 2\text{NaOH}(\text{a}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}^+(\text{a}) + 2\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$	-53.56	-51.16	(12)
$\text{Pb}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH}(\text{a}) \rightarrow 2\text{Na}^+(\text{a}) + [\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}(\text{a})$	-41,74	-39,55	(13)
$2\text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH}(\text{a}) \rightarrow 2\text{Na}^+(\text{a}) + 2\text{Sn}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$	-5.34	-20.66	(14)
$\text{Sn}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH}(\text{a}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6](\text{a}) + \text{H}_2(\text{g})$	-52.90	-31.28	(15)
$\text{Zn} + 2\text{NaOH}(\text{a}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4](\text{a}) + \text{H}_2(\text{g})$	-72.81	-80.21	(16)

<i>NaOH luženje, <math>90^\circ\text{C}</math></i>	$\Delta H_{363}^\theta$ , kJ	$\Delta G_{363}^\theta$ , kJ	
$2\text{Pb} + 2\text{NaOH}(\text{a}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}^+(\text{a}) + 2\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$	-51.73	-51.30	(17)
$\text{Pb}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH}(\text{a}) \rightarrow 2\text{Na}^+(\text{a}) + [\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}(\text{a})$	-47,12	-42,87	(18)
$2\text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH}(\text{a}) \rightarrow 2\text{Na}^+(\text{a}) + 2\text{Sn}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$	-0.83	-22.80	(19)
$\text{Sn}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH}(\text{a}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6](\text{a}) + \text{H}_2(\text{g})$	-52.75	-41.34	(20)
$\text{Zn} + 2\text{NaOH}(\text{a}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4](\text{a}) + \text{H}_2(\text{g})$	-75.03	-80.78	(21)



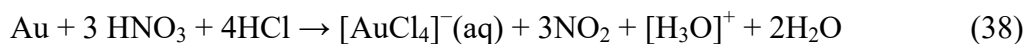
Na osnovu izvršene termo-hemijske analize, definisanih potencijalnih reakcija u sistemu i određenih vrednosti  $\Delta H^{\theta}$  i  $\Delta G^{\theta}$  za iste, uočeno je da se čitav sistem karakteriše specifičnim reakcijama koje mogu imati negativan uticaj na selektivnost a samim tim i na ukupnu efikasnost procesa.

Termodinamičkom analizom reakcija Pb i Sn sa rastvorom NaOH utvrđeno je da se rastvorljivost ovih metala odvija dvostepeno, gde u prvom stupnju dolazi do formiranja hidroksidnih taloga  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  i  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ , koji u nastavku reaguju gradeći rastvorna

jedinjenja  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$  i  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ , jednačina (13), (15), (18) i (20). Dalje, kao što je prikazano jednačinama (22) i (26), reakcija Pb i  $\text{HNO}_3$  veoma je intenzivna, te se prevođenje olova u rastvor može očekivati u posmatranom temperaturnom intervalu. Reakcija Ag i  $\text{HNO}_3$  endotermnog je karaktera i zahteva dovodenje toplote sistemu jednačina (25) i (29), te se njegovo rastvaranje može očekivati na povišenim temperaturama. Ipak, dominirajuća reakcija između Sn i  $\text{HNO}_3$ , prikazana jednačinama (23) i (27), je oksidacija prisutnog Sn do  $\text{SnO}_2(\text{s})$  zbog čega se generalno može očekivati vrlo niska rastvorljivost i efikasnost luženja Sn.

Sa druge strane, na osnovu rezultata prikazanih u jednačinama (31), (32), (35) i (36), reakcija luženja Sn upotrebom HCl je spontana i temperaturno zavisna. Međutim, u posmatranom temperaturnom intervalu, uočena je mogućnost reakcije Ag i HCl čiji je produkt izraženo stabilna so  $\text{AgCl}(\text{s})$ , jednačina (37), što u krajnjem može dovesti do značajnih gubitaka ovog vrlo vrednog metala.

Rastvaranje Au u rastvoru carske vode, jednačina (38), suštinski je veoma poznata procedura i kao takva nije termodinamički razmatrana. Međutim kako je prethodno utvrđeno, u reakciji sa carskom vodom, jednačina (33) i (37), deo Ag reaguje gradeći vrlo stabilnu so  $\text{AgCl}(\text{s})$  što u krajnjem može negativno uticati na ukupnu efikasnost izluženja ovog metala.



## Optimizacija procesa selektivnog luženja i dobijanja metala iz štampanih ploča

### *Luženje i dobijanje osnovnih metala*

Optimizacija procesa luženja osnovnih metala pomoću rastvora  $H_2SO_4$  izvršena je ispitivanjem uticaja dodatka  $H_2O_2$ , temperature, brzine mešanja i odnosa Č:T. Sumarni prikaz ispitivanih procesnih parametara dat je u Tabeli 15.

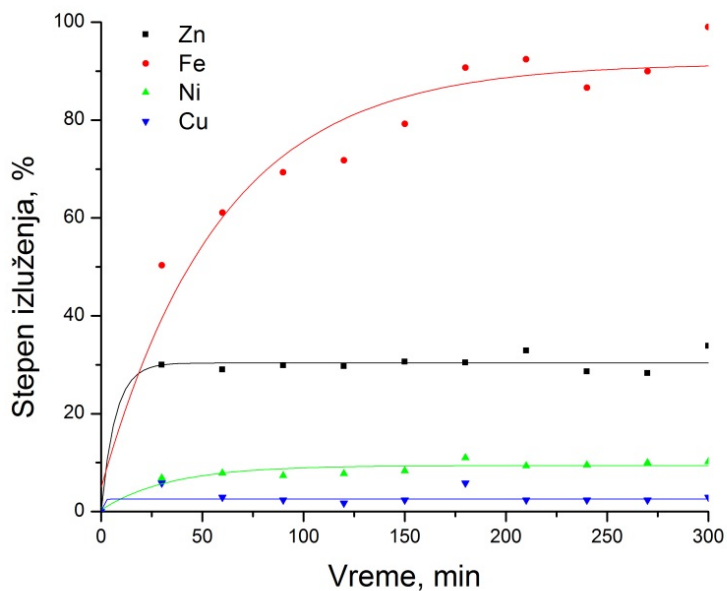
Tabela 15. Prikaz ispitivanih procesnih parametara luženja osnovnih metala

	<i>Test br.</i>	<i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc., M</i>	<i>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dodatak, ml/h</i>	<i>Temp., °C</i>	<i>Br. mešanja, o/min</i>	<i>Odnos Č:T, g/L</i>
Uticaj	1		0			
dodatka	2	2	20	70	300	100
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3		40			
	4			50		
Uticaj	5			60		
temperature	6	2	40	70	300	100
	7			80		
Uticaj	8				200	
brzine	9	2	40	70	250	100
mešanja	10				300	
Uticaj	11					50
odnosa Č:T	12	2	40	70	300	100
	13					150

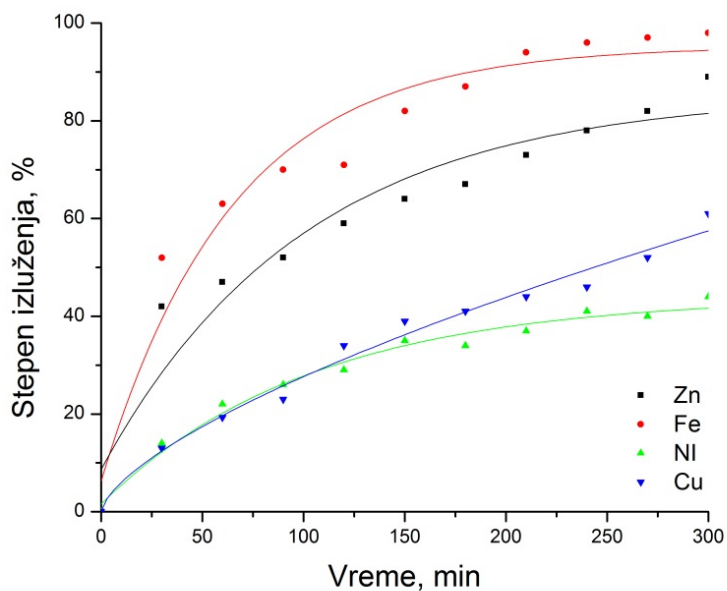
Kao što je prikazano, zbog preklapanja procesnih parametara u testovima 3, 6, 10 i 12, optimizacija je izvršena suštinskim izvođenjem 10 različitih testova.

Uticaj dodatka  $H_2O_2$ 

Na Slikama 14.a)-c), prikazan je uticaj dodatka  $H_2O_2$  kao oksidacionog sredstva na efikasnost izluženja osnovnih metala. Fiksni parametri bili su temperatura  $70^\circ$ , brzina mešanja 300 o/min i odnos Č:T  $100 \text{ g/dm}^3$ .

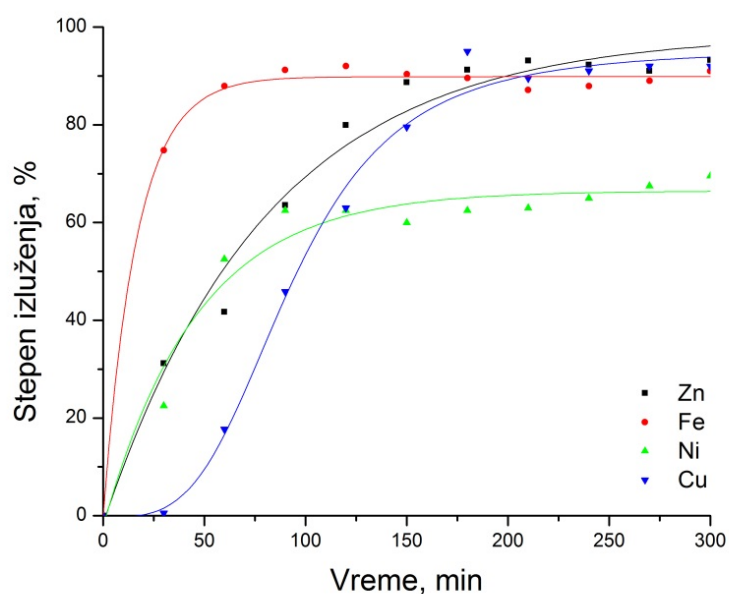


Slika 14.a) Stepenn izluženja osnovnih metala bez dodatka  $H_2O_2$  – *Test 1*



Slika 14.b) Stepenn izluženja osnovnih metala dodatkom  $20 \text{ ml/h } H_2O_2$  – *Test 2*



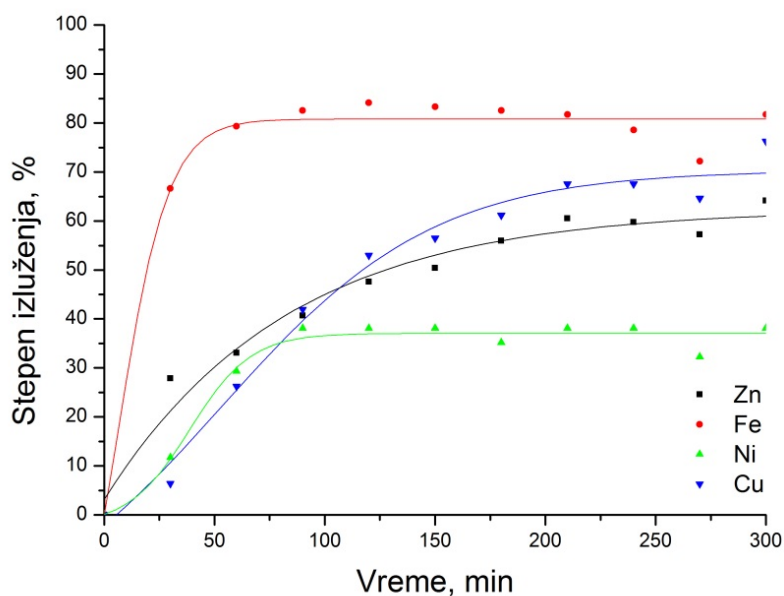


Slika 14.c) Stepen izluženja osnovnih metala dodatkom 40 ml/h  $H_2O_2$ – *Test 3*

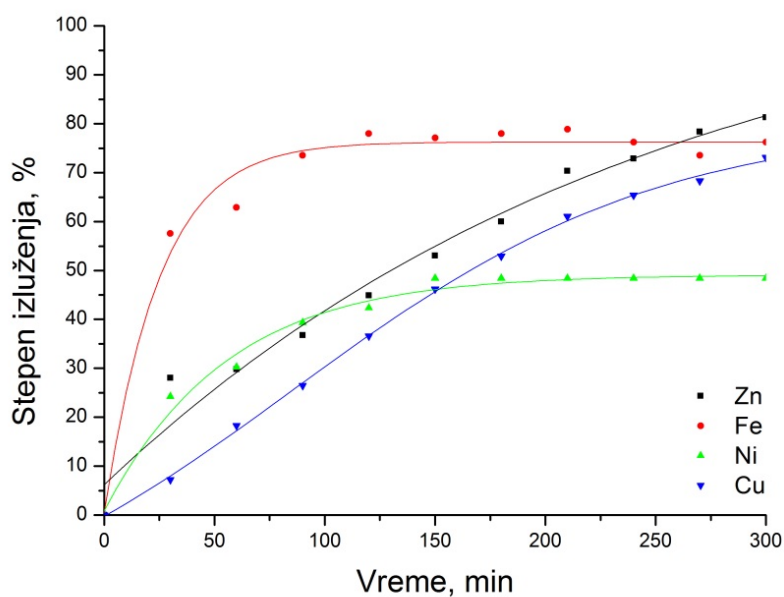
Na osnovu prikazanih rezultata, za razliku od Fe koji je u svim slučajevima pokazao visok stepen izluženja, efikasnost izluženja Cu, Zn i Ni u potpunosti je uslovljena prisustvom oksidacionog sredstva što je posebno izraženo u slučaju Testa 1, Slika 14.a), gde u sistemu bez dodatka  $H_2O_2$  ostvareni stepen izluženja Cu i Ni je iznosio ispod 5%. Posmatrajući dalje rezultate prikazane na slikama 14 b) i c), efikasnost izluženja Cu i Ni u direktnoj je vezi sa količinom dodatog  $H_2O_2$  pri čemu najviši stepen izluženja osnovnih metala je ostvaren kontinualnim dodatkom 40ml/h  $H_2O_2$  koji je u slučaju Fe, Zn i Cu iznosio preko 90% a u slučaju Ni 69%.

Uticaj temperature

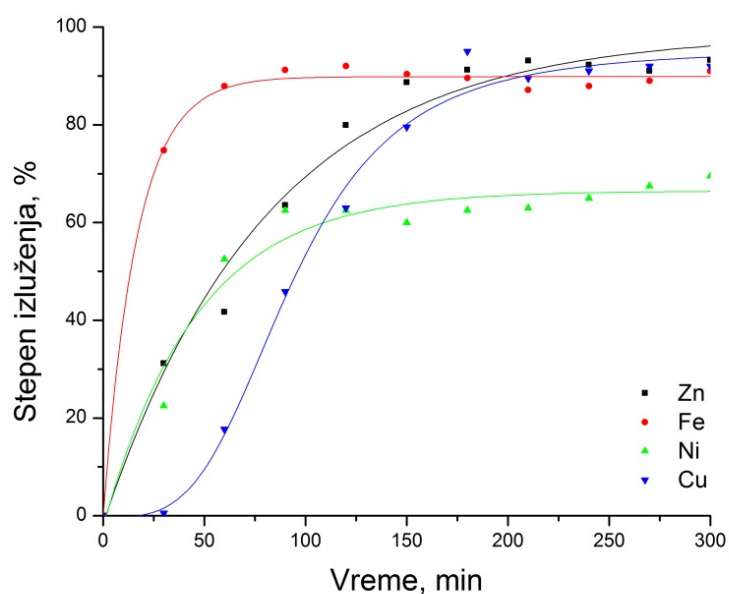
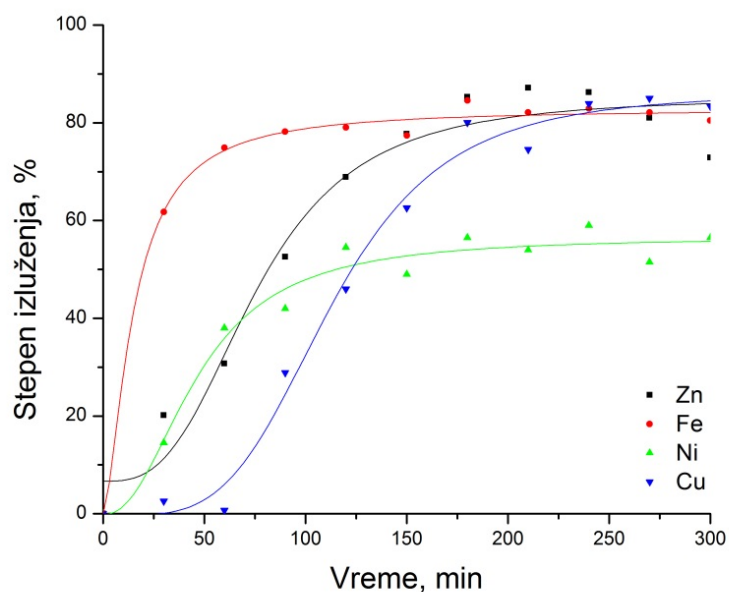
Na Slikama 15.a)-d) prikazan je uticaj temperature luženja na efikasnost izluženja osnovnih metala. Fiksni parametri bili su dodatak  $H_2O_2$  40 ml/h, brzina mešanja 300 o/min i odnos Č:T 100 g/dm<sup>3</sup>.



Slika 15.a) Stepen izluženja osnovnih metala na temperaturi luženja 50°C – *Test 4*



Slika 15.b) Efikasnost izluženja osnovnih metala na temperaturi luženja 60°C – *Test 5*

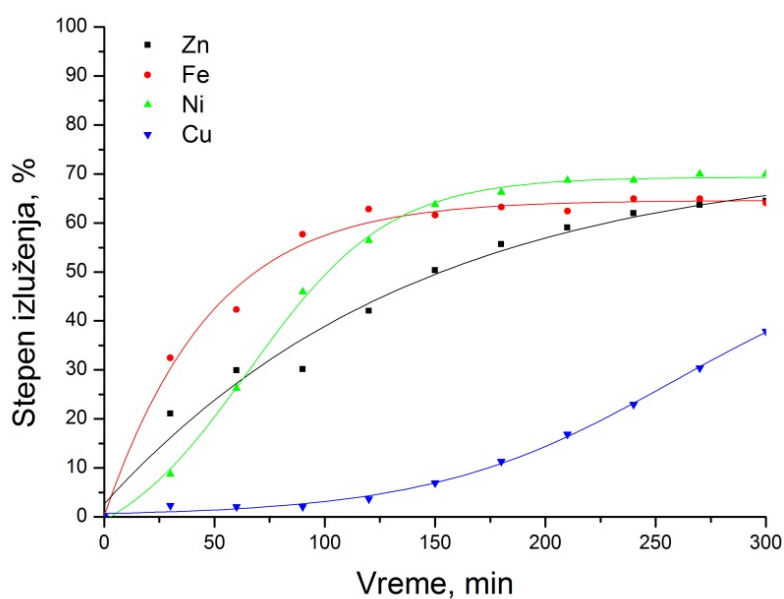
Slika 15.c) Efikasnost izluženja osnovnih metala na temperaturi luženja 70°C – *Test 6*Slika 15.d) Efikasnost izluženja osnovnih metala na temperaturi luženja 80°C – *Test 7*

Posmatrajući ostvarene stepene izluženja osnovnih metala na ispitivanim temperaturama, najbolji rezultati dobijeni su na temperaturi luženja od 70°C i koji su iznosili preko 90% za Fe, Zn i Cu, dok je za Ni ostvarena efikasnost iznosila 62%. Na nižim temperaturama ostvarena efikasnost izluženja Fe, Zn i Cu kretala se u granicama 60% do 80% dok je za Ni 30% do 40%. Daljim povećavanjem temperature luženje nije

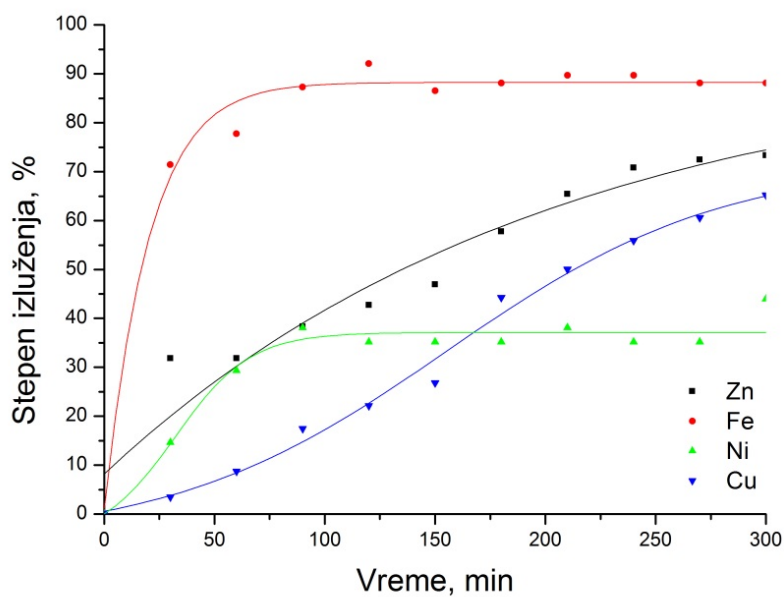
primećena značajna promena efikasnosti izluženja, šta više na osnovu ostvarenog stepena izluženja osnovnih metala na temperaturi od 80°C, uočen je pad efikasnosti što se slaže sa činjenicom da pri povišenim temperaturama dolazi do brze razgradnje H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [147].

#### Uticao brzine mešanja

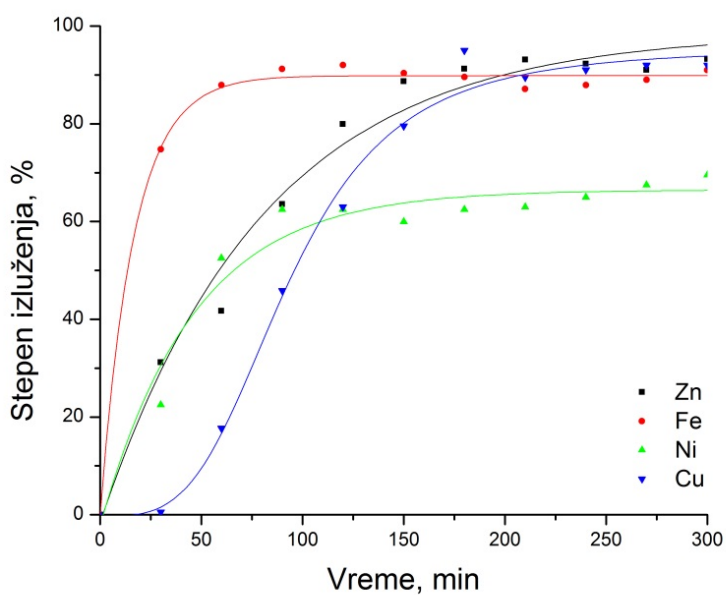
Uticao brzine mešanja na efikasnost luženja osnovnih metala iz granulata štampanih ploča, prikazan je na slikama 16.a)-c). Fiksni parametri bili su temperatura 70°, dodatak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 40 ml/h i odnos Č:T 100 g/dm<sup>3</sup>.



Slika 16.a) Efikasnost izluženja osnovnih metala pri brzini mešanja od 200 o/min – *Test*

Slika 16.b) Efikasnost izluženja osnovnih metala pri brzini mešanja od 250 o/min – *Test*

9

Slika 16.c) Efikasnost izluženja osnovnih metala pri brzini mešanja od 300 o/min – *Test*

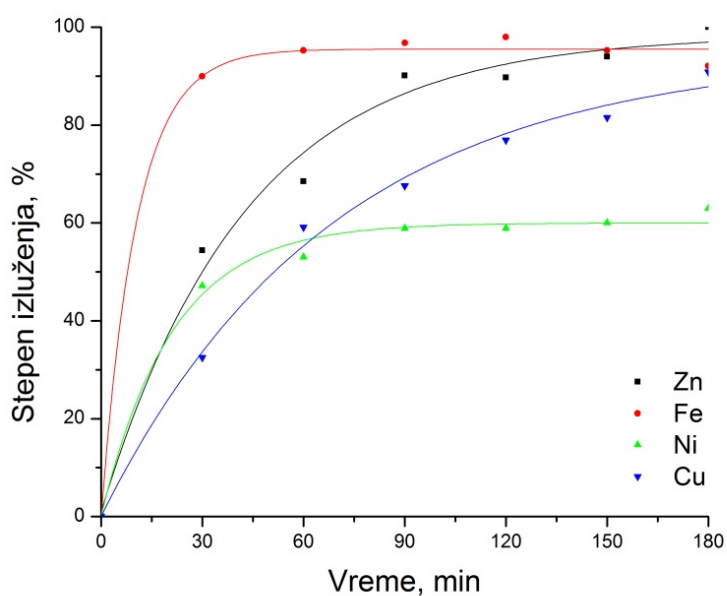
10

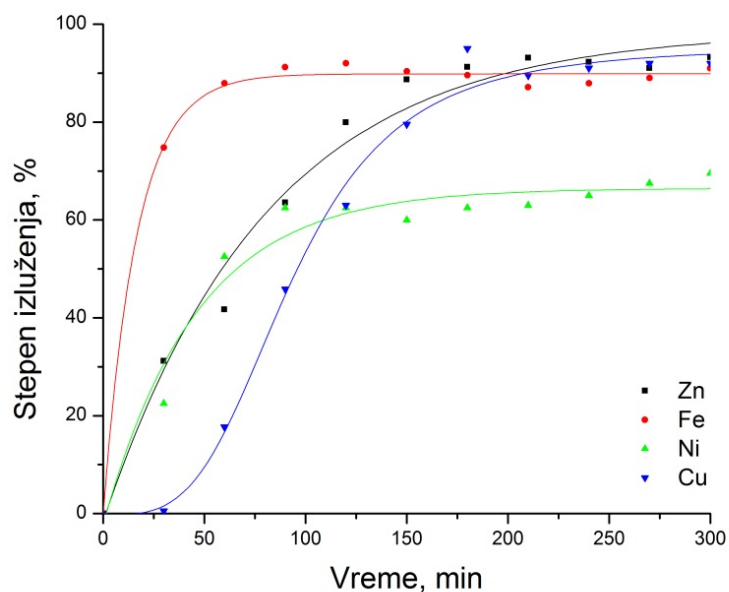
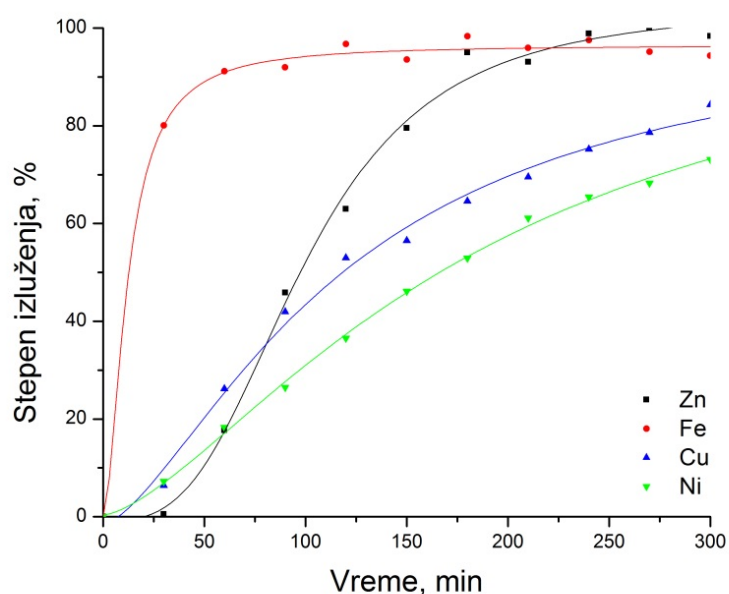
Na osnovu prikazanih rezultata efikasnosti izluženja osnovnih metala, uticaj hidrodinamičkih parametara sistema jasno je izražen, što se direktno ogleda kroz činjenicu da sa porastom brzine mešanja raste i stepen izluženja metala. Uticaj

hidrodinamike sistema na stepen izluženja, direktno je vezan za strukturu materijala, gde u slučaju neadekvatnih hidrodinamičkih uslova, teža frakcija granulata, koja u sebi sadrži neizlužene metale, ostaje na dnu reaktora prekrivena lakšom frakcijom nemetalnih materijala a što utiče na smanjenu dostupnost površine metala izluživaču i na ukupnu efikasnost procesa luženja.

#### Uticaj odnosa Č:T

Na slikama 17.a)-c) prikazan je uticaj odnosa Č:T na efiksnost izluženja osnovnih metala. Fiksni parametri bili su temperatura 70°, dodatak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 40 ml/h i brzina mešanja 300 o/min.



Slika 17.a) Efikasnost izluženja osnovnih metala pri odnosu Č:T 50 g/L – *Test 11*Slika 17.b) Efikasnost izluženja osnovnih metala pri odnosu Č:T 100 g/L – *Test 12*Slika 17.c) Efikasnost izluženja osnovnih metala pri odnosu Č:T 150 g/L – *Test 13*

Kao što je prikazano, najbolji rezultati izluženja osnovnih metala iz granulata štampanih ploča dobijeni su pri najnižem odnosu Č:T (50 g/L), gde je ostvareni stepen izluženja iznosio preko 80% već nakon 180 min luženja. Međutim prethodnim usvajanjem adekvatne brzine mešanja, pokazano je da odnos Č:T ne utiče značajnije na opšte

hidrodinamičke uslove sistema i samim tim na ukupnu efikasnost izluženja osnovnih metala, dajući visoke stepene i pri odnosu Č:T od 150 g/L.

Na osnovu dobijenih rezultata ispitivanja uticaja različitih parametara na efikasnost izluženja osnovnih metala iz granulata štampanih ploča upotrebom 2M rastvora  $H_2SO_4$  uz dodatak  $H_2O_2$  kao oksidacionog sredstva, ustanovljeno je da najviši stepen efikasnost luženja osnovnih metala se postiže primenom procesnih parametara koji odgovaraju izvedenom Testu 3. Primenom ovih procesnih parametara, na osnovu dobijenih rezultata, ostvarene efikasnosti izluženja su iznosile za Cu 92%, Fe 93%, Zn 91% i Ni 69%. Međutim, na osnovu izvršenih ispitivanja ustanovljeno je da je stepen izluženja Ni ograničen, varirajući od 5% do maksimalno postignutih 79%. Razlog niskog stepena izluženja Ni leži u činjenici da delovi ovog metala ostaju zarobljeni unutar prevlaka izrađenih od plemenitih metala (Au i Ag) i nedostupan uticaju  $H_2SO_4$ .

Na bazi ovog zaključka, definisani su optimalni procesni parametri luženja prikazani u Tabeli 15.

Tabela 15. Optimalni procesni parametri luženja osnovnih metala

<i>Parametar</i>	<i>Jedinica</i>	<i>Vrednost</i>
Temperatura	°C	70
Vreme	h	>5
$H_2O_2$	ml/h	40
$H_2SO_4$ konc.	M	2
Č:T odnos	g/L	150
Brzina mešanja	o/min	300

Nakon izvršene optimizacije procesa luženja osnovnih metala rastvorom  $H_2SO_4$ , dobijanje osnovnih metala iz rastvora vršeno je dvostepenim postupkom gde je u prvom koraku vršena elektroliza Cu iz rastvora a zatim cementacija Fe i Ni dodatkom Zn praha u rastvor nakon elektrolize Cu. Međutim, zbog mogućnosti delimičnog rastvaranja Ag u sistemu koji čini rastvor  $H_2SO_4$  i  $H_2O_2$ , pre izvođenja elektrolize i cementacije, vršena je cementacija Ag dodatkom Cu praha.

#### Cementacija Ag



Zbog činjenice da u vrućem rastvoru  $H_2SO_4$  pri jako oksidacionim uslovima, može doći do delimičnog rastvaranja Ag, kao i činjenice da u postupcima elektrolize Cu i cementacije Fe i Ni, može doći do delimične raspodele rastvorenog Ag, cementaciju Ag iz rastvora neophodno je izvesti u prvom ekstrakcionom koraku. Određivanje sadržaja Ag u rastvoru nakon luženja osnovnih metala izvršeno je AAS metodom, a procenat izluženog Ag određen je računskim putem u odnosu na prethodno određen prosečan sadržaj ovog metala u ulaznom granulatu (Tabela 14.). Sadržaj Ag u rastvorima nakon luženja osnovnih metala prikazan je u Tabeli 16.

U odnosu na prethodno usvojene optimalne parametre luženja osnovnih metala 2M rastvorom  $H_2SO_4$  uz dodatak  $H_2O_2$ , utvrđeno je da se u rastvoru može očekivati oko 5,5% ukupno prisutnog Ag u granulatu.

Tabela 16. Sadržaj Ag u rastvoru nakon luženja osnovnih metala

<i>Test br.</i>	<i>C<sub>Ag</sub></i> <i>mg/L</i>	<i>Masa uzorka, g</i>	<i>% Ag</i>	<i>Test br.</i>	<i>C<sub>Ag</sub></i> <i>mg/L</i>	<i>Masa uzorka, g</i>	<i>% Ag</i>
1	0,00	100	0,00	7	39,94	100	5,12
2	28,70	100	3,68	8	16,61	100	2,13
3	42,98	100	5,51	9	32,14	100	4,12
4	13,81	100	1,77	11	34,20	50	8,77
5	53,66	100	6,88	13	37,79	150	3,23

Optimizacija procesa cementacije Ag, izvršena je ispitivanjem uticaja temperature (23°C, 30°C i 40°C) na stepen efikasnosti procesa. Fiksni parametri bili su brzina mešanja 100 o/min i vreme 30 min. Testovi su vršeni korišćenjem rastvora nakon Testa 3, 5 i 7 u kojima su određene najviše koncentracije rastvorenog Ag. Cementacija je vršena direktnim dodatkom Cu praha u rastvor uz konstantno mešanje. Cu prah dodavan je u 100 mas.% višku u odnosu na stehiometrijski potrebnu količinu. Nakon izvršene cementacije, izvršena je fazna separacija i karakterizacija produkata. Efaknost procesa ispitivana je određivanjem sadržaja Ag u rastvoru pre i nakon postupka cementacije. Kvalitet dobijenog cementnog taloga određen je direktnom analizom hemisjskog sastava XRF metodom. Rezultati efikasnosti i karakterizacije produkata prikazani su u Tabelama 17 i 18.

Tabela 17. Efikasnost procesa cementacije

<i>Test br.</i>	<i>Temp. (°C)</i>	<i>C<sub>Ag</sub> pre, mg/L</i>	<i>C<sub>Ag</sub> nakon, mg/L</i>	<i>Efikasnost (%)</i>
3	23	42,98	10,08	76,57
5	30	53,66	3,65	93,20
7	40	39,94	15,28	61,75

Tabela 18. Hemijski sastav dobijenih cementnih taloga

<i>Test br.</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Co</i>	<i>Ag</i>	<i>Pb</i>	<i>Sn</i>
				mas. %			
3	75,93	0,12	0,11	n.d	23,66	0,06	0,02
5	65,71	0,18	0,09	n.d	33,94	0,04	0,01
7	67,76	0,21	0,14	n.d	31,78	0,05	0,03

n.d. – nije detektovano

Analizom dobijenih rezultata, ustanovljeno je da se najviši stepen efikasnosti procesa cementacije Ag postiže pri procesnoj temperaturi od 30°C koja je iznosila preko 93%. Daljim povećanjem procesne temperature, efikasnost procesa cementacije opada kao posledica intenzivnijeg rastvaranja Cu u rastvoru H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ispitivanjem hemijskog sastava dobijenih cementnih taloga, utvrđen je sadržaj Ag koji se kreće u granicama od 23 mas.% do 34 mas.%. Takođe, u svim ispitivanim uzorcima utvrđeno je prisustvo Fe i Ni kao i nizak sadržaj Pb i Sn. Optimalni parametri procesa cementacije Ag prikazani su u Tabeli 19.

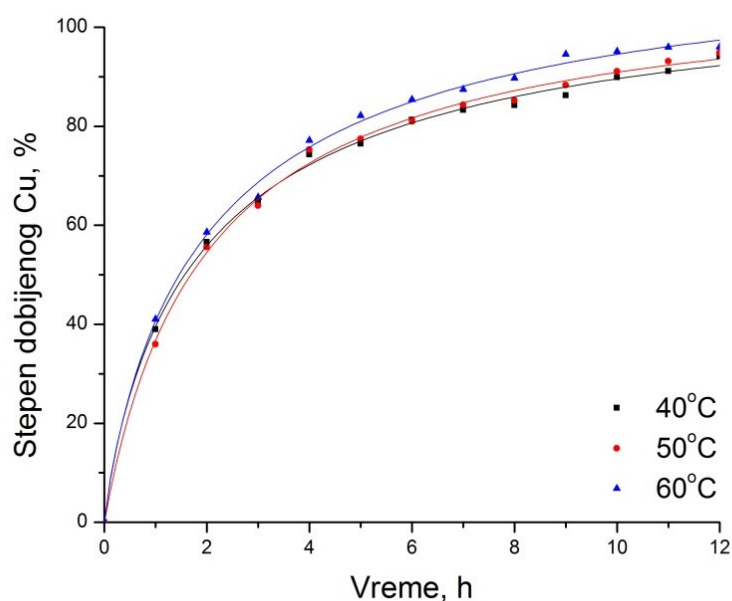
Tabela 19. Optimalni procesni parametri cementacije Ag

<i>Parametar</i>	<i>Vrednost</i>
Vreme, min.	30
Temperatura, °C	30
Brzina mešanja, o/min	100
Cu višak, mas%	100

### Elektroliza Cu

Dobijanje Cu iz rastvora nakon luženja izvršeno je postupkom elektrolize, primenom procesnih parametara optimalnih za ekstrakciju Cu iz sulfatno-kiselih polimetalčnih rastvora: gustina struje 120 A/m<sup>2</sup>, napon 2,2 V, brzina mešanja 100 o/min. Proces

elektrolitičkog dobijanja Cu ispitivan je upotrebom rastvora nakon cementacije Ag (Test 3, 5 i 7) Kinetika kao i stepen efikasnosti procesa elektrolize ispitivani su na tri procesne temperature (40°C, 50°C i 60°C) praćenjem promena koncentracije Cu u uzorku rastvora, AAS metodom, u vremenskim intervalima od 60 min. Kao što je prikazano na slici 18, uticaj temperature na efikasnost dobijanja Cu postupkom elektrolize nije izražen, pri čemu u svim eksperimentima nakon 12h izvođenja efikasnost procesa elektrolize iznosila je preko 94%. Dobijeni katodni Cu prikazan je na slici 19.



Slika 18. Uticaj temperature na stepen dobijenog Cu postupkom elektrolize



Slika 19. Dobijeni katodni Cu

Kvalitet dobijenog katodnog bakra, prikazan u Tabeli 20, određen je XRF metodom

Tabela 20. Hemijski sastav katodnog Cu

<i>Test br.</i>	<i>Cu</i>	<i>O<sub>2</sub></i>	<i>Zn</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Co</i>	<i>Pb</i>	<i>Sn</i>
	mas. %							
3	99,51	0,39	0,04	0,01	89	n.d.	187	98
5	99,45	0,42	0,02	0,05	71	n.d.	154	76
7	99,48	0,44	0,03	0,02	48	n.d.	112	84

n.d. – nije detektovano

Na osnovu rezultata ispitivanja hemijskog sastava utvrđeno je da je kvalitet dobijenog katodnog Cu vrlo unifoman, zbog čega je temperatura od 40°C usvojena kao optimalna. Takođe, na osnovu određenih vrednosti sadržaja kiseonika, koji se u posmatranim eksperimentima kretao u granicama od 0,39 do 0,44 mas.%, računskim putem utvrđeno je da u dobijenom bakru dominira metalični Cu, dok je vrlo mali deo u obliku CuO, koji u dobijenim katodnim materijalima redom iznosi 1,95 mas.%, 2,10 mas.% i 2,19 mas.%. Određene vrednosti pH rastvora nakon elektrolize iznosile su 0,20, 0,17 i 0,21 dok su vrednosti EpH iznosile 384,9, 371,58 i 404,15 mV, redom za testove 3,5 i 7 sugerišući da je nakon elektrolize moguće izvršiti regeneraciju rastvora za ponovno luženje. Optimalni parametri procesa elektrolize Cu prikazani su u Tabeli 21.

Tabela 21. Optimalni parametri elektrolize Cu

<i>Parametar</i>	<i>Vrednost</i>
Gustina struje, A/m <sup>2</sup>	120
Napon, V	2,2
Vreme, h	12
Temperatura, °C	40
Brzina mešanja, o/min	100

### Cementacija Fe i Ni

U poslednjem koraku ekstrakcije metala, izvršena je cementacija Fe i Ni dodatkom cink praha u rastvor nakon elektrolize. Optimizacija je izvršena izvođenjem tri testa tokom kojih je ispitivan uticaja temperature (23°C, 30°C i 40°C) na efikasnost procesa cementacije, korišćenjem rastvora nakon prethodno izvršenog elektrolitičkog dobijanja Cu (Test III, V i VII). Tokom izvođenja testova, brzina mešanja (100 o/min) i vreme (30

min) su bili konstantni. U cilju smanjenja potrošnje cink praha rastvaranjem u  $H_2SO_4$  pre izvođenja cementacije, izvršeno je podešavanje pH rastvora na vrednost 2, na kojoj su svi metali i dalje u rastvorenom stanju ali je rastvaranje dodatog cink praha značajno usporeno. Podešavanje pH vrednosti izvršeno je direktnim dodatkom  $NaHCO_3$  uz kontinualno praćenje promene pH vrednosti rastvora. Proces cementacije izvođen je dodatkom cink praha u višku (50 mas.%) u odnosu na stehiometrijski odnos. Nakon izvršene cementacije, izvršena je fazna separacija i karakterizacija produkata. Efikasnost procesa ispitivana je određivanjem sadržaja Fe i Ni u rastvoru pre i nakon postupka cementacije. Kvalitet dobijenog cementnog taloga određen je direktnom analizom hemijskog sastava XRF metodom. Rezultati efikasnosti procesa i karakterizacije produkata prikazani su u Tabelama 22 i 23.

Tabela 22. Efikasnost procesa cementacije Fe i Ni

<i>Test br.</i>	<i>Temp., °C</i>	<i>C pre, g/L</i>		<i>C nakon, g/L</i>		<i>Efikasnost, %</i>	
		Ni	Fe	Ni	Fe	Ni	Fe
3	23	0,122	0,762	0,033	0,111	72,83	85,44
5	30	0,071	0,687	0,015	0,083	78,87	87,96
7	40	0,101	0,675	0,041	0,210	59,12	68,85

Tabela 23. Hemijski sastav dobijenih cementnih taloga

<i>Test br.</i>	<i>Zn</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>Ag</i>	<i>Pb</i>	<i>Sn</i>
				mas.%			
3	7,78	76,27	12,85	2,84	n.d.	0,09	0,06
5	8,44	78,84	10,37	2,09	n.d.	0,11	0,02
7	5,53	81,54	11,08	1,57	n.d.	0,08	0,04

n.d. – nije detektovano

Analizom dobijenih rezultata, ustanovljeno je da povećanjem temperature sa 23°C na 30°C dolazi do malog povećanja efikasnosti procesa cementacije Fe i Ni koja je pri temperaturi od 30°C za pomenute metale iznosila oko 79% i 88%. Međutim, povećanjem procesne temperature na 40°C, efikasnost procesa cementacije opada kao posledica vrlo intenzivnog rastvaranja Zn u rastvoru  $H_2SO_4$ . Ispitivanjem hemijskog sastava dobijenih cementnih taloga, sadržaj Fe kretao se u granicama od 76 mas.% do 81,5 mas.% a Ni od 10,3 mas.% do 12,8 mas.%. Takođe, u svim ispitivanim uzorcima

utvrđeno je prisustvo Zn kao i nizak sadržaj Pb i Sn. Optimalni parametri procesa cementacije Fe i Ni prikazani su u Tabeli 24.

Tabela 24. Optimalni procesni parametri cementacije Fe i Ni

<i>Parametar</i>	<i>Vrednost</i>
Vreme, min.	30
Temperatura, °C	30
Brzina mešanja, o/min	100
Zn višak, mas%	50

Odsustvo Ag u talozima nakon cementacije Fe i Ni potvrđuje da je u prethodnom koraku cementacija Ag izvedena uspešno. Međutim prisustvo Pb i Sn u svim dobijenim produktima (Ag cement, katodni Cu i Fe i Ni cement), sugerise da nakon fazne separacije, izvesna količina ovih metala zaostaje u rastvoru nakon luženja u obliku fino suspendovanih čestica i da usled direktnih mehaničkih interakcija bivaju zahvaćeni i istaloženi zajedno sa dobijenim osnovnim metalima. Šta više, ponovnom sitovnom analizom čvrstih ostataka nakon Testa 3, 5 i 7, ustanovljeno je značajno uvećanje sadržaja frakcije <math> < 100\mu\text{m}</math>, u odnosu na polazni granulometrijski sastav uzorka. Rezultati sitovne analize prikazani su u Tabeli 25.

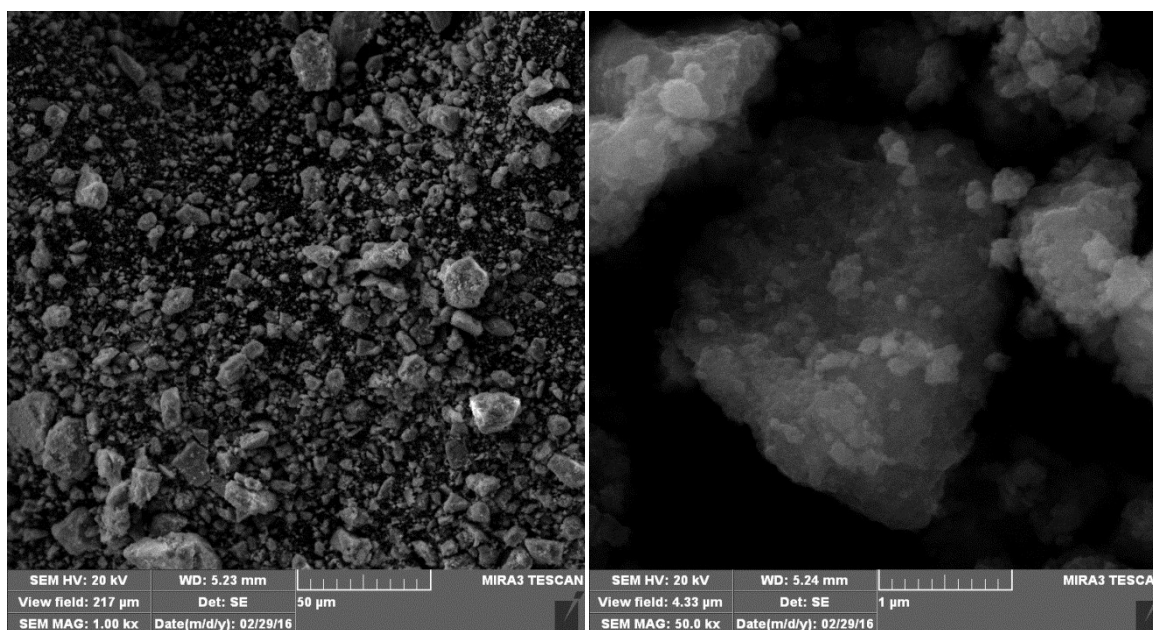
Tabela 25. Granulometrijski sastav čvrstih ostataka nakon luženja osnovnih metala

<i>Frakcija, mm</i>	<i>Test 3</i>	<i>Test 5</i> <i>mas. %</i>	<i>Test 7</i>
+2,50	23,95	24,21	19,77
2,50-2,00	12,37	13,47	18,63
1,0 - 2,0	16,6	15,87	13,49
0,8 - 1,0	5,32	2,87	4,58
0,63 - 0,8	2,92	2,32	6,32
0,5 - 0,63	1,8	2,01	4,71
0,25 - 0,5	8,62	9,84	6,87
0,1 -0,25	20,24	21,54	18,87
<b>-0,10</b>	<b>8,18</b>	<b>7,87</b>	<b>6,76</b>

Karakterizacija izdvojene frakcije  $<100\mu\text{m}$  dobijene nakon Testa 3, izvršena je XRF, SEM i XRD metodom, a rezultati karakterizacije prikazani su u Tabeli 26 i na slici 20 i 21.

Tabela 26. Hemisjki sastav frakcije  $<100\mu\text{m}$  određen XRF metodom

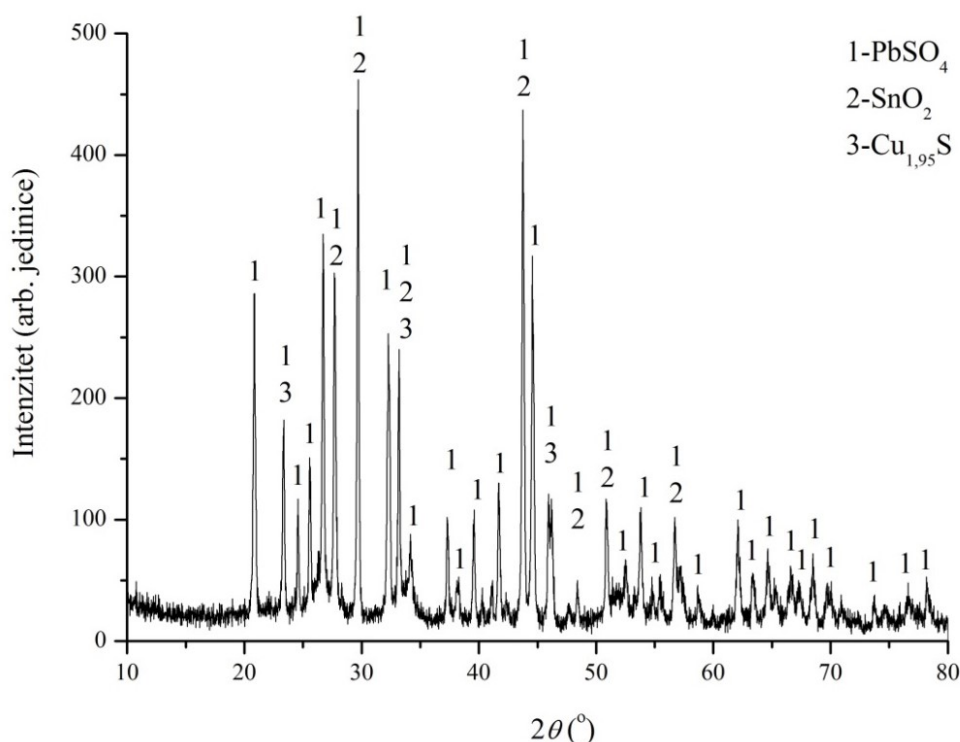
Element	Sn	Pb	Zn	Cu	Fe	Mn	Ti	Al	Si	Nemetalično
Udeo, mas. %	51,07	6,01	0,04	0,18	0,08	0,74	1,02	7,08	12,47	21,31



a)

b)

Slika 20. SEM mikrofotografija frakcije  $<100\mu\text{m}$



Slika 21. Fazni sastav frakcije <math><100\mu\text{m}</math> određen XRD metodom

Na osnovu izvršenih analiza, hemijskog, morfološkog i faznog sastava, utvrđeno je da preko 51 mas.% frakcije <math><100\mu\text{m}</math> čini Sn u obliku aglomerata čestica  $\text{SnO}_2$  dimenzija manjih od  $1\ \mu\text{m}$ , a koji nastaje kao produkt reakcije metaličnog Sn i  $\text{H}_2\text{O}_2$  a što suštinski predstavlja preko 80 mas.% ukupno prisutnog Sn u ulaznom granulatu. Pored Sn, utvrđeno je i prisustvo Pb u obliku  $\text{PbSO}_4$ , ali i prisustvo Al i Si koji potiču od mehaničke degradacije staklo-keramičkih materijala prisutnih u ulaznom granulatu. Sadržaj nemetalnih materijala određen je računskim putem.

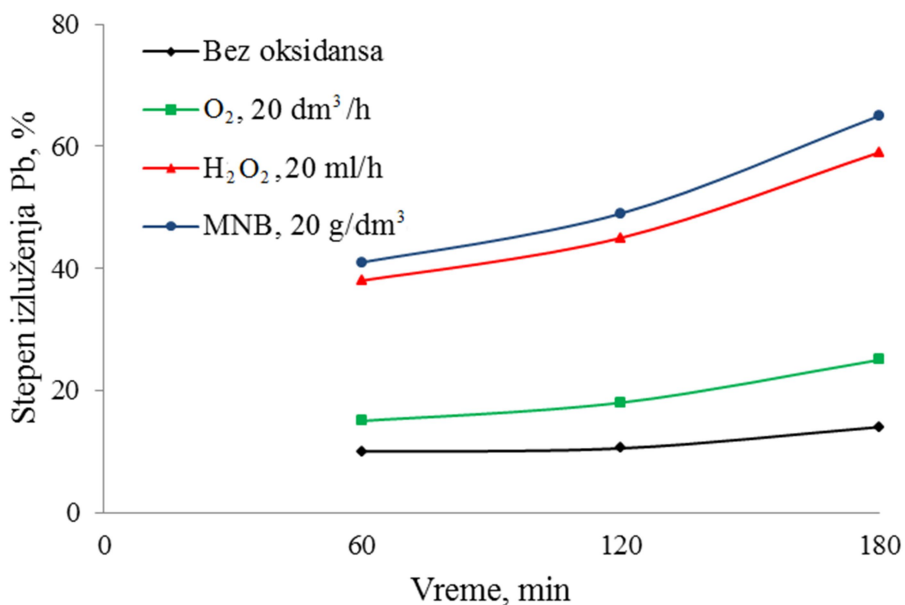
### ***Luženje i dobijanje metala legure lema***

Optimizacija procesa luženja Pb i Sn izvršena je kroz tri serije testova tokom kojih je ispitivana mogućnost luženja ovih metala upotrebom rastvora NaOH,  $\text{HNO}_3$  i HCl. Optimizacija svakog postupka vršena je ispitivanjem uticaja različitih procesnih parametara na ukupnu efikasnost izluženja Pb i Sn. S obzirom na činjenicu da je većina osnovnih metala neratvorna u alkalnim sredinama, u testovima je korišćen sirovi granulati štampanih ploča. U testovima izvođenim upotrebom  $\text{HNO}_3$  i HCl, korišćen je generički uzorak granulata štampanih ploča koji je prethodno tretiran rastvorom  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , primenom optimalnih parametara prikazanih u tabeli 15.

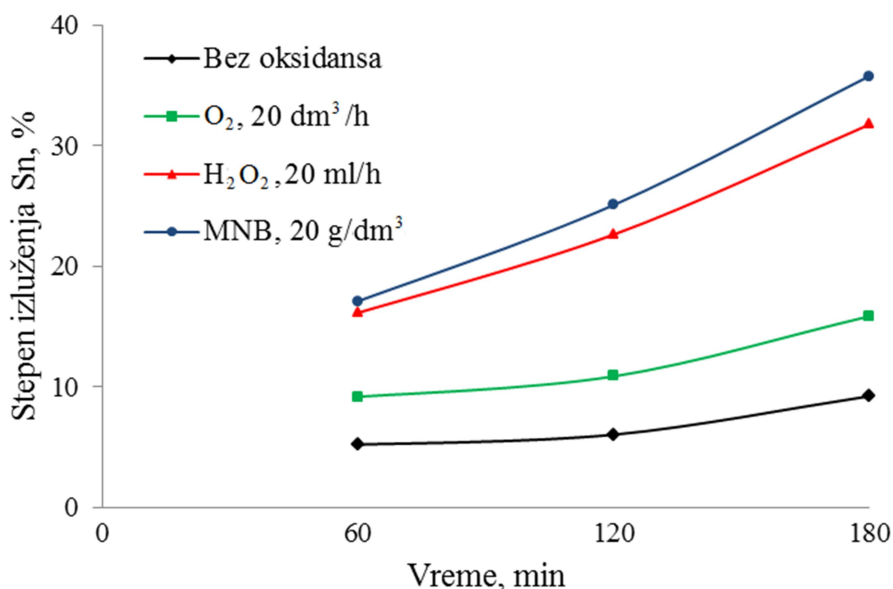
### ***Alkalno luženje Pb i Sn***



Kao prvi korak optimizacije postupka luženja Pb i Sn rastvorom NaOH, ispitivan je uticaj dodatka oksidacionog sredstva na efikasnost izluženja ovih metala. Uticaj dodatka različitih oksidacionih sredstava prikazan je na slikama 22 i 23. Fiksni parametri bili su: koncentracija 1M, vreme 180 min, temperatura 70°C, Č:T odnos 200 g/L i brzina mešanja 300 o/min.



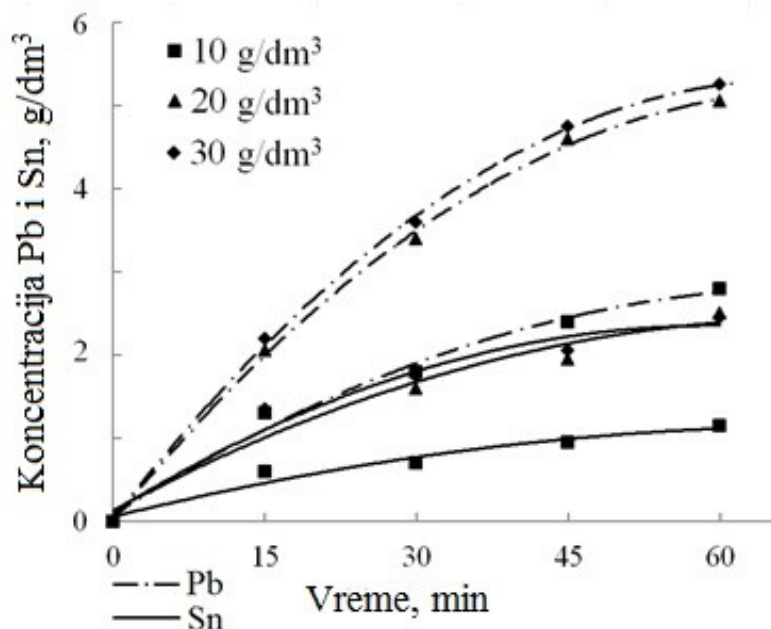
Slika 22. Uticaj dodatka različitih oksidacionih sredstava na efikasnost izluženja Pb



Slika 23. Uticaj dodatka različitih oksidacionih sredstava na efikasnost izluženja Sn

Kao što je prikazano, dodatak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i MNB značajno utiče na povećanje stepena efikasnosti izluženja Pb i Sn. Međutim, kako je prethodno utvrđeno, dodatak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u

sistem može dovesti do transformacije Sn u SnO<sub>2</sub> i taloženja istog, zbog čega je u nastavku testova korišćena MNB kao oksidaciono sredstvo. Rezultati ispitivanja uticaja dodatka različitih količina MNB na efikasnost izluženja Pb i Sn prikazana je na slici 24.



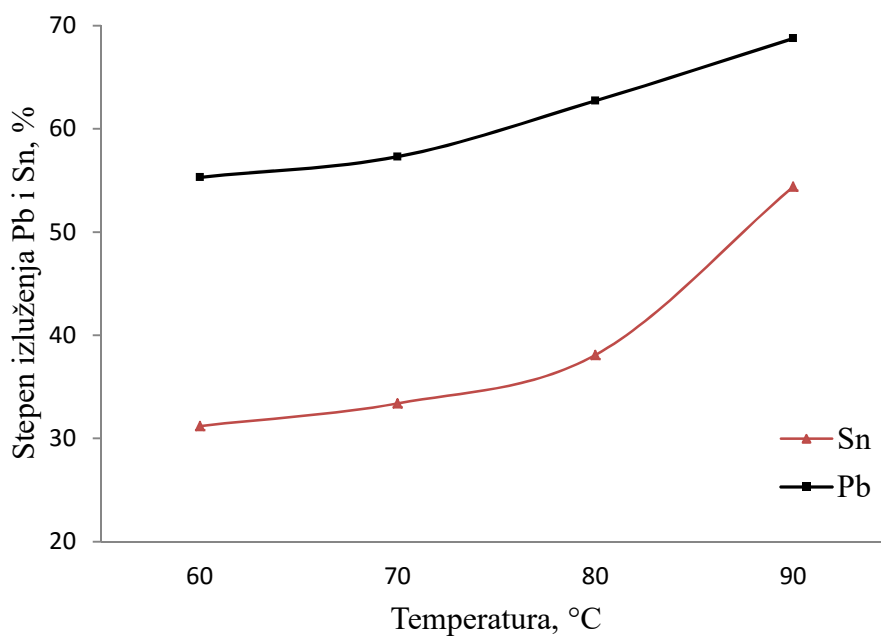
Slika 24. Uticaj koncentracije MNB na efikasnost izluženja Pb i Sn

Kao što je prikazano, povećanje koncentracije MNB sa 10 na 20 g/L uvećava kinetiku izluženja gotovo dvostruko. Međutim, daljim povećanjem koncentracije MNB u rastvoru NaOH, nije zabeležen značajan uticaj na kinetiku luženja, zbog čega je u daljim testovima optimizacije koncentracija MNB od 20 g/L bila fiksni parametar.

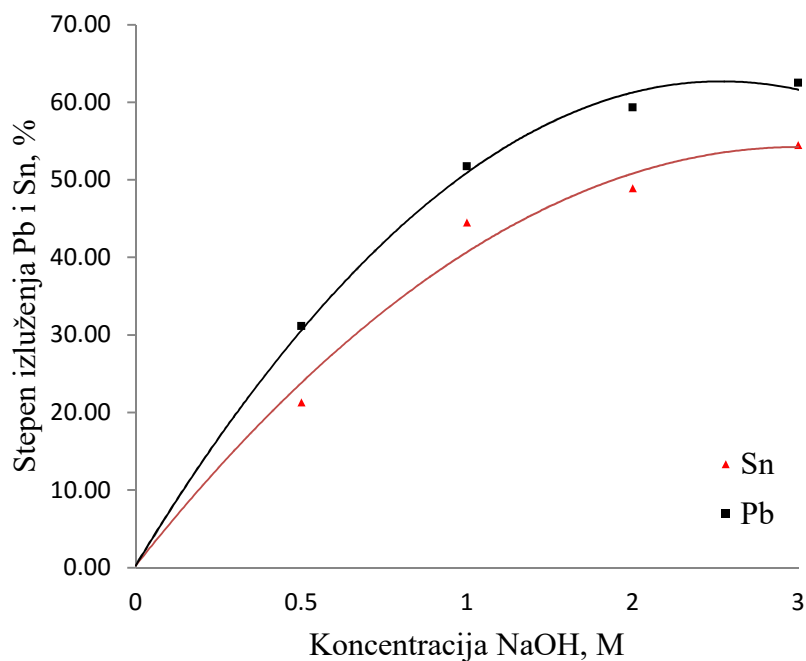
U nastavku, vršeno je ispitivanje uticaja temperature, koncentracije NaOH i vremena luženja. Sumarni prikaz ispitivanih procesnih parametara dat je u Tabeli 27. Fiksni parametri bili su: 20 g/L MNB, Č:T odnos 200 g/L i brzina mešanja 300 o/min. Ostvarene efikasnosti prikazane su na slikama 25.a)-c).

Tabela 27. Prikaz ispitivanih procesnih parametara luženja osnovnih metala rastvorom NaOH

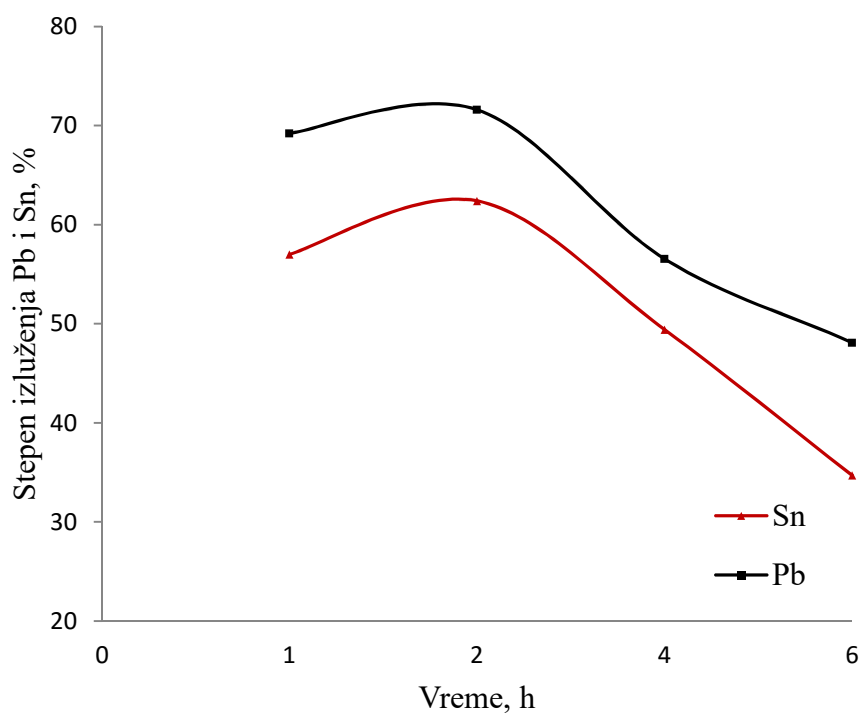
	<i>Test br.</i>	<i>Temp., °C</i>	<i>NaOH konc., M</i>	<i>Vreme, h</i>
Uticaj temperature	1	60	1	3
	2	70		
	3	80		
	4	90		
Uticaj NaOH konc.	5	90	0,5	3
	6		1	
	7		2	
	8		3	
Uticaj vremena	9	90	1	1
	10			2
	11			4
	12			6



Slika 25.a) Uticaj temeprature na stepen izluženje Pb i Sn



Slika 25.b) Uticaj koncentracije NaOH na stepen izluženja Pb i Sn



Slika 25.c) Uticaj vremena na stepen izluženja Pb i Sn

Na osnovu dobijenih rezultata, ustanovljeno je da sa porastom temperature, raste stepen izluženja Pb i Sn, pri čemu su najbolji rezultati dobijeni pri temperaturi od 90°C koji su za Pb i Sn redom iznosili 55,41% i 69,75%. Ipak, ispitivanje uticaja koncentracije NaOH i vremena luženja pokazalo je da sa povećanjem vrednosti ovih parametara

efikasnost procesa izluženja opada u slučaju oba metala. Ova pojava, generalno se poklapa sa prethodno utvrđenim ponašanjem Pb i Sn, gde pri povećanoj koncentraciji NaOH i dužem vremenu kontakta dolazi do povratne reakcije izdvajanja hidroksidnih taloga ovih metala, što u krajnjem ograničava ukupnu efikasnost procesa luženja na oko 70% za Pb i oko 55% za Sn.

U cilju eksperimentalne potvrde ove pretpostavke, izvršena je analiza čvrstih ostataka nakon testova 5 do 12. Svi talozi ispirani su duplo destilovanom vodom, sušeni i prosejani na frakciju <math><100\mu\text{m}</math>. Dobijeni prahovi su mereni, a ispitivanje hemijskog sastava je izvršeno XRF metodom. Na osnovu rezultata ispitivanja, prikazanih u Tabeli 28, maseni udeo fine frakcije raste sa porastom koncentracije NaOH i vremena luženja, pri čemu glavne elemente predstavljaju hidroksidi Pb, Sn i Zn. Takođe, utvrđeno je i prisustvo malih količina Al i Si koje potiče od mehaničke degradacije staklo-keramičkih materijala. Izgled granulata nakon luženja i frakcije <math><100\mu\text{m}</math>, prikazan je na slikama 26 i 27.

Tabela 28. Maseni udeo i hemijski sastav izdvojene frakcije <math><100\mu\text{m}</math>

Test br.	Udeo	Zn	Pb	Sn	Al	Si	Nemetalično
				mas. %			
5	5,2	24,21	19,24	44,82	1,45	5,52	4,76
6	7,3	26,23	21,1	42,51	1,87	4,64	3,65
7	7,9	22,85	21,72	47,64	1,09	3,91	2,79
8	8,1	21,42	20,13	47,09	2,17	4,81	4,38
9	5,8	22,18	19,87	44,38	1,69	3,67	8,21
10	7,2	23,61	22,46	43,65	2,34	5,18	2,76
11	7,8	19,83	18,91	49,64	1,19	6,38	4,05
12	8,2	22,85	21,5	46,18	0,97	4,88	3,62



Slika 26. Granulat nakon NaOH luženja



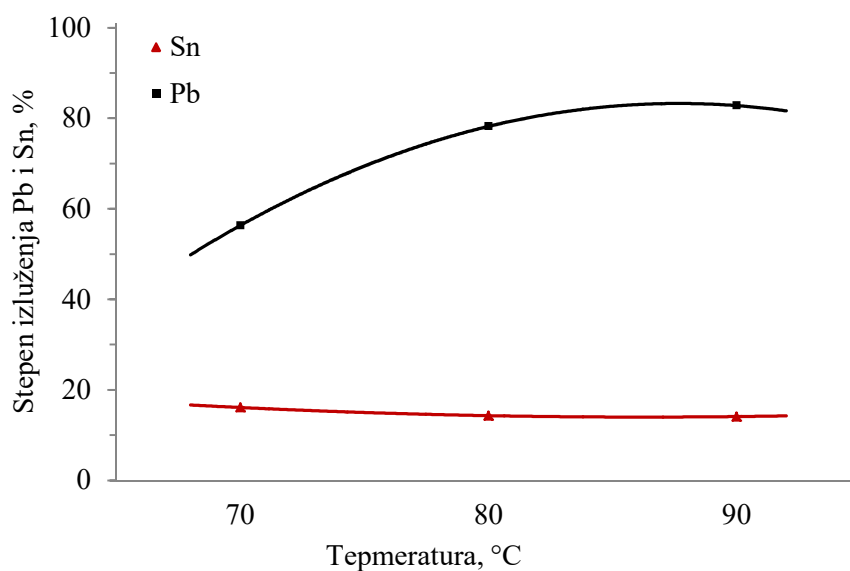
Slika 27. Izdvojena frakcija <math>< 100\mu\text{m}</math> (b)

Luženje Pb i Sn rastvorom HNO<sub>3</sub>

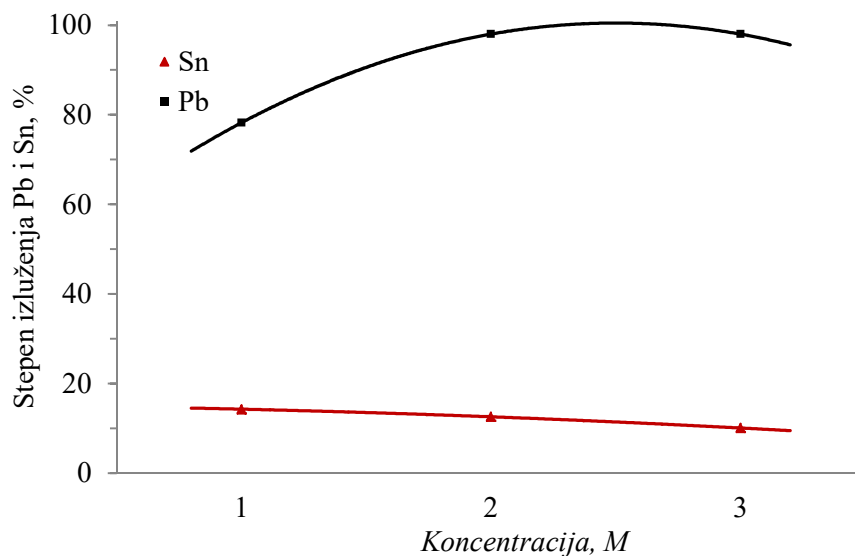
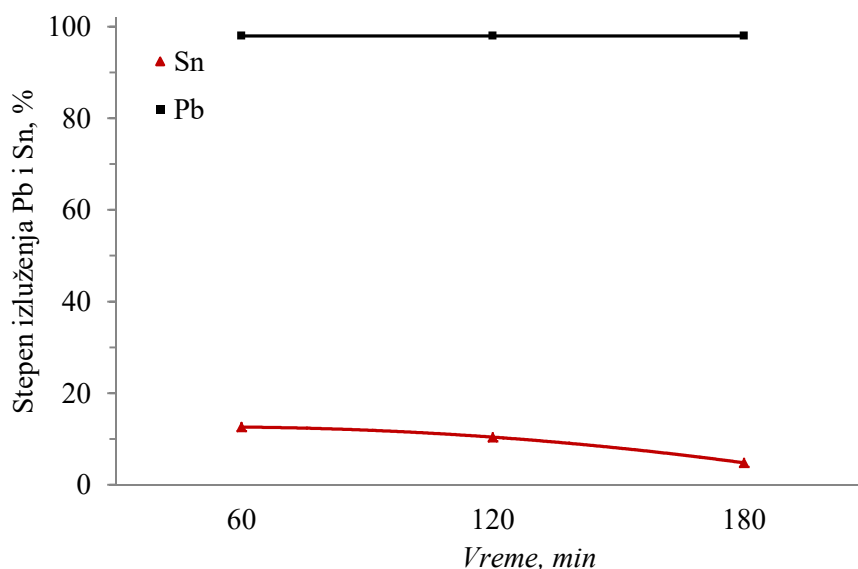
Optimizacija procesa luženja Pb i Sn rastvorom HNO<sub>3</sub> izvršena je ispitivanjem uticaja temperature, koncentracije HNO<sub>3</sub> i vremena luženja. Fiksni parametri bili su brzina mešanja 300o/min i Č:T odnos 200g/L. Sumarni prikaz ispitivanih procesnih parametara dat je u Tabeli 29, a ostvarene efikasnosti prikazane su na slikama 28.a)-c).

Tabela 29. Prikaz ispitivanih procesnih parametara luženja osnovnih metala rastvorom HNO<sub>3</sub>

	<i>Test br.</i>	<i>Temp., °C</i>	<i>HNO<sub>3</sub> konc., M</i>	<i>Vreme, h</i>
Uticaj temperature	12	70		
	13	80	1	1
	14	90		
Uticaj HNO <sub>3</sub> konc.	15		1	
	16	80	2	1
	17		3	
Uticaj vremena	18			1
	19	80	2	2
	20			3



Slika 28.a) Uticaj temeprature na stepen izluženje Pb i Sn

Slika 28.b) Uticaj koncentracije HNO<sub>3</sub> na stepen izluženje Pb i Sn

Slika 28.c) Uticaj vremena na stepen izluženje Pb i Sn

Kao što je prikazano, luženje Pb rastvorom HNO<sub>3</sub> vrlo je intenzivno a kinetika izluženja značajno raste sa porastom temperature, pri čemu već nakon 60 min luženja 2M rastvorom HNO<sub>3</sub> na 80°, ostvareni stepen izluženja iznosio je preko 98%. Nasuprot ostvarenoj efikasnosti izluženja Pb, kao što je i potvrđeno termodinamičkom analizom, upotreba rastvora HNO<sub>3</sub> u postupku luženja Sn pokazala se izuzetno nepovoljnom, pre svega zbog vrlo intenzivne oksidacije Sn do SnO<sub>2</sub> u obliku izuzetno stabilnog hidratisanog oksida SnO<sub>2</sub>×H<sub>2</sub>O (metastanatna kiselina). Šta više, na osnovu dobijenih



rezultata, ustanovljeno je da dalji rast koncentracije  $\text{HNO}_3$  i vremena izluženja, podstiče oksidaciju Sn i precipitaciju  $\text{SnO}_2$ , što u krajnjem značajno smanjuje stepen izluženja ovog metala.

Dobijanje Pb iz rastvora  $\text{HNO}_3$  izvršeno je postupkom taloženja pomoću zasićenog (4M) rastvora NaCl. Pre izvođenja postupka taloženja, u cilju smanjenja potrošnje NaCl na proces neutralizacije slobodne kiseline, vršeno je razblaživanje rastvora  $\text{HNO}_3$  duplo destilovanom vodom u odnosu voda:rastvor = 3:1. Postupak taloženja Pb u obliku  $\text{PbCl}_2$ , vršeno je direktnim dodatkom rastvora NaCl u razblaženi rastvor  $\text{HNO}_3$  na sobnoj temperaturi. Procedura je izvršena upotrebom rastvora Test 15-17. Nakon taloženja i fazne separacije, dobijeni talozi su ispirani, sušeni i mereni. Koncentracija Pb u rastvoru pre i nakon taloženja određena je AAS metodom a hemijski sastav dobijenih taloga ispitan je XRF metodom. Efikasnost procesa taloženja Pb iz rastvora nakon luženja kao i kvalitet dobijenih taloga prikazan je u Tabeli 30 i 31. Izgled dobijenog taloga prikazan je na slici 29.



Slika 29.  $\text{PbCl}_2$  talog

Tabela 30. Efikasnost procesa taloženja Pb

<i>Test br.</i>	<i><math>C_{Pb}</math> pre, g/L</i>	<i><math>C_{Pb}</math> nakon, mg/L</i>	<i>Efikasnost (%)</i>
15	2,09	14	>99
16	2,84	11	>99
17	2,73	16	>99

Tabela 31. Hemijski sastav dobijenih taloga

<i>Test br.</i>	<i>Pb</i>	<i>Ag</i>	<i>Sn</i>
	mas. %		
15	90,94	8,79	0,04
16	88,31	11,48	0,08
17	85,49	14,35	0,09

Ispitivanjem hemijskog sastava dobijenih taloga  $PbCl_2$ , ustanovljeno je da luženje rastvorom  $HNO_3$  kao i dobijanje  $Pb$  iz rastvora nakon luženja taloženjem rastvorom  $NaCl$  je praćeno luženjem i taloženjem  $Ag$ . Određeni sadržaj  $Ag$  u hloridnim talozima, koji se kretao u granicama od 8,79 mas.% do 14,35 mas.%, pokazao je da čak i pri niskim koncentracijama  $HNO_3$  dolazi do značajnog izluženja ovog metala, koji je pri koncentraciji  $HNO_3$  od 3M, nakon samo 1h luženja iznosio oko 69% ukupno sadržanog  $Ag$  u polaznom granulatu štampanih ploča.

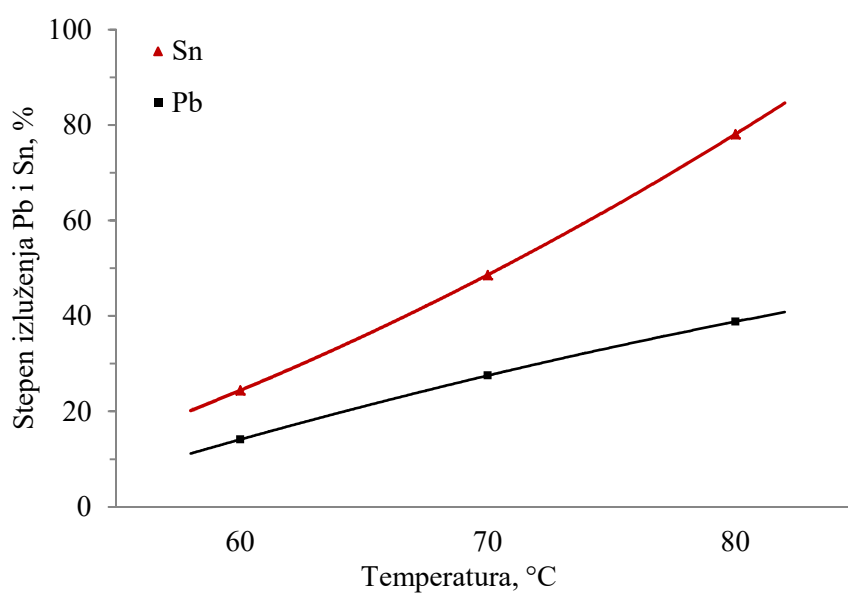
Radi potvrde dobijenih rezultata, izvršen je dodatni test kojim je ustanovljeno da povećanjem koncentracije  $HNO_3$  na 8M, nakon 2h izvođenja postupka luženja, stepen izluženja  $Pb$  i  $Ag$  iznosio je preko 98%.

#### Luženje $Pb$ i $Sn$ rastvorom $HCl$

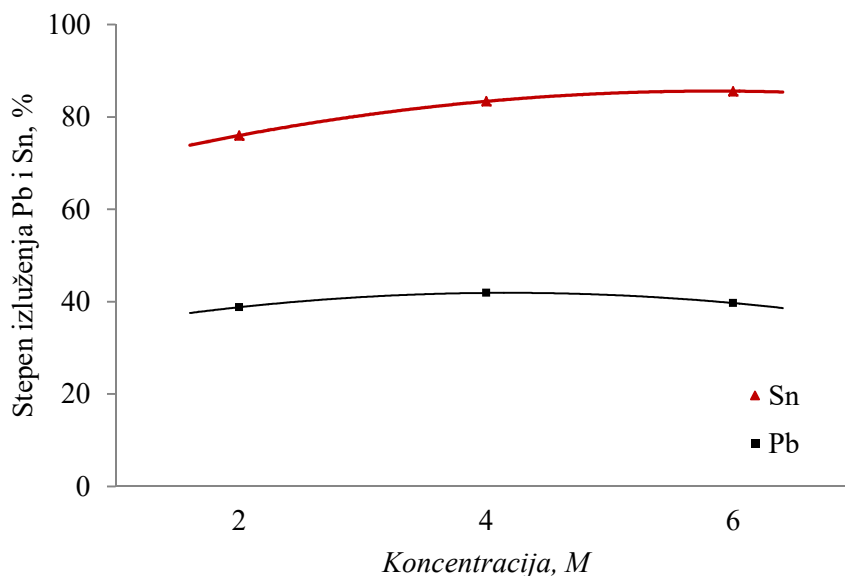
Poslednja serija testova vršena je u cilju ispitivanja efikasnosti luženja  $Pb$  i  $Sn$  rastvorom  $HCl$ . Optimizacija procesa luženja izvršena je ispitivanjem uticaja temperature, koncentracije  $HCl$  i vremena luženja. Fiksni parametri bili su brzina mešanja 300o/min i odnos Č:T 200g/L. Sumarni prikaz ispitivanih procesnih parametara dat je u Tabeli 32 a ostvarene efikasnosti prikazane su na slikama 30.a)-c).

Tabela 32. Prikaz ispitivanih procesnih parametara luženja osnovnih metala rastvorom HCl

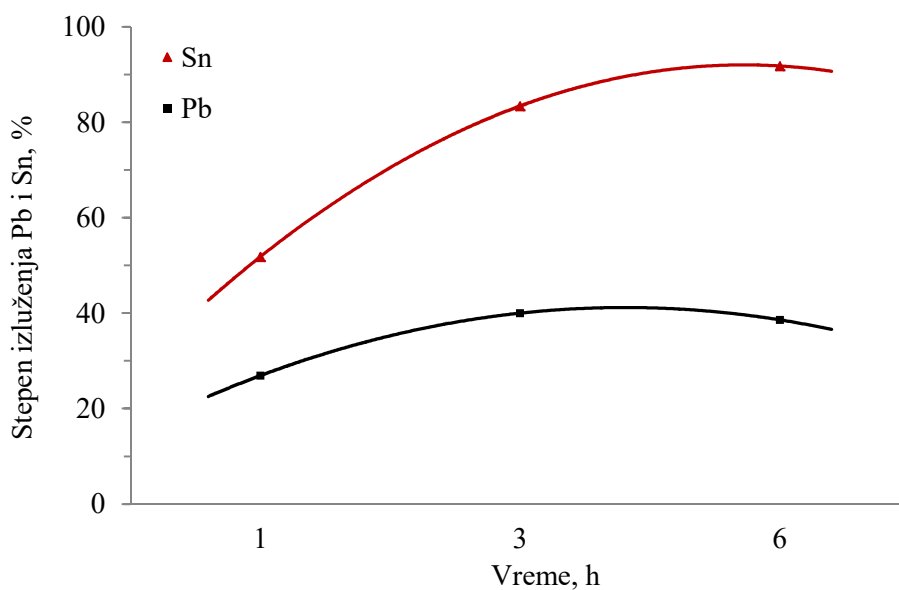
	<i>Test br.</i>	<i>Temp., °C</i>	<i>HCl konc., M</i>	<i>Vreme, h</i>
Uticaoj temperature	21	60		
	22	70	2	3
	23	80		
Uticaoj HCl konc.	24		2	
	25	80	4	3
	26		6	
Uticaoj vremena	27			1
	28	80	2	3
	29			6



Slika 30.a) Uticaj temeprature na stepen izluženje Pb i Sn



Slika 30.b) Uticaj koncentracije HCl na stepen izluženje Pb i Sn



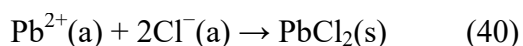
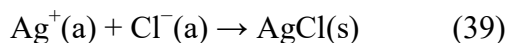
Slika 30.c) Uticaj vremena na stepen izluženje Pb i Sn

Ispitivanjem uticaja procesnih parametara, utvrđeno je da je stepen efikasnosti luženja Sn uslovljen procesnom temperaturom i raste sa porastom iste, pri čemu je pri temperaturi od 80°C, ostvarena efikasnost luženja Sn iznosila 92%.

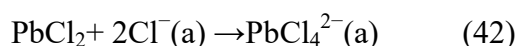
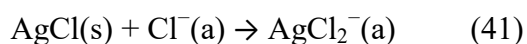
Međutim, slično prethodnom slučaju, luženje Pb upotrebom rastvora HCl je ograničeno činjenicom da visoka procesna temperatura potrebna za luženje Sn utiče na efikasnost luženja Pb. Ograničenost izluženja Pb posledica je uticaja visoke temperature i viška

hloridnih jona ( $\text{Cl}^-$ ) u sistemu, pri kojoj se rastvaranje Pb odigrava u dva stupnja. Isti uticaj temperature i viška  $\text{Cl}^-$  jona ima i na Ag, pri čemu dolazi do formiranja sloja vrlo stabilnog AgCl. Jednačine reakcija rastvaranja Pb i Ag u višku  $\text{Cl}^-$  jona su:

- reakcija formiranja  $\text{PbCl}_2$  i AgCl taloga:



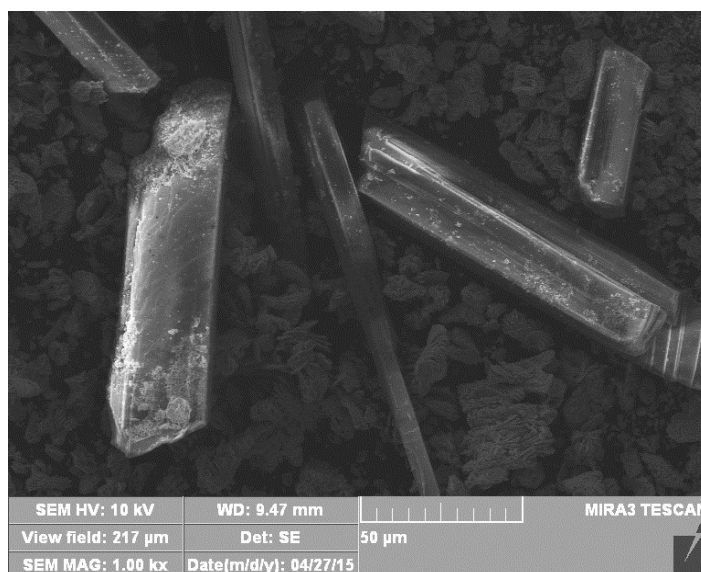
- reakcija rastvaranja hloridnih taloga:



Kako je ranije utvrđeno, reakcije nastajanja rastvornih hloridnih jona Pb i Ag, postojane su na visokim temperaturama, zbog čega nakon hlađenja rastvora dolazi do povratne reakcije i taloženja nerastvornih hlorida  $\text{PbCl}_2$  i AgCl, što značajno utiče na opštu selektivnost procesa. Makro i mikrofotografija taloga Pb i Ag izdvojenog nakon filtriranja vrućeg rastvora HCl nakon testa 28 i naknadnog hlađenja, prikazane su na slikama 31 i 32. Kao što se može videti, osnovu taloga čine kristali  $\text{PbCl}_2$  po čijoj površini je disperzo raspoređen talog AgCl. Analizom hemijskog sastava izdvojenog taloga XRF metodom, utvrđeno je da se dobijeni talog sastoji od 95,7% Pb i 4,3% Ag.



Slika 31. Formiranje  $\text{PbCl}_2$  i AgCl nakon hlađenja rastvora

Slika 32. SEM mikrofotografija  $\text{PbCl}_2$  i  $\text{AgCl}$  taloga

U pogledu luženja i dobijanja pojedinačnih metala, Pb i Sn, sve ispitivane metode karakteriše relativno visok stepen efikasnosti. Međutim, na osnovu dobijenih rezultata ispitivanja može se zaključiti da ni jedna metoda ne zadovoljava kriterijume selektivnog dobijanja ovih metala jedinstvenim hidrometalurškim postupkom. Intenzivna oksidacija Sn do izuzetno stabilnog hidratisanog oksida  $\text{SnO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$  (metastanatne kiseline) koji se formira u postupku luženja  $\text{HNO}_3$ , i koja suštinski predstavlja završetak započete oksidacije Sn u koraku luženja osnovnih metala, nameće potrebu implementacije komplikovanih piro-hidrometalurških metoda u naknadnim rafinacionim koracima. Dalje, iako je tokom ispitivanja efikasnosti luženja Pb i Sn rastvorom HCl efikasnost izluženja Sn iznosila 92%, uticaj visoke temperature i koncentracije  $\text{Cl}^-$  jona, podstiču formiranje vrlo stabilnih hloridnih taloga Pb i Ag. Ova pojava od posebnog je značaja u pogledu potencijalnih gubitaka Ag koji mogu nastati transformacijom i taloženjem  $\text{AgCl}$ , što u krajnjem kao posledica visoke vrednosti ovog metala može uticati na celokupnu ekonomsku opravdanost hidrometalurškog tretmana.

Sa druge strane, ispitivanjem efikasnosti luženja rastvorom  $\text{HNO}_3$ , utvrđena je visoka kompatibilnost i selektivnost koraka luženja i dobijanja Pb i Ag iz rastvora nakon luženja. Dodatnu prednost usvajanja ovog procesnog koraka u cilju selektivnog dobijanja Pb i Ag predstavlja činjenica da se finalna rafinacija ovih hloridnih taloga izvodi vrlo jednostavnim metodom koja se suštinski zasniva na visokoj rastvorljivosti  $\text{PbCl}_2$  u vrućoj destilovanoj vodi, dok  $\text{AgCl}$  zaostaje u nerastvornom ostatku. Upravo zato, luženje rastvorom  $\text{HNO}_3$ , usvojen je kao drugi procesni korak selektivnog

dobijanja metala iz granulata štampanih ploča. Obzirom na ostvareni stepen izluženja Ag, koji je nakon 1h iznosio preko 69%, dodatnim testom i uvećanjem koncentracije HNO<sub>3</sub> i vremena luženja, definisani su optimalni procesni parametri, prikazani u tabeli 33.

Tabela 33. Optimalni procesni parametri luženja Pb i Ag

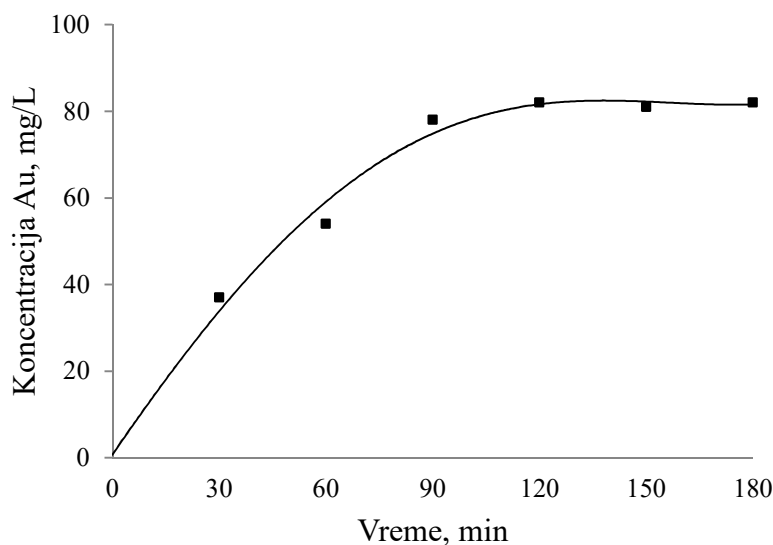
<i>Parametar</i>	<i>Jedinica</i>	<i>Vrednost</i>
Temperatura	°C	80
Vreme	h	2
HNO <sub>3</sub> konc.	M	8
Č:T odnos	g/L	200
Brzina mešanja	o/min	300

Tabela 34. Optimalni procesni parametri dobijanja Pb i Ag nakon luženja

<i>Parametar</i>	<i>Jedinica</i>	<i>Vrednost</i>
Temperatura	°C	23
Vreme	min	10
Brzina mešanja	o/min	-
NaCl (4M) višak	mas.%	100

#### ***Luženje i dobijanje plemenitih metala***

U finalnom koraku izveden je jedan test optimizacije luženja PM, pre svega Au, upotrebom carske vode kao izluživača. S obzirom na visoku rastvorljivost Au u koncentrovanom rastvoru carske vode, tokom testa ispitivana je samo kinetika luženja Au, analizom koncentracije u rastvoru u vremenskim intervalima od 30 min, u ukupnom trajanju od 3h. Fiksni procesni parametri bili su: temperatura 60°, brzina mešanja 300 o/min i odnos Č:T 200 g/dm<sup>3</sup>. Pre izvođenja eksperimenta, uzorak mase 500,00g granulata štampanih ploča, rastvaran je 50 vol.% rastvorom HNO<sub>3</sub> na temperaturi od 80°C u cilju uklanjanja metala (osnovnih, Pb i Ag) i prilagođavanja sastava granulata poslednjem koraku selektivnog dobijanja metala iz granulata štampanih ploča. Nakon fazne separacije, ispiranja i sušenja, uzorak mase 200,00g korišćen je u testu luženja Au rastvorom carske vode. Kinetika luženja Au rastvorom carske vode prikazana je na slici 33.



Slika 33. Kinetika luženja Au rastvorom carske vode

Kao što je prikazano, nakon 90 min luženja, postignuta je potpuna efikasnost izluženja Au iz uzorka granulata, pri čemu tokom preostalih 90 min nije bilo promene koncentracije Au u rastvoru.

Nakon luženja i fazne separacije, dobijanje Au iz rastvora vršeno je postupkom redukcije čvrstim fero-sulfatom na sobnoj temperaturi i bez mešanja rastvora. Redukcija je izvođena 100% viškom fero-sulfata. Pre izvođenja procesa redukcije, uklanjanje viška azotne kiseline iz rastvora carske vode, vršeno je dodatkom uree do prestanka izdvajanja azotnih oksida. Karakteristika procesa redukcije Au fero-sulfatom ogleda se u vrlo intenzivnoj reakciji, pri čemu se redukcija odvija gotovo trenutno i praćena je pojavom karakterističnog oblaka tamno braon boje pri dnu otvorenog reaktora. Analiza koncentracije Au u rastvoru pre i nakon redukcije, odnosno efikasnost procesa dobijanja Au iz rastvora prikazana je u tabeli 35.

Tabela 35. Efikasnost procesa redukcije Au iz rastvora carske vode

$C_{Au}$ pre, mg/L	$C_{Au}$ nakon, mg/L	Efikasnost (%)
82	3	96,34



Nakon redukcije, u cilju dobijanja Au u metaličnom obliku, dobijeni talog je ispiran duplo destilovanom vodom, dekantiran, sušen i žaren u elekto otpornoj peći na temperaturi od 1000°C u trajanju od 1h. Dobijena masa metaličnog Au iznosila je 78 mg. Talog nakon redukcije, kao i metalično Au nakon žarenja prikazani su na slici 34.



a)



b)

Slika 34. Talog nakon redukcije Au (a) i metalično Au nakon žarenja (b)

## Uvećani laboratorijski test

Integriranje svih tehnoloških operacija, zasnovanih na prethodno definisanim optimalnim procesnim parametrima selektivnih koraka luženja i dobijanja metala iz rastvora nakon luženja, u integralni hidrometalurški postupak selektivnog dobijanja metala iz granulata štampanih ploča, testirano je na nivou uvećanog laboratorijskog testa. Testiranje je sprovedeno u cilju ispitivanja opšte kompatibilnosti svih primenjenih operacija ali i sveobuhvatnijeg sagledavanja svih tehnoloških parametara koji služe kao baza za izradu dizajna procesa.

Postupak izvođenja uvećanog laboratorijskog testa suštinski se sastojao od sukcesivnog izvođenja prethodno optimizovanih tehnoloških operacija selektivnog dobijanja metala iz granulata štampanih ploča, ali na uvećanom nivou. U odnosu na prethodno definisane korake, obzirom na utvrđenu transformaciju Sn u fino suspendovani oblik  $\text{SnO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ , dobijanje Sn izvršeno je implementacijom mehaničkog separacionog postupka u ranoj fazi hidrometalurškog tretmana, čime je omogućeno formiranje frakcije materijala čiju osnovu čini Sn, a bez implementacije dodatnih hidrometalurških operacija i dodatne potrošnje hemikalija, energije i vremena. Izdvajanje suspendovanog Sn izvršeno je kombinacijom filtracije tromelovim sitom i postupkom koagulacije.

Uvećani laboratorijski test, izveden je kroz tri tehnološke sekcije:

- (i) Luženje i dobijanje osnovnih metala i mehaničko izdvajanje Sn
- (ii) Luženje i dobijanje Pb i Ag
- (iii) Luženje i dobijanje Au

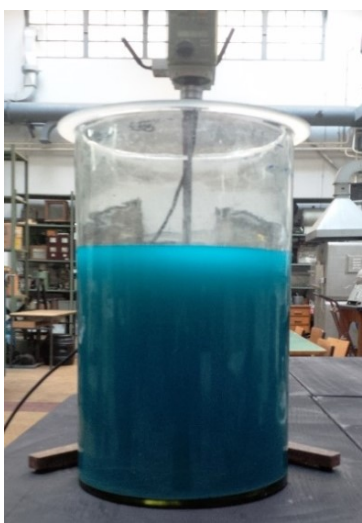
Nakon svakog koraka selektivnog luženja i fazne separacije, čvrsti ostatak ispiran je destilovanom vodom a dobijeni rastvor od ispiranja mešan je sa rastvorom nakon luženja.

Dalje, u cilju redukcije potrošnje reagensa kao i značajne promene morfologije materijala (uvećani sadržaj frakcije  $<250\mu\text{m}$ ), u koracima luženja Pb-Ag i Au, Č:T je uvećan na 500g/L. Sumarni prikaz optimizovanih procesnih parametara svakog od tehnološkog koraka dat je u Tabeli 36.

Tabela 36. Prikaz primenjenih procesnih parametara

Red. Br.	Sekcija	Tehnološka operacija	Parametar	Jedinica	Vrednost
I	Osnovni metali + Sn	Luženje osnovnih metala	Temperatura	°C	70
			Vreme	h	8
			H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> konc	ml/h	200
			H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konc.	M	1.5
			Č:T odnos	g/L	200
			Brzina mešanja	o/min	300
		Mehaničko izdvajanje Sn	Vreme	min	10
			Koagulant	ml/L	2
		Cementacija Ag	Fracija	µm	<100
			Temperatura	°C	30
			Vreme	min	30
		Elektroliza Cu	Brzina mešanja	o/min	100
			Cu višak	mas. %	100
			Temperatura,	°C	40
			Vreme,	h	12
			Gustina struje,	A/m <sup>2</sup>	120
			Napon,	V	2,2
		Cementacija Fe i Ni	Brzina mešanja,	o/min	100
			Temperatura	°C	30
Vreme	min		30		
Brzina mešanja	o/min		100		
Zn višak	mas. %		50		
II	Pb i Ag	Pb–Ag luženje	Temperatura	°C	80
			Vreme	h	2
			HNO <sub>3</sub> konc.	M	8
			Č:T odnos	g/L	500
			Brzina mešanja	o/min	300
	Taloženje Pb i Ag	Temperatura	°C	23	
		Vreme	min	10	
		Brzina mešanja	o/min	-	
		NaCl (4M) višak	mas. %	100	
		III	Au	Au luženje	Temperatura
Vreme	h				2
AR konc.	M				-
Č:T odnos	g/L				500
Brzina mešanja	o/min			300	
Redukcija Au	Temperatura			°C	23
	Vreme			min	10
	Brzina mešanja			o/min	-
	FeSO <sub>4</sub> višak	mas. %	100		

Svi dobijeni produkti uvećanog laboratorijskog testa selektivnog luženja metala iz granulata štampanih ploča, prikazani su na slici 35.a)-h)



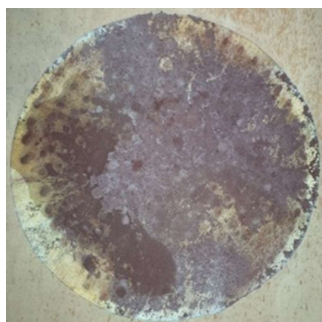
a) Rastvor nakon luženja osnovnih metala



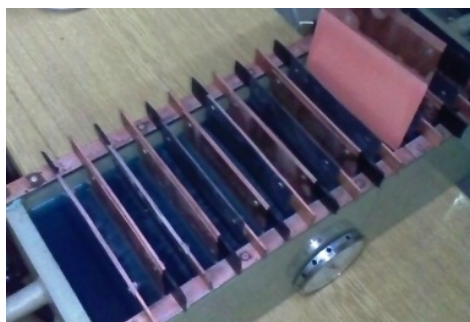
b) Taloženje Sn nakon koagulacije



a) Regenerisan rastvor nakon elektrolize Cu



c) Ag cement



d) Katodni Cu



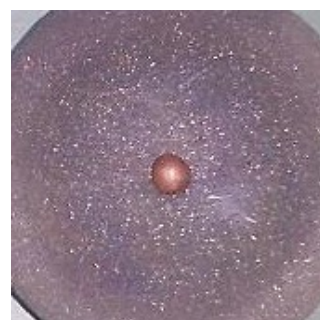
e) Fe-Ni cement



f) Taloženje  $PbCl_2$ -AgCl



g) Rafinisano Ag



h) Ožareno Au

Slika 35. Dobijeni produkti nakon uvećanog laboratorijskog testa

Hemijski sastav rastvora nakon luženja osnovnih metala, Pb i Ag i luženja Au, određen AAS metodom, prikazan je u tabeli 36, dok je hemijski sastav finalnog čvrstog ostatka nakon svih koraka luženja čija je masa iznosila 2,574 kg, prikazan u tabeli 37, određen ICP-MS metodom.

Tabela 36. Koncentracije metala u rastvorima nakon luženja i dobijanja metala

<i>Rastvor</i>	<i>Zapremina, L</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>	<i>Sn</i>	<i>Ag</i>	<i>Au</i>
		<i>g/L</i>							
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30	2,65	3,61	0,21	0,04	0,08	0,06	<0,01	n.d.
HNO <sub>3</sub>	20	n.d.	n.d.	n.d.	0,05	0,04	0,04	0,01	n.d.
AR	6	-	-	-	-	-	-	-	-

n.d.-nije detektovano  
- nije analizirano

Tabela 37. Hemijski sastav čvrstog ostatka nakon selektivnog luženja metala

<i>Si</i>	<i>Al</i>	<i>Sn</i>	<i>Ca</i>	<i>Ba</i>	<i>Nemetalično</i>		<i>Zn</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Co</i>
			<i>mas.%</i>						<i>ppm</i>		
26,39	7,08	2,24	1,78	8,03	54,34		19	1,6	1,3	<0,1	<0,1
<i>Pb</i>	<i>Sb</i>	<i>Ti</i>	<i>As</i>	<i>Cd</i>	<i>Ag</i>	<i>Au</i>	<i>Pd</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>	<i>Hg</i>	<i>Be</i>
<i>ppm</i>											
1,4	16	47	3,1	0,61	0,4	0,9	<0,1	<0,1	5,5	<0,1	<0,1

Hemijski sastav dobijenih produkata u elementarnom obliku određen XRF metodom, distribucija metala u pojedinim produktima i efikasnost procesa prikazan je u tabeli 38.

Tabela 38. Hemijski sastav dobijenih produkata, distribucija metala i efikasnost procesa

<i>Produkt</i>	<i>Masa, g</i>		<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>	<i>Sn</i>	<i>Ag</i>	<i>Au</i>
Sn talog	232,10	mas.%	0,14	0,04	<0,01	6,41	30,53	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
		g	0,33	0,09	n.d.	14,90	<b>70,88</b>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
Ag cement	8,20	mas.%	81,93	0,12	0,11	0,02	0,02	16,89	<i>n.d.</i>
		g	6,72	0,01	0,01	0,00	0,00	<b>1,38</b>	<i>n.d.</i>
Katodni Cu	1250,00	mas.%	99,71	<i>n.d.</i>	0,11	0,04	0,08	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
		g	<b>1245,8</b>	<i>n.d.</i>	1,37	0,50	1,00	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
Fe-Ni cement	51,06	mas.%	2,34	74,77	11,51	0,09	0,02	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
		g	1,19	<b>38,18</b>	<b>5,88</b>	0,05	0,01	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
Pb i Ag talog	118,10	mas.%	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	81,33	0,07	18,6	<i>n.d.</i>
		g	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<b>95,97</b>	0,08	<b>21,95</b>	<i>n.d.</i>
Au	0,92	mas.%	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	>99,9
		g	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<b>0,92</b>
Ukupno		g	<b>1246</b>	<b>38</b>	<b>6</b>	<b>96</b>	<b>71</b>	<b>23</b>	<b>0,92</b>

n.d. – nije detektovano

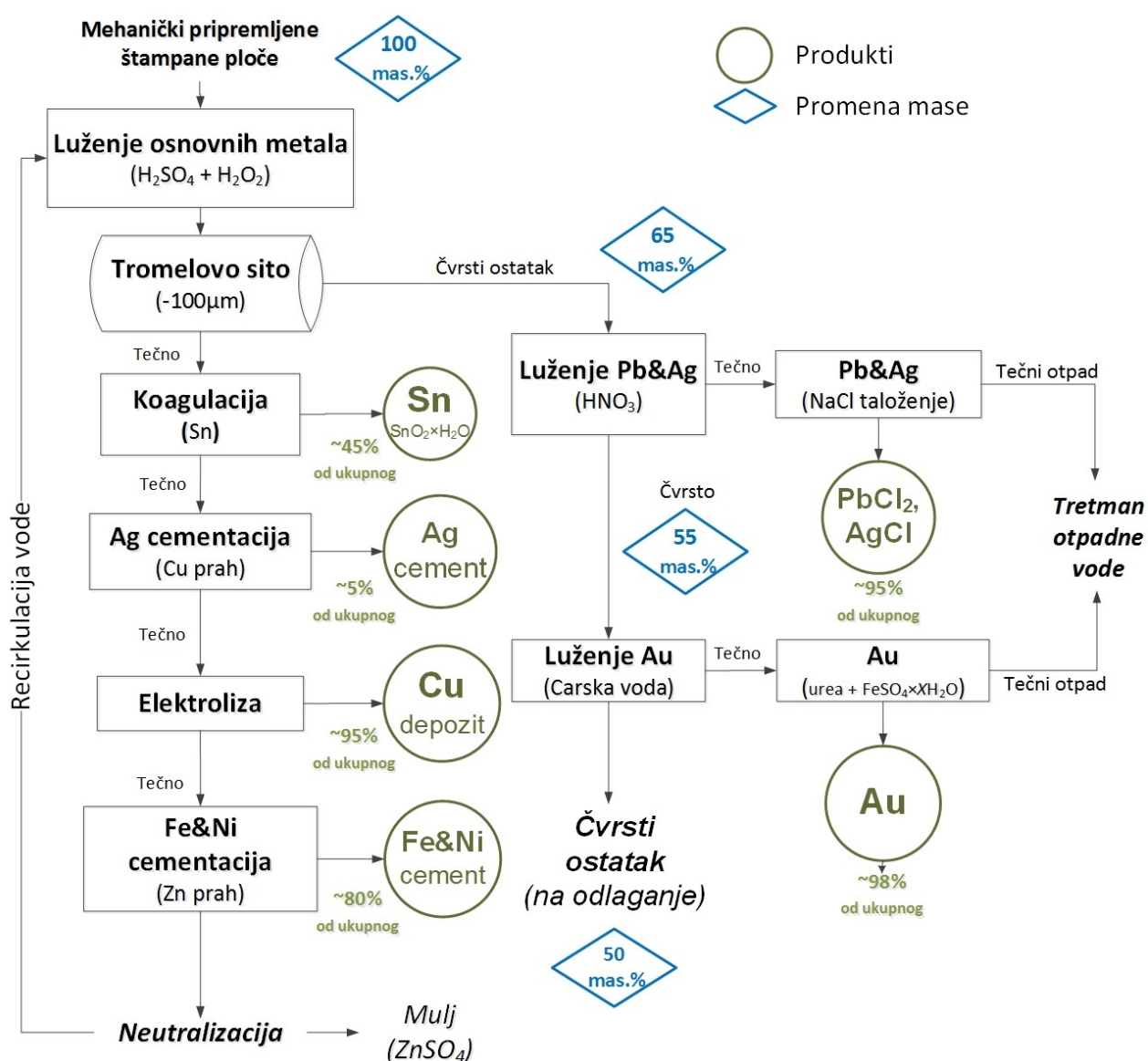
Na osnovu prikazanih vrednosti sadržaja zaostalih metala u rastvorima nakon luženja kao i distribucije istih u dobijenim produktima, efikasnost svakog koraka selektivnog dobijanja metala iz granulata štampanih ploča je određena računskim putem. Ostvarene efikasnosti primenjenog integralnog hidrometalurškog postupka prikazane su u Tabeli 39.

Tabela 39. Ostvarene efikasnosti integralnog hidrometalurškog postupka

<i>Redni br.</i>	<i>Selektivna operacija</i>	<i>Efikasnost, %</i>
I	Dobijanje Sn	54
	Cementacija Ag	>98
	Dobijanje Cu	93
	Dobijanje Fe	85
	Dobijanje Ni	72
II	Dobijanje Pb	>98
	Dobijanje Ag	>98
III	Dobijanje Au	>98

## Dizajn procesa

Na bazi svih prethodno dobijenih rezultata, izvršeno je definisanje integralnog hidrometalurškog postupka selektivnog dobijanja osnovnih i plemenitih metala iz otpadnih štampanih ploča. Tehnološka šema integralnog hidrometalurškog postupka selektivnog dobijanja metala iz granulata štampanih ploča, zajedno sa masenim bilansom i distribucijom targetiranih metala u različitim frakcijama definisanog procesa, prikazan je na Slici 36.



Slika 36. Tehnološka šema integralnog hidrometalurškog procesa



## Tehno-ekonomska analiza

Nakon eksperimentalne verifikacije izvodljivosti procesa, izvršena je tehno-ekonomska analiza definisanog procesa, simulacijom tretmana jedne tone granulata štampanih ploča, koristeći SuperPro Designer softver. Dobijeni izveštaj analize troškova, korišćen je u cilju određivanja operativnih troškova (sirovina, energije, radne snage i troškova odlaganja otpada) za tretman jedne tone otpadnog materijala. Vrednost dobijenih proizvoda a samim tim podaci o ostvarenoj dobiti, utvrđeni su kao 70% od trenutne cene metala preuzetih sa berze London Metal Exchange ([www.lme.com](http://www.lme.com)) i Gold Price ([www.goldprice.org](http://www.goldprice.org)). Troškovi radne snage, potrošnje energije i odlaganja otpada formirani su na bazi proseka za zemlje Evropske Unije. Pored toga, izvedena tehno-ekonomska analiza obuhvatila je procenu povrata investicije zasnovanu na pretpostavljenoj ceni opreme karakteristične za rafinaciju plemenitih metala hidrometalurškim putem.

Tabela 40. Tehno-ekonomska analiza definisanog procesa

<b>1, EXECUTIVE SUMMARY (2015 prices)</b>				
Total Capital Investment		3,360,000.00	€	
Capital Investment Charged to This Project		3,360,000.00	€	
Operating Cost		5,757.69	€/charge	
Production Rate-MP		0.18	kg MP/charge	
Total Revenues		7,372.94	€/charge	
Gross Margin		21.91	%	
Return On Investment		0.04	%	
Payback Time		2,774	charges	
<b>2, MAJOR EQUIPMENT SPECIFICATION AND FOB COST (2015 prices)</b>				
Name	Description	Unit Cost (€)	Cost (€)	
	Hydrometallurgical equipment	2,500,000.00	2,500,000.00	
	Mechanical preparation equipment	750,000.00	750,000.00	
		<b>TOTAL</b>	<b>3,250,000.00</b>	
<b>3, LABOR COST - PROCESS SUMMARY</b>				
Labor Type	Cost (€/h)	h/charge	€/charge	%
Leaching Operator	22.00	8.00	176.00	28.43
Filter Operator	22.00	4.00	88.00	14.22
Engineer	45.00	4.00	180.00	29.08
	Overhead		175.00	
	<b>TOTAL</b>		<b>619.00</b>	<b>10.75</b>
<b>4, RAW MATERIALS COST - PROCESS SUMMARY</b>				
Bulk Raw Material	Cost (€/kg)	kg/charge	€/charge	%
Granulate, est.	3.00	1,000.00	3,000.00	
		<b>sum</b>	<b>3,000.00</b>	<b>52.10</b>

Zinc, powder		2.85	10.00	28.50	0.49
Copper, powder		8.76	1.00	8.76	0.15
Water		0.01	5,000.00	50.00	0.87
Hydrochloric acid		0.15	250.00	37.50	0.65
Nitric Acid	<i>PM leaching</i>	0.32	410.00	131.20	2.28
	<i>Pb_Ag leaching</i>	0.32	750.00	240.00	4.17
Koagulant		10.00	1.00	10.00	0.17
Ca Hydroxide		0.24	400.00	97.20	1.69
HydroPeroxide		0.31	180.00	54.90	0.95
Sulfuric Acid		0.17	490.00	81.83	1.42
Ferrous sulfate		15.00	1.00	15.00	0.26
Sodium Chloride		0.07	15.00	1.05	0.02
			<b>sum</b>	<b>755.94</b>	<b>13.13</b>
<b>TOTAL</b>			<b>8,508.00</b>	<b>3,755.94</b>	<b>65.23</b>

#### 5, WASTE TREATMENT/DISPOSAL COST (2015 prices) - PROCESS SUMMARY

Waste Category	Cost (€/kg)	kg/charge	€/charge	%
Solid Waste	0.35	300.00	105.00	0.00
Aqueous Liquid				
BM leaching	0.10	5,000.00	500.00	1.00
Pb-Ag leaching	0.10	1,300.00	130.00	2.00
Au leaching	0.10	1,000.00	100.00	3.00
Emissions	0.10	1,000.00	100.00	0.00
<b>TOTAL</b>		<b>8,600.00</b>	<b>935.00</b>	<b>16.24</b>

#### 6, UTILITIES COST (2015 prices) - PROCESS SUMMARY

Utility	Cost (€)	Amount, kg	€/charge	%
Electricity, kWh	0.17	450	76.50	98.40
Steam, kg	0.003	205	0.66	0.84
Cooling Water, m3	0.01	10.55	0.11	0.14
Chilled Water, m3	0.01	48.38	0.48	0.62
<b>TOTAL</b>			<b>77.75</b>	<b>1.35</b>

#### 7, OPERATING COST (2015 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	€	%
Raw Materials	3,755.94	65.23
Labor-Dependent	619.00	10.75
Laboratory/QC/QA	150.00	2.61
Waste Treatment/Disposal	935.00	16.24
Utilities	77.75	1.35
Miscellaneous	220.00	3.82
<b>TOTAL</b>	<b>5,757.69</b>	<b>100.00</b>

#### 8, PROFITABILITY ANALYSIS (2013 prices)

A,	Direct Fixed Capital	3,250,000.00	€
B,	Working Capital	0.00	€
C,	Startup Cost	50,000.00	€
D,	Up-Front R&D	60,000.00	€
E,	Up-Front Royalties	0.00	€
F,	Total Investment (A+B+C+D+E)	3,360,000.00	€
G,	Investment Charged to This Project	3,360,000.00	€

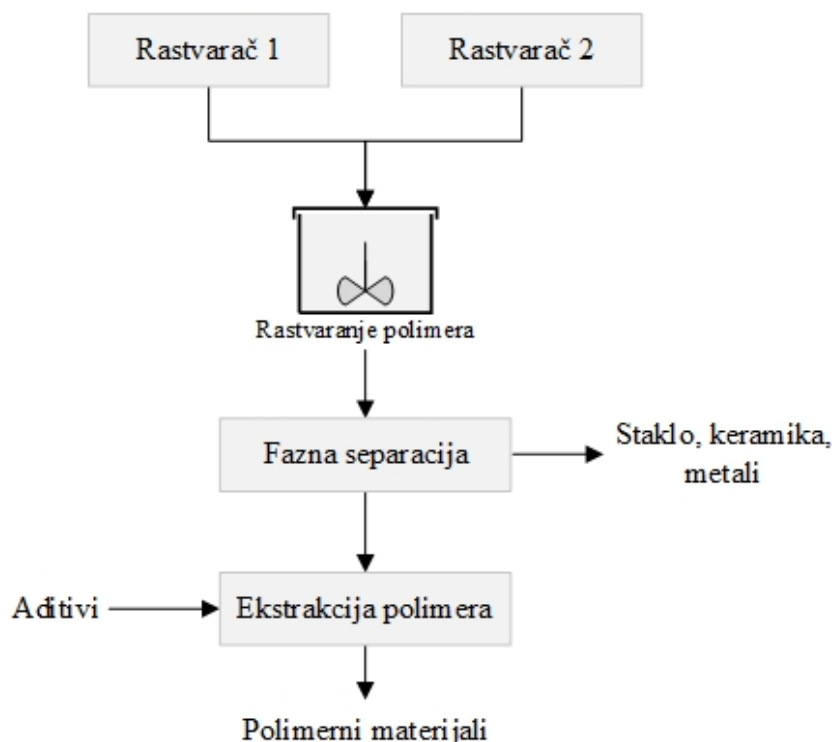
<b>H,</b>	<b>Revenue Stream Flowrates</b>		
	Total flow in Ag cement	0.20	kg/charge
	Total flow in Copper	250.00	kg/charge
	Total flow in Fe&Ni cement	8.80	kg/charge
	Total flow in Pb	9.60	kg/charge
	Total flow in Silver	4.60	kg/charge
	gold (in Au)	0.18	kg/charge
	Total flow in Sn	14.20	kg/charge
<b>I,</b>	<b>Selling / Processing Price</b>		
	Total flow in Ag cement	320.00	€/kg
	Total flow in Copper	3.45	€/kg
	Total flow in Fe&Ni cement	1.02	€/kg
	Total flow in Pb	1.30	€/kg
	Total flow in Silver	320.00	€/kg
	Gold (in Au)	26,000.00	€/kg
	Total flow in Sn	11.90	€/kg
<b>J,</b>	<b>Revenues</b>		
	Ag cement	64.00	€/charge
	Copper	862.50	€/charge
	Fe&Ni cement	8.98	€/charge
	Pb	12.48	€/charge
	Silver	1,472.00	€/charge
	Gold	4,784.00	€/charge
	Tin	168.98	€/charge
	<b>Total Revenues</b>	<b>7,372.94</b>	€/charge
K,	Operating Cost	5,757.69	€/charge
L,	Gross Profit (J-K)	1,615.25	€/charge
M,	Taxes 25%	403.81	€/charge
N,	Net Profit (L-M)	1,211.44	€/charge

Kao što je prikazano u prethodnoj tabeli, implementacijom predloženog hidrometalurškog postupka, ukupni operativni troškovi procenjeni su na oko 5700 €/t. Međutim, analizom strukture troškova, uočljivo je da cena granulata u ukupnim troškovima učestvuje sa preko 65%, dok troškovi tretmana krajnjih otpadnih materijala i angažovane radne snage, učestvuju sa preko 16% i 10% redom. Na osnovu ostvarenog neto profita, koji po sadašnjim cenama je procenjen na oko 1200 €/t, povrat investicije se može očekivati nakon osam godina rada postrojenja. Ipak, obzirom na trenutno niske cene metala, kao i visok udeo troškova radne snage i tretmana finalnih otpadnih frakcijama višim stepenom automatizacije postrojenja kao i implementacijom postrojenja za tretman otpadnih voda, moguće je značajno unaprediti ekonomski aspekt predloženog tehnološkog postupka.

## Tretman otpadnih materija

Kao što je prikazano u Tabeli 37, pored zaostalog Sn, osnovu ove frakcije čine polimerni i staklo-keramički materijali koje karakteriše nizak stepen rastvorljivosti u rastvorima kiselina. Ipak, generičko poreklo ovog materijala, i činjenica da kao takav predstavlja opasan otpad, zahteva i definisanje krajnjeg načina postupanja sa istim.

U opštem smislu, brojni procesi koji se koriste u industriji reciklaže plastike, upravo su dizajnirani na način da omoguće vrlo efikasno razdvajanje polimernih materijala od različitih primesa poput aditiva, papira, stakla, metala i dr. U tom smislu, specifičnim prilagođavanjem razvijeno je nekoliko tehnoloških postupaka, poput Creasol ili Centrevap procesa, kojim je omogućeno vrlo uspešno razdvajanje polimernih materijala od staklo-keramičkih i/ili metalnih materijala, a potom i njihova regeneracija. Suštinski, ovi procesi sastoje se od tretmana ulaznog materijala organskim rastvaračima sa visokom tačkom ključanja, poput, glikola, toluena, ksilena ili metil-etil ketona, kojima se polimerni materijali prevode u rastvor. Nakon fazne separacije koja se izvodi ili postupkom filtriranja ili centrifugiranja pulpe, čvrsti ostatak sa sadržajem metala, stakla i keramike se izdvaja, a u nastavku procesa, rastvor se tretira različitim ekstrakcionim postupcima gde se kao krajnji proizvod dobija sirovi polimerni materijali. Šematski prikaz ovih procesa dat je na Slici 37.



Slika 37. Šematski prikaz tretmana plastike iz e-otpada

Primenjenim tehnološkim rešenjima, zaostala frakcija predstavlja materijal čiju osnovu sačinjavaju konstituenti staklo-keramičkih materijala poput oksida Si, Al, Ba i Ca sa primesama metala. U cilju definisanja finalnog načina postupanja, ispitivana je mogućnost stabilizacije otpadnog LCD stakla, koji po svom sastavu i generičkom poreklu odgovara sastavu ove frakcije, kroz sinergetski efekat sa specifičnim železonosnim nus-produktima, poput EAFD. U tom smislu, ispitivanje je sprovedeno analizom mogućnosti stabilizacije i valorizacije EAFD i LCD postupkom konvencionalnog načina sinteze i termičkim tretmanom sintetisanog materijala. Ispitne mešavine u različitim odnosima EAFD i LCD, izrađene su shodno matrici experimenta prikazanoj u Tabeli 41.

Tabela 41. Matrica ispitivanih smeša EAFD i LCD

<i>Serij a</i>	<i>Temp. sinterovanj a</i>	<i>Uzora k br.</i>	<b>EAF D</b>	<b>LC D</b>	<i>Serij a</i>	<i>Temp. sinterovanj a</i>	<i>Uzora k br.</i>	<b>EAF D</b>	<b>LC D</b>
			<b>%</b>					<b>%</b>	
I	600 °C	1.1	75,00	25,0 0	IV	750 °C	4.1	75,00	25,0 0
		1.2	68,75	31,2 5			4.2	68,75	31,2 5
		1.3	62,50	37,5 0			4.3	62,50	37,5 0
		1.4	55,00	45,0 0			4.4	55,00	45,0 0
II	650 °C	2.1	75,00	25,0 0	V	800 °C	5.1	75,00	25,0 0
		2.2	68,75	31,2 5			5.2	68,75	31,2 5
		2.3	62,50	37,5 0			5.3	62,50	37,5 0
		2.4	55,00	45,0 0			5.4	55,00	45,0 0
III	700 °C	3.1	75,00	25,0 0	VI	900 °C	6.1	75,00	25,0 0
		3.2	68,75	31,2 5			6.2	68,75	31,2 5
		3.3	62,50	37,5 0			6.3	62,50	37,5 0
		3.4	55,00	45,0 0			6.4	55,00	45,0 0

U slučaju uzoraka Serije VI, već nakon 20 minuta žarenja na temperaturi od 900°C, uočen je početak procesa topljenja, te kao takvi nisu bili predmet daljih ispitivanja.

Hemijski sastav polaznih materijala, EAFD i LCD stakla, preračunat na sadržaj oksida, prikazan je u tabeli 42, dok je hemijski sastav sinterovanih uzoraka na graničnim temperaturama, 600 i 800°C, preračunat na sadržaj oksida, prikazan u tabeli 43. Kao što je prikazano, u zavisnosti od temperature sinterovanja, isparljive materije (IM) kreću se u granicama od 3,17 do 6,12 i odnose se na hlorna i nitratna isparenja kao i isparenja ZnO.

Tabela 42. Hemijski sastav polaznih materijala

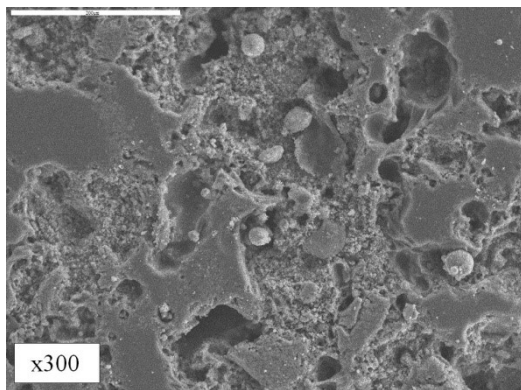
<i>Element</i>	<i>EAFD</i>	<i>LCD staklo</i>	<i>Element</i>	<i>EAFD</i>	<i>LCD staklo</i>
	<i>mas. %</i>			<i>mas. %</i>	
Si (SiO <sub>2</sub> )	4,89	47,31	Na <sub>2</sub> O	3,67	3,26
Al (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,27	6,29	K <sub>2</sub> O	2,56	4,66
Fe (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	25,37	0,85	S (SO <sub>3</sub> )	2,74	0,12
Ca (CaO)	6,5	3,66	C	1,08	n,d,
Mg (MgO)	7,93	0,95	Cd	0,10	0,01
Pb (PbO)	3,79	7,91	Cr	0,05	0,02
Zn (ZnO)	37,76	0,22	Cu	0,18	0,03
Mn (MnO)	2,12	0,02	Cl	0,98	0,07
Sr (SrO)	n.d.	7,60	As	0,004	0,28
Ba (BaO)	n.d.	16,73			

n.d. – nije detektovano

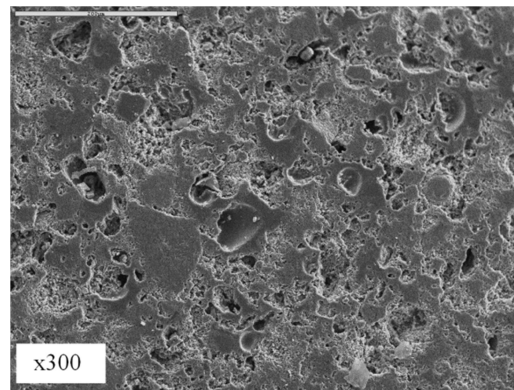
Tabela 43. Hemijski sastav uzoraka sinterovanih na 600°C i 800°C

<i>Uzorak br.</i>	<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>SiO<sub>2</sub></i>	<i>CaO</i>	<i>ZnO</i>	<i>IM</i>	<i>Fe<sub>uk</sub></i>
1.1	27,56	24,55	13,56	24,55	4,36	19,29
1.2	25,18	30,71	13,11	22,94	4,02	17,63
1.3	23,95	34,58	12,84	20,39	3,98	16,77
1.4	22,39	36,16	12,21	18,84	3,17	15,67
5.1	21,12	28,96	13,54	25,68	6,12	14,78
5.2	20,54	30,89	13,01	24,56	5,83	14,38
5.3	18,97	33,78	12,94	21,46	5,26	13,28
5.4	16,76	39,39	12,64	19,74	4,96	11,73

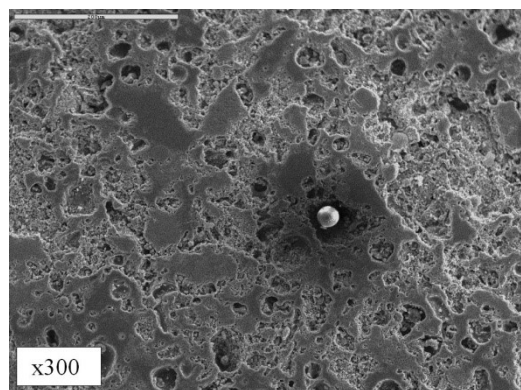
Mikrostrukturnom analizom površina uzoraka sinterovanih na 600 i 800°C, dobijeni su rezultati koji ukazuju da se primenjenim postupkom dobija materijal čija je struktura tipična za porozne keramičke materijale. Na prikazanim mikrofotografijama, Slika 38 a)-h), uočljivo je da se sa povećanjem udela EAFD povećava i ukupna poroznost materijala. Sa druge strane, sa porastom temperature sinterovanja uočljivo je povećanje gustine uzorka, kao posledica povećanja stepena sinterovanja.



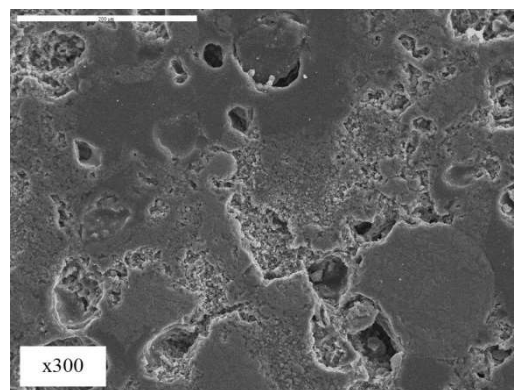
a) 1.1



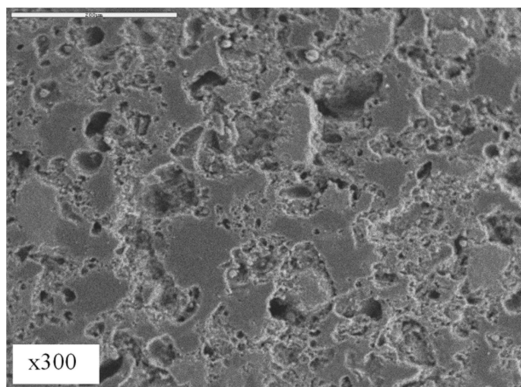
b) 5.1



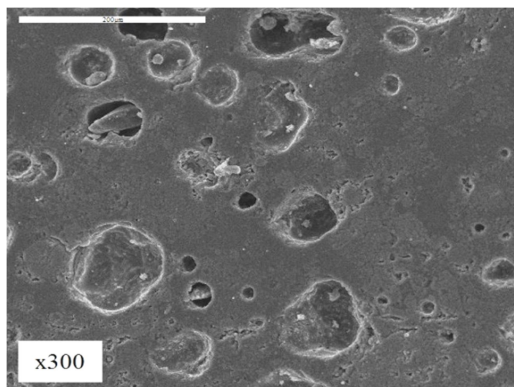
c) 1.2



d) 5.2

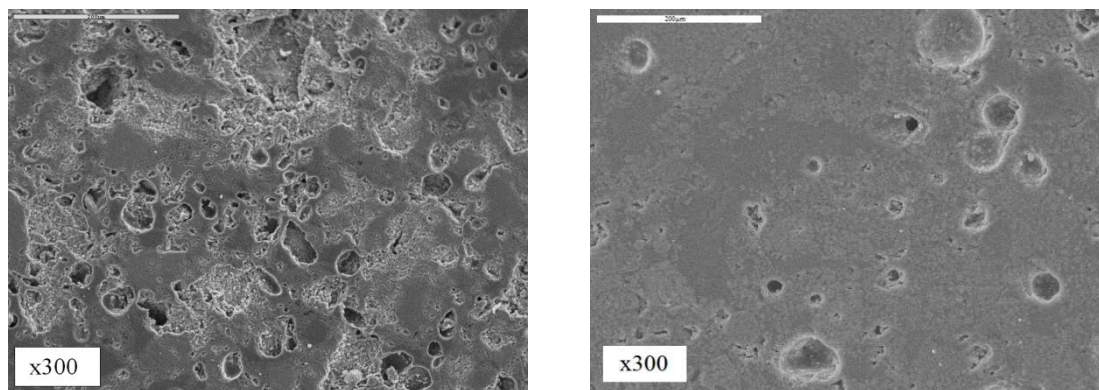


e) 1.3



f) 5.3



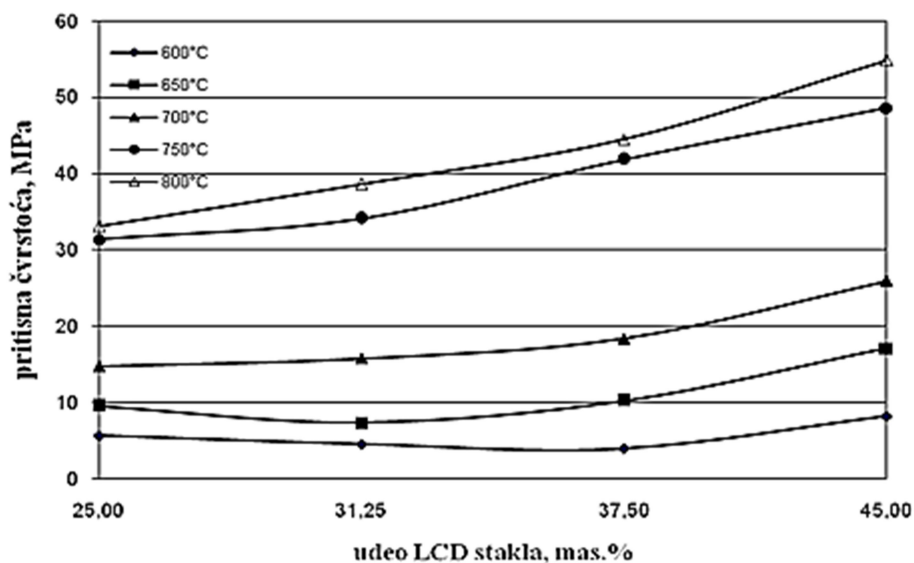


g) 1.4

h) 5.4

Slika 38. SEM fotografije mikrostrukture sinterovanih uzoraka

Kao što je uočeno, temperatura sinterovanja vezana je za procese obrazovanja poroznosti, odnosno, promene gustine materijala, što konačno utiče na promene mehaničkih svojstava materijala, posebno na pritisnu čvrstoću sinterovanih uzoraka. Sinterovanje na višim temperaturama, pozitivno utiče na pritisnu čvrstoću, jer se time utiče na povećanje gustine materijala. Kao što je očekivano, dobijeni rezultati, prikazani na Slici 39, pokazuju da sa povećanjem temperature sinterovanja generalno raste i pritisna čvrstoća tretiranog materijala, što je posebno izraženo u slučaju smanjenja udela EAFD, i što je u saglasnosti sa ranije dobijenim rezultatima uticaja temperature sinterovanja i sastava ispitivanih uzoraka na gustinu materijala.



Slika 39. Pritisna čvrstoća sinterovanih uzoraka



U poslednjem koraku ispitivanja mogućnosti stabilizacije otpadnog LCD stakla i EAFD, izvršeno je određivanje stepena izluženja teških metala iz polaznih materijala i sinterovanih uzoraka standardnim testom izluženja (*Toxicity characteristic leaching procedure, eng. TCLP*). Na osnovu dobijenih rezultata, prikazanih u tabeli 44, ustanovljeno je da stepen izluženja teških metala iz LCD stakla, u svim slučajevima se nalazi ispod maksimalne dozvoljene koncentracije, dok u slučaju EAFD, dobijeni rezultati pokazali su da izluženja Pb i Cd višestruko prelaze maksimalnu dozvoljenu koncentraciju.

Sa druge strane, na osnovu dobijenih rezultata izluženja teških metala iz sinterovanih uzoraka, ustanovljeno je primenjenim postupkom moguće izvršiti potpunu stabilizaciju materijala, odnosno, da je stepen izluženja Cd, Cr i Pb, u slučaju svih sinterovanih uzoraka, ispod maksimalno dozvoljenih koncentracija, dok je u slučaju Zn, iako za Zn ne postoje granične vrednosti, u poređenju sa početnim vrednostima, uočeno značajno smanjenje stepena izluženja.

Tabela 44. TCLP koncentracije EAFD i LCD i sinterovanih uzoraka

<i>Uzorak.</i>	Cd (mg/l)	Cr (mg/l)	Pb (mg/l)	Zn (mg/l)
EAFD	18,1	<0,1	9,6	583
LCD staklo	<0,05	<0,1	1,0	11
1.1	0,63	<0,1	3,1	258
1.2	0,67	<0,1	1,3	191
1.3	0,45	<0,1	2,2	152
1.4	0,67	<0,1	1,9	120
2.1	0,52	<0,1	3,2	157
2.2	0,49	<0,1	2,1	122
2.3	0,51	<0,1	2,3	148
2.4	0,29	<0,1	1,7	98
3.1	0,11	<0,1	3,4	73
3.2	0,09	<0,1	1,2	49
3.3	0,06	<0,1	4,3	114
3.4	0,41	<0,1	2,3	119
4.1	0,26	<0,1	2,4	109
4.2	0,14	<0,1	1,9	78
4.3	0,07	<0,1	1,8	86
4.4	0,11	<0,1	1,4	47
5.1	<0,05	<0,1	1,5	3,9
5.2	0,04	<0,1	1,4	51
5.3	<0,05	<0,1	1,3	4,6
5.4	0,93	<0,1	1,9	11
Gr. vrednost	1	5	5	-
<i>Metoda</i>	ISO	ISO	ISO	SM
	8288	8288	8288	3111b

## 6. Zaključak

Pirometalurške metode i dalje predstavljaju dominantan način reciklaže e-otpada, uprkos tome što nedovoljna selektivnost, potreba za visoko-efikasnim postrojenjima za tretman otpadnih gasova i visoka investiciona ulaganja, ograničavaju njihovu primenu pri malim operativnim kapacitetima. Nasuprot tome, primenom hidrometalurških operacija se mogu postići značajni pozitivni ekološki i ekonomski efekti, ali primena ovih metoda i dalje predstavlja tehnološki izazov. Osnovni razlog leži u potrebi za iznalaženjem efikasnih i selektivnih hidrometalurških postupaka, sa krajnjim ciljem dostizanja tehno-ekonomske izvodljivost.

U ovoj disertaciji, prikazan je integralni hidrometalurški postupak selektivnog dobijanja metala iz granulata otpadnih štampanih ploča kao alternativa postojećim pirometalurškim postupcima. Termodinamičkom analizom kompleksnog sistema reakcija kao i opsežnom optimizacijom procesnih parametara ustanovljeno da je moguće ostvariti selektivno luženje tri grupe metala: (i) osnovnih metala (Cu, Fe, Ni), (ii) Pb i Ag, (iii) Au, dok je implementacijom jednostavnog mehaničkog postupka separacije moguće izvršiti dobijanje materijala sa uvećanim sadržajem Sn u ranoj fazi tretmana granulata štampanih ploča. Efikasnosti optimizovanih koraka luženja i dobijanja metala, kao i tehničko-tehnološka izvodljivost primenjenih operacija, potvrđene su na nivou uvećanog (pilot) testa, kojim je simuliran integralni hidrometalurški postupak selektivnog dobijanja metala iz granulata štampanih ploča.

Posmatrajući selektivne korake, ostvarene efikasnosti dobijanja osnovnih metala iznosile su Cu (93%), Fe (85%) i Ni (72%). Međutim, obzirom da postupak cementacija Fe i Ni zahteva podešavanje pH vrednosti na 2, relativno nizak sadržaj ovih metala u ulaznom materijalu, kao i potvrđenu mogućnost pune regeneracije rastvora  $H_2SO_4$  nakon elektrolitičkog dobijanja Cu, cementaciju Fe i Ni moguće je vršiti nakon recirkulacije rastvora  $H_2SO_4$  i povećanja koncentracije ovih metala u rastvoru.

Sa druge strane, ispitivanjem mogućnosti selektivnog dobijanja Pb i Sn pokazano je da hidrometalurške metode imaju značajna ograničenja. Naime, iako su sve ispitivane metode u pogledu dobijanja pojedinačnih metala pokazale relativno visoke efikasnosti, glavni nedostatak ovih operacija ogleda se u veoma niskoj selektivnosti. Posmatrajući

rezultate efikasnosti luženja Pb i Sn rastvorom NaOH, ustanovljeno je da luženje ovih metala je praćeno koprecipitacijom odgovarajućih hidroksida što u industrijskim uslovima, usled promena u sadržaju ovih metala u ulazu, može predstavljati značajan problem. Sa druge strane, upotrebom rastvora HNO<sub>3</sub>, ostvarena efikasnost selektivnog luženja Pb i Ag iznosila je preko 98%. Međutim, usled intenzivne oksidacije Sn do vrlo stabilnog SnO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, upotreba HNO<sub>3</sub> kao sredstva za luženje Sn pokazala se izuzetno neefikasnom. Konačno, upotrebom rastvora HCl, ostvarena efikasnost luženja Sn iznosila je preko 90%, ali transformacija Ag u veoma stabilnu so AgCl, a koja nastaje pod uticajem visoke koncentracije Cl<sup>-</sup> jona, predstavlja gubitak ovog vrlo vrednog metala što je sa ekonomskog aspekta potpuno neprihvatljivo.

Ipak, uvođenjem dodatnog filtracionog koraka primenom Tromelovog sita, nakon luženja osnovnih metala moguće je izdvojiti frakciju fino suspendovanih čestica SnO<sub>2</sub> u kojoj sadržaj elementarnog Sn iznosi oko 30 mas.%. Iako ostvarena efikasnost iznosi tek 54%, dobijanje dela Sn bez implementacije hidrometalurških operacija kojom bi se povećala potrošnja energije i reaktanata kao i skraćivanje vremena trajanja narednih filtracionih koraka, veoma povoljno utiče na ekonomski aspekt. Konačno, poslednjim selektivnim korakom luženja, ostvarena efikasnost dobijanja Au upotrebom carske vode, iznosila je preko 98%.

Nakon potvrde procesa na nivou pilot testa, a kao sastavni deo ukupne ocene izvodljivosti procesa, izvršena je tehno-ekonomska analiza procesa sa posebnim osvrtom na cenu koštanja proizvodnog procesa, kojom je pokazana konkurentnost i visok potencijal industrijske primene u slučaju manjih proizvodnih kapaciteta i materijala sa relativno niskim sadržajem Sn. Na osnovu dobijenih rezultata, ukupni operativni troškovi procenjeni su na oko 5700 €/t. Ipak, analizom strukture troškova, uočeno je da cena granulata u ukupnim troškovima učestvuje sa preko 65%, dok troškovi tretmana krajnjih otpadnih materijala i angažovane radne snage, učestvuju sa preko 16% i 10% redom. Na osnovu ostvarenog neto profita, koji po sadašnjim cenama je procenjen na oko 1200 €/t, povrat investicije se može očekivati nakon osam godina rada postrojenja. Ipak, obzirom na trenutno niske cene metala, kao i posebno visok udeo troškova tretmana otpadnih voda, recirkulacijom rastvora H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kao i implementacijom postrojenja za tretman otpadnih voda, moguće je značajno unaprediti ekonomski aspekt predloženog tehnološkog postupka.

U poslednjoj fazi ispitivanja, predlogom načina postupanja sa finalnim čvrstim ostacima nemetalnih materijala nakon hidrometalurškog tretmana, kao i ispitivanjem sinergetskih

efekata sa specifičnim železonošnim materijalima, omogućeno je definisanje bezotpadnog procesa što predmetno istraživanje čini veoma značajnim sa aspekta valorizacije vrednih metala i zaštite životne sredine i industrijske primene. U okviru ispitivanja postupanja sa finalnom frakcijom nemetalnih materijala, konvencionalnom metodom sinteze i termičkog tretmana sinterovanjem EAFD i otpadnog LCD stakla utvrđen je njihov optimalni odnos koji, u pogledu mehaničkih svojstava i stepena izluženja teških metala, obezbeđuje maksimalnu stabilnost materijala, pogodnog za primenu u proizvodnji građevinske keramike kao supstitucija prirodnih materijala nosioca kvarcnih i topiteljskih komponenti, bez narušavanja kvaliteta gotovih proizvoda.

Kako je jedna od glavnih karakteristika hidrometalurških metoda upravo visok stepen prilagodljivosti, predloženi proces može se smatrati veoma fleksibilnim i adekvatnim za tretman štampanih ploča različitog sastava. Upravo zato, na osnovu svih ostvarenih rezultata, integralni hidrometalurški postupak selektivnog dobijanja metala, koji je ustanovljen u okviru ove disertacije, može biti primenljiv kod bilo kog operatera koji se bavi primarnom reciklažom električnog i elektronskog otpada primenom mehaničkih operacija. Šta više, definisani postupak može biti primenjiv i u pirometalurškim postrojenjima u postupcima hidrometalurškog tretmana nestandardnih anodnih muljeva a koje karakteriše visok sadržaj nečistoća poput Pb i Sn.

Dalje, tehno-ekonomskom analizom definisanog procesa određeni su osnovni ekonomski pokazatelji kojima je utvrđen potencijal primenjenog rešenja kao alternative pirometalurškim postupcima, posebno pogodan u slučaju manjih proizvodnih kapaciteta i materijala sa relativno niskim sadržajem Sn. U prilog tome, kako sadašnje stanje u Republici Srbiji u sektoru reciklaže e-otpada se zasniva isključivo na mehaničkom tretmanu i izdvajanju vrednih i opasnih komponenti, primenom predloženog rešenja moguće je upotpuniti tehničko-tehnološki nedostatak koji u ovom trenutku ima za posledicu da sve ove komponente i materijali po pravilu završavaju u zemljama EU, što u krajnjem značajno utiče ne opšte ekonomsko-ekološke aspekte čitavog lanca upravljanja ovom vrstom otpada. Konačno, Srbija i druge zemlje balkanskog regiona, imaju dugu tradiciju u proizvodnji i preradi obojenih i plemenitih metala, zbog čega sinergiju primarne i sekundarne prerade polimetalčnih materijala treba smatrati pokretačkom silom budućeg održivog razvoja.

## 7. Literatura

- [1] M. Reuter, C. Hudson, A. van Schaik, K. Heiskanen, C. Meskers, C. Hagelüken, Metal Recycling: Opportunities, Limits, Infrastructure, A Report of the Working Group on the Global Metal Flows to the International Resource Panel, UNEP, 2013
- [2] UNEP definicija Čistije proizvodnje, <http://www.cpc-serbia.org/cistija-proizvodnja.html>
- [3] M. Gavrilovski, Ž. Kamberović, M. Filipović, N. Majinski, Optimization of Integrated Steel Plant Recycling: Fine-Grain Remains and By-Products Synergy, *Strojarstvo* 53 (5), 359-365, 2011
- [4] F. Wang, J. Huisman, A. Stevels, C. P. Baldé, Enhancing e-waste estimates: Improving data quality by multivariate Input–Output Analysis, *Waste Management*, 33 (11) 2397–2407, 2013
- [5] UN Document, Report of the World Commission on Environment and Development: Our Common Future, Oxford University Press, 1987, p. 300
- [6] D. Nelen, S. Manshoven, J. R. Peeters, P. Vanegas, N. D'Haese, K. Vrancken, A multidimensional indicator set to assess the benefits of WEEE material recycling, *Journal of Cleaner Production*, 83, 305-316, 2014
- [7] M. Fleischmann, *Quantitative Models for Reverse Logistics*, Springer, Berlin, 2001
- [8] M. Ranitović, Ž. Kamberović, M. Korać, M. Gavrilovski, H. Issa, Z. Anđić, Investigation of Possibility for Stabilization and Valorization of Electric Arc Furnace Dust and Glass From Electronic Waste, *Science of Sintering*, 46 (2014) 83-93
- [9] P.H. Brunner, Urban mining a contribution to reindustrializing the city, *Journal of Industrial Ecology*, 15 (3) 339–341, 2011
- [10] Cédric Gossart, StEP Green Paper on E-waste Indicators, StEP Initiative c/o United Nations University Institute for Sustainability and Peace (UNU-ISP) Operating Unit SCYCLE, Bonn, Germany, 2011
- [11] J. Puckett, L. Byster, S. Westervelt, R. Gutierrez, S. Davis, A. Hussain, M. Dutta, *Exporting Harm—The High-Tech Trashing of Asia; The Basel Action Network (BAN) Silicon Valley Toxics Coalition (SVTC): Seattle, WA, USA, 2002, p.54*

- [12] Step Initiative, One Global definition of E-waste (White Paper), StEP Initiative c/o United Nations University Institute for Sustainability and Peace (UNU-ISP) Operating Unit SCYCLE, Bonn, Germany, 2014
- [13] Policy Brief on E-waste What, Why and How, International Environmental Technology Centre, United Nations Environment Programme (UNEP), 2013
- [14] Evropski Parlament. Direktiva 2002/96/EC Evropskog Parlamenta i Saveta Evrope o otpadu od električnih i elektronskih proizvoda, Official Journal of the European Union - EUR-Lex, L37, 24–38, 2003
- [15] Evropski Parlament. Direktiva 2012/19/EU Evropskog Parlamenta i Saveta Evrope o otpadu od električnih i elektronskih proizvoda, Official Journal of the European Union - EUR-Lex, L197, 38–71, 2012
- [16] The Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and their Disposal, Secretariat of the Basel Convention, UNEP/SBC, International Environment House, 1991, p. 120
- [17] D. S. Khatriwal, R. Widmer, R. Kuehr, J. Huisman, One WEEE, many species: lessons from the European experience, Waste Management & Research, 29 (9), 954–962, 2011
- [18] H. Friege, Review of material recovery from used electric and electronic equipment: alternative options for resource conservation, Waste Management & Research, 30 (9), 3-16, 2012
- [19] Critical Raw Materials for the EU, Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials, EU-Commission, DG Enterprise and Industry, Brisel, 85, 2010
- [20] S.N.M. Menikpura, A. Santo, Y.Hotta, Assessing the climate co-benefits from Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) recycling in Japan, Journal of Cleaner Production 74, 183-190, 2014
- [21] R. Afroz, M.M. Masud, R. Akhtar, J. Duasa, Survey and analysis of public knowledge, awareness and willingness to pay in Kuala Lumpur, Malaysia a case study on household WEEE management, Journal of Cleaner Production 52, 185-193, 2013
- [22] R. Widmera, H. Oswald-Krapf, D. Khatriwalb, M. Schnellmann, H. Boni, Global perspectives on e-waste, Environmental Impact Assessment Review 25, 436 – 458, 2005

- [23] K. Betts, Reducing the global impact of e-waste. *Environmental Science and Technology*, 42, 1393-1393, 2008
- [24] Cobbing M. *Toxic Tech: Not in Our Backyard, Uncovering the Hidden Flows of e-waste*, Report from Greenpeace International, Amsterdam, 2008
- [25] J. Li, S. Gao, H. Duan, L. Liu, Recovery of valuable materials from waste liquid crystal display panel, *Waste Management*, 29 (7) 2033-2039, 2009
- [26] P. Agamuthu, P. Kasapo, N. M. Nordin, E-waste flow among selected institutions of higher learning using material flow analysis model, *Resources, Conservation and Recycling* 105, 177–185, 2015
- [27] S. Schwarzer, A. De Bono, G. Giuliani, S. Kluser, P. Peduzzi, E-waste, the hidden side of IT equipment's manufacturing and use, *Environment Alert Bulletin* 5, UNEP Early Warning on Emerging Environmental Threats, United Nations Environmental Programme
- [28] B.H. Robinson, E-waste: An assessment of global production and environmental impacts, *Science of the Total Environment*, 408 (2) 183-191, 2009
- [29] Baldé, C.P., Wang, F., Kuehr, R., Huisman, J. *The global e-waste monitor – 2014*, United Nations University, IAS – SCYCLE, Bonn, Germany, 2015, p. 80
- [30] N. Misajlović, Lj. Đorđević, N. Redži, Proizvodi koji posle upotrebe postaju posebni tokovi otpada u Republici Srbiji u 2014 godini, Agencija za zaštitu životne sredine Republike Srbije, p.26
- [31] C. Hagelüken, Improving Metal Returns and Eco-Efficiency in Electronics Recycling—A Holistic Approach for Interface Optimisation between Pre-Processing and Integrated Metals Smelting and Refining. In *Proceedings of the IEEE International Symposium on Electronics and the Environment*, Scottsdale, AZ, USA, 8–11 May 2006
- [32] V. K. Garlapat, E-waste in India and developed countries: Management, recycling, business and biotechnological initiatives, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54, 874–881, 2016
- [33] J. Cui, L. Zhang, Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review, *Journal of Hazardous Materials* 158, 228–256, 2008
- [34] C. Hagelüken, C. Meskers, Complex life cycles of precious and special metals, *Linkages of Sustainability*, Strüngmann Forum Report, MIT Press, Cambridge, 163-197, 2010



- [35] G. Moore, Cramming More Components onto Integrated Circuits, In Proceedings of the IEEE, 38, 82-85, 1965
- [36] V. N. Pinto, E-waste hazard: The impending challenge, Indian Journal of Occupational and Environmental Medicine, 12, 65-70, 2008
- [37] L. Raghupathy, C. Krüger, A. Chaturvedi, R. Arora, M. Henzler, E-Waste Recycling In India – Bridging The Gap Between The Informal And Formal Sector, In Proceedingd of International Solid Waste Association World congress 2010, Hamburg, Germany, 14-19 November 2010, 1-10
- [38] B. H. Robinson, E-waste: An assessment of global production and environmental impacts, Science of The Total Environment, 408 (2), 183-191, 2009
- [39] C. Hageluken, Opportunities and Challenges to recover scarce and valuable metals from electronic waste, OECD-UNEP Conference on Resource Efficiency, Paris, April, 2008
- [40] J. Cui, E. Forssberg, Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: A review. Journal of Hazardous Materials, 99, 243–263, 2003
- [41] Institute of Scrap Recycling Industries (ISRI). *Scrap Recycling: Where Tomorrow Begins*; ISRI: Washington, DC, USA, 2003; pp. 16–24.
- [42] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, U.S. Geological Survey (USGS), 2014, p. 199
- [43] StEP E-waste WorldMap, <http://www.step-initiative.org/index.php/WorldMap.html>
- [44] A. Kohler, L. Erdmann, Expected environmental impacts of pervasive computing, Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, 10 (5) 831-852, 2004
- [45] L.M. Hilty, Electronic waste – an emerging risk? Environmental Impact Assessment Review, 25, 431 – 435, 2005
- [46] C. Lassen, S. Lokke, Brominated Flame Retardants Substance Flow Analysis and Assessment of Alternatives, Danish Environmental Protection Agency, Copenhagen, Denmark, 1999
- [47] <http://www.pnconline.com/index.php>
- [48] W. Hall, P. Williams, Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards, Resources, Conservation and Recycling, 51 (3), 691-709, 2007
- [49] M.W. Jawitz, Printed Circuit Board Materials Handbook, McGraw-Hill, New York, USA, 1997, p. 784

- [50] J. Guo, J. Guo, Z. Xu, Recycling of non-metallic fractions from waste printed circuit boards: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 567–590, 2009
- [51] I. Ogunniyi, M. Vermaak, D. Groot, Chemical composition and liberation characterization of printed circuit board comminution fines for beneficiation investigations. *Waste Management*, 29, 2140–2146, 2009
- [52] Ž. Kamberović, M. Korać, D. Ivšić, V. Nikolić, M. Ranitović, Process selection for hydrometallurgical WPCBs recycling, *Proceedings: The 4th International Conference – Processing and Structure of Materials*, Palić, Serbia, 2010, 67-72
- [53] J. Li, P. Shrivastava, Z. Gao, H. Zhang, Printed circuit board recycling: a state-of-the-art survey, *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*, 27, 33–42, 2004
- [54] A. Bernardes, I. Bohlinger, D. Rodriguez, Recycling of printed circuit boards by melting with oxidising/reducing top blowing process, in: B. Mishra (Ed.), *Proceedings of Sessions and Symposia Sponsored by the Extraction and Processing Division*, TMS Annual Meeting, Orlando, FL, 1997, pp. 363–375
- [55] S. Wilkinson, N. Duffy, M. Crowe, Waste from electrical and electronic equipment in Ireland: a status report, *EPA Topic Report*, 2001, p. 94
- [56] S.A. Shuey, P.A. Taylor, Review of Pyrometallurgical Treatment of Electronic Scrap, In *Proceedings of the SME Annual Meeting*, Denver, CO, USA, 23–25 February, 2004
- [57] B.S. Kim, J.C Lee, S.P. Seo, Y.K. Park, H.Y. Sohn, A process for extracting precious metals from spent printed circuit boards and automobile catalysts, *JOM*, 56, 55–58, 2004
- [58] M. Iji, S. Yokoyama, Recycling of printed wiring boards with mounted electronic components, *Circuit World*, 23, 10–15, 1997
- [59] The Composition of Valuable Substances in E-Waste. Available online: <http://ewasteguide.info> (accessed on 19 November 2013)
- [60] C. Hagelüken, C. Corti, Recycling of gold from electronics: Cost-effective use through ‘Design for Recycling’, *Gold Bulletin*, 43 (3), 209-220, 2010
- [61] Y. W. Yen, W. K. Liou, C. M. Chen, C. K. Lin, M. K. Huang, Interfacial reactions in the Sn–xBi/Au couples, *Materials Chemistry and Physics* 128, 233–237, 2011

- [62] T. Laurila, V. Vuorinen, J.K. Kivilahti, Interfacial reactions between lead-free solders and common base materials *Materials Science and Engineering R* 49, 1–60, 2005
- [63] J. W. Yoon, S. B. Jung, Investigation of interfacial reaction between Au–Sn solder and Kovar for hermetic sealing application, *Microelectronic Engineering* 84, 2634–2639, 2007
- [64] J. W. Yoon, H. S. Chun, S. B. Jung, Liquid-state and solid-state interfacial reactions of fluxless-bonded Au–20Sn/ENIG solder joint, *Journal of Alloys and Compounds* 469, 108–115, 2009
- [65] C. Guo, H. Wang, W. Liang, J. Fu, X. Yi, Liberation characteristic and physical separation of printed circuit board (PCB), *Waste Management*, 31 (9-10), 2161-2166, 2011
- [66] J. Li, H. Lu, J. Guo, Z. Xu, Y. Zhou, Recycle Technology for Recovering Resources and Products from Waste Printed Circuit Boards, *Environmental Science and Technology*, 41, 1995-2000, 2007
- [67] H. M. Veit, C. C. Pereira, A. M. Bernardes, Using Mechanical Processing in Recycling Printed Wiring Boards, *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 54 (6), 45-47, 2002
- [68] H. M. Veit, T. R. Diehl, A. P. Salami, J. S. Rodrigues, A. M. Bernardes, J. A. S. Tenorio, Utilization of magnetic and electrostatic separation in the recycling of printed circuit boards scrap, *Waste Management* 25, 67–74, 2005
- [69] A. Das, A. Vidyadhar, S.P. Mehrotra, A novel flowsheet for the recovery of metal values from waste printed circuit boards, *Resources, Conservation and Recycling* 53, 464–469, 2009
- [70] Ž. Kamberović, M. Korać, D. Ivšić, V. Nikolić, M. Ranitović, Hydrometallurgical Proces for Extraction of Metals from Electronic waste-PART I: Material Characterization and Process Selection, *Metalurgija Journal of Metallurgy*, 15 (4), 231-243, 2009
- [71] J. Li, Z. Xu, Environmental Friendly Automatic Line for Recovering Metal from Waste Printed Circuit Boards, *Environmental Science and Technology*, 44, 1418–1423, 2010
- [72] Y. J. Park, D. J. Fray, Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards, *Journal of Hazardous Materials* 164, 1152–1158, 2009

- [73] C. Duan, X. Wen, C. Shi, Y. Zhao, B. Wen, Y. He, Recovery of metals from waste printed circuit boards by a mechanical method using a water medium, *Journal of Hazardous Materials* 166, 478–482, 2009
- [74] I.O. Ogunniyi, M.K.G. Vermaak, Investigation of froth flotation for beneficiation of printed circuit board comminution fines, *Minerals Engineering* 22 (4), 378-385, 2009
- [75] P. Chancerel, T. Bolland, V.S. Rotter, Status of pre-processing of waste electrical and electronic equipment in Germany and its influence on the recovery of gold, *Waste Management & Research* 29, 309-317, 2010
- [76] A. Ballantyne, G. Forrest, R. Kellner, K. Ryder, A. Selskis, R. Tarozaitis, E. Veninga, Advanced surface protection for improved reliability PCB systems, *Circuit World* 38 (1), 21–29, 2012
- [77] A. Khaliq, M. A. Rhamdhani, G. Brooks, S. Masood, Metal Extraction Processes for Electronic Waste and Existing Industrial Routes: A Review and Australian Perspective, *Resources*, 3 (1), 152-179, 2014
- [78] Anindya, A.; Swinbourne, D.R.; Reuter, M.A.; Matuszewicz, R.W. Distribution of elements between copper and FeOx-CaO-SiO<sub>2</sub> slags during pyrometallurgical processing of WEEE. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 122, 165–173, 2013
- [79] A.M Amer, Processing of copper anode slime for extraction of metal values, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 36, 123-134, 2002
- [80] J. Hait, R. K. Jana, S. K. Sanyal, Mineralogical Characteristics of Copper Electrorefining Anode Slime and Its Leached Residues, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, 2079-2087, 2004
- [81] C.H.Ying, Copper refinery anode slime, *Proceeding of the Third International Symposium Of Hydrometallurgy, Annual Meeting. Atlanta, Georgia, 6-10, 1983*
- [82] G.P.Swayn, K.R. Robillard, J.M. Floyd, Applying ausmelt processing to complex copper smelter dusts, *JOM*, 45 (8), 35-38, 1993
- [83] S. Hughes, Applying ausmelt technology to recover Cu, Ni and Co from slags (overview), *JOM*, 30-33, 2000
- [84] J.A. Filipov, N.N. Anisimova, A.K. Kotuchova, A.K. Ter-Oganesjane, I.V. Tichov, Rokonstruktion der anodenschlammverarbeitung. *Cventnye metallyrgy*, 75 (6), 61-63, 2000

- [85] C.C. Gaylarde, H.A. Videla, Bioextraction and biodeterioration of metals. Cambridge University Press, 51-55, 1995
- [86] C. B. Gill, Non ferrous extractive metallurgy, Wiley-Interscience Publication. John Wiley and Sons Inc., 1980
- [87] J. Holmes, Recent experience in the application of hydrometallurgical techniques, Proceedings of Hydrometallurgy 81, England, 1981
- [88] P.K. Everett, Development of intec copper process by an international consortium, Proceeding of Hydrometallurgy 94, England, 1994
- [89] G. Petrov, K. Plekhanov, A. Kozlovskoya, T. Greiver, Hydrometallurgische Technologie zur verarbeitung von kupferelektroly seschlammen, Sventnye metally, 74 (1), 43-45, 1999
- [90] J. Hoffmann, Advances in the extractive metallurgy of selected rare and precious metals, JOM, 43 (4), 18-23, 1991
- [91] R. McClincy, Unlocking refractory gold ores and concentrates, JOM, 42 (9), 10-11, 1990
- [92] R. Schulze, New aspects in thiourea leaching of precious metals, JOM 36 (6), 62-65, 1984
- [93] M. Kusnierov, V. Sepelk, J. Braincen, Effects of biodegradation and mechanical activation on gold recovery by thiourea leaching, JOM, 45 (12), 54-56, 1993
- [94] H. Kucha, K. Cichowska, Precious metals in copper smelting products, Physicochemical Problems of Mineral Processing Journal 35, 91-101, 2001
- [95] US Environmental Protection Agency (EPA). Lead Smelting Process. <http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch12/final/c12s06.pdf>
- [96] C.W. Ammen, Recovery and refining of precious metals, Van Nostrand Reinhold company, 115<sup>th</sup> Avenue New York, USA, ISBN 0-442-20934-7, p. 298
- [97] US Environmental Protection Agency (EPA). Lead Smelting Process. Available online: <http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch12/final/c12s06.pdf> (accessed on 2 December 2013).
- [98] I. Thornton, R. Rautiu, S. Brush, Lead: the facts, IC Consultants Ltd London, 2001, p. 177
- [99] J. C. Lee, H. T. Song, J. M. Yoo, Present status of the recycling of waste electrical and electronic equipment in Korea, Resources, Conservation and Recycling 50 (4), 380–397, 2007

- [100] E.Y. Yazıcı, H. Deveci, Recovery of metals from E-wastes, *The Journal of the Chamber of Mining Engineers of Turkey* 48 (3), 3–18, 2009
- [101] Ž. Kamberović, M. Korać, M. Ranitović, M. Gavrilovski, N. Vraneš, An Integrated Approach on a WEEE Recycling: Special reference to the printed circuit boards and CRT monitors, 1st International Conference „ECOLOGY OF URBAN AREAS“, Zrenjanin, Serbia, 2011
- [102] J. Milbourne, M. Tomlinson, L. Gormely, Use of hydrometallurgy in direct processing of base metal/pgm concentrate, *Hydrometallurgy 2003-Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Symposium Honoring Professor Ian M. Ritchie*, 617-631, 2003
- [103] I. Birloaga, I. De Michelis, F. Ferella, M. Buzatu, F. Vegliò, Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery, *Waste Management*, 33, 935–941, 2013
- [104] H. Deveci, E.Y. Yazıcı, U. Aydın, A.U. Akçil, Extraction of copper from scrap TV boards by sulphuric acid leaching under oxidising conditions, *Going Green-CARE INNOVATION*, Vienna, Austria, 2010
- [105] Y. Xiao, Y. Yang, J. van den Berg, J. Sietsma, H. Agterhuis, G. Visser, D. Bol, Hydrometallurgical recovery of copper from complex mixtures of end-of-life shredded ICT products, *Hydrometallurgy*, 140, 128–134, 2013
- [106] Ž. Kamberović, M. Korać, S. Vračar, M. Ranitović, Preliminary process analysis and development of hydrometallurgical process for the recovery of copper from waste printed circuit boards, *Going Green-CARE INNOVATION*, Vienna, Austria, 2010
- [107] H. L. Le, J. Jeong, J.Lee, B. D. Pandeyb, J.Yoo, T. H. Huyunha, Hydrometallurgical Process for Copper Recovery from Waste Printed Circuit Boards (PCBs), *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal*, 32 (2), 90-104, 2011
- [108] A. Mecucci, K. Scott, Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77 (4), 449–457, 2002
- [109] J.Y. Liu, N. Duan, H.Y. Yang, Study on the metals dissolving from waste printed circuit boards by using nitric acid as leaching liquor, *Environmental Pollution and Control*, 12, 35-38, 2010

- [110] M. Kumar, J. Lee, M. Kim, J. Jeong, K. Yoo, Leaching of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) using sulfuric and nitric acids, *Environmental Engineering and Management Journal*, 13 (11), 2601-2607, 2014
- [111] L. A. Castro, A. H. Martins, Recovery of tin and copper by recycling of printed circuit boards from obsolete computers, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 26 (4), 649 - 657, 2009
- [112] E. Kim, M. Kim, J. Lee, J. Jeong, B.D. Pandey, Leaching kinetics of copper from waste printed circuit boards by electro-generated chlorine in HCl solution, *Hydrometallurgy*, 107 (3–4), 124–132, 2011
- [113] U. Jadhav, H. Hocheng, Hydrometallurgical Recovery of Metals from Large Printed Circuit Board Pieces, *Scientific Reports* 5, 2015, doi: 10.1038/srep14574
- [114] T. Oishi, K. Koyama, S. Alam, M. Tanaka, J.C. Lee, Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions, *Hydrometallurgy* 89, 82–88, 2007
- [115] F. Bari, N. Begum, S.B. Hamaludin, K. Hussin, Selective leaching for the recovery of copper from PCB, In *Proceedings of the Malaysian Metallurgical Conference '09*, 1-1.12 2009, Kuala Perlis, pp 1–4
- [116] Y. Lim, O.K. Kwon, J. Lee, K. Yoo, The ammonia leaching of alloy produced from waste printed circuit boards smelting process, *Geosystem Engineering* ,16 (11), 216–224, 2013
- [117] F. Vegliò, F. Ferella, I. De Michelis, G. Furlani, M. Navarra, F. Pagnanelli, L. Toro, F. Beolchini, Recovery of zinc and manganese from spent batteries, *Conference ECOMONDO Rimini Fiera, Italy*, 8–11 November, 2006
- [118] H. Cui, C. Anderson, Literature Review of the Hydrometallurgical Recycling of Printed Circuit Boards (PCBs), *Journal of Advanced Chemical Engineering*, 6 (1), 142-153, 2016
- [119] B. Boyanov, V. Konareva, N. Kolev, Removal of cobalt and nickel from zinc sulphate solutions using activated cementations, *Journal of Mining and Metallurgy*, 40B (1), 41–55, 2004
- [120] Ž. Kamberović, M. Korać, M. Ranitović, Hydrometallurgical Process for Extraction of Metals from Electronic waste-PART II: Development of the processes for the recovery of copper from printed circuit boards (PCB), *Metalurgija Journal of Metallurgy*, 17 (3), 139-149, 2011

- [121] M. Ranitović, Ž. Kamberović, M. Korać, N. Jovanović, A. Mihjalović, Hydrometallurgical recovery of tin and lead from waste printed circuit boards (WPCBs): limitations and opportunities, *Metalurgija*, 55 (2), 153-156, 2016
- [122] M. Sokić, I. Ilić, N. Vučković, B. Markovic, Procedures for primary pretreatment and processing of waste tin plates and metallic packages, *Acta Metallurgica Slovaca*, 12, 354 – 361, 2006
- [123] M. Erdem, M. Yurten, Kinetics of Pb and Zn leaching from zinc plant residue by sodium hydroxide, *Journal of Mining and Metallurgy B: Metallurgy*, 51 (1), 89-95, 2015
- [124] S. Nagib, K. Inoue, Recovery of lead and zinc from fly ash generated from municipal incineration plants by means of acid and/or alkaline leaching, *Hydrometallurgy*, 56 (3), 269-292, 2000
- [125] Z. Ggulišija , M. Sokić, V. Matković, B. Marković, I. Ilić, Sekundarne sirovine kalaja i postupci njihove prerade, *Zaštita Materijala* 53 (4), 371-375, 2012
- [126] C. Oh, S. Lee, H. Yang, T. Ha, M. Kim, Selective leaching of valuable metals from waste printed circuit boards. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 53, 897- 902, 2003
- [127] M. Jha, A. Kumari, P. Choubey, J. Lee, V. Kumar, J. Jeong, Leaching of lead from solder material of waste printed circuit boards (PCBs), *Hydrometallurgy*, 121-124, 28–34, 2012
- [128] T. Havlik, D. Orac, M. Petranikova, A. Miskufova, Hydrometallurgical treatment of used printed circuit boards after thermal treatment, *Waste Management* 31, 1542– 1546, 2011
- [129] S. Kim, J. Lee, K. Yoo, Leaching of tin from waste Pb-free solder in hydrochloric acid solution with stannic chloride, *Hydrometallurgy*, doi:10.1016/j.hydromet.2015.09.018
- [130] Gibson at al., Process for the recovery of tin, tin alloys or lead alloys from printed circuit boards, US Patent 6.641.712 B1, 2003
- [131] X. Zhang, J. Guan, Y. Guo, X. Yan, H. Yuan, J. Xu, J. Guo, Y. Zhou, R. Su, Z. Guo, Selective Desoldering Separation of Tin–Lead Alloy for Dismantling of Electronic Components from Printed Circuit Boards, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3 (8), 1696-1700, 2015
- [132] S. Syed, Recovery of gold from secondary sources—A review, *Hydrometallurgy* 115-116, 30–51, 2012



- [133] G. Hilson, A.J. Monhemius, Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future? *Journal of Cleaner Production* 14, 1158-1167, 2006
- [134] P. Quinet, J. Proost, A. Van Lierde, Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes, *Minerals and Metallurgical Processing*, 22, 17–22, 2005
- [135] A. Tuncuk, V. Stazi, A. Akcil, E.Y. Yazici, H. Deveci, Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling, *Minerals Engineering*, 25 (1), 28-37, 2012
- [136] J. Li, X. Xu, W. Liu, Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones. *Waste Management* 32, 1209-1212, 2012
- [137] I. Birloaga, V. Coman, B. Kopacek, F. Vegliò, An advanced study on the hydrometallurgical processing of waste computer printed circuit boards to extract their valuable content of metals, *Waste Management* 34, 2581-2586, 2014
- [138] S. Orgul, Reaction chemistry of gold leaching in thiourea solution for a Turkish gold ore, *Hydrometallurgy* 67, 71–77, 2002
- [139] X.L. Xu, J.Y. Li, Experimental study of thiourea leaching gold and silver from waste circuit boards, *Journal of Qingdao University (E&T)*, 26, 69-73, 2011
- [140] J. Wu, L.J. Qiu, L. Chen, Gold and silver selectively leaching from printed circuit boards scrap with acid thiourea solution, *Nonferrous Metals*, 61, 90-93, 2009
- [141] F.W. Zhong, D.T. Li, J.X. Wei, Experimental study on leaching gold in printed circuit boards scrap with thiourea, *Non-Ferrous Metals Recycling and Utilization*, 6, 25-27, 2006
- [142] P. Sheng, T.H. Etsell, Recovery of gold from computer circuit board scrap using aqua regia, *Waste Management and Research*, 25 (4), 380-3, 2007
- [143] J. Ficeriová, P. Baláž, E. Gock, Leaching of gold, silver, and accompanying metals from circuit boards (PCBs) waste, *Acta Montanistica Slovaca*, 16, 128-131, 2011
- [144] G. Hilson, A.J. Monhemius, Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future? *Journal of Cleaner Production* 14, 1158-1167, 2006
- [145] O.N. Kononova, A.G. Kholmogorov, N.V. Danilenko, N.G. Goryaeva, K.A. Shatnykh, Recovery of silver from thiosulfate and thiocyanide leaching solutions by adsorption on anion exchange resins and activated carbon, *Hydrometallurgy*, 88, 189-195, 2007

- [146] V. Kogan, Process for the Recovery of Precious Metals from Electronic Scrap by Hydrometallurgical Technique, International Patent WO/2006/013568, 2006
- [147] M. Sokić, B. Marković, V. Matković, D. Živković, N. Štrbac, Investigation of chalcopyrite concentrate leaching by hydrogen peroxide and sulphuric acid solution, 2nd International Symposium on Environmental and Material Flow Management “EMFM 2012“ Zenica, B&H, 2012
- [148] I. Giannopoulou, D. Papias, Copper and nickel recovery from acidic polymetallic aqueous solutions, *Minerals Engineering*, 20 (8), 753–760, 2007

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а Милисав Б. Ранитовић

број индекса 4047/2009

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Интегрални хидрометалуршки поступак рециклаже метала из електронског и  
електричног отпада са техно-економским аспектима

- 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, 24. 02. 2016.

\_\_\_\_\_

Прилог 2.

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Милисав Б. Ранитовић

Број индекса 4047/2009

Студијски програм Металуршко инжењерство

Наслов рада Интегрални хидрометалуршки поступак рециклаже метала из електронског и електричног отпада са техно-економским аспектима

Ментор др Жељко Камберовић, редовни професор

Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Потписани/а Милисав Б. Ранитовић

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, 24. 02. 2016.

\_\_\_\_\_

### Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

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

Интегрални хидрометалуршки поступак рециклаже метала из електронског и

---

електричног отпада са техно-економским аспектима

---

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, 24. 02. 2016.

---

1. Ауторство - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.